

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01852

研究課題名(和文) 電流注入型有機半導体レーザーの特性解明と高度化

研究課題名(英文) Characterization and improvement of current-injection organic semiconductor lasers

研究代表者

下谷 秀和 (Shimotani, Hidekazu)

東北大学・理学研究科・准教授

研究者番号：60418613

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：電流注入型有機半導体レーザーの特性解明のために、電流注入型有機半導体レーザーで用いられる分布帰還形共振器での発振条件に関して、従来考えられていた同じモード間の結合によるストップバンド端での発振だけでなく、異なるモード間の結合によるミニストップバンド端でも発振することを明らかにした。

また、有機半導体単結晶を用いた発光電界効果トランジスタの電荷輸送機能と発光機能を異なる材料に分離させた新規構造を開発し、動作の実証を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分布帰還型共振器を用いた有機半導体レーザーの発光波長は共振器の周期だけでなく、有機半導体の厚さにも依存することが知られていたが、その発光波長が計算されたストップバンドで良く説明できるものだけではなく、全く説明できない実験結果も存在した。本研究により、それがミニストップバンドを用いて説明できることが明らかになり、有機半導体レーザーの発光特性の解明に大きく貢献し、発振波長をよりよく制御できるようになった。

また、本研究で新しく開発した素子構造は、電荷輸送と発光効率がともに高い有機半導体の開発が難しいという問題点を、これらの機能を別々の物質に担わせることにより克服する新しいアプローチをもたらした。

研究成果の概要(英文)： To elucidate the characteristics of current-injection organic semiconductor lasers, we studied the oscillation conditions in distributed feedback resonators used in current-injection organic semiconductor lasers. As a result, it was found that not only oscillation at the stopband edge due to coupling between the same mode, which was conventionally considered, but also oscillation at the mini-stopband edge due to coupling between different modes was observed.

In addition, we developed a new structure of light-emitting field-effect transistor using organic semiconductor single-crystals in which the charge transport function and the light-emission function are separated in different materials, and demonstrated the operation of the transistor.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機半導体 有機エレクトロニクス 電界効果トランジスタ 有機半導体レーザー

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、有機半導体を用いた光伝導素子、有機 EL、太陽電池、トランジスタなど様々な電子素子や光素子が開発され、無機半導体素子との比較により有機半導体におけるキャリアや励起子の挙動などの理解が大きく進むとともに、実用化される素子も生まれてきた。しかし、まだ実現されていない大きな挑戦的課題として電流注入レーザーが残されていた。

このような状況の中、申請者らは有機半導体単結晶を用いた電界効果トランジスタ (FET) に電子と正孔を同時に注入することにより電流注入レーザー (有機レーザー FET) の実現に成功した。このレーザーはこれまで開発されたどのレーザーとも異なる素子構造を持っているため、素子中でのキャリア、励起子、光の分布も既存のレーザーと異なっていると予想される。光照射により励起子を生成する光励起レーザーとは異なるのはもちろんのこと、同じく電流注入型の無機半導体のレーザーダイオードとも異なる物理状況にある。素子構造に由来する大きな違いは電流注入無機半導体レーザーでは活性層全体で励起子が生成されるのに対し、有機レーザー FET では活性層の底面でのみ励起子が生成される点、および、有機レーザー FET はダブルヘテロ構造を持たない点である。

したがって、デバイス物理および有機半導体物性の面から、有機レーザー FET の特性の解明は非常に興味深い。また、申請者らの開発した有機レーザー FET は発振閾値電流が大きく、不活性ガス中でしか動作しないという問題点があり、また多モード発振としてのみ動作していると予想される。有機レーザー FET の特性を踏まえたうえで、これらの問題点を克服することは、他の有機半導体材料への展開や実用化に向けた発展のために不可欠である。

### 2. 研究の目的

本研究は (1) 電界効果トランジスタ (FET) 構造を用いた電流注入型有機半導体レーザーの特性、特に分布帰還型共振器構造における発振波長の活性層厚さ依存性を明らかにすること、および、(2) 発振閾値電流および動作電圧の低減を志向した新規素子構造を開発することを目的として行われた。

### 3. 研究の方法

#### (1) 分布帰還型有機半導体単結晶レーザーの発振波長の厚さ依存性

厚さ 500 nm の  $\text{SiO}_2$  層を有するシリコン基板上にポリスチレン膜をスピンコートした。グレーティングは、ポリスチレンフィルムに熱ナノインプリントすることで作製した。回折格子の平均周期は  $138 \pm 5$  nm、平均深さは  $9.5 \pm 2.3$  nm であった。活性層として、注入レーザーの材料として有望視されているチオフェン・フェニレン共重合体の一つである 5,5'-ビス(ピフェニル-4-イル)-2,2'-ターチオフェン (BP3T) の単結晶を用いた。アルゴン気流下で物理的気相輸送法により、様々な厚さの BP3T 結晶を同時に成長させた。BP3T 単結晶を回折格子付き基板に、結晶の a 軸が回折格子方向に沿うように貼り付けた。

BP3T 単結晶の a 軸方向と厚み方向の屈折率を測定し、与えられた結晶厚における各モードでの伝搬定数を求めた。様々な厚さの BP3T 単結晶 DFB レーザーを窒素レーザーで励起し、レーザースペクトルを測定した。

#### (2) 機能分離型新規素子構造の開発

ゲート電極およびゲート絶縁膜として、厚さ 300 nm の  $\text{SiO}_2$  膜を形成した p 型ドーブシリコ

ンウェハーを用い、電子トラップを低減するために、厚さ 30 nm の PMMA 膜を SiO<sub>2</sub> 表面にスピンコートした。この基板に単結晶を静電的に取り付け、正孔注入電極として Au (100 nm) 電子注入電極として CsF (1 nm) /Ca (500 nm) を成膜した。新規素子構造となる異種材料二層型有機半導体単結晶電界効果トランジスタは、電極の蒸着前に、テトラセン結晶の中心位置に DCM1 ドープテトラセン結晶を貼り付けて作製した。このとき、上部の結晶と電極は接触しないようにした。

#### 4. 研究成果

##### (1) 分布帰還型有機半導体単結晶レーザーの発振波長の厚さ依存性

従来考えられていたストップバンドの波長を決めるブラッグ条件で説明できる発振波長だけではなく、それでは説明できない別の発振波長しめすそしも多く存在し、それは異なるモード間の結合で説明できることがわかった。このような異なるモード間の結合は、2次元フォトニック結晶中に作成された線欠陥導波路で報告されており、その結果生じるバンドギャップはミニストップバンドと呼ばれており、モード選択的なレーザーミラーとして使用できることが報告されている。したがって、レーザー発振は、ストップバンドだけでなく、ミニストップバンドの端でも発生していると結論付けることができる。位相整合条件を満たす波長での異なるモード間の結合は、COMSOL ver. 5 を使用した 2次元有限要素光導波路シミュレーションでも確認された。

以上により、有機 DFB レーザーの発振は、同一モード間の結合によるストップバンドだけでなく、異なるモード間の結合によるミニストップバンドでも発生することを示した。この結果は、DFB レーザーの設計に新たな重要な要素を提供するものである。

##### (2) 機能分離型新規素子構造の開発

テトラセン中では一重項励起子が分裂して 2 個の三重項励起子になるプロセスと 2 個の三重項励起子が融合して 1 個の一重項励起子になるプロセスが起り、これらにより遅延発行が起ることが知られている。三重項励起子の寿命は比較的長いため、拡散長も長いので、上層の単結晶まで拡散した後に発光することが期待される。実際、拡散長を測定したところ、得られた厚み方向の拡散長は 1.87 μm であり、本研究で用いたテトラセン結晶の厚み (数百ナノメートル) よりも長いことがわかった。

電流注入による素子からの発光スペクトルを測定すると、上層の結晶では、テトラセンの緑色発光とは異なる DCM1 からの赤色発光が観測された。また、下部結晶と上部結晶の間にテトラテトラコンタン薄膜を挿入したところ、上部結晶は発光しなかった。これらの結果から、下部結晶で形成された励起子が上部結晶に拡散して発光しており、テトラテトラコンタン層が存在すると励起子がブロックされて発光が起きないことが確認された。二層膜 LE-OFET におけるキャリア輸送機能と発光機能の分離は、高性能発光電界効果トランジスタや電気駆動有機レーザーに求められる高いキャリア移動度と高い発光効率の実現に道を開くものである。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Miura Taiki, Kanagasekaran Thangavel, Shimotani Hidekazu, Tanigaki Katsumi  | 4. 巻<br>14                    |
| 2. 論文標題<br>Laser oscillation of an organic distributed-feedback laser at the edge of a mini stopband  | 5. 発行年<br>2021年               |
| 3. 雑誌名<br>Applied Physics Express   | 6. 最初と最後の頁<br>052007 ~ 052007 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.35848/1882-0786/abfb88   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |
| 1. 著者名<br>下谷 秀和, 谷垣 勝己  | 4. 巻<br>89                    |
| 2. 論文標題<br>電流駆動有機半導体レーザー  | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>応用物理  | 6. 最初と最後の頁<br>278-281         |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.11470/oubutsu.89.5_278   | 査読の有無<br>無                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |
| 1. 著者名<br>Hui Shang, Hidekazu Shimotani, Thangavel Kanagasekaran, Katsumi Tanigaki  | 4. 巻<br>11                    |
| 2. 論文標題<br>Separation in the Roles of Carrier Transport and Light Emission in Light-Emitting Organic Transistors with a Bilayer Configuration | 5. 発行年<br>2019年               |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Materials & Interfaces  | 6. 最初と最後の頁<br>20200-20204     |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acssami.9b02298   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |
| 1. 著者名<br>下谷 秀和   | 4. 巻<br>88                    |
| 2. 論文標題<br>不活性ガス中での有機素子作製および測定  | 5. 発行年<br>2018年               |
| 3. 雑誌名<br>金属  | 6. 最初と最後の頁<br>10-14           |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし  | 査読の有無<br>無                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 1件）

|                                   |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>下谷 秀和                  |
| 2. 発表標題<br>電流注入型有機半導体レーザーの開発      |
| 3. 学会等名<br>第38回無機・分析化学コロキウム（招待講演） |
| 4. 発表年<br>2021年                   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>下谷 秀和, 三浦 大輝, カナガセカラン サンガベル, 谷垣 勝己 |
| 2. 発表標題<br>有機DFBレーザーにおけるミニストップバンド端でのレーザー発振    |
| 3. 学会等名<br>第68回応用物理学会春季学術講演会                  |
| 4. 発表年<br>2021年                               |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Hidekazu Shimotani, Kanagasekaran Thangavel, Shun Onuki, Taiki Miura, Katsumi Tanigaki |
| 2. 発表標題<br>Development of Organic-semiconductor injection laser                                   |
| 3. 学会等名<br>Materials Research Meeting 2019（招待講演）（国際学会）  |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>下谷 秀和                                    |
| 2. 発表標題<br>有機単結晶DFBレーザー                             |
| 3. 学会等名<br>分子研研究会「量子位相自由度を用いた新たな機能性分子システムの開拓」（招待講演） |
| 4. 発表年<br>2019年                                     |

|                                  |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>下谷 秀和                 |
| 2. 発表標題<br>有機半導体レーザーの開発          |
| 3. 学会等名<br>第4回固体化学フォーラム研究会（招待講演） |
| 4. 発表年<br>2019年                  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>下谷 秀和, サンガベル カナガセカラン, 小貫 駿, 三浦 大輝, 谷垣 勝己 |
| 2. 発表標題<br>電流励起有機半導体レーザー                            |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第99春季年会（招待講演）                       |
| 4. 発表年<br>2019年                                     |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>下谷 秀和, カナガセカラン サンガベル, 小貫 駿, 三浦 大輝, 谷垣 勝己 |
| 2. 発表標題<br>電流注入型有機半導体DFBレーザー                        |
| 3. 学会等名<br>日本物理学会第74回年次大会                           |
| 4. 発表年<br>2019年                                     |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>下谷 秀和, カナガセカラン サンガベル, 小貫 駿, 三浦 大輝, 谷垣 勝己 |
| 2. 発表標題<br>FET構造による電流注入型有機半導体DFBレーザー                |
| 3. 学会等名<br>第66回応用物理学会春季学術講演会                        |
| 4. 発表年<br>2019年                                     |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>下谷 秀和                            |
| 2. 発表標題<br>FET構造による有機半導体レーザー                |
| 3. 学会等名<br>第1回産学連携国際シンポジウム「物性物理学の発展と社会への展開」 |
| 4. 発表年<br>2018年                             |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>下谷 秀和、カナガセカラン サンガベル、小貴 駿、三浦 大輝、谷垣 勝己 |
| 2. 発表標題<br>電流励起と光励起有機半導体レーザーの比較                 |
| 3. 学会等名<br>第79回応用物理学会秋季学術講演会                    |
| 4. 発表年<br>2018年                                 |

|                                  |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>下谷 秀和                 |
| 2. 発表標題<br>有機FETへの高密度電流注入とレーザー発振 |
| 3. 学会等名<br>日本物理学会2018年秋季大会（招待講演） |
| 4. 発表年<br>2018年                  |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 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

8 . 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        |  |  |  |
|---------|----------------|--|--|--|
| インド     | IISER Tirupati |  |  |  |