様式 C - 7 - 1

令和2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）

所属研究機関名称		奈良先端科学技術大学院大学	機関番号	14603
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 19H021723. 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、(1)レーザー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などの課題が残されている。本研究では、TPCO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(OFET)を構築することを目的としている。

これまでに、(1)の課題に対して、TPCOを低次元自己組織化したナノワイヤや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、溶液成長法を改良して、代表的なTPCOであるBP3Tを用いてファブリ・ペロー共振器として機能する良質な二次元薄板状結晶を作製し、同じく光励起下においてレーザー発振を得た。

(2)(3)の課題に対しては、まずTPCO誘導体の積層膜を用いたVCSELを作製してポラリトンレーザーの可能性を調べた。特にTPCO膜を単結晶化するため新たに近接蒸着転写法を考案し、得られた結晶性膜から光励起において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)が得られることを確認した。また、BP3Tの二次元薄板状結晶を用いてレーザー発振特性を評価した結果、スペクトルの異常分裂と遅延発光現象が観測され、そのエネルギー分散曲線の解析から、これは励起子とキャビティフォトンから生成した励起子ポラリトンにさらに分子のコヒーレントな振動が結合したvibrationally dressed exciton polariton (VDEP)からの発光であると結論付けた。この現象は、分子の協同的な振動が励起子の非局在化をもたらすことを示唆しており、課題(3)の三重項励起子問題の解決につながる重要な成果である。

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
今年度は、上述した(1)と(3)の課題に対して、ポラリトンレーザーの可能性を追求した。まず、TPCOの結晶作製法として、改良した液相成長法を用いてBP3Tの結晶作製を行った。BP3Tのトリクロロベンゼン飽和溶液の調製条件を最適化することにより、良好な平行端面が得られ、共振器の性能指数として数千のQ値をもつ二次元薄板状の作製に成功した。このBP3T結晶を用いて、光励起下での発光増幅特性を評価した結果、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スペクトルにおいて縦マルチモードのピーク強度の包絡線に通常のフォトンレーズングとは異なる数meV程度の間隔をもつ異常分裂が観測された。また、それらの時間分解発光測定を行ったところ、スペクトルの異常分裂が観測される励起密度領域において、励起時間原点に対して数十ピコ秒に及ぶ遅延発光現象を観測した。そこで、レーザー発振スペクトルから求めたエネルギー分散曲線を解析した結果、異常分裂が見られない発光帯では励起子とキャビティフォトンの強結合により形成される下肢ポラリトンによりエネルギー分散をフィッティングできることがわかった。一方、スペクトルの異常分裂が見られた発光帯では、下肢ポラリトンのエネルギー曲線に複数の反交差点が現れたことから、下肢ポラリトンに分子振動をまとった励起子が結合していることを明らかにした。また、生じた遅延発光現象は励起子準位から下肢ポラリトンへの冷却過程における分子振動のコヒーレンス形成に要する時間として解釈された。これらの現象は、vibrationally dressed exciton polariton (VDEP)と呼ばれる励起子と分子振動と光の混成状態に起因し、分子の協同的な振動が励起子の非局在化をもたらすことを実証する重要な知見であり、室温で動作する新しい有機レーザーデバイスへの展開が期待される。

2 版

9. 今後の研究の推進方策

まず(1)の課題に対しては、今年度実施することができなかったナノワイヤやマイクロリング構造を用いたTPCO低次元微小共振器の作製に取り組む。具体的には、新しく分担者に加わる山雄教授にご協力いただき、wet-transfer法によりKCl上に成長したナノワイヤを分布帰還型(DBR)共振器を加工したSi基板上に転写した有機電界効果型トランジスタ(OFET)を作製する。また、同様にマイクロリングを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OFETを作製する。また、今年度計画していた末端をアルキル基置換したTPCOを用いた溶液成長による低次元共振器構造の作製については、ヘキシル基置換したBP2TをSiゲート基板表面にエッチング加工したチャネル型導波路に結晶成長させ、光励起下で増幅発光が得られることは観測している。次年度は、これをチャネル型導波路内表面にDFB共振器の加工を施した基板に拡張し、光励起下でレーザー発振を得るとともに、その両側面にソース・ドレイン電極を蒸着することにより、一次元マイクロキャビティ構造を有するOFETを作製しEL特性を評価する。さらに今年度得られたVDEPの成果を発展させて、ポラリトンレーザーの可能性を追求する。具体的には、BP3Tの分子末端にメトキシ基やシアノ基を導入した誘導体を用いて二次元結晶キャビティの作製を行う。これらの試料を用いて発光スペクトルの励起密度依存性及び時間分解発光測定を行うことにより、BP3Tの分子配向や結晶構造がレーザー特性、とくにVDEPの形成に及ぼす影響を明らかにする。さらに、VDEPの形成メカニクスをより詳細に調べるため、BP3Tを用いて上述したナノワイヤやマイクロリング構造を作製し、BP3T結晶の低次元化がVDEPレーシングに及ぼす効果を調べる。

10. 研究発表(令和2年度の研究成果)

[雑誌論文] 計3件(うち査読付論文 3件/うち国際共著論文 1件/うちオープンアクセス 0件)

1. 著者名 Dokiya Shohei, Ishigami Haruna, Akazawa Tomoya, Sasaki Fumio, Yanagi Hisao	4. 巻 59
2. 論文標題 Organic light-emitting diodes with a PIN structure of only thiophene/phenylene co-oligomer derivatives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 041004 ~ 041004
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab7c0c	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 Matsuo Takumi, Roessiger Carina, Herr Jasmin, Goettlich Richard, Schlettwein Derck, Mizuno Hitoshi, Sasaki Fumio, Yanagi Hisao	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis and characterization of methoxy- or cyano-substituted thiophene/phenylene co-oligomers for lasing application	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 24057 ~ 24062
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra04742b	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 該当する
1. 著者名 Mizuno Hitoshi, Nishimura Takumi, Mekata Yuya, Kurahashi Naho, Odani Momonosuke, Nguyen Van-Cao, Inada Yuhi, Yamao Takeshi, Sasaki Fumio, Yanagi Hisao	4. 巻 60
2. 論文標題 Distributed feedback laser with methylammonium lead bromide embedded in channel-type waveguides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBH11 ~ SBBH11
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abdb7f	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6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

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結晶からの光励起レーザー発振における励起子ポラリトンの関与
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 椋橋 奈穂, 水野 斎, 佐々木 史雄, 柳 久雄
2. 発表標題 マイクロリング構造を有するCH ₃ NH ₃ PbBr ₃ /PEO複合体LECの作製
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 目片優也, 水野斎, 阪東一毅, 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結晶の作製およびその光学特性
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hitoshi Mizuno, Takumi Nishimura, Yuya Mekata, Naho Kurahashi, Van-Cao Nguyen, Yuhi Inada, Takeshi Yamao, Fumio Sasaki, and Hisao Yanagi
2. 発表標題 Distributed Feedback Laser with Methyl Ammonium Lead Bromide Embedded in Chanel-Type Waveguides
3. 学会等名 2020 International Conference on Solid State Device and Materials (SSDM 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

2 版

1. 発表者名 柳久雄、水野 育、松尾 匠、佐々木史雄、阪東一毅、山下兼一
2. 発表標題 TPCO低次元結晶の協同的発光増幅現象
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第41回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐々木史雄、柳久雄
2. 発表標題 TPCO系及びペロブスカイト系有機半導体レーザー材料のデバイス開発：高効率レーザー照明に向けて
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第41回年次大会
4. 発表年 2021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

1.3. 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			
ドイツ	Jusus-Liebig-University Giessen	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-

1.4. 備考

-