

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 4 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656009

研究課題名（和文） オリゴマー室温ポラリトンレーザーの実現

研究課題名（英文） Oligomer polariton lasing at room temperature

研究代表者

舩本 泰章 (MASUMOTO YASUAKI)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：60111580

研究成果の概要（和文）：チオフェン/フェニレン・コオリゴマー分子をドーブしたポリメチルメタクリレートを活性媒質として、銀-銀型プラナー微小共振器と誘電体多層膜-誘電体多層膜プラナー微小共振器において励起子ポラリトン共振器モードを光反射スペクトル、発光スペクトルに確認した。微小共振器では発光寿命のパーセル効果が見られた。ポリメチルメタクリレート微小円筒共振器では、レーザー光励起によりウィスパーリングギャラリーモードによるレーザー発振が観測された。

研究成果の概要（英文）：Cavity excitonic polariton modes of thiophene/phenylene co-oligomer doped polymethylmethacrylate films in planar Ag-Ag microcavity were observed in their reflectance and luminescence spectra. Purcell effect was observed. Lasing of whispering gallery modes in cylindrical microcavity was also observed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用物性・結晶工学

キーワード：チオフェン/フェニレン・コオリゴマー，微小共振器，パーセル効果

1. 研究開始当初の背景

1次元微小共振器では、微小共振器中に閉じ込められた光子と励起子が共鳴すると、互いに強く結合した新しい結合モード-ポラリトンを形成し、微小共振器と垂直方向の波数 k_{\parallel} の関数として $k_{\parallel} = 0$ で極小となるような分散を示す。この条件下で、光励起や電流注入でポラリトンを励起すると、ポラリトン-ポラリトン散乱やポラリトン-フォノン散乱により、ポラリトンは高速にポラリトン分散の最低エネルギー点に集まって、極めて弱い励起強度でもレーザー発振する。

近年共役長の制御されたオリゴマーが合成され、その高い機能性から注目を集めて

いる。チオフェン/フェニレン・コオリゴマー [2,5-Bis(4-biphenyl)oligothiophene] 結晶は室温でも優れた発光、電気特性を示す新規な π 共役系化合物群である。特にチオフェン/フェニレン・コオリゴマー結晶は室温での自然放射増幅光や誘導ラマン散乱、レーザー発振の発現が起こる。本研究の目的は微小共振器中にチオフェン/フェニレン・コオリゴマー薄膜結晶を挿入し、室温でポラリトンモードを観測し、ポラリトンレーザー・ボーズ凝縮を実現することである。

2. 研究の目的

微小共振器中の励起子は、微小共振器中

に閉じ込められた光子と励起子が強く結合したモードポラリトンを形成するが、ポラリトンは低しきい値でレーザー発振やボーズ凝縮が期待される。本研究の目的は、微少共振器中に室温でレーザー発振がおきるチオフェン/フェニレン・コオリゴマー薄膜結晶を挿入し、室温でラビ分裂、ポラリトン分散を観測し、室温でポラリトンレーザーやボーズ凝縮を実現することである。チオフェン/フェニレン・コオリゴマー薄膜結晶を用いてオリゴマー室温ポラリトンレーザーを実現できれば、オリゴマー・ポリマーの新しい応用分野が開けると共に、室温におけるボーズ凝縮体の創造が期待でき画期的であり波及効果が大きい。

3. 研究の方法

微少共振器中に良質のチオフェン/フェニレン・コオリゴマー薄膜結晶を挿入し、室温で光スペクトルの膜厚と角度依存性から、微少共振器に対するラビ分裂と波数の関係—ポラリトン分散を観測する。更に室温でフェムト秒やナノ秒のパルスレーザー光励起で、発光スペクトル、発光強度、発光の時間特性を励起光強度の関数として研究し、室温の有機ポラリトンレーザーを実現する。

4. 研究成果

(1) 微少共振器に挿入したチオフェン/フェニレン・コオリゴマーの光学特性

チオフェン/フェニレン・コオリゴマー分子を屈折率 1.49 のポリメチルメタクリレートにドーピングした薄膜層を活性層とし、銀 (Ag) 金属薄膜を用いた Ag-Ag 型微少共振器、あるいは誘電体多層膜ミラー (DBR) を用いた DBR(Ta₂O₅/SiO₂)-DBR(TiO₂/SiO₂) 型微少共振器、DBR (TiO₂/SiO₂) - DBR (TiO₂/SiO₂) 型微少共振器を作成し、室温で反射スペクトル、発光スペクトルを微少共振器と観測方向との角度の関数として研究した。活性層の厚みが 120nm と薄いときには 1 次の単一モードが反射スペクトル中の窪みとして 500nm 付近に観測され、活性層の厚みが 1000nm と厚いときには 2 次から 8 次に至る高次の複数のモードが 380nm から 1500nm に至る波長領域に反射スペクトル中の窪みとして観測された。これらのモードの光子エネルギーは微少共振器と観測方向との角度の増加にほぼ比例して増加し、共振器光学モードの角度依存性の理論式と一致することから共振器光学モードとして同定できる。発光スペクトル中にも反射スペクトル中の窪みが見える波長位置に、微少共振器中に見られない発光スペクトルに比べてはるかに細い幅をもつピーク

が観測された。発光ピークの線幅とピーク位置から共振器の Q 値を導くと Ag-Ag 型微少共振器で 50、DBR (TiO₂/SiO₂) - DBR (TiO₂/SiO₂) 型微少共振器で 170 となり、微少共振器の効果が確認された。発光の寿命は微少共振器中のチオフェン/フェニレン・コオリゴマーでは 450-460ps で、微少共振器中がない場合 560ps と比較して 20% 程度短くなるパーセル効果が観測された。

(2) チオフェン/フェニレン・コオリゴマー微少円筒共振器のレーザー発振

チオフェン/フェニレン・コオリゴマー分子を 0.07mol% 含む屈折率 1.49 のポリメチルメタクリレートにドーピングして溶解し、これから紡糸急冷して直径が 31 μ m と 36 μ m の微少円筒を作成し、パルスレーザーで励起すると円筒媒質と大気との境界面で全反射しながら周回し、円筒の長さが光共振器モード波長の整数倍となるウィスピングギャラリーモード (WGM) によるレーザー発振を示した。励起光源として、Nd:YAG レーザーの第三次高調波(355nm)を用い、室温で微少円筒を光励起すると、低励起ではチオフェン/フェニレン・コオリゴマー分子の波長 430nm 付近の幅広い発光バンドが観測されるが、励起強度がしきい値以上では 7,8 本のほぼ等間隔の狭いピークが幅広い発光バンドに重なって発光するスペクトルが得られた。微小円筒中の電磁波定在波を波動方程式の固有値問題として求めると、円筒断面内の動径方向の次数 l と方位角方向の次数 m で (l, m) と特徴づけられる WGM の共振波長が得られる。計算によれば、直径 36 μ m の円筒では (1,373) から (1,382) までのモード、直径 31 μ m の円筒では (1,323) から (1,330) までのモードが観測された等間隔のピークとよく一致し、WGM と同定できる。この新たな成果は極めて簡便な作成法によって作成したチオフェン/フェニレン・コオリゴマー分子をドーピングしたポリマー微少円筒共振器の WGM 室温レーザー発振に特徴がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

(1) Yasuaki Masumoto, Hayato Takagi, Hikaru Umino, Eri Suzumura: "Fast Electron Transfer from PbSe Quantum Dots to TiO₂", 31th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS2012) Proceeding, 査読有, 掲載確定.

(2) Michio Ikezawa, Liao Zhang, Yoshiaki Sakuma, Tatsuya Mori, Kazuaki Sakoda, Yasuaki Masumoto: "Fourier Spectroscopy of Individual Nitrogen Impurity Centers in GaAs", 31th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS2012) Proceeding, 査読有, 掲載確定.

(3) Liao Zhang, Michio Ikezawa, Tatsuya Mori, Shintaro Umehara, Yoshiaki Sakuma, Kazuaki Sakoda, Yasuaki Masumoto: "Single photon generation from an impurity center with well-defined emission energy in GaAs", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 掲載確定.

(4) Jianhui Sun, Jialong Zhao, Yasuaki Masumoto: "Shell-thickness-dependent photoinduced electron transfer from CuInS₂/ZnS quantum dots to TiO₂ films", Applied Physics Letters, 査読有, 102, 2013, 053119-1-4.
DOI: 10.1063/1.4790603

(5) Shinichi Tomimoto, Keisuke Kawana, Akira Murakami, Yasuaki Masumoto: "Coherence of an electron spin in quantum dots generated by a resonant optical pulse with elliptic polarization", Journal of Luminescence, 査読有, 133, 2013, 162-168.
DOI: 10.1016/j.jlumin.2011.09.047.

(6) Yasuaki Masumoto, Ken Goto, Shinichi Tomimoto, Premila Mohan, Junichi Motohisa, Takeshi Fukui: "Bimolecular interlayer scattering of electrons in InP/InAs/InP core-multishell nanowires", Journal of Luminescence, 査読有, 133, 2013, 135-137.
DOI: 10.1016/j.jlumin.2011.09.036.

(7) Shinichi Tomimoto, Keisuke Kawana, Akira Murakami, Yasuaki Masumoto: "Influence of optical coherence on the electron spin in singly-charged InP quantum dots excited by resonant laser pulses", Physical Review B, 査読有, 85, 2012, 235320-1-6.
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.235320.

(8) Xi Yuan, Jialong Zhao, Pengtao Jing, Wenjin Zhang, Haibo Li, Ligong Zhang, Xinhua Zhong, Yasuaki Masumoto: "Size- and Composition-Dependent Energy Transfer from Charge Transporting Materials to ZnCuInS Quantum Dots", The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 116, 2012, 11973-11979.
DOI: 10.1021/jp3037236.

(9) Yasuaki Masumoto, Hayato Takagi, Hikaru Umino, Eri Suzumura: "Fast electron transfer from PbSe quantum dots to TiO₂", Applied Physics Letters, 査読有, 100, 2012, 252106-1-3.
DOI: 10.1063/1.4729881.

(10) Michio Ikezawa, Yoshiaki Sakuma, Liao Zhang, Yosinori Sone, Tatsuya Mori, Takenobu Hamano, Masato Watanabe, Kazuaki Sakoda, Yasuaki Masumoto: "Single-photon generation from a nitrogen impurity center in GaAs", Applied Physics Letters, 査読有, 100, 2012, 042106-1-3.
DOI: 10.1063/1.3679181.

(11) Pengtao Jing, Xi Yuan, Wenyu Ji, Michio Ikezawa, Xueyan Liu, Ligong Zhang, Jialong Zhao, Yasuaki Masumoto: "Efficient energy transfer from hole transporting materials to CdSe-core CdS/ZnCdS/ZnS-multishell quantum dots in type II aligned blend films", Applied Physics Letters, 査読有, 99, 2011, 093106-1-3.
DOI: 10.1063/1.3633110.

(12) Yasuaki Masumoto, Yuuki Hirata, Premila Mohan, Junichi Motohisa, Takashi Fukui: "Polarized photoluminescence from single wurtzite InP/InAs/InP core-multishell nanowires", Applied Physics Letters, 査読有, 98, 2011, 211902-1-3.
DOI: 10.1063/1.3592855.

[学会発表] (計 23 件)

(1) Jianhui Sun, Jialong Zhao, Yasuaki Masumoto: "Shell Thickness Dependent Photoinduced Electron Transfer from CuInS₂/ZnS quantum dots to TiO₂ films", 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 28 日, 広島大学.

(2) 舩本泰章: "量子ドットのスピン緩和", 日本物理学会第 68 回年次大会 (招待講演), 2013 年 3 月 27 日, 広島大学.

(3) 森達哉, 池沢道男, 張遼, 佐久間芳樹, 迫田和彰, 舩本泰章: "超コヒーレントな単一光子発生のための単一発光中心の共鳴励起", 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 27 日, 広島大学.

(4) 張遼, 池沢道男, 森達哉, 佐久間芳樹, 迫田和彰, 舩本泰章: "GaAs : N 中の単一不純物発光中心のフーリエ分光測定", 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 27

日, 広島大学.

(5) Liao Zhang, Michio Ikezawa, Tatsuya Mori, Shintaro Umehara, Yoshiaki Sakuma, Kazuaki Sakoda, Yasuaki Masumoto: "Single photon generation from an impurity center with well-defined emission energy in GaAs", 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2012), 2012年9月26日, 国立京都国際会館.

(6) Liao Zhang, Michio Ikezawa, Tatsuya Mori, Yoshiaki Sakuma, Kazuaki Sakoda, Yasuaki Masumoto: "Homogeneous linewidth of the nitrogen impurity single photon source in GaAs", IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), 2012年9月24日, パシフィコ横浜.

(7) 村上瑛, 富本慎一, 加藤裕幸, 佐野道宏, 松本貴裕, 舛本泰章: "ZnO 薄膜中の Ga 不純物に束縛された電子のスピン緩和", 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 20 日, 横浜国立大学.

(8) 張遼, 池沢道男, 森達哉, 梅原晋太郎, 佐久間芳樹, 迫田和彰, 舛本泰章: "GaAs:N 中の発光エネルギーが揃った発光中心から単一光子の発生", 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 2012 年 9 月 12 日, 松山大学.

(9) 村上瑛, 富本慎一, 加藤裕幸, 佐野道宏, 松本貴裕, 舛本泰章: "ZnO 薄膜中の Ga ドナーに束縛された電子スピン緩和時間の計測", 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 2012 年 9 月 11 日, 愛媛大学.

(10) Yasuaki Masumoto, Hayato Takagi, Hikaru Umino, Eri Suzumura: "Fast Electron Transfer from PbSe Quantum Dots to TiO₂", 31th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS2012), 2012年8月2日, スイス連邦工科大学 (スイス) .

(11) Michio Ikezawa, Liao Zhang, Yoshiaki Sakuma, Tatsuya Mori, Kazuaki Sakoda, Yasuaki Masumoto: "Fourier Spectroscopy of Individual Nitrogen Impurity Centers in GaAs", 31th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS2012), 2012 年 8 月 2 日, スイス連邦工科大学 (スイス) .

(12) Michio Ikezawa, Liao Zhang, Yosinori Sone, Tatsuya Mori, Takenobu Hamano, Yoshiaki Sakuma, Kazuaki Sakoda, Yasuaki Masumoto: "Optical spectroscopy of individual nitrogen impurity centers in GaAs and single photon

emission from a bright center", 7th International Conference on Quantum Dots (QD2012), 2012 年 5 月 15 日, SANTA FE, NEW MEXICO (アメリカ) .

(13) 鈴木孝行, 高木勇人, 海野晃, 舛本泰章, Diane Youker, David Watson: "PbS 量子ドットの時間分解発光: 透明ナノ粒子への電荷移動", 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 27 日, 関西学院大学.

(14) 張遼, 池沢道男, 佐久間芳樹, 迫田和彰, 舛本泰章: "GaAs:N 中の単一発光中心のフーリエ分光による発光均一幅の測定", 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 27 日, 関西学院大学.

(15) 張遼, 池沢道男, 森達哉, 佐久間芳樹, 迫田和彰, 舛本泰章: "GaAs 中の窒素不純物発光中心に束縛された励起子の位相緩和時間", 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 18 日, 早稲田大学.

(16) 佐久間芳樹, 池沢道男, 森達哉, 張遼, 舛本泰章, 迫田和彰: "MOCVD 法により窒素をデルタドープした GaAs からのエネルギーの揃った PL 輝線発光", 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 17 日, 早稲田大学.

(17) 張遼, 森達哉, 濱野毅信, 池沢道男, 佐久間芳樹, 迫田和彰, 舛本泰章: "GaP:N 中の二軸異方性単一 NN ペアの磁気光学", 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 23 日, 富山大学.

(18) 舛本泰章, 平田裕基, Mohan P., 福井孝志, 本久順一: "単一ウルツ鉱型 InP/InAs/InP コアマルチシェルナノワイヤーの偏光ルミネッセンス", 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 23 日, 富山大学.

(19) 富本慎一, 川名啓介, 村上瑛, 舛本泰章: "量子ドットにドープされた電子の共鳴パルス光によるスピン偏極と緩和", 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学.

(20) 高木勇人, 鈴木孝行, 舛本泰章: "PbSe ナノクリスタルにおけるマルチエキシトン生成", 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学.

(21) Jianhui Sun, Xiuying Wang, Jialong Zhao, Yasuaki Masumoto: "Time-resolved photoluminescence in CuInS₂/ZnS core/shell quantum dots", 日本物理学会 2011 年秋季大

会, 2011年9月21日, 富山大学.

(22) Shinichi Tomimoto, Keisuke Kawana, Akira Murakami, Yasuaki Masumoto: "Coherence of an electron spin in quantum dots generated by a resonant optical pulse with elliptic polarization", 16th International Conference on Luminescence, 2011年6月29日, ミシガン大学 (アメリカ).

(23) Yasuaki Masumoto, Ken Goto, Shinichi Tomimoto, Premila Mohan, Junichi Motohisa, Takashi Fukui: "Bimolecular interlayer scattering of electrons in InP/InAs/InP core-multishell nanowires", 16th International Conference on Luminescence, 2011年6月28日, ミシガン大学 (アメリカ).

[図書] (計1件)

(1) 舛本泰章 (分担執筆), 朝倉書店, 「物性物理学ハンドブック」, 2012, 437-452.

[その他]

舛本・池沢研究室 web ページ

<http://www.px.tsukuba.ac.jp/~ikezawa/lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

舛本 泰章 (MASUMOTO YASUAKI)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号: 60111580