

令和 5 年 6 月 29 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05197

研究課題名（和文）CdSeナノプレートレットを入れた微小光共振器の作製と室温ポラリトンレーザー発振

研究課題名（英文）Fabrication of a microcavity containing CdSe nanoplatelets: polariton formation and lasing at room temperature

研究代表者

小田 勝（Masaru, Oda）

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：30345334

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）：光の波長程度の間隔で向かい合う2枚の鏡で構成された微小光共振器中に、光との相互作用の強い物質を入れると、光と物質の結合状態である共振器ポラリトンが形成される。この状態は、閾値の無いレーザー発振に利用できると期待され、省電力の観点から注目されている。本課題では、共振器ポラリトンが可視波長域で室温発振できる無機半導体ベースの素子の実現に向け、その候補として期待できるCdSeナノプレートレットを用いた微小光共振器素子を作製するための技術を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

共振器ポラリトンを室温で形成するためには、光と強く相互作用する半導体を入れた微小共振器が必要である。強い相互作用力を持つ無機半導体は主に紫外半導体に限られるため、その発光色も主に紫外波長域に制限されるなどの課題があった。本研究では、約1nmの厚さを持つCdSeナノプレートレットが、可視半導体CdSe製であっても、その特有のナノ構造により光と強く相互作用できることに着目し、CdSeナノプレートレットを入れた微小共振器素子を作製する技術を開発した。この開発によりこれまで無機半導体材料では困難であったポラリトンの室温形成と可視波長域での発光生成を得た。

研究成果の概要（英文）：Strong light-matter coupling in semiconductor microcavities leads to the formation of quasiparticles called polaritons. Polaritons, especially in inorganic semiconductor microcavities, have attracted much attention because of their ultra-low threshold for lasing at room temperature (RT). In this study, we have developed a technique for fabricating a microcavity containing inorganic semiconductor CdSe nanoplatelets toward the realization of ultra-low threshold lasing at RT at visible wavelengths.

研究分野：光物性物理学

キーワード：微小光共振器 半導体ナノプレートレット ポラリトン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

光の波長程度の間隔で向かい合う2枚の鏡で構成された微小共振器中に、光との相互作用の強い物質を入れると、光と物質の強い結合状態である共振器ポラリトンが形成される。この状態の利用により、閾値の無いレーザー発振が得られるとの理論的な予測があり、ポラリトンはその動作原理として注目されている。

ポラリトンを応用利用するためには、室温でポラリトンが形成され、発振できることが重要となる。室温でポラリトンを形成するためには、微小共振器中に、振動子強度の大きな物質を入れる必要がある。条件の制約により、室温でポラリトンを形成できる無機半導体物質は、振動子強度が大きいことで知られるワイドギャップ半導体(紫外半導体)にほぼ限られており、ポラリトンの発光波長が、紫外領域に制限されるという課題があった。また、ポラリトンの発光を得るだけでなく、レーザー発振させるためには、発光の量子効率が高く、高性能な微小共振器構造中に形成できる物質を用いる必要がある。

### 2. 研究の目的

共振器ポラリトンを室温で形成することができて、かつ、その発光や発振の波長が可視領域である、無機半導体を用いた微小共振器の作製を目指す。本課題では、これらの特性が得られる可能性のある無機半導体材料として、厚さが約1ナノメートル(nm)である可視半導体CdSe製ナノプレートレット(NPLs)に着目する。この物質は、その特有の平面ナノ構造に由来して巨大な振動子強度を得ることが可能な、近年合成法が開発された新規ナノ材料であり、可視半導体CdSe製であっても条件を満たすと期待できる。この材料の合成方法の改良、ならびに、このNPLsを分散した薄膜(NPLs分散薄膜)の作製技術の開発を通じて、条件である発光の量子効率の高いNPLs分散薄膜を作製する方法を探索する。並行して、そのNPLs分散薄膜を微小共振器中に形成するための手法を開発することにより、条件を満たす物質の作製を実現する。以上を通じて、NPLs分散薄膜を入れた微小光共振器素子を作製するための技術を開発すること、および、ポラリトンの室温形成とその発振を検証し実証することを本研究の目的とする。

### 3. 研究の方法

項目2で述べた微小共振器素子の作製に向けて、(1)高輝度半導体NPLsの化学合成法の開発とその特性評価、(2)NPLs分散薄膜、並びに、その薄膜を入れた微小共振器素子作製法の開発、(3)共振器ポラリトンの光学特性評価、の三項目を実施する。

(1)研究代表者はこれまでに半導体量子ドットの化学合成に関わる研究に従事し、量子ドットの表面に半導体積層膜を形成したり、有機分子を結合させたりすることにより、量子ドットの発光の量子効率を向上させるためのノウハウを有する。その方法を半導体NPLsに応用する。研究開始直後は、文献を参考にNPLsの合成法を習得しつつ、本研究の用途に適したNPLsを合成するための条件を探る。その後、応募者の持つ結晶表面の制御技術を用い、NPLsの発光の量子効率が最大となる方法を探索する。合成したNPLsの光学特性評価として、分光・蛍光光度計による吸収・発光スペクトルの測定、および、積分球を利用した発光の量子効率の測定を行う。また、NPLsの構造特性評価として、電子顕微鏡を用いたNPLsの構造観察を行う。それらの評価結果を帰還しつつ合成法・条件の改良を進めることで、高輝度NPLsの合成法を確立する。

(2)一般的な微小共振器素子では、光の半波長の厚さ(~数百nm)の半導体薄膜を、微小共振器内に形成する。その半導体薄膜の厚さと平坦性が、光と物質の強結合状態であるポラリトン形成し発振させるため重要である。本研究では、その半導体薄膜の代わりに、約1nmの厚さを持つNPLsを、厚さ数百nmの薄膜中に高密度状態で分散した薄膜を作製して用いる。このNPLs薄膜の作製法、並びに、その薄膜を微小共振器内に入れる方法を開発する。研究開始時は、研究提案書に記載したいくつかの候補となる方法を並行して試しどの方法が適切であるか検討する。その後、最も適切な方法を選出した上で、その方法の最適化を行う。

(3)項目(2)で作製した微小共振器素子の、光共振器としての基本性能の評価、並びに、本研究の最終目的である、ポラリトンの室温形成、可視波長域の発光生成、レーザー発振を実証するため、作製した微小共振器素子の光学測定を行う。その測定に必要な光学系を整備した上で、反射・発光スペクトルの角度依存性、発光寿命の角度依存性、発光強度・スペクトルの励起光強度依存性の測定を行う。これらの光学測定の結果を解析し、項目(2)の試料作製法の改良に帰還させることで素子作製法を最適化する。またこれらの過程を通じて無機半導体CdSe NPLsを入れた微小共振器素子を作製する技術を確立するとともにその光学特性を解明する。

### 4. 研究成果

#### (1)高輝度半導体NPLsの化学合成法の開発とその特性評価

BertrandらのNPLsの化学合成法[1]を習得した上で、その方法を参考として合成したNPLの表面状態(表面積層膜の形成・有機分子の結合)の改質を中心とした合成法の改良と最適化を通じて、本研究に適した高輝度CdSe NPLsの合成法を開発した。

図 1(a)の挿入図は、合成法の改良・最適化を実施後の NPLs の発光像である。本研究で必要となる発光の波長が可視領域（緑色）の NPLs を化学合成した。図 1(a)の黒線と赤線は、それぞれ、室温下で測定した吸収・発光スペクトルである。吸収スペクトル（黒線）中の 2 つのピーク ( $E_{ex}^{hh} = 2.42 \text{ eV}$ ,  $E_{ex}^{lh} = 2.58 \text{ eV}$ ) は、光照射により NPLs 中で重い励起子と軽い励起子がそれぞれ生成されることを意味する。これらのピークがともに先鋭であること、すなわち、強度が高く半値幅が狭いことは、合成した NPLs の振動子強度が大きいこと、および、NPLs の厚さが原子レベルで均一であることを示す。単一の先鋭なピークとして観測される発光スペクトル（赤線）の線幅は  $40.7 \text{ meV}$  である。線幅が狭く色選択性の高い材料として知られている半導体 CdSe 系の量子ドットよりさらに 2~3 分の 1 程度狭い線幅が得られた。この結果は、本研究の用途に適した NPLs が合成できたこと、および、この NPLs が LED やディスプレイ等の用途にも適した優れた発光材料であることを示す。

図 1(b)は、合成した NPLs の電子顕微鏡像の測定結果の一例である。撮影した画像およびそのフーリエ変換画像を用い、合成した NPLs の結晶化の確認と結晶格子間隔の測定、および、平均粒子形状とサイズの見積もりを実施した。図 1(b)の写真中には長形状の 12 個の NPLs が確認できる。NPLs の縦・横の平均サイズはそれぞれ  $36.9 \pm 0.7 \text{ nm}$ 、 $7.4 \pm 0.3 \text{ nm}$ 、厚さは  $1.2 \text{ nm}$  であった。

本研究項目では、NPLs の化学合成条件と、合成した NPLs の発光特性（吸収・発光スペクトルと発光の量子効率）および、構造特性（粒子形状と平均粒径）との系統的關係を解明しつつ合成法の最適化を実施した。その結果、吸収・発光のスペクトル形状が先鋭であり、発光の量子効率も高い NPLs を得る合成法を得た。本研究に最適な NPLs は、図 1(c)下図のように NPLs の周辺部のみに CdS 積層膜を形成した形状という結論を得た。以上の研究を通じて、当初の研究提案書で目標として示した 50%を超える 53.8%の発光の量子効率を示す高輝度 NPLs を合成する方法が開発できた。

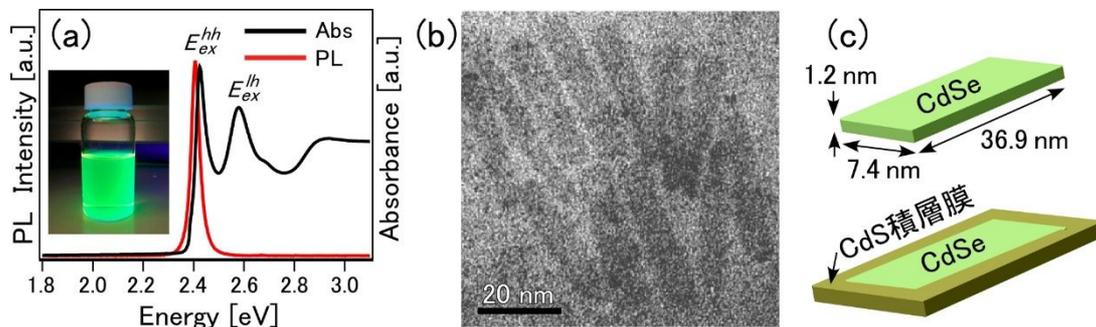


図 1 (a) : ヘキササン溶液に分散した NPLs の吸収と発光スペクトル（室温）。挿入図は UV 光（365 nm）照射下での NPLs 溶液の発光像。(b) NPLs の電子顕微鏡写真。(c) CdSe NPLs、および、その周囲に CdS 積層膜を形成した CdSe/CdS NPLs の模式図。

## (2) NPLs 分散薄膜、並びに、その薄膜を入れた微小光共振器素子作製法の開発

共振器ポラリトンの室温形成と発振に向けて、はじめに NPLs 分散薄膜を入れた微小共振器素子设计了。その基本構造と、ポラリトンの室温形成・発振に必要な条件を図 2 に示す。この素子では高い共振器性能を得るための高反射率鏡として、光学ガラス表面に形成した誘電体多層膜 (DBR) を用いる。2 枚の DBR を  $150 \text{ nm}$  の間隔 ( $= \lambda/2n$ :  $\lambda$  は空気中の光の波長、 $n$  は NPLs 分散薄膜の屈折率) で向い合わせ微小共振器を形成する。その 2 枚の DBR の間に NPLs 分散薄膜を作製する。この素子で上述の条件 である大きな振動子強度を得るためには、NPLs 分散薄膜中に高密度に NPLs を入れる必要がある。また、条件 を満たすため、薄膜形成後も NPLs の発光の量子効率が高い状態に保たれる必要がある。さらに、条件 を満たす高性能な微小共振器素子として機能させるためには、NPLs 分散薄膜および DBR 最上面の平坦性を高める必要がある。

上述の条件を満たす NPLs 分散薄膜を、微小共振器内に形成する方法を開発するため、研究開始時は、研究提案書に記載した複数の方法により NPLs 分散薄膜の試作を重ねた。例えば、半導体ナノ結晶による分散薄膜の作製法として最も代表的な方法であるスピコート法による NPLs 薄膜の作製を試みたが、この方法の場合、薄膜中の NPLs の高濃度化に伴い、膜厚の制御性が落ちると同時に平坦性が失われるとの結果でありこの手法の導入を見送った。一方、研究代表者が過去に開発した成膜法に対し、NPLs の表面特性を考慮して独自に改良した手法により、NPLs の高濃度化と膜厚制御の両立が可能であると判明した。そこで、下記項目(3)の光学特性評価と連動させた試料作製法の改良と作製条件の最適化、並びに、DBR の設計や微小共振器素子の固定用具の改良など開発を進めた結果、数 nm 厚

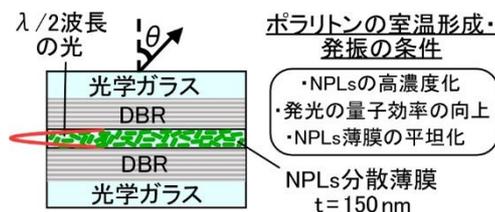


図 2 : NPLs 分散薄膜を入れた微小光共振器素子の構造図とこの素子でポラリトンの室温形成・発振を得る条件。

さがずれると、正常な動作が得られない微小共振器中の NPLs 分散薄膜の厚さを、NPLs が高濃度状態でも制御できる手法を得た。本製膜方式の詳細は近日英文論文で公表予定である。

### (3) 共振器ポラリトンの光学特性評価

作製した微小共振器素子で、本研究の目的である、(a)ポラリトンの室温形成、(b)可視波長域の発光生成、および、(c)レーザー発振が得られるかを検証した。はじめにその検証に必要な光学系を整備した上で、反射・発光スペクトルの角度依存性、発光寿命測定、発光スペクトルの励起光強度依存性の測定を、適宜、作製法の改良をしつつ実施した。

(a)ポラリトンの室温形成の検証のため、反射スペクトルの角度依存性を測定した。その結果、NPLs の励起子エネルギー ( $E_{ex}^{hh} = 2.42$  eV) と微小共振器によるフォトンモードのエネルギーが一致する共鳴角度付近の反射スペクトル中でそれぞれ 2 つのディップを観測した。図 3 の三角印と四角印が、それぞれ高エネルギー側と低エネルギー側のディップのエネルギーである。図 3 の黒線は、これらのデータに対し、共振器ポラリトンの分散関係を表す理論式で fitting を行った結果である。実験値が良く再現できたことから、共振器ポラリトンが室温形成できたと結論付けた。

(b)ポラリトンによる可視波長域の発光生成を検証するため、室温下で発光スペクトルの角度依存性を測定した。その結果、下枝ポラリトンの分散曲線に沿った可視波長域の発光を観測した。この結果から、ポラリトンが可視波長域で発光すると結論付けた。さらに発光の寿命測定を行うことにより、この素子におけるポラリトンの発光の緩和過程を明らかにした。

(c)ポラリトンによる発振の有無を検証するため、発光スペクトルの励起光強度依存性を測定したが、本課題の期間内に発振の実証には至らなかった。一方、弱励起条件下では、発光強度が励起光強度に対して線形に増大し、強励起条件下では線形を超える非線形増大を示すとの結果を得た。発振に近い段階にあると考えられる。今後、この素子の共振器としての高性能化をさらに進めることにより発振を得る予定である。

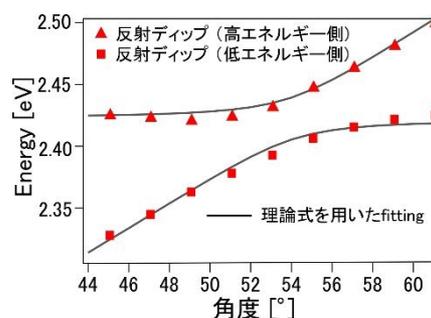


図 3 : 反射スペクトルの角度依存性の測定結果より作図した分散関係と理論式を用いた fitting 曲線。

以上のように、本課題では高輝度 CdSe NPLs の合成法、および、その NPLs を分散した薄膜を入れた微小共振器素子の作製法を開発した。その結果、共振器ポラリトンの室温形成と可視域波長の発光生成を可能とする無機半導体を用いた新たな微小共振器素子を得ることができた。

#### <引用文献>

[1] G. H. Bertrand, et. al., *Chem. Commun*, **52**, 11975 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 1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 大和千晃, 江頭潤哉, 松尾洋希, 中石勝之介, 小田勝, 近藤久雄	4. 巻 33
2. 論文標題 溶液分散CdSeナノプレートレット微小共振器の 角度分解発光スペクトル	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 光物性研究会論文集 2	6. 最初と最後の頁 215, 218
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 松尾洋希, 中石勝之介, 小田勝, 近藤久雄	4. 巻 32
2. 論文標題 CdSeナノプレートレットによる共振器ポラリトンの室温形成と発光特性	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 光物性研究会論文集	6. 最初と最後の頁 23, 26
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 Masamitsu Amano, Kazuhito Otsuka, Tohru Fujihara, Hisao Kondo, Kazuki Bando	4. 巻 120
2. 論文標題 Slow-light dispersion of a cavity polariton in an organic crystal microcavity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 133301-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0079497.	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 永木健太, 松尾洋希, 中石勝之助, 河野結愛, 小田勝, 近藤久雄	4. 巻 31
2. 論文標題 高濃度CdSeナノプレートレット溶液を入れた微小共振器の作製とその光学特性評価	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 光物性研究会論文集	6. 最初と最後の頁 253-256
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 細川拓哉、永木健太、松尾洋希、小田勝、近藤久雄	4. 巻 30
2. 論文標題 CdSeナノプレートレットの合成と微小光共振器効果	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 光物性研究会論文集	6. 最初と最後の頁 125-128
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 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 大和千晃、江頭潤哉、松尾洋希、中石勝之介、小田勝、近藤久雄
2. 発表標題 溶液分散CdSeナノプレートレット微小共振器の角度分解発光スペクトル
3. 学会等名 第33回光物性研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小田 勝、大和千晃、江頭潤哉、中石勝之介
2. 発表標題 溶液分散型CdSeナノプレートレット微小共振器におけるポラリトンの室温発光特性
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松尾洋希、中石勝之介、小田勝、近藤久雄
2. 発表標題 CdSeナノプレートレットによる共振器ポラリトンの室温形成と発光特性
3. 学会等名 第32回光物性研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 片井野拓海、井上裕輔、小田勝、座古保
2. 発表標題 DNAを用いた量子ドットの電気泳動法の分離分解能の向上と一次元配列構造体の作製
3. 学会等名 令和3年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小田 勝、松尾洋希、中石勝之介、大和千晃、近藤久雄
2. 発表標題 CdSeナノプレートレットによる共振器ポラリトンの室温形成と発光緩和過程
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松尾洋希、永木健太、細川拓哉、小田勝、近藤久雄
2. 発表標題 溶液分散CdSeナノプレートレットを入れた微小光共振器の光学特性
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 永木健太、松尾洋希、中石勝之助、河野結愛、小田勝、近藤久雄
2. 発表標題 高濃度CdSeナノプレートレット溶液を入れた微小共振器の作製とその光学特性評価
3. 学会等名 第31回光物性研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松尾洋希, 永木健太, 中石勝之介, 藤井佳奈映, 河野結愛, 小田勝, 近藤久雄
2. 発表標題 CdSeナノプレートレット微小光共振器による共振器ポラリトンの室温形成
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 細川拓哉, 永木健太, 松尾洋希, 小田勝, 近藤久雄
2. 発表標題 CdSeナノプレートレットを入れた微小共振器の作製とその光学特性評価
3. 学会等名 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 細川 拓哉, 永木 健太, 小田 勝, 近藤 久雄
2. 発表標題 CdSeナノプレートレットの光学特性と微小光共振器効果
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 細川拓哉, 永木健太, 松尾洋希, 小田勝, 近藤久雄
2. 発表標題 CdSeナノプレートレットの合成と微小光共振器効果
3. 学会等名 第30回光物性研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小田勝
2. 発表標題 Fabrication, photodetection and optical properties of semiconductor quantum-dot conjugates
3. 学会等名 ナノ構造・物性 - ナノ機能・応用部会合同シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松尾洋希、細川拓哉、永木健太、小田勝、近藤久雄
2. 発表標題 微小光共振器中CdSeナノプレートレットにおける共振器ポラリトンの形成と光学特性
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

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究分担者	近藤 久雄 (Kondo Hisao) (70274305)	愛媛大学・理工学研究科(理学系)・講師  (16301)	

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
---------	---------