

様式 C - 7 - 1

令和元年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

機関番号	14603
所属研究機関名称	奈良先端科学技術大学院大学
研究代表者	部局 先端科学技術研究科 職 教授 氏名 柳 久雄

1. 研究種目名 基盤研究(B)(一般) 2. 課題番号 19H02172

3. 研究課題名 TPCOが自己組織化した低次元キャビティの導入による電流励起有機レーザーの実現

4. 研究期間 令和元年度～令和4年度 5. 領域番号・区分 -

6. 研究実績の概要

電流励起による有機レーザーの実現には、レーザー発振励起閾値を低減する共振器の導入、注入キャリアによる励起子消滅、非発光性の三重項励起子問題などの課題が残されている。本研究では、それらを解決するため、ロバストな活性媒質であるThiophene/Phenylene Co-Oligomer (TPCO)を用い、その低次元自己組織化によりナノ～マイクロスケールの高Q値キャビティ構造を導入した面発光レーザー素子(VCSEL)と発光トランジスタ(LET)を構築することを目的としている。本年度は、レーザー発振閾値の低減が可能な高Q値をもつ共振器を構築する目的で、TPCOを低次元自己組織化したマイクロキャビティ構造を作製した。具体的には、温度制御したKCl基板上にTPCOを真空蒸着することにより、分子がエピタキシャル配向した単結晶ナノワイヤや、分子が基板KClの円状ステップに沿って成長したマイクロリングを作製し、光励起下においてレーザー発振が得られることを確認した。また、新しいレーザー作用としてVCSELを用いたポラリトンレーザーの可能性を追求するため、TPCO誘導体の積層膜を用いた電界発光(EL)素子を作製する必要がある。これまで、真空蒸着により積層したTPCO膜は多結晶状態であることから、これを単結晶化して特性向上を図るため新しい結晶性膜の作製法を検討した。予めガラス基板上に真空蒸着したTPCO膜にSi基板を近接して対向させて真空下で加熱し、TPCO膜をガラス基板からSi基板に転写することにより、5-20 μmのグレインサイズをもつ結晶性膜が得られることがわかった。この結晶性膜を光励起すると、それぞれの結晶グレインに発光が閉じ込められて増幅したAmplified Spontaneous Emission (ASE)が得られ、レーザー媒質として有望であることが示された。

7. キーワード

有機レーザー TPCO マイクロキャビティ ポラリトンレーザー

8. 現在までの進捗状況

区分	(2) おおむね順調に進展している。
理由	
本研究で挙げている、(1)発振励起閾値を低減する共振器の導入、(2)注入キャリアによる励起子消滅、(3)非発光性の三重項励起子問題という3つの課題について、以下に進捗状況を示す。	
(1)Mask-shadowing法という独自に開発した手法を用いて、TPCOの中でもレーザー媒質として有望なBP3TをKCl基板上に真空蒸着することにより、エピタキシャル配向した針状結晶が成長することを示し、光励起下でレーザー発振が得られることを確認した。さらに、基板温度や蒸着速度を制御することにより、一次元結晶が湾曲して細く伸びたナノワイヤや、円状に閉じたマイクロリング構造が成長することを見出し、同様に光励起下でレーザー発振することを明らかにした。針状結晶が得られるることは他のTPCO材料でわかつっていたが、今回初めて本手法によりナノワイヤやマイクロリングが得られた。	
(2)TPCO誘導体を積層したpn接合を有するVCSELのEL特性において、電流密度の増加につれてEL強度が飽和するroll-off現象が見られることから、高電流密度下では注入キャリアにより励起子消滅が起こることがわかつっている。今後、これを解決する方法として、単結晶化したTPCO積層膜を作製するとともに、電極をライン状にパーティングするなど励起子とキャリアを空間的に分離する必要がある。	
(3)本研究ではマイクロキャビティ中に閉じ込めた励起子と光が強結合した励起子ポラリトンを利用して解決策を提案している。キャビティ内に閉じ込められた光子の強電磁場により、一種のスピン・軌道相互作用をもたらし一重項・三重項の項間交差が起こる可能性がある。(2)で述べたTPCO誘導体積層膜を単結晶化したVCSELを用いて、EL強度の電流密度依存性と角度分解ELスペクトルを測定し、励起子ポラリトン生成における三重項励起子の寄与を調べる必要がある。	

9. 今後の研究の推進方策

次年度は、TPCOの成長条件をさらに制御することにより、低励起閾値でレーザー発振する低次元構造の最適化を図るとともに、電流励起発光を得るためにナノワイヤやマイクロリング構造を用いた有機電界効果型トランジスタ（OFET）を作製する。具体的には、wet-transfer法によりKCl上に成長したナノワイヤやマイクロリングをSiゲート基板上に転写し、ナノインクジェット法を用いて微小電極を形成することにより、TPCOの低次元結晶共振器をもつ発光トランジスタ（LET）を作製する。また、有機材料の特徴を活かした溶液プロセスによる電流励起有機レーザーへの展開に向けて、末端をアルキル基置換したTPCOを用いて、溶液成長による低次元共振器構造の作製に取り組む。具体的には、チャネル型導波路をSiゲート基板表面にエッティング加工し、その両側面にソース・ドレイン電極を蒸着した後、ヘキシル基を両末端に導入したTPCOをスピンドルトートすることにより、一次元マイクロキャビティ構造を有するLETを作製する。作製した素子を用いて電流励起におけるEL特性を評価し、高い発光収率を得るために低次元キャビティ素子構造を最適化する。さらに、新しいレーザー作用としてポラリトンレーザーの可能性を追求するため、単結晶化したTPCO誘導体積層膜を用いたVCSELを作製し評価するとともに、気相および液相成長法により作製したTPCOの二次元結晶を用いて光励起発光増幅特性を評価する。具体的には、二次元結晶の両端面をファブリ・ペロー共振器とするレーザー発振のモードスペクトルから求めたエネルギー分散特性と時間分解発光測定により励起子ポラリトンの生成を実証するとともに、ポラリトン生成ダイナミクスに及ぼす分子振動の関与を明らかにする。

10. 研究発表（令和元年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著論文 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shohei Dokiya, Hideyuki Mizuno, Hitoshi Mizuno, Hiroyuki Katsuki, Kenichi Yamashita, Fumio Sasaki, and Hisao Yanagi	4. 卷 12
2. 論文標題 Strong Exciton-photon Coupling in Organic Microcavity Electroluminescence Devices with Thiophene/Phenylene Co-oligomer Derivatives	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 111002/5 pages
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1882-0786/ab47b9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomoya Akazawa, Fumio Sasaki, Kazuki Bando, Hitoshi Mizuno, Hiroyuki Katsuki, and Hisao Yanagi	4. 卷 59
2. 論文標題 Fabrication of low-dimensional microstructures with distyrylbenzene derivatives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDA07/5 pages
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab4eca	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takumi Matsuo, Hitoshi Mizuno, Fumio Sasaki and Hisao Yanagi	4. 卷 59
2. 論文標題 Indication of cooperative light amplification process in 5,5" bis(biphenyl) 2,2':5',2" terthiophene single crystals at room temperature	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDB02/4 pages
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab5412	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1.著者名 Panarus Potisat, Shohei Dokiya, Hitoshi Mizuno, Fumio Sasaki, and Hisao Yanagi	4.巻 59
2.論文標題 Fabrication by Vaporized Film Deposition and In-situ FET Measurements of Polycrystalline Thiophene/Phenylene Co-Oligomer Films	5.発行年 2020年
3.雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6.最初と最後の頁 SDDA17/4 pages
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab53c9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件(うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1.発表者名 Tomoya Akazawa, Fumio Sasaki, Kazuki Bando, and Hisao Yanagi
2.発表標題 Fabrication of Low-dimensional Microstructures with Distyrylbenzene Derivatives
3.学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE10) (国際学会)
4.発表年 2019年

1.発表者名 Takumi Matsuo, Fumio Sasaki, and Hisao Yanagi
2.発表標題 Amplified light emission based on cooperative process in single crystals of thiophene/phenylene co-oligomer
3.学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE10) (国際学会)
4.発表年 2019年

1.発表者名 Panarus Potisat, Shohei Dokiya, Fumio Sasaki, and Hisao Yanagi
2.発表標題 Fabrication by Vaporized Film Deposition and In-situ FET Measurements of Polycrystalline Thiophene/Phenylene Co-Oligomer Films
3.学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE10) (国際学会)
4.発表年 2019年

1. 発表者名

Hitoshi Mizuno, Tomomi Jinjyo, Ichiro Hiromitsu, and Hisao Yanagi

2. 発表標題

Fabrication and Characterization of Microcavities Containing Submicron Particle Films of 5,5'-Di(4-biphenyl)-2,2'-bithiophene

3. 学会等名

10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE10) (国際学会)

4. 発表年

2019年

1. 発表者名

Hitoshi Mizuno, Fumio Sasaki and Hisao Yanagi

2. 発表標題

Self-Waveguided Gain Narrowing of Light Emission from Single Crystals of Hexyl-Substituted Thiophene/Phenylene Co-Oligomer

3. 学会等名

2019 International Conference on Solid State Device and Materials (SSDM 2019) (国際学会)

4. 発表年

2019年

1. 発表者名

Pananus Potisat, Shohei Dokiya, Fumio Sasaki and Hisao Yanagi

2. 発表標題

Ambipolar field-effect transistor with polycrystalline BP3T film prepared by vapor film deposition method

3. 学会等名

第80回応用物理学会秋季学術講演会

4. 発表年

2019年

1. 発表者名

水野 斎, 吉田 航, 豊田健人, 香月浩之, 佐々木史雄, 山下兼一, 柳 久雄

2. 発表標題

(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー薄膜を有するマイクロキャビティの作製とその光学特性

3. 学会等名

第80回応用物理学会秋季学術講演会

4. 発表年

2019年

1. 発表者名
甚上 知美, 水野 斎, 廣光 一郎, 佐々木史雄, 柳久雄

2. 発表標題
BP2Tナノ粒子の作製とその光学特性

3. 学会等名
第80回応用物理学会秋季学術講演会

4. 発表年
2019年

1. 発表者名
目片優也, 水野 斎, 佐々木史雄, 柳久雄

2. 発表標題
ヘキシル置換(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーナノ粒子の光学特性

3. 学会等名
第80回応用物理学会秋季学術講演会

4. 発表年
2019年

1. 発表者名
松尾 匠, 水野 斎, 佐々木史雄, 柳久雄

2. 発表標題
溶液成長法によって作製したBP3T単結晶からの光励起レーザ発振

3. 学会等名
第80回応用物理学会秋季学術講演会

4. 発表年
2019年

1. 発表者名
豊田健人, 松尾匠, 水野 斎, 阪東一毅, 佐々木史雄, 柳久雄

2. 発表標題
BP3Tナノワイヤ結晶の作製と発光特性の評価

3. 学会等名
第80回応用物理学会秋季学術講演会

4. 発表年
2019年

1. 発表者名

松尾 匠, Carina Roessiger, Jasmin Herr, Richard Goettlich, Derck Schlettwein, 水野 斎, 佐々木史雄, 柳久雄

2. 発表標題

メトキシ基とシアノ基で両末端置換したThiophene phenylene co-oligomerの合成とキャラクタリゼーション

3. 学会等名

第28回有機結晶シンポジウム

4. 発表年

2019年

1. 発表者名

松尾 匠, 水野斎, 佐々木史雄, 柳久雄

2. 発表標題

BP3T 単結晶における光励起レーザ発振および狭線化增幅特性

3. 学会等名

レーザー学会第540回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」

4. 発表年

2019年

1. 発表者名

水野 斎, 吉田 航, 香月 浩之, 佐々木 史雄, 山下 兼一, 柳 久雄

2. 発表標題

(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー低次元単結晶及びマイクロキャビティの作製とそれらの光学特性

3. 学会等名

レーザー学会第540回研究会「有機コヒーレントフォトニクス」

4. 発表年

2019年

〔図書〕 計0件

1.1. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

計0件 (うち出願0件 / うち取得0件)

1.2. 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

13. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
	ユストゥス・リービッヒ大学 ギーセン	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-

14. 備考