

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286072

研究課題名(和文) 無機有機ハイブリッド物質を用いた共振器ポラリトン

研究課題名(英文) Cavity polariton using hybrid perovskite materials

研究代表者

江馬 一弘 (EMA, Kazuhiro)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：40194021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：巨大な励起子束縛エネルギーを持つ無機有機ハイブリッド物質を微小共振器に閉じ込め、室温でのポラリトンレーザーを実現することが、本研究の目的である。当初は、LB膜によるマイクロキャビティの作製を目指していたが、スピンコート膜でマイクロキャビティが実現することが判明し、スピンコート膜でのマイクロキャビティを用いて、励起子と共振器の強結合を確認した。しかし、残念ながら、ポラリトン凝縮やポラリトンレーザーの実現には至らなかった。また、この材料系が太陽電池材料として有望であることが判明したため、本研究でも、励起子の特性を調べ、3次元材料でも励起子が存在することを確認した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to achieve the polariton laser at room temperature using the micro-cavity containing organic-inorganic hybrid perovskite materials which have extremely large exciton binding energies. We have measured the strong exciton-cavity coupling with a large vacuum Rabi splitting of 146 meV. However, we have not achieved an establishment of the polariton laser. We are now improving the cavity structure to achieve the polariton laser. We have also studied the excitonic properties of three-dimensional hybrid perovskite materials. We have confirmed that the excitons exist even at room temperature, and succeeded in the estimation of the exciton binding energy to be 20 ~ 40 meV.

研究分野：光物性

キーワード：ハイブリッド物質 マイクロキャビティ ポラリトン

1. 研究開始当初の背景

1.1 研究の背景：共振器ポラリトンとは

バルク半導体において、励起子と光の結合が強い場合、励起子と光の結合状態である**ポラリトン**を形成する。この状況を分散曲線で描くと、図1(a)のようになる。励起子の分散曲線と光の分散曲線の交差点で分裂が生じること特徴である。

以上は3次元バルク物質でのポラリトンであるが、図2に示すような微小共振器(共振器長： $L \approx \lambda$)の中に励起子が置かれた場合にも、光の共振器モードと励起子が結合すると、**共振器ポラリトン**を形成することが知られている。このように、励起子と共振器モードが結合することを**強結合状態**という。共振器モードは間隔 hc/nL (n は屈折率)で離散的なので、横軸を共振器軸と垂直方向の波数 k_{xy} とすれば、図1(b)のような分散曲線となる。バルクポラリトンとの大きな違いは、波数 $k_{xy} = 0$ でも下側のポラリトンが有限のエネルギーを持つことにある(点P)。もし、生成された共振器ポラリトンが緩和していき、最低エネルギー状態の点Pにある密度以上集まるならば、ポラリトンの**ボース・アインシュタイン凝縮(BEC)状態**となる。この状態は横方向の波数 $k_{xy} = 0$ のポラリトンなので、端面から垂直方向に放射される光になる。このとき、位相・波数ベクトル・エネルギーの揃った光が放出されるので、**ポラリトンレーザー**と呼ばれる。これはポラリトンのBECを利用して**反転分布の必要ないレーザー**であるため、物理的にも応用上にも非常に興味深いものである。

1.2 研究開始当初(2012~2013年前半)の国内外の研究動向と当時の問題点

微小共振器による分散曲線の分裂(「真空ラビ分裂」と呼ぶ)は1992年にWeisbuchらによって初めて観測された。その後、ポラリトンレーザーの実現に向けた研究は1990年代の終わり頃から急速に発展し、無機半導体ではGaAs, GaN, ZnOなどを用いてポラリトンレーザーが実現されている。一方、有機半導体を用いたものでは、強結合が確認されている程度であり、ポラリトンレーザーの実現

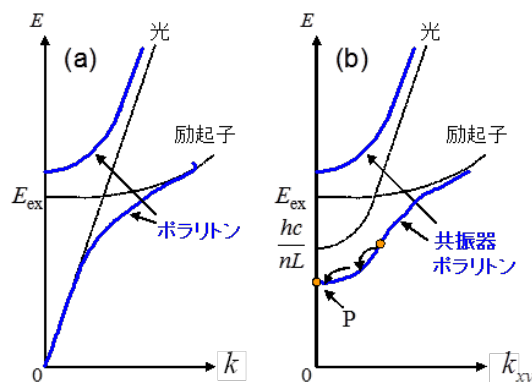


図1. バルクポラリトンと共振器ポラリトン

には至っていない。

これらの研究のためには、室温以上でも十分に安定な励起子を用いて、かつ真空ラビ分裂が十分大きい強結合が必要となる。

大きな結合を得るためには、もともとの励起子の持っている振動子強度が大きくなければならない。束縛エネルギーが大きければ、振動子強度も大きくなるので、つまりは、**大きな束縛エネルギーほど研究に適している**ということである。

そこで、本研究では、**無機有機ハイブリッド物質**(Hybrid Perovskite, 以下、「**HP物質**」と表記)を用いる。この物質は通常の無機半導体に比べて、桁違いに励起子束縛エネルギーが大きいのが特徴である。本研究では、2次元構造を持つHP物質でポラリトンレーザーの実現を目指した。

1.3 研究開始当初(2012~2013年前半)にはなかった新たな展開

再生可能エネルギーの一つとして太陽電池が注目されているが、産業をも支えるような大規模なシステムを構築するためには、更なる高効率化と大幅な低コスト化が必要である。この問題に対して、ごく最近、大きな可能性を有する材料が脚光を浴びだしたその材料とは、まさしく、我々の研究対象であるHP物質である。本研究では、太陽電池応用の研究にも貢献することを考えて、3次元構造の励起子についても研究を行った。

2. 研究の目的

本研究では、これまで研究されてきたものに比べて、さらに大きな束縛エネルギーを持った励起子を利用して、ポラリトンレーザーの詳細な物性を探るのが目的である。

そのために、**無機有機ハイブリッド物質**を用いる。この物質の構造式は無機半導体(PbX_6 八面体, $X=I, Br, Cl$)を有機物質で閉じ込めた量子井戸物質である。特徴的なことは、その束縛エネルギーの大きさであり、他の半導体に比べて一桁近い大きな値を持つ。本研究では、この無機有機ハイブリッド物質を用いて、室温におけるポラリトンレーザーの実現を目指した。

また、太陽電池応用の方では、太陽電池として、最も基本的な部分である、「光励起キャリアは自由キャリアか励起子か」という点に着目して研究を行った。

3. 研究の方法

いずれのテーマも、基本的には光学実験を

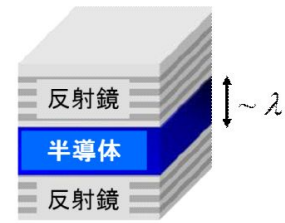


図2. 微小共振器

メインとする光物性的な研究である。基礎光学スペクトル（反射，発光，吸収など）に加えて，時間分解発光，非線形分光などを駆使して実験データを取得した。

試料作製は，基礎的材料は上智大学で担当し，共振器構造に関しては，LB 膜による作製を佐賀大学の江良（研究分担者）が，スピコート膜による作製を産総研の高田（連携研究者）が担当した。また，真空ラビ分裂の計算などは，大槻（研究分担者）と高田が担当した。

4．研究成果

4．1 共振器ポラリトン

研究計画の中心であった LB 膜による共振器作製が研究期間中に十分な成果が得られずに，LB 膜による共振器ポラリトン作製は，残念ながら失敗に終わった。ただし，研究の過程で，スピコート膜でも十分な性能が現れる可能性が示唆されたので，スピコート膜による共振器の作製を行った。

図 3 は高田らが作製した共振器構造である。この試料で，励起子と共振器の強結合が確認され，室温において，146 meV にも及ぶ大きな真空ラビ分裂が得られた。

ただ，ポラリトン凝縮の確認には至らず，ポラリトンレーザーの実現までは到達しなかった。現在，スピコート法による共振器構造の改良と，並行して LB 膜法による作製にも挑戦を続けており，研究期間終了後であるが，今年度中に見通しをつける予定である。

4．2 3次元構造の励起子

太陽電池として注目を集めている HP 物質の 3次元構造については，励起子の確認を行った。過去に励起子束縛エネルギーが 76 meV あると報告された $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ であるが，最近では，励起子束縛エネルギーはもっと小さく，室温では自由キャリアになっている，と主張する報告が多く出ている。光励起キャリアが自由キャリアなのか，励起子なのか，太陽電池応用で非常に重要な点であるため，励起子の存在を確認する研究を行った。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の低温から室温までのバンド端近傍の反射スペクトルを測定したところ，励起子的な振る舞いが存在し，室温においても励起子が存在していることが確認された。また，この物質は，150 K 近傍で構造相転移を示すが，その前後でも励起子束縛エネルギーに変化がないことも確認された。

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 5 件)
(すべて査読有り)

Hideyuki Kunugita, Yuki Kiyota, Yosuke Udagawa, Yuko Takeoka, Yuiga Nakamura, Junro Sano, Tomonori Matsushita, Takashi Kondo, and Kazuhiro Ema, "Exciton-exciton scattering in perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ single crystal", Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 060304 (2016). <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.060304>
Masanao Era, Takeshi Yasuda, Kento Mori, Norio Tomotsu, Naoki Kawano, Masanori Koshimizu, and Keisuke Asai, "Lead-halide based layered perovskite organic-inorganic superlattice films having carbazole chromophore as organic layer; hole mobility and film morphology", J. Nanosci. and Nanotech. in press(2016).

Hideyuki Kunugita, Kanji Hatashita, Yuji Ohkubo, Takashi Okada, and Kazuhiro Ema, "Observation of coherent phonon-plasma coupled modes in wide gap semiconductors by transmission pump-probe measurements", Optics Express **23**, 19705-19714(2015). doi: 10.1364/OE.23.019705

Hideyuki Kunugita, Tsubasa Hashimoto, Yuki Kiyota, Yosuke Udagawa, Yuko Takeoka, Yuiga Nakamura, Junro Sano, Tomonori Matsushita, Takashi Kondo, Tsutomu Miyasaka, and Kazuhiro Ema, "Excitonic Feature in Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Single Crystals", Chem. Lett. **44**, 852-854(2015). doi:10.1246/cl.150204
Hidetsugu Takagi, Hideyuki Kunugita, and Kazuhiro Ema; "Influence of the image charge effect on excitonic energy structure in organic-inorganic multiple quantum well crystals", Phys. Rev. B **87**, 125421(2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.125421>

〔学会発表〕(計 18 件)

〔国際会議〕(計 7 件)

Y. Nakamura, J. Sano, T. Matsushita, Y. Kiyota, Y. Udagawa, H. Kunugita, K. Ema, and T. Kondo, "Exciton and bandgap energies of hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ", 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2015), 札幌コンベンションセンター(札幌市) 2015 年 9 月 29 日.

Yuki Kiyota, Yosuke Udagawa, Hideyuki Kunugita, Yuko Takeoka, Yuiga Nakamura, Tomonori Matsushita, Takashi Kondo, Tsutomu Miyasaka, and Kazuhiro Ema, "Excitonic Properties and Carrier Dynamics of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Single Crystals", 1st International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO-2015), Lausanne, Switzerland, 27-29 September 2015.

Masanao Era, Hiroshi Era, Kazuhiro Ema and Noriyuki Takada, "Preparation of optically high quality thin films of PbBr-based layered perovskite by using Langmuir-Blodgett technique and their application to cavity polariton laser", 1st International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO-2015), Lausanne, Switzerland, 27-29 September 2015.

Masaano Era, Yasunori Yamada, Kazuhiro Ema, Richard T. Phillips, Kento Mori, and Norio Tomotsu, "Optical properties of PbI-based layered perovskite having high photoluminescence efficiency", 8th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Tokyo, Japan, 15-18 June 2015.

H. Kunugita, K. Hatashita, Y. Ohkubo, T. Okada, and K. Ema, "Estimation of photo-excited carrier mobilities in wide gap semiconductors by transmission coherent phonon detection." The Hamburg Conference on Femtochemistry, Hamburg, Germany, 12-17 July 2015.

T. Hashimoto, Y. Kiyota, Y. Udagawa, R. Ishii, Y. Kagaya, H. Kunugita, Y. Takeoka, K. Ema, Y. Nakamura, J. Sano, T. Matsushita, T. Kondo, and T. Miyasaka, "Optical and excitonic properties in lead-halide-based perovskite-type crystals $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ", Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2015), Sitges, Spain, 9-13 March, 2015
Masanao Era, "Organic-Inorganic Perovskites: Their Basic Properties and Recent Topics", International Kick-off Symposium for Energy Materials, Kumamoto, Japan, 10 June 2014

[国内学会](計11件)

清田祐貴, 宇田川洋祐, 中村唯我, 佐野惇郎, 松下智紀, 櫻田英之, 竹岡裕子, 近藤高志, 江馬一弘:「有機無機ペロブスカイト化合物の励起子物性」, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学千里山キャンパス, 2015 年 9 月 16 - 19 日.

櫻田英之, 江馬一弘:「ワイドギャップ半導体におけるコヒーレントフォノン二光子生成プラズマ結合モード」, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学千里山キャンパス, 2015 年 9 月 16 - 19 日.

江馬一弘: シンポジウム「国際光年における光と学術-光物理学の方向性を探る-」趣旨説明, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学千里山キャンパス, 2015 年 9 月 16 - 19 日.

江良正直, 江馬一弘, フィリップス・リチャード:「高い励起子発光効率を有するヨウ化鉛系有機無機ペロブスカイトの基礎光物性」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月 13 - 16 日.

近藤高志, 江馬一弘:「ハロゲン化鉛ペロブスカイト型半導体の電子状態と励起子」(シンポジウム講演) 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月 13 - 16 日.

江良正直:「有機無機ペロブスカイトの光電子物性と光デバイスへの応用」(シンポジウム講演) 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月 13 - 16 日.

江良洋, 高田幸徳, 江良正直:「Langmuir-Blodgett 法によるハロゲン化鉛系ペロブスカイト薄膜の作製、構造及びキャビティポラリトンレーザへの応用」第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月 13 - 16 日.

江馬一弘:「有機無機ペロブスカイト材料の光学特性」, 日本学術振興会, アモルファス・ナノ材料 147 委員会, 東京弘済会館, 2015 年 7 月 10 日

江馬一弘:「有機無機ペロブスカイト型材料の光物性と新機能」, 2015 日本化学会 ATP プログラム T1A「太陽エネルギー変換の新技術と展望」, 日本大学習志野キャンパス, 2015 年 3 月 28 日

佐野惇郎, 中村唯我, 松下智紀, 橋本翼, 清田祐貴, 宇田川洋祐, 石井里歩, 加賀屋葉子, 櫻田英之, 竹岡裕子, 江馬一弘, 近藤高志:「臭素系ペロブスカイト型半導体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の励起子特性」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス, 2015 年 3 月 11 日 - 14 日

江馬一弘, 竹岡裕子:「有機無機ハイブリッド材料の光学特性と薄膜作製技

術」, 光機能材料研究会・第48回講演
会「ペロブスカイト薄膜太陽電池の材料
開発と最新技術」, 東京大学先端科学技
術研究センター, 2014年5月23日

〔図書〕(計 1件)

江馬一弘

「ペロブスカイト薄膜太陽電池の開発
と最新技術」宮坂力・瀬川浩司編, 第
2編第4章「有機無機ハイブリッドペ
ロブスカイト材料の光学特性」p.69-77,
技術教育出版社, 2014年

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江馬 一弘 (EMA, Kazuhiro)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号: 40194021

(2) 研究分担者

江良 正直 (ERA, Masanao)

佐賀大学・工学系研究科・准教授

研究者番号: 30191927

大槻 東巳 (Ohtsuki, Tomi)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号: 50201976

(3) 連携研究者

樗田 英之 (KUNUGITA, Hideyuki)

上智大学・理工学部・助教

研究者番号: 50296886

高田 徳幸 (TAKADA, Noriyuki)

産業技術総合研究所・研究員

研究者番号: 70357359