

様 式 F - 7 - 1

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実施状況報告書（研究実施状況報告書）（平成 28 年度）

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 挑戦的萌芽研究 4. 補助事業期間 平成 27 年度～平成 29 年度

5. 課題番号 

1	5	K	1	3	7	7	3
---	---	---	---	---	---	---	---

6. 研究課題名 TPCO低次元結晶キャビティを用いた有機ポラリトンレーザー

## 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 柳 久雄	物質創成科学研究科	教授

## 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

## 9. 研究実績の概要

(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー (TPCO) の低次元結晶を光ポンプしたときに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、半導体量子井戸を分布ブラッグ反射 (DBR) ミラーで挟んだマイクロキャビティにおいて観測される励起子ポラリトンとの類似性が示唆されており、低励起閾値で発振するポラリトンレーシングへの展開が期待されている。昨年度は、シアノ置換したBP1T-CNをDBRミラー上に真空蒸着し、得られた膜を圧着溶解することにより、BP1T-CN結晶を活性層とするマイクロキャビティを作製した。その発光スペクトルの角度依存性を測定した結果、励起子ポラリトンの生成が確認された。そこで今年度は、BP1T-CNの骨格であるBP1T分子とは構造対称性の異なるBP2Tの両末端にシアノ基を置換したBP2T-CNを用いて同様の実験を行い、以下の成果を得た。

(1) BP2T-CN結晶キャビティの作製  
BP2T-CNの薄板状結晶を気相成長法により作製し、その結晶をDBRミラー上に固定することによりBP2T-CN結晶を活性層とする片面DBRマイクロキャビティを作製した。BP1T-CN結晶と同様にBP2T-CN結晶中においても分子軸が寝た配向を取るため、面発光型マイクロキャビティの作製に有利であることを見出した。

(2) 励起子ポラリトンの実証  
(1)で作製したBP2T-CN結晶を用いた面発光型DBRキャビティを用いて、発光スペクトルの角度依存性を測定した結果、エネルギー角度分散曲線に分裂が生じることを見出した。得られた分散曲線を、5つのキャビティフォトンモードと、励起子のエネルギー、光子-励起子結合エネルギーを各パラメータとした現象論的ハミルトニアンを用いてフィッティングした結果、約90 meVのラビ分裂エネルギーをもつキャビティポラリトンが生成していることを明らかにした。

## 10. キーワード

(1) ポラリトンレーザー	(2) 有機結晶	(3) 励起子ポラリトン	(4) 有機レーザー
(5)	(6)	(7)	(8)

## 11. 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)

昨年度の研究により、シアノ置換したBP1T-CNが結晶中で平行配向を取ることでDBRミラーを用いたマイクロキャビティに適した面発光が得られ、励起子ポラリトンの生成が可能であることが明らかになった。そこで今年度は、BP1T-CNとは構造対称性の異なるBP2T-CNを用いて同様の実験を行った。BP2T-CNはBP1T-CNで行った圧着溶融成長では良質の結晶が得られなかったため、気相成長法により結晶作製を行った結果、BP1T-CN結晶と同様に分子軸が寝た配向をとるBP2T-CN結晶が得られ、面発光型のマイクロキャビティを作製することができた。BP1T-CNが青色の発光を示すのに対して、BP2T-CNはチオフェン環が一つ増えて共役長が伸びるため緑色の発光を示し、発光波長の選択性が広がった。このBP2T-CN結晶を活性層とする面発光型片面DBRマイクロキャビティを用いて角度分解発光測定を行った結果、BP1T-CN結晶を用いたマイクロキャビティの場合と同様に、発光スペクトルの角度分散において曲率の異なる2組の分散曲線の間に反交差分裂が現れた。この分散特性を、2つのp-偏光、3つのs-偏光をもつキャビティフォトンモードと、一つの励起子を含めた現象論的6x6ハミルトニアンを用いてフィッティングを行った結果、反交差分裂を再現でき約90 meVのラビ分裂エネルギーが得られたことから、目的とした励起子ポラリトンの生成が実証され、研究は計画通りに進捗したと言える。ただし、当初予定していた電流励起下のポラリトンレーザーに向けたp/n接合型の有機電界発光素子(OLED)の作製には至らなかったことから、引き続き研究を行う必要がある。また、TPCO結晶をより低次元化したニードル結晶の作製にも成功しており、そのポラリトンレージングへの展開も検討する必要があることから、1年間研究期間の延長を申請した。

## 12. 今後の研究の推進方策 等

(今後の推進方策)

将来的に電流励起によるポラリトンレージングを目指すにはp/n接合型の有機電界発光素子(OLED)を作製する必要がある。BP1T-CNやBP2T-CNはシアノ基の強い電子吸引力によりHOMO/LUMOエネルギーが低下するためn型の半導体性をもつ。一方、無置換体のBP1TやBP2TはHOMO/LUMOエネルギー準位が高いためp型の半導体性をもつため、これらを組み合わせて積層することによりTPCO誘導体のみでp/n接合型のOLEDを作製することができる。すでにこれまでに、BP2TとBP2T-CNの真空蒸着膜を積層することにより電界発光が得られることを確認している。そこで次年度は、BP1T/BP1T-CNおよびBP2T/BP2T-CN積層膜を用いたOLEDにDBRミラーを導入したマイクロキャビティ型のOLEDを作製する。そのために、下部電極であるITOガラス基板上にDBRをスパッタリングした基板上にTPCOのp/n積層膜を形成し、さらにその上にITO膜とDBRミラーを形成する。この上部ITO/DBRをスパッタリングする際に、TPCO層へのダメージを軽減する条件を見出す必要がある。また、p/n接合層として、蒸着膜に代えてそれぞれp型、n型TPCOの薄板状結晶を重ねた活性層についても同様のマイクロキャビティ型OLEDの作製を試みる。得られたOLEDの電流-電圧特性を測定するとともに、電界発光スペクトルの角度分解測定を行い、電流励起下のポラリトンレーザーの可能性を探る。

(次年度使用額が生じた理由と使用計画)

(理由)

今年度計画していたDBRミラー上のBP2T-CN結晶を用いたマイクロキャビティについては、計画通り研究が進捗し、論文発表も済ませた。そこでより低次元のマイクロキャビティ構造として、BP2T-CNマイクロニードル結晶を作製してそのレーザー発振が観測されたことから、その追加実験を行う必要が生じた。

(使用計画)

BP2T-CNマイクロニードル結晶を用いた実験のための消耗品費(試薬、基板類)と、学会発表旅費および論文投稿料として使用する。

(課題番号: 15K13773)

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

(2/7)

## 13. 研究発表 (平成 28 年度の研究成果)

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

著者名		論文標題 【掲載確定】				
1. Ryota Hatano, Kaname Goto, Kenichi Yamashita, Fumio Sasaki, and Hisao Yanagi		Surface-emitting Vertical Cavity with Vapor-grown Single Crystal of Cyano-substituted Thiophene/Phenylene Co-oligomer				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Japanese Journal of Applied Physics	有	56	2017	04CL02/1-4	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.7567/JJAP.56.04CL02						
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						

〔学会発表〕 計 (10) 件 / うち招待講演 計 (1) 件 / うち国際学会 計 (5) 件

発表者名		発表標題	
Shohei Dokiya, Fumio Sasaki and Hisao Yanagi		Fabrication of Polycrystalline Films of Cyano-substituted Thiophene/Phenylene Co-oligomer by Vapor-deposition Transfer Method	
学会等名	発表年月日	発表場所	
The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18) (国際学会)	2016年08月07日 ~ 2016年08月12日	名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市)	

発表者名		発表標題	
土器屋翔平, 佐々木史雄, 柳久雄		(チオフェン/フェニレン) コオリゴマー誘導体pin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77回応用物理学会秋季学術講演会	2016年09月13日 ~ 2016年09月16日	朱鷺メッセ (新潟県新潟市)	

発表者名	発表標題	
Ryota Hatano, Kaname Goto, Kenichi Yamashita, Fumio Sasaki, and Hisao Yanagi	Surface-emitting Vertical Cavity with Vapor-grown Single Crystal of Cyano-substituted Thiophene/Phenylene Co-oligomer	
学会等名	発表年月日	発表場所
2016 International Conference on Solid State Device and Materials (SSDM 2016) (国際学会)	2016年09月26日 ~ 2016年09月29日	つくば国際会議場 (茨城県つくば市)

発表者名	発表標題	
Hisao Yanagi	Optically pumped lasing from single-crystal microcavities of oligomeric and hybrid materials	
学会等名	発表年月日	発表場所
12th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2016) (招待講演) (国際学会)	2016年12月14日 ~ 2016年12月16日	神戸国際会議場 (兵庫県神戸市)

発表者名	発表標題	
Shohei Dokiya, Haruna Ishigami, Fumio Sasaki, and Hisao Yanagi	Amplified spontaneous emission and EL characteristics of 5'''-bis(4-trifluoromethylphenyl)[2,2';5',2'';5'',2''']quaterthiophene crystals	
学会等名	発表年月日	発表場所
12th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2016) (国際学会)	2016年12月14日 ~ 2016年12月16日	神戸国際会議場 (兵庫県神戸市)

発表者名	発表標題	
石上陽菜, 土器屋翔平, 佐々木史雄, 柳久雄	トリフルオロメチル置換誘導体を発光層に用いたTPCO積層型有機EL素子	
学会等名	発表年月日	発表場所
第64回応用物理学会春季学術講演会	2017年03月14日 ~ 2017年03月17日	パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)

発表者名	発表標 題	
柳久雄, Van-Cao Nguyen, 佐々木史雄	TPCO結晶およびペロブスカイトを用いた単結晶マイクロキャピティの光励起レーザー特性	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
レーザー学会第497回研究会	2016年11月18日	JR博多シティ会議室(福岡県福岡市)

発表者名	発表標 題	
鳥井一輝, 樋口哲也, 阪東一毅, 佐々木史雄, 柳久雄	エピタキシャル成長させたBP2Tマイクロニードル結晶の光励起レーザー特性	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第64回応用物理学会春季学術講演会	2017年03月14日 ~ 2017年03月17日	パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)

発表者名	発表標 題	
樋口哲也, 鳥井一輝, 佐々木史雄, 柳久雄	エピタキシャル成長させた 共役オリゴマーニードル結晶のpn接合	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第64回応用物理学会春季学術講演会	2017年03月14日 ~ 2017年03月17日	パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)

発表者名	発表標 題	
Kazuki Torii, Yosuke Tanaka Shohei Yoshinaga and Hisao Yanagi	Microneedle Crystals of Cyano-substituted Thiopene/Phenylene Co-oligomer Epitaxially Grown on KCl Surface	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18) (国際学会)	2016年08月07日 ~ 2016年08月12日	名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

〔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. 科研費を使用して開催した国際研究集会

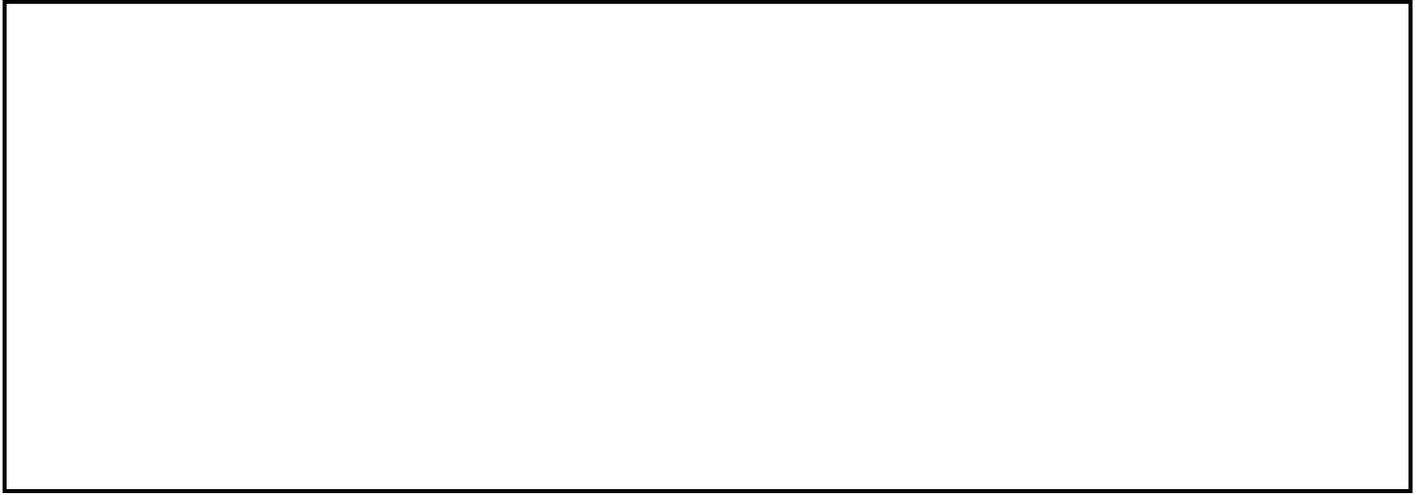
〔国際研究集会〕 計(0)件

国際研究集会名	開催年月日	開催場所

## 16. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

(1) 国際共同研究：-

17. 備考

A large empty rectangular box with a black border, intended for handwritten notes or additional information.