

様 式 Z - 7

平成 2 6 年度科学研究費助成事業 実績報告書 (研究実績報告書)

1. 機関番号

1 4 6 0 3

2. 研究機関名

奈良先端科学技術大学院大学

3. 研究種目名

基盤研究(B)

4. 研究期間

平成 2 5 年度 ~ 平成 2 7 年度

5. 課題番号

2 5 2 8 6 0 4 2

6. 研究課題名

TPC0結晶の量子コヒーレンスがもたらす超放射現象

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
0 0 2 2 0 1 7 9	ヤナギ ヒサオ	物質創成科学研究科	教授
	柳 久雄		

8. 研究分担者

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名
1 0 3 9 0 6 4 2	カツキ ヒロユキ	物質創成科学研究科	准教授
	香月 浩之		

9. 研究実績の概要

TPC0単結晶から観測される遅延時間を伴ったパルス型の狭線化発光の起源を明らかにするため、新たにp-sexiphenyl (p-6P)を用いて単結晶を作製して時間分解発光測定を行い、以下の成果を得た。

(1) パルス型遅延発光の結晶サイズ依存性
サイズが100-400 μmの範囲で異なる菱形薄板状単結晶を作製し、その時間分解発光スペクトルの励起強度依存性を測定した結果、最大遅延時間は、125 μmの結晶では20 ps、260 μmの結晶では120 ps、385 μmの結晶では180 psとなり、結晶サイズが大きくなるほど遅延時間が長くなる傾向が見られた。遅延時間の発生源として、二次元薄板状の単結晶中に閉じ込められたp-6Pの発光と励起子に強い結合相互作用が生じていると考えられる。結晶が大きくなるほど、広い領域に分布した励起子と光の間に強結合が生じてマクロスコピックな集団励起子が形成するのに時間を要するため、遅延時間が長くなったと考えられる。

(2) パルス型遅延発光の励起依存性
結晶の長軸長さが143 μmのp-6P単結晶を用いて、励起光の形状や励起方向を変化させて時間分解発光スペクトルの励起強度依存性を測定した。その結果、菱形単結晶の平行な両端面に対して垂直にストライプ励起した場合は、最大遅延時間は20 psと短かったのに対して、菱形単結晶の短軸方向にストライプ励起した場合は20 ps、長軸方向にストライプ励起した場合は220 psとなった。また、菱形単結晶全体を覆うようにスポット励起した場合は、遅延時間が360 psと最も長くなった。通常、このような光と励起子の強結合は、波長サイズのマイクロキャビティにおいて起こるとされているが、今回、100 μm以上のマクロスコピックなp-6P単結晶で明瞭な遅延時間が得られたことは、結晶中で一次元分子励起子の規則配列が効果的に影響していると考えられる。

10. キーワード

(1) 超放射

(2) 量子コヒーレンス

(3) 有機レーザー

(4)

(5)

(6)

(7)

(8)

(注) ・印刷に当たっては、A 4 判 (縦長) ・両面印刷すること。

(1 / 1 2)

11. 現在までの達成度

(区分)(2) おおむね順調に進展している。

(理由)

本研究の目的は、強発光性の 共役オリゴマーである(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー (TPCO) の低次元結晶において室温で観測される時間遅れを伴ったパルス型遅延発光の起源を明らかにすることである。今年度の実施計画に上げた(1)パルス型遅延発光の観測と量子コヒーレンスの実証については、実績の概要で述べたように、今回新しい材料としてp-6P単結晶を用いて時間分解発光測定を行った結果、遅延時間の結晶サイズ依存性と励起依存性から、光と励起子の結合による量子コヒーレンスの空間スケールの影響が示唆されたことから、おおむね順調に進捗している。

2つ目の実施計画として、(2)TPCO結晶の微細加工と有機フォトンクスデバイスへの応用についても、すでに電子線リソグラフィ/反応性イオンエッチングおよびレーザーエッチングによりp-6P単結晶を短冊状に加工したキャビティを用いて時間分解発光測定を進めており、キャビティサイズに依存した遅延時間の変化が認められている。有機フォトンクスデバイスへの応用に関しては、p型およびn型半導体性を有するTPCO誘導体の積層蒸着膜を用いて有機EL素子の作製と評価を進めており、今後、TPCO結晶を用いた素子へと展開する予定である。

12. 今後の研究の推進方策 等

(今後の推進方策)

これまで、TPCOの低次元単結晶において室温で観測される時間遅れを伴ったパルス型遅延発光の起源として、量子コヒーレンスが関与した集団励起子からの超放射であると考え、結晶サイズや励起法を変えて時間分解発光測定で励起強度依存性を測定してきた。その結果、通常、波長スケールのマイクロキャビティで起こるとされる励起子と光の強結合が、本研究で用いている100 μm を超えるマクロスケールの結晶キャビティでも生じることが分かってきた。励起子と光の強結合状態は励起子ポラリトンとして知られており、これまで主に半導体量子井戸を用いたマイクロキャビティを用いて低温下で観測されてきた。しかし、最近、有機材料を用いて同様の励起子ポラリトンの生成が室温で報告され、従来のエキシトン由来のフォトンレーザーに対して、より低励起閾値で発振する有機ポラリトンレーザーとして注目を集めている。本研究で観測されている遅延時間を伴った超放射現象も、励起子ポラリトンが関与した現象とみなすことができる。しかし、通常、励起子ポラリトンの生成は共振器を備えたマイクロキャビティ中で起こるとされており、本研究で用いている外部共振器をもたないマクロスコピックな結晶キャビティで本当に生成しているかは不明である。そこで、今後の研究では、TPCO単結晶キャビティをレーザー加工やリソグラフィ法を用いて波長スケールから100 μm を超えるサイズまで連続的に変化させ、パルス型遅延発光のサイズ依存性を明らかにする。また、結晶中でキャビティフォトンと励起子が結合すれば発光の角度分散が現れるはずである。そこで、TPCO単結晶からのエッジ発光の角度分解スペクトルを測定することにより、光と励起子の間の結合状態を明らかにしていく予定である。それにより、従来のフォトンレーシングとは異なり、より低励起閾値で発振する新たな有機ポラリトンレーシングの可能性を探る。

(次年度使用額が生じた理由と使用計画)

(理由)

(使用計画)

13.研究発表(平成26年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(3)件 うち査読付論文 計(2)件

著者名		論文標題			
Ryuji Hirasea, Mari Ishihara, Toshifumi Katagiri, Yosuke Tanaka, Hisao Yanagi, and Shu Hotta		Alkyl-monosubstituted thiophene/phenylene co-oligomers: Synthesis, thin film preparation, and transistor device characteristics			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Organic Electronics	有	15	2 0 1 4	1481-1492	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1016/j.orgel.2014.04.010					

著者名		論文標題			
Kenichi Yamashita, Takuya Nakahata, Takashi Hayakawa, Yusaku Sakurai, Takeshi Yamao, Hisao Yanagi, and Shu Hotta		Vertical cavity surface emitting lasing from cyano-substituted thiophene/phenylene co-oligomer single crystals			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Applied Physics Letters	有	104	2 0 1 4	253301/1-4	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1063/1.4885382					

著者名		論文標題			
Hisao Yanagi, Kenji Tamura, Yosuke Tanaka, and Fumio Sasaki		Optically pumped lasing from single-crystal cavity of p-phenylene oligomer			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Advances in Natural Sciences: Nonoscience and Nanotechnology	無	5	2 0 1 4	045013/1-4	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1088/2043-6262/5/4/045013					

〔学会発表〕計(30)件 うち招待講演 計(2)件

発表者名		発表標題	
K. Yamashita, T. Nakahata, T. Hayakawa, Y. Sakurai, T. Yamao, H. Yanagi, and S. Hotta		Photoluminescence spectroscopy for vertical emission from organic semiconductor single crystals with a vertical resonator	
学会等名		発表年月日	発表場所
33rd Electronic Materials Symposium		2014年07月09日～2014年07月11日	ラフォーレ修善寺(静岡県伊豆市)

発表者名		発表標題	
柳久雄、田村健次、田中庸介、佐々木史雄		p-sexiphenyl単結晶キャビティの光励起レーザー発振	
学会等名		発表年月日	発表場所
第75回応用物理学会学術講演会		2014年09月17日～2014年09月20日	北海道大学(札幌市)

発表者名		発表標題	
中畑拓也、早川昂志、山下兼一、櫻井優作、山雄健史、柳久雄、堀田収		TPCO単結晶を用いた垂直共振器型面発光レーザー	
学会等名		発表年月日	発表場所
第75回応用物理学会学術講演会		2014年09月17日～2014年09月20日	北海道大学(札幌市)

発表者名		発表標題	
早川昂志、山下兼一、山雄健史、堀田収、柳久雄		TPCO単結晶からの面発光の微小共振器効果	
学会等名		発表年月日	発表場所
第75回応用物理学会学術講演会		2014年09月17日～2014年09月20日	北海道大学(札幌市)

発表者名	発表標題	
小野静之、柳久雄、佐々木史雄、堀田収	2,5-Bis(4-biphenyl)thiopheneの結晶成長と光励起レーザー作用	
学会等名	発表年月日	発表場所
第75回応用物理学会学術講演会	2014年09月17日～2014年09月20日	北海道大学(札幌市)

発表者名	発表標題	
田中庸介、柳久雄、中畑拓也、山下兼一、山雄健史、堀田収、佐々木史雄	溶融結晶化により作製したTPCOマイクロビティの発光特性	
学会等名	発表年月日	発表場所
第75回応用物理学会学術講演会	2014年09月17日～2014年09月20日	北海道大学(札幌市)

発表者名	発表標題	
佐々木史雄、望月博孝、柳久雄、山雄健史、堀田収	スライドポート法による融液からの有機結晶薄膜作製	
学会等名	発表年月日	発表場所
第75回応用物理学会学術講演会	2014年09月17日～2014年09月20日	北海道大学(札幌市)

発表者名	発表標題	
Hisao Yanagi, Kenji Tamura, Yosuke Tanaka, and Fumio Sasaki	Light amplification in single-crystal microcavity of p-sexiphenyl	
学会等名	発表年月日	発表場所
KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics	2014年09月21日～2014年09月24日	つくば国際会議場(つくば市)

発表者名	発表標題	
Yasuyuki Ono, Fumio Sasaki, and Hisao Yanagi	Fluorescence and amplified emission properties of single-crystal 2,5-bis(4-biphenyl)thiophene	
学会等名	発表年月日	発表場所
KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics	2014年09月21日～2014年09月24日	つくば国際会議場(つくば市)

発表者名	発表標題	
Hisao Yanagi, Kenji Tamura, Yosuke Tanaka, and Fumio Sasaki	Optically pumped lasing from single-crystal cavity of p-phenylene oligomer	
学会等名	発表年月日	発表場所
The 7th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology(招待講演)	2014年11月02日～2014年11月06日	Grand Ha Long Hotel (ハロン市、ベトナム)

発表者名	発表標題	
佐々木史雄、望月博孝、柳久雄、堀田収	スライドポート法による有機結晶薄膜作製	
学会等名	発表年月日	発表場所
レーザー学会第468回研究会「有機固体レーザー」	2014年11月28日～2014年11月28日	京都工芸繊維大学(京都市)

発表者名	発表標題	
山下兼一、中畑拓也、山雄健史、柳久雄、堀田収	面内配向有機単結晶による光励起VCSEL発振	
学会等名	発表年月日	発表場所
レーザー学会第468回研究会「有機固体レーザー」	2014年11月28日～2014年11月28日	京都工芸繊維大学(京都市)

発表者名		発表標題	
柳久雄、田村健次、田中庸介、佐々木史雄		TPCO誘導体単結晶の光励起レーザー発振	
学会等名		発表年月日	発表場所
レーザー学会第468回研究会「有機固体レーザー」		2014年11月28日～2014年11月28日	京都工芸繊維大学(京都市)

発表者名		発表標題	
山下兼一、後藤要、早川昂志、山雄健史、堀田収、柳久雄		有機単結晶微小共振器における偏波ミキシング	
学会等名		発表年月日	発表場所
電子情報通信学会光エレクトロニクス研究会/有機エレクトロニクス研究会		2014年11月21日～2014年11月21日	機械振興会館(東京都港区)

発表者名		発表標題	
田中庸介、柳久雄、中畑拓也、山下兼一、山雄健史、堀田収、佐々木史雄		溶融結晶化により作製した有機マイクロキャピティの発光特性	
学会等名		発表年月日	発表場所
第25回光物性研究会		2014年12月12日～2014年12月13日	神戸大学(神戸市)

発表者名		発表標題	
大森健三、堀江徹、柳久雄、香月浩之		光位相変調技術を用いた量子干渉イメージの制御	
学会等名		発表年月日	発表場所
第25回光物性研究会		2014年12月12日～2014年12月13日	神戸大学(神戸市)

発表者名	発表標題	
後藤要、中畑拓也、山下兼一、山雄健史、堀田収、柳久雄	TPCO微小共振器における光子-励起子相互作用の評価	
学会等名	発表年月日	発表場所
第25回光物性研究会	2014年12月12日～2014年12月13日	神戸大学(神戸市)

発表者名	発表標題	
Shohei Dokiya, Yasuyuki Ono, Fumio Sasaki, Shu Hotta, and Hisao Yanagi	Organic light-emitting diodes with heterojunction of thiophene/phenylene co-oligomer derivatives	
学会等名	発表年月日	発表場所
11th International Conference on Nano-Molecular Electronics	2014年12月17日～2014年12月19日	神戸国際会議場(神戸市)

発表者名	発表標題	
Hitoshi Mizuno, Fumio Sasaki, Shu Hotta, and Hisao Yanagi	Optically pumped lasing from single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers	
学会等名	発表年月日	発表場所
2014 International Conference for Leading and Young Materials Scientists(招待講演)	2014年12月21日～2014年12月25日	Huayu Resort & Spa (サンヤ市、中国)

発表者名	発表標題	
水野斎、佐々木史雄、堀田収、柳久雄	(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー低次元結晶からの光励起レーザー発振	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本学術振興会情報科学用有機材料第142委員会	2015年01月28日～2015年01月28日	PORTA神楽坂(東京都新宿区)

発表者名	発表標題	
山下兼一、山雄健史、柳久雄、堀田収	高配向有機単結晶を活性層とした微小共振器からの特異発光特性	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本学術振興会情報科学用有機材料第142委員会	2015年01月28日～2015年01月28日	PORTA神楽坂(東京都新宿区)

発表者名	発表標題	
小野静之、柳久雄、佐々木史雄、堀田収	2,5-Bis(4-biphenyl)thiopheneの結晶成長と発光増幅特性	
学会等名	発表年月日	発表場所
応用物理学会関西支部平成26年度第3回講演会「関西発グリーンエレクトロニクス研究の進展」	2015年02月27日～2015年02月27日	奈良先端科学技術大学院大学(奈良県生駒市)

発表者名	発表標題	
Frieder L. Muentze, Hisao Yanagi, and Derck Schlettwein	Epitaxial Growth and Photoluminescence of a-Sexithiophene on KCl- and Si/SiO ₂ -Substrates	
学会等名	発表年月日	発表場所
DPG Spring meeting 2015	2015年03月15日～2015年03月20日	ベルリン工科大学(ベルリン市、ドイツ)

発表者名	発表標題	
田村健次、佐々木史雄、柳久雄	サイズ制御したp-sexiphenyl単結晶キャビティの発光増幅特性	
学会等名	発表年月日	発表場所
第62回応用物理学会春季学術講演会	2015年03月11日～2015年03月14日	東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

発表者名		発表標題	
田中庸介、後藤要、山下兼一、山雄健史、堀田収、佐々木史雄、柳久雄		TPCO結晶マイクロキャピティの角度分解および時間分解レーザー特性	
学会等名		発表年月日	発表場所
第62回応用物理学会春季学術講演会		2015年03月11日～2015年03月14日	東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

発表者名		発表標題	
佐々木史雄、望月博孝、柳久雄、堀田収		スライドポート法によるダブルヘテロ構造有機結晶薄膜作製	
学会等名		発表年月日	発表場所
第62回応用物理学会春季学術講演会		2015年03月11日～2015年03月14日	東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

発表者名		発表標題	
土器屋翔平、佐々木史雄、堀田収、柳久雄		(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー誘導体積層膜を用いた有機EL素子	
学会等名		発表年月日	発表場所
第62回応用物理学会春季学術講演会		2015年03月11日～2015年03月14日	東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

発表者名		発表標題	
畑野良太、田中庸介、山下兼一、山雄健史、堀田収、佐々木史雄、柳久雄		シアノ置換TPCO誘導体結晶を用いたマイクロキャピティの発光特性	
学会等名		発表年月日	発表場所
第62回応用物理学会春季学術講演会		2015年03月11日～2015年03月14日	東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

発表者名	発表標題	
水野斎、谷尻尚之、川西有輝、石墨淳、柳久雄、廣光一郎	有機色素J会合体を用いたマイクロキャピティの光学特性	
学会等名	発表年月日	発表場所
第62回応用物理学会春季学術講演会	2015年03月11日～2015年03月14日	東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

発表者名	発表標題	
水野斎、垣内君斗、東影勇介、石墨淳、柳久雄、廣光一郎	酸化亜鉛微粒子とアントラセン誘導体間のエネルギー移動	
学会等名	発表年月日	発表場所
第62回応用物理学会春季学術講演会	2015年03月11日～2015年03月14日	東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

(図書) 計(0)件

著者名	出版社		
書名		発行年	総ページ数

14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

(出願) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

(取得) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

15.備考

--