

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2023

課題番号：18K04927

研究課題名(和文) 自己組織性有機無機量子井戸を用いたキャビティポラリトンデバイス

研究課題名(英文) Cavity Polariton Devices Using Self-Organized Organic-Inorganic Quantum Wells

研究代表者

江良 正直 (Masanao, Era)

佐賀大学・理工学部・准教授

研究者番号：30191927

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本基盤研究(C)(18K04927)における研究成果の概要は以下の通り。

1. Squeezed Out 法による高品質ハロゲン化鉛系層状ペロブスカイト有機無機量子井戸薄膜作製法の確立した。2. 上記、薄膜を用いたキャビティポラリトンデバイス応用の可能性を示した。3. 分子LEGO法と命名した有機半導体と無機半導体を組み合わせたハイブリッド量子井戸作製法を確立し、キャビティポラリトンデバイスへの応用の可能性を示した。4. 太陽電池へ応用可能でかつ環境に優しいハロゲン化鉛系ペロブスカイト作製法を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スクイズアウト法により光学的に高品質なペロブスカイト量子井戸薄膜作製法を確立し、その量子井戸薄膜を用いたキャビティポラリトンデバイスにおいて130meV以上のラビ分裂を示すことを確認した。これはキャビティポラリトンデバイスの室温での実現へ大きく貢献するものである。また、分子LEGO法は上記キャビティポラリトンデバイス、特にその電流励起型レーザへの可能性を示すものであり、その学術的社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：Results of this study in Grants-in-Aid for Scientific Research (C) of MEXT 18K04927 are summarized as follows.

1. Preparation technique for optically high-quality layered perovskite quantum well films, named "Squeezed Out Technique" was established. 2. The potential application of the above thin films in cavity polariton devices was demonstrated. 3. Preparation technique of Hybrid quantum wells combined with organic semiconductors and inorganic semiconductors, named Molecular LEGO Technique, was proposed and its potential application in cavity polariton devices was demonstrated. 4. Environmentally Friendly preparation technique of lead halide perovskites was proposed.

研究分野：材料科学 光物理

キーワード：自己組織性量子井戸 ハロゲン化鉛系層状ペロブスカイト キャビティポラリトン レーザ 非線形光学材料 ラングミュア プロジェクト法 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

半導体量子井戸の研究においてキャビティポラリトンは、将来のフォトニクスを実現するための中核をなす研究分野である。キャビティポラリトンの基礎研究はもちろん、キャビティポラリトンレーザ(無しきい値レーザ)、高速光スイッチ、光メモリー等のフォトニックデバイスとしての応用研究も盛んになされている。この分野では主に III-V 族等の化合物半導体が研究対象となっているが、これらの量子井戸を厳密に作製するには、MBE 等の超高真空において原子レベルで化合物半導体薄膜を作製する技術が必要不可欠である。また、格子不整合や表面欠陥等の本質的な問題点があり、理想的な電子状態で構成されたキャビティポラリトンデバイスを作製することは容易ではない。本研究では、自己組織的に量子井戸構造を形成するハロゲン化鉛系層状ペロブスカイトを用いることにより、格子不整合や表面欠陥のない量子井戸を安価でかつ容易に作製できる点に着目した。この量子井戸材料の薄膜作製法を確立することができれば、目的に応じて精密に制御したキャビティポラリトンデバイスを作製でき、この分野の研究の進展に大きく貢献できると考えられる(図 1 に層状ペロブスカイト構造を模式的に示す)。

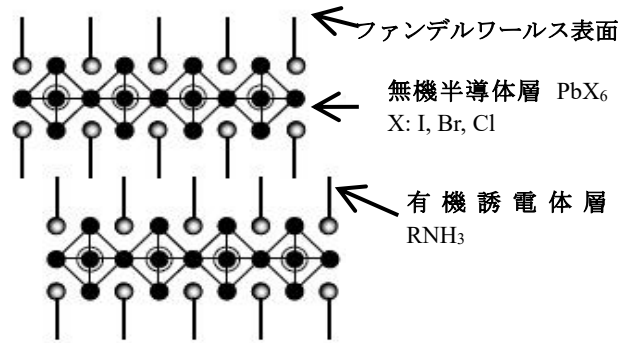


図 1 層状ペロブスカイト構造の模式図

2. 研究の目的

自己組織的に有機-無機ハイブリッド量子井戸を形成するハロゲン化鉛系層状ペロブスカイトを用いたキャビティポラリトンデバイス作製法を確立し、キャビティポラリトンレーザ等のフォトニクスデバイス応用への基礎を築く。具体的には、以下の通り。

1. キャビティポラリトン形成の確認、キャビティ内における光-励起子相互作用の詳細な評価、
2. ポラリトンのボーズアインシュタイン凝縮の確認とレーザ発振素子化の確立
3. 有機半導体と組み合わせた高効率発光デバイス化の確立

3. 研究の方法

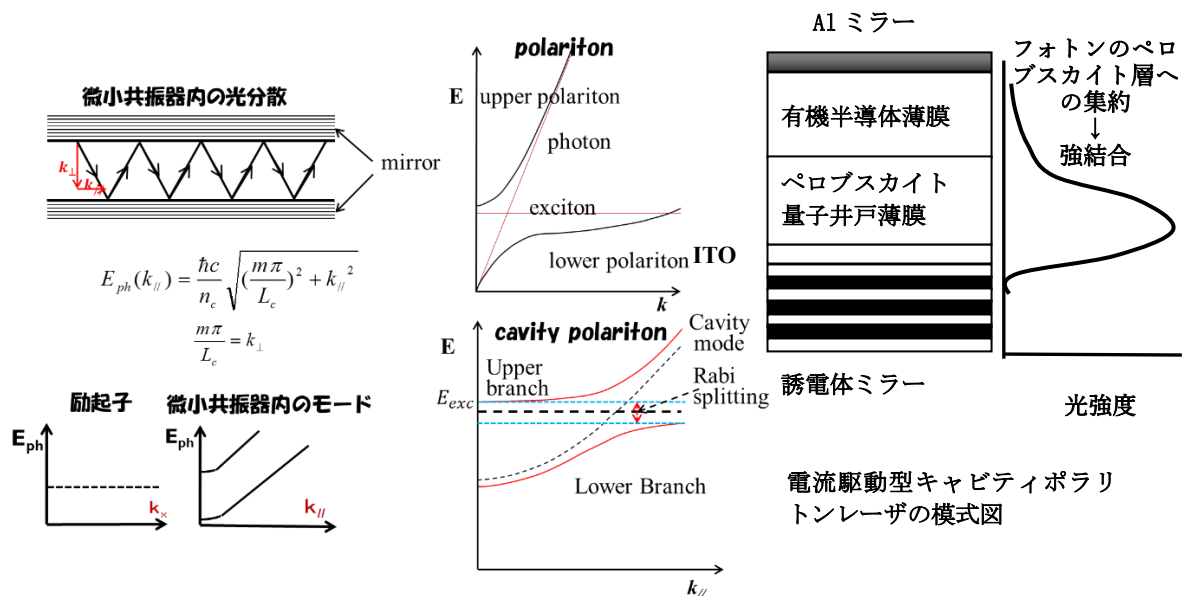
LB 法を中心として、薄膜作製技術を発展させ光学的に高品質な量子井戸薄膜を作製する技術を確認する。この薄膜を用い、誘電体ミラー/量子井戸薄膜/AI から構成されるキャビティポラリトンデバイスを作製し、その光学特性を評価し、ポラリトンデバイス応用、特に無閾値キャビティポラリトンレーザ実現の可能性を示す(キャビティポラリトンレーザの原理を図 2 に示す)。さらに、キャビティポラリトンのボーズアインシュタイン凝縮を確認する。

電流励起型キャビティポラリトンレーザの実現のため、有機半導体を導入した量子井戸薄膜の作製法を開発し、この手法を用いたキャビティポラリトンレーザ実現の可能性を示す。

4. 研究成果

1. 光学的に高品質な量子井戸薄膜の作製法の確立(スクイーズドアウト法)

光学的に高品質なハロゲン化鉛系層状ペロブスカイト有機無機量子井戸薄膜の作製法としてスクイーズドアウト法を見出した。その概念図を図 3 に示す。長鎖のアルキルアミンと短鎖のアルキルアミンを混合した単分子膜をハロゲン化鉛水溶液上に展開したのち、低速で圧縮することにより短鎖アルキルアミン分子を水相にスクイーズドアウトし層状ペロブスカイト量子井戸構造を作製する。単分子膜圧縮の際の、面積-圧力曲線及び反射スペクトルから、この概念の通り層状ペロブスカイト構造が形成されることが確認され。またこの手法を用いることにより表面粗さが数 nm の光学的に非常に高品質な薄膜を得ることができた。図 4 はこの薄膜の AMF 写真であるが、用いた溶融石英基板の平均粗さが 15nm 以上もあるにもかかわらず、得られた薄膜の平均粗さが 6nm 以下であることが確認できた。図 5a は Si 基板上に積層した量子井戸薄膜の写真である。量子井戸薄膜が積層された部分が均一な緑色を示している。このように干渉色が均一であることから、光学的に高品質な薄膜が得られたことが確認できた。



分散曲線よりバルクポラリトンは波動ベクトルが0の点でエネルギー0となる。キャビティポラリトン場合、波動ベクトルが0の時もエネルギーは0でない状態が存在する。ポラリトンはボーズ粒子であるため、この最低エネルギー準位に凝縮でき、この状態からの発光は、波長、位相、方向が揃ったレーザ光になる。よって原理的に、しきい値のないレーザができる。この原理と有機ELの電流注入原理を組み合わせることで、電流駆動型キャビティポラリトンレーザが実現可能である。

図2 キャビティポラリトンレーザの概念図

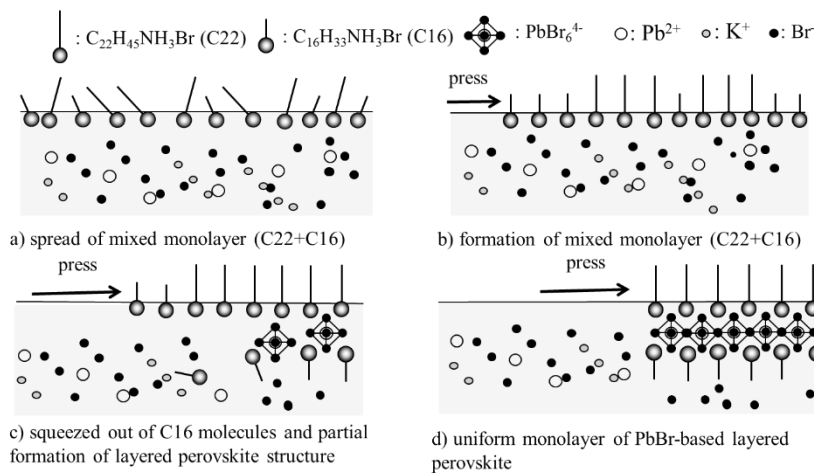


図3 スクイズアウト法の概念図

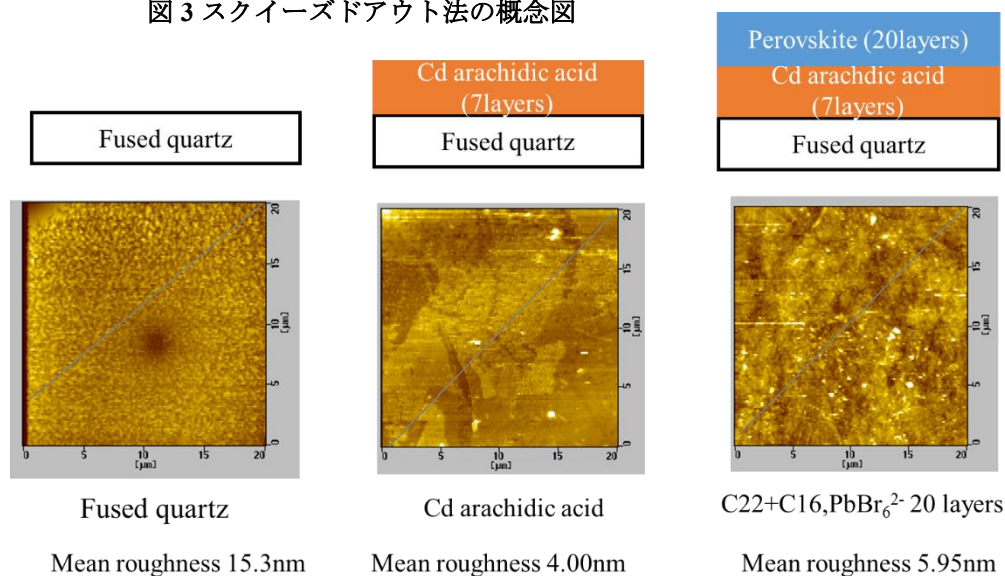


図4 スクイズアウト法により作製したペロブスカイト薄膜のAFM像

2, スクイズドアウト法により作製した量子井戸薄膜を用いたキャビティポラリトンデバイスの特性

Si 基板上に作製した量子井戸薄膜(図 5 a)の屈折率分散を測定し、下記の式に基づいてキャビティポラリトンの波長分散のシミュレーションを行った結果を図 6 に示す。130meV 以上のラビ分裂が得られることが示され、室温でも安定に動作するキャビティポラリトンデバイスを作製可能であることが示された。

$$E_{UPB,LPB} = \frac{\varepsilon_{ph}(\theta) + \varepsilon_{ex}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_{ph}(\theta) - \varepsilon_{ex})^2 + \Delta^2}$$

$$\varepsilon_{ph}(\theta) = \frac{\varepsilon_0}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{n_{eff}^2}}}$$

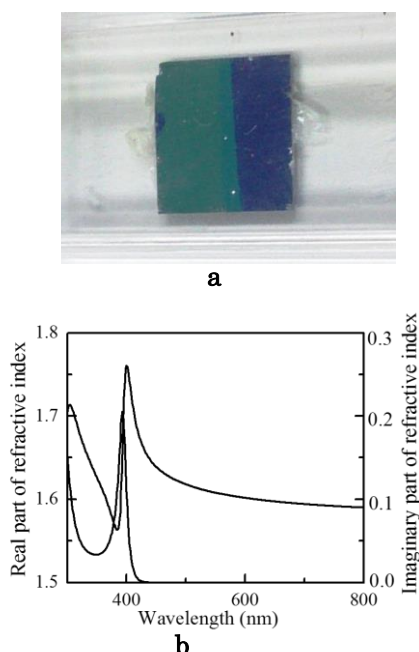


図 5 ペロブスカイト量子井戸の屈折率波長分散

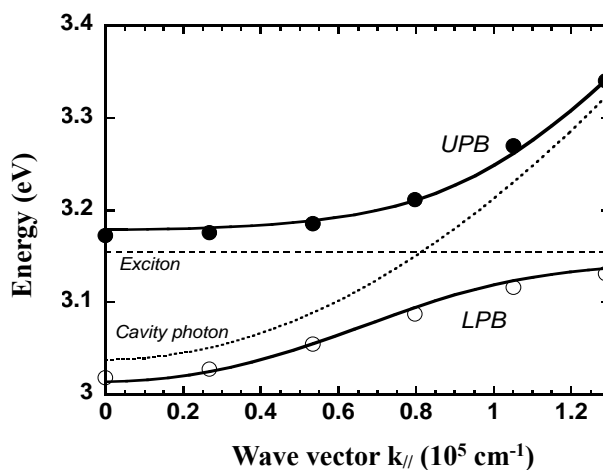


図 6 ペロブスカイト量子井戸薄膜を用いたキャビティポラリトンデバイスの波数分散

3, 分子 LEGO 法により有機半導体を導入した量子井戸薄膜の作製法

通常層状ペロブスカイト量子井戸の有機層にはアルキルアミンが用いられるが、電流駆動型レーザ実現のため、絶縁体であるアルキルアミンの代わりに、有機半導体を導入することを考えた。しかしながら、かさ高い有機半導体を導入するには有機層の空間が十分に広くなく、有機半導体の導入は容易ではない。そこで分子 LEGO 法を作製法として提案した。その概念図を図 7 に示す。この手法は、アルキルアミノ基を有する有機半導体 AnthC2 とアルキルアミンとを分子レベルで混合することにより、かさ高い有機半導体を導入するために必要な空間をもたせる手法である。図 8 に有機半導体としてエチルアミノ基を有するアントラセン誘導体とプロピルアミン C3 を混合して作製した臭化鉛系層状ペロブスカイト量子井戸薄膜の吸収スペクトル及び X 線回折の結果をしめす。アントラセン誘導体のみを用いて作製した場合 3.1 eV 付近に見られる励起子吸収は見られず、また X 線回折においても明確なピークは観測されていない。このことより、アントラセン誘導体のみを用いた場合、量子井戸薄膜は作製できないことがわかる。これに

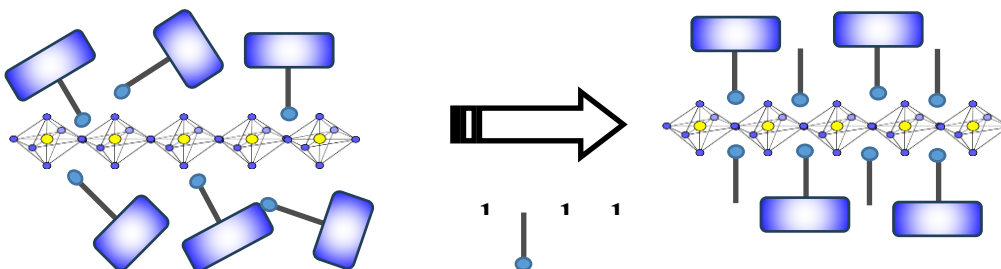


図 7 分子 LEGO 法によるかさ高い有機半導体の導入

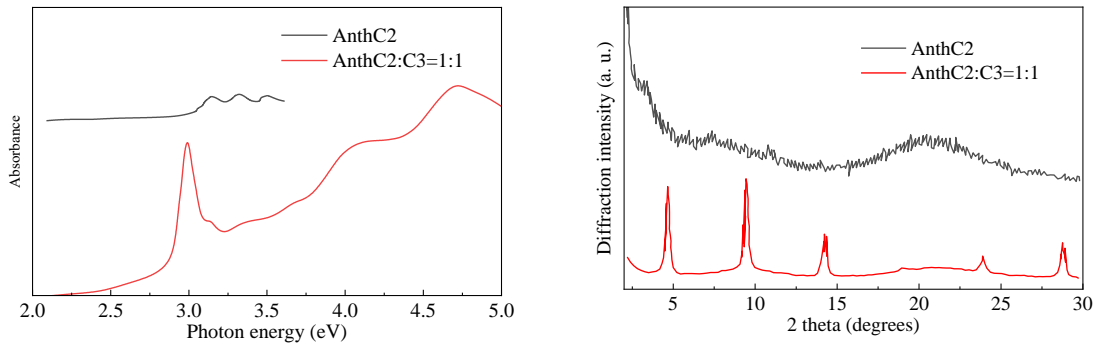


図8 アントラセン誘導体を導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト量子井戸薄膜の吸収スペクトル及びX線回折プロファイル

対して、アントラセン誘導体にプロピルアミンをモル比にして1 : 1で混合して作製した場合、吸収スペクトルにおいて明確な励起子吸収が観測され、X線回折においても量子井戸の層構造に対応した回折ピークが観測され、アントラセンを有機半導体をして有機層に導入したペロブスカイト量子井戸薄膜を作製できたことが確認できた。この手法はその他の有機半導体にも応用可能であり、電流励起型レーザーへ開発への端緒を得ることができた。

4. 環境に優しいハロゲン化鉛系ペロブスカイトの作製法

本研究のメインのテーマからはずれるが、LB法による量子井戸薄膜作製法の実験の際に、新しいハロゲン化鉛系ペロブスカイトの作製法を見出した。ハロゲン化鉛系ペロブスカイトは水分により劣化することが知られているがこれは水和反応によるものであることが知られている。本研究を通して、この反応が平衡反応であることに気づき、水を溶媒としてもハロゲン化鉛系ペロブスカイトが作製可能であることを見出した。図9a,b及び図10 a,bにハロゲン化鉛にメチルアミンハロゲン化水素酸塩の飽和水溶液を反応させる前後の写真と反射スペクトルを示す。臭化鉛系の場合には無色の粉末がオレンジ色に、ヨウ化鉛系の場合にはオレンジ色の粉末が黒色に変化した。反射スペクトルでは、それぞれ臭化鉛系ペロブスカイト及びヨウ化鉛系ペロブスカイトのバンドギャップに対応する560nm及び800nm以下の波長で反射率が小さくなっていることがわかる。これらは臭化鉛系及びヨウ化鉛系ペロブスカイト構造が形成されたことを示す。ペロブスカイト構造形成はX線回折の結果からも確認できた。これまでハロゲン化鉛系ペロブスカイトはDMF等の毒性ある極性溶媒を用いて作製されたが、毒性のない水を溶媒として作製できることが示された。また、水を溶媒として作製できることは、水に耐性のあるペロブスカイトを作製できる可能性を示しており、今後ハロゲン化鉛系ペロブスカイト太陽電池の実用化のための新しい技術として期待できる。

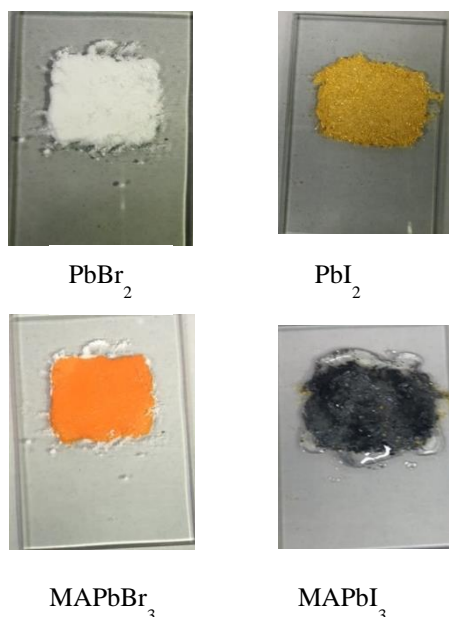


図9 水を溶媒として作製した臭化鉛系及びヨウ化鉛系ペロブスカイト

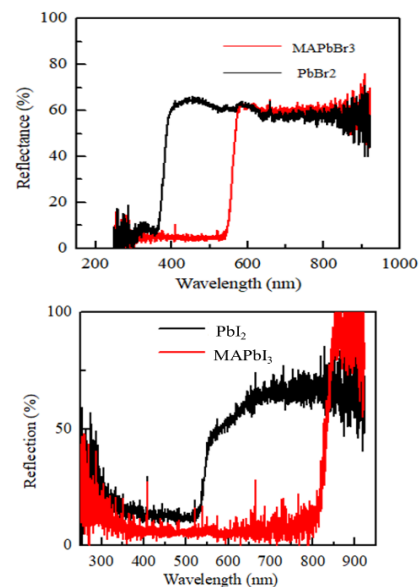


図10 水を溶媒として作製した臭化鉛系及びヨウ化鉛系ペロブスカイトの反射スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5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 Masanao Era, Yohei Kariya	4. 巻 62
2. 論文標題 Environmentally friendly synthesis of lead halide perovskites using aqueous solutions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 118001-1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ad0918	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 江良正直	4. 巻 50
2. 論文標題 環境に優しいハロゲン化鉛系ペロブスカイト太陽電池作製	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 太陽エネルギー	6. 最初と最後の頁 25-29
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 Masanao Era	4. 巻 106
2. 論文標題 Lead bromide-based layered perovskite quantum-well films having aromatic chromophores in organic layer	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 the IEICE Transactions	6. 最初と最後の頁 12-15
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1587/transele.20220M0003	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 Kubo Akemi, Era Masanao, Narita Takayuki, Oishi Yushi	4. 巻 94
2. 論文標題 Fabrication of Flat and Smooth Lead-Based Layered Perovskite Films at a Transfer Process of the Langmuir-Blodgett Method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2695 ~ 2697
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20210220	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 Tang Sheng, Xiao Xinyu, Hu Jing, Gao Bo, Chen Hunglin, Peng Zongyang, Wen Jianchun, Era Masanao, Zou Dechun	4. 巻 85
2. 論文標題 Solvent Free Mechanochemical Synthesis of a Systematic Series of Pure Phase Mixed Halide Perovskites $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ and $\text{MAPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ for Continuous Composition and Band Gap Tuning	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 240 ~ 246
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.201900723	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 Era Masanao, Takada Noriyuki	4. 巻 35
2. 論文標題 Squeezed-Out Technique To Prepare High-Quality PbBr-Based Layered Perovskite Langmuir-Blodgett Films Applicable to Cavity Polariton Devices	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 12224 ~ 12228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.9b00473	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28件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 江良正直、山本康司、大久保一樹、土井雅人
2. 発表標題 分子LEGO法により発色団を導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト量子井戸薄膜における超構造形成
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 江良正直、山田貴徳、土井雅人
2. 発表標題 分子LEGO法によるアントラセン発色団を導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト有機・無機量子井戸薄膜の作製及びその構造、光学特性
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 江良正直、岡崎悠樹
2. 発表標題 ブルー相フォトニック結晶構築のためのフルオレン誘導体有機半導体液晶の合成とその相転移挙動及び光学特性
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 蓮井悟朗、塚本枝里、酒井拓海、江良正直、成田貴行、大石裕司
2. 発表標題 鉛系層状ペロブスカイト構造の形成と形態に及ぼす水相濃度の影響
3. 学会等名 第73回コロイド及び界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 蓮井悟朗、酒井拓海、江良正直、成田貴行、大石裕司
2. 発表標題 有機・無機層状ペロブスカイト形態形成への水相溶存種濃度の影響
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 蓮井悟朗、久保明美、江良正直、成田貴行、大石裕司
2. 発表標題 累積過程で形成される表面平滑な鉛層状ペロブスカイト膜
3. 学会等名 2022年度日本真空学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masanao Era, Yumiko Kawaji, Masato Doi, Kazuki Ookubo, and Koji Yamamoto
2. 発表標題 Lead bromide-based layered perovskite quantum-well films having polycyclic aromatic chromophores in the organic layer
3. 学会等名 12 th International Symposium on Organic Molecular Electronics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masanao Era and Shusei Kanae
2. 発表標題 Carrier mobility of perylene derivatives and photovoltaic efficiency of p-n junction type solar cells using the perylene derivatives and Cu phthalocyanine
3. 学会等名 12 th International Symposium on Organic Molecular Electronics
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 江良正直、大久保一樹
2. 発表標題 アントラセン発色団を有機層に導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト量子井戸の光学特性
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 江良正直、土井雅斗
2. 発表標題 アントラセン発色団を有機層に導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト量子井戸の発光特性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 江良正直
2. 発表標題 アントラセン発色団を有機層に導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト量子井戸の光学特性
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masanao Era and Ryota Takeichi
2. 発表標題 Enhancement Effect of photoluminescence in PbBr-based perovskite by partial replacement with divalent cations.
3. 学会等名 The 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masanao Era and Syusei Kanae
2. 発表標題 Fundamental Electronic Properties of perylene derivatives as n-type organic semiconductor
3. 学会等名 The 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江良正直、土井雅斗
2. 発表標題 アントラセン発色団を有機層に導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト有機無機量子井戸薄膜
3. 学会等名 2019 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 江良正直
2. 発表標題 固相反応により作製したハロゲン化鉛系ペロブスカイトの光学特性
3. 学会等名 2019 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 江良正直
2. 発表標題 有機無機ペロブスカイト自己組織性量子井戸の光・電子物性
3. 学会等名 第123回日本画像学会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江良正直
2. 発表標題 ハロゲン化鉛系ペロブスカイトの基礎光物性と 光学デバイスへの応用
3. 学会等名 近畿化学協会令和元年第一回研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹市凌平、江良正直
2. 発表標題 臭化鉛系ペロブスカイト薄膜の発光特性
3. 学会等名 2019年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 土井雅斗、江良正直
2. 発表標題 分子混合法によりアントラセン発色団を導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト量子井戸薄膜の構造と光学特性
3. 学会等名 2019年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 國吉功真、江良正直
2. 発表標題 スクイズアウト法による臭化鉛系層状ペロブスカイト量子井戸LB膜の作製とキャビティポラリトンデバイスへの応用
3. 学会等名 2019年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江良正直、土井雅斗
2. 発表標題 アントラセン発色団を有機層に導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト量子井戸の発光特性
3. 学会等名 2020 第67回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 江良正直
2. 発表標題 分子混合法による発色団を有機層に導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト量子井戸の層構造
3. 学会等名 2020 第67回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masanao Era and Kazuhiro Ema
2. 発表標題 Optical properties of lead-iodide based layered perovskite self-organized quantum well
3. 学会等名 The 19th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2018 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masanao Era
2. 発表標題 Enhancement of photoluminescence in lead bromide-based perovskite by mixing tin bromide
3. 学会等名 The 19th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2018 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 江良正直
2. 発表標題 Srカチオン置換によるPbBr系ペロブスカイト薄膜での発光増強効果
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江良正直
2. 発表標題 ナフタレン発色団を有機層に導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト有機無機量子井戸における燐光発光に対する錫カチオン混合効果
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 ハロゲン化鉛系ペロブスカイト及びその用途	発明者 江良正直	権利者 佐賀大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-040288	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (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
---------	---------