

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：15201

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26886010

研究課題名(和文)有機半導体微小光共振器構造の作製とその光機能評価

研究課題名(英文)Fabrication and characterization of organic semiconductor microcavities

研究代表者

水野 斎 (Mizuno, Hitoshi)

島根大学・総合理工学研究科(研究院)・助教

研究者番号：60734837

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：真空蒸着法により作製した色素J会合体を含有する銀ミラー平面マイクロキャビティの光学特性を調べた。約7.1meVの非常に小さなストークスシフトを示す色素ドーブPVS-K膜は、強い励起子-光子相互作用を生じさせるのに最適な活性層である。反射率測定により、銀ミラーマイクロキャビティは約59%の反射率を持つことがわかった。また、J会合体を含有する低Qマイクロキャビティにおいてキャビティポラリトン形成が実証された。このマイクロキャビティにおいて約190meVのラビ分裂エネルギーが得られたのは、銀ミラー内部の効果的な光閉じ込めと小さなストークスシフトを示すJ会合体を用いたことが要因であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Optical properties of silver mirror planar microcavities containing dye J-aggregates fabricated by a vacuum deposition were investigated. The dye-doped poly(vinyl sulfate) potassium salt film (PVS-K) showing very small Stokes shift of ~7.1 meV was regarded as suitable system for strong exciton-photon interaction. Reflectivity of ~59% was obtained for the silver mirror microcavity by a reflectance measurement. Moreover, cavity-polariton formation was demonstrated for the J-aggregate-based low-Q microcavity. The Rabi-splitting energy of ~190 meV was responsible for the effective light confinement inside the silver mirror and a utilization of the J-aggregates showing small Stokes shift.

研究分野：有機光機能材料，光物性

キーワード：J会合体 有機半導体 微小共振器

1. 研究開始当初の背景

1963年、M. Popeらによりアントラセン結晶から直流電場印加による Electro Luminescence (EL)発光が観測されて以来、低コスト、低エネルギープロセスで製造でき、軽量、フレキシブル性といった有機材料の特徴を生かし、ユビキタス社会を支える次世代のエレクトロニクスデバイスへ発展させる研究が活発に行われている。しかしながら、EL発光は自然放出光に基づく発光現象であるため、レーザーの様な指向性、コヒーレンスがない。近年では、有機ELをさらに発展させ、プラスチックファイバに適合した可視域で発光波長がチューナブルな有機半導体レーザーの実現が望まれている。一般的にレーザー発振を起こさせるためには、反転分布の形成に必要なキャリアの注入が必須である。一方、マイクロキャビティを用いたポラリトンレーザー発振は、ボーズアインシュタイン凝縮によって反転分布を形成することなく非常に少ない注入キャリアでコヒーレント光を発生するため、低閾値かつ小型のレーザーデバイスが実現できる。そのためにはまず、 π 電子系分子が van der Waals 力によって自己組織化した構造(会合体、結晶)を作製し、マイクロキャビティを利用して分子を光と強く相互作用させることが必要である。

2. 研究の目的

シアニン色素J会合体を活性層に用いたマイクロキャビティの光学特性を評価するため、以下の実験を実施する。

(1) 色素J会合体薄膜の膜厚制御

シアニン色素J会合体をポリマーにドーブした薄膜を作製し、その膜厚制御を行う。

(2) マイクロキャビティの作製

銀ミラーで色素J会合体薄膜を挟みこんだマイクロキャビティを作製する。ミラーとして使用する銀薄膜の膜厚や平坦性といった作製条件を最適化する。

(3) キャビティポラリトンの存在の実証

(2)で作製したマイクロキャビティの角度分解透過/発光スペクトル測定を行い、キャビティポラリトンの存在を実証する。

(4) ラビ分裂エネルギーの制御

ポリマーマトリックス中の色素濃度を

化させることにより、励起子-光子相互作用の大きさの目安であるラビ分裂エネルギーを制御する。

3. 研究の方法

(1) 色素J会合体薄膜の膜厚制御

本研究ではJ会合体を形成するシアニン色素として、1,1'-Diethyl-2,2'-cyanine iodideを用いる。スピコートターの回転数、回転維持時間やポリマー濃度を変化させることにより、ポリマーマトリックス中に分散させた色素J会合体薄膜の膜厚を制御する。

(2) マイクロキャビティの作製

石英基板上に銀を50nm真空蒸着する。その上に色素J会合体薄膜をスピコート法により製膜する。さらにその上に銀を30nm真空蒸着することにより、マイクロキャビティを作製する(図1)。

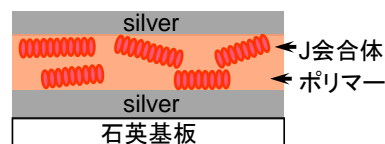


図1. 色素J会合体を活性層に用いたマイクロキャビティの模式図。

(3) キャビティポラリトンの存在の実証

タングステンランプを光源として用い、図2のように、色素J会合体マイクロキャビティの角度分解透過スペクトル測定を行う。この測定により得られた分散関係からキャビティポラリトンが形成されているかどうかを判断する。

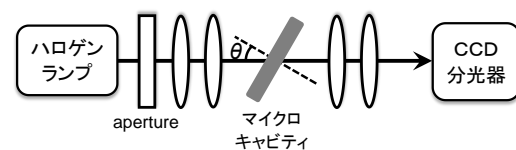


図2. マイクロキャビティの透過スペクトルの角度依存性の測定方法。図中の θ は、入射光とキャビティのなす角を示す。

(4) ラビ分裂エネルギーの制御

ポリマーを添加したシアニン色素溶液の色素濃度を変化させ、その溶液を銀薄膜上にスピコートする。この色素J会合体薄膜を活性層とするマイクロキャビティを作製し、透過スペクトルの角度依存性を調べることにより、ラビ分裂エネルギーの色素濃度依存性を調べる。

4. 研究成果

(1) 色素 J 会合体薄膜の膜厚制御

シアニン色素メタノール溶液と Poly(vinyl sulfate) potassium salt (PVS-K) 水溶液を混合して攪拌することにより、シアニン色素溶液を作製した。混合溶液を作製する際、Polymethyl methacrylate (PMMA) や Polyvinyl alcohol (PVA) といった一般的なポリマーも使用したが、PVS-K を用いた場合には、吸収スペクトルが最もシャープであり、かつ J 会合体が低色素濃度で形成されることを見出した。また、色素溶液をガラス基板の上にスピコートする際、スピコーターの回転数や回転維持時間を変化させた結果、約 100-400nm の膜厚を有する薄膜を得た。

(2) マイクロキャビティの作製

石英基板上に銀を 50nm 真空蒸着することにより、銀薄膜を得た。この銀薄膜の表面状態を調べるために AFM 観察を行ったところ、活性層に用いるシアニン色素の共振波長の 10 分の 1 以下のフラットネスを有する銀薄膜であることがわかった。また、この銀薄膜の反射率を調べた結果、シアニン色素の光吸収エネルギー領域において約 59% の反射率を持つことがわかった。この銀ミラーでポリマー膜を挟み込んだマイクロキャビティの角度分解透過スペクトル測定を行った結果、約 13 という Q 値が得られた。

(3) キャビティポラリトンの存在の実証

約 400nm の膜厚を有する色素 J 会合体薄膜を活性層として用いたマイクロキャビティの角度分解透過スペクトル測定を行い、キャビティポラリトンに見られる特徴的な分散関係を得た。図 3 は、励起子とキャビティフォトンモードの反交差角である、入射光とキャビティとのなす角が 32° のときの透過スペクトルを示している。図中の点線は、J 会合体薄膜の吸収スペクトルから見積もった励起子エネルギー (2.17 eV) の位置を示している。励起子エネルギーの低エネルギー側と高エネルギー側に顕著なピーク構造が現れており、2.07 eV と 2.30 eV 付近に現れているピークはそれぞれ、上枝ポラリトンと下枝ポラリトンによるものである。図中の上枝・下枝ポラリトンの分裂

エネルギー差である Ω は、ラビ分裂エネルギーを示す。本研究では、ラビ分裂エネルギーは約 190 meV と高い値が得られた。以上より、約 13 という低 Q マイクロキャビティ中でもキャビティポラリトン状態が形成されており、非常に大きなラビ分裂エネルギーが得られることが明らかとなった。

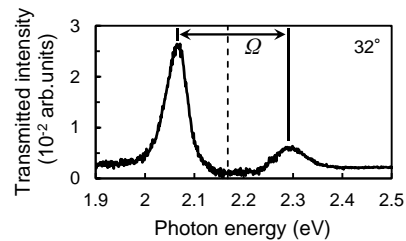


図 3. 入射光とキャビティとのなす角が 32° のときの透過スペクトル. 図中の Ω は、ラビ分裂エネルギーを示す。

(4) ラビ分裂エネルギーの制御

ラビ分裂エネルギーの大きさを制御するため、ポリマーマトリックス中の色素濃度を変化させた微小共振器を複数作製した。これらの角度分解透過スペクトル測定を行った結果、約 95-190 meV のラビ分裂エネルギーを得た。

これまでに、シアニン色素溶液の pH を増加させると J 会合体の形成が促進されるという報告がなされている。本研究でも、シアニン色素溶液の pH 変化が J 会合体の形成に及ぼす影響を調べた。色素溶液にアンモニア水を加えることによって pH を増加させたところ、低色素濃度溶液でも J 会合体が形成され、pH の増加とともに J 会合体に起因する吸収帯の吸光度が上昇することが明らかになった。このようにして J 会合体の会合状態を制御した溶液を用いて活性層を作製し、マイクロキャビティの光学特性を調べた結果、ラビ分裂エネルギーを約 95-130meV と変化させることができた。

以上より、色素濃度あるいは pH 制御によりラビ分裂エネルギー (励起子-光子相互作用) の大きさを制御することに成功した。

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 2 件)

- ① Hitoshi Mizuno, Naoyuki Tanijiri, Yuuki Kawanishi, Atsushi Ishizumi, Hisao Yanagi, Ichiro Hiromitsu, "Fabrication and characterization of silver mirror planar microcavity with dye J-aggregates", *Mater. Lett.*, **168** (2016), pp. 210-213. 査読有
- ② 柳 久雄, 水野 斎, 佐々木 史雄, 堀田 収, "TPCO 誘導体単結晶の光励起レーザー発振", レーザー学会第 468 回研究会報告, **No.RTM-14-51**, pp. 15-20 (2014). 査読無

[報告書] (計 1 件)

- ① 水野 斎, 佐々木 史雄, 堀田 収, 柳 久雄, "(チオフェン/フェニレン) コオリゴマー低次元単結晶からの光励起レーザー発振", 日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会 C 部会 (有機エレクトロニクス) 第 63 回研究会資料, pp. 15-22 (2015).

[学会発表] (計 18 件)

- ① 第 63 回応用物理学学会春季学術講演会, 水野 斎, 石墨 淳, 柳 久雄, 岡野 泰彬, 大森 賢治, 廣光 一郎, "J 会合体金属マイクロキャビティにおける発光増幅", 東京工業大学大岡山キャンパス, 2016 年 3 月 20 日 (日).
- ② 第 63 回応用物理学学会春季学術講演会, 水野 斎, 那須 俊佑, 廣光 一郎, "MEH-PPV/H2TPP(COOH)積層膜における励起エネルギー移動", 東京工業大学大岡山キャンパス, 2016 年 3 月 19 日 (土).
- ③ The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Hitoshi Mizuno, Naoyuki Tanijiri, Yuuki Kawanishi, Atsushi Ishizumi, Hisao Yanagi, Ichiro Hiromitsu, "Fabrication and characterization of a silver mirror planar microcavity with organic dye J-aggregates", Honolulu,

Hawaii, USA, 13, December, 2015.

- ④ 第 2 回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2015~島根大学—首都大学東京合同光機能材料セミナー~, 那須 俊佑, 水野 斎, 北村 幸一郎, 東影 勇介, 廣光 一郎, "導電性高分子—ポルフィリン積層膜における励起エネルギー移動", 島根大学, 2015 年 10 月 30 日(金).
- ⑤ 第 2 回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2015~島根大学—首都大学東京合同光機能材料セミナー~, 大野 光紀, 水野 斎, 廣光 一郎, "鉛ハライドペロブスカイト膜の評価", 島根大学, 2015 年 10 月 30 日(金).
- ⑥ 第 2 回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2015~島根大学—首都大学東京合同光機能材料セミナー~, 赤松 和也, 水野 斎, 廣光 一郎, "可溶性亜鉛フタロシアニン塗布膜の評価", 島根大学, 2015 年 10 月 30 日(金).
- ⑦ 第 2 回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2015~島根大学—首都大学東京合同光機能材料セミナー~, 水野 斎, 石墨 淳, 柳 久雄, 岡野 泰彬, 大森 賢治, 廣光 一郎, "色素 J 会合体金属微小共振器における共振器ポラリトン", 島根大学, 2015 年 10 月 30 日(金). (招待講演)
- ⑧ Green Photonics Workshop on Exciton-Polariton and Their Laer Applications, Hitoshi Mizuno, Atsushi Ishizumi, Hisao Yanagi, Yasuaki Okano, Kenji Ohmori, Ichiro Hiromitsu, "Optical properties of J-aggregate microcavity polaritons", Nara Institute of Science and Technology, 21, October, 2015. (依頼講演)
- ⑨ 第 76 回応用物理学学会秋季学術講演会, 水野 斎, 那須 俊佑, 北村 幸一郎, 東影 勇介, 廣光 一郎, "導電性高分子—ポルフィリン積層膜における励起エネルギー移動", 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月 14 日(月).
- ⑩ 第 76 回応用物理学学会秋季学術講演会, 水野 斎, 長尾 建輔, 谷尻 尚之, 石墨

淳, 柳 久雄, 廣光 一郎, "有機色素 J 会合体を含有する金属微小共振器の光学特性", 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月 13 日 (日).

- ⑪ 2015 International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR 2015), Hitoshi Mizuno, Atsushi Ishizumi, Hisao Yanagi, Yasuaki Okano, Kenji Ohmori, Ichiro Hiromitsu, "Fabrication and Optical Properties of Metallic Microcavities Containing Dye J-aggregates", Sun Moon Lake, Taiwan, 20, August, 2015. (Keynote Presentation)
- ⑫ 岡田 香菜, 樋口 進哉, 宮崎 優, 水野 齋, 廣光 一郎, "フタロシアニン薄膜を用いた擬ショットキー障壁型太陽電池の特性", 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, 神奈川, 2015 年 3 月 12 日.
- ⑬ 東影 勇介, 原村 聡志, 西村 浩二, 水野 齋, 廣光 一郎, "酸化亜鉛微粒子-ポルフィリン複合体の発光特性 V", 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, 神奈川, 2015 年 3 月 13 日.
- ⑭ 水野 齋, 谷尻 尚之, 川西 有輝, 石墨 淳, 柳 久雄, 廣光 一郎, "有機色素 J 会合体を用いたマイクロキャビティの光学特性", 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, 神奈川, 2015 年 3 月 12 日.
- ⑮ 水野 齋, 垣内 君斗, 東影 勇介, 石墨 淳, 柳 久雄, 廣光 一郎, "酸化亜鉛微粒子とアントラセン誘導体間のエネルギー移動", 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, 神奈川, 2015 年 3 月 13 日.
- ⑯ 水野 齋, 佐々木 史雄, 堀田 収, 柳 久雄, "(チオフェン/フェニレン) コオリゴマー低次元単結晶からの光励起レーザー発振", 日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会, 東京理科大学森戸記念館第一フォーラム, 2015 年 1 月 21 日. (依頼講演)
- ⑰ Hitoshi Mizuno, Fumio Sasaki, Shu Hotta, Hisao Yanagi, "Optically Pumped Lasing from Single Crystals of

Thiophene/Phenylene Co-Oligomers", 2014 International Conference for Leading and Young Materials Scientists, Huayu Resort and Spa Yalong Bay Sanya, Sanya, China, 25, December, 2014. (招待講演)

- ⑱ 柳 久雄, 水野 齋, 佐々木 史雄, 堀田 収, "TPCO 誘導体単結晶の光励起レーザー発振", レーザー学会第 468 回研究会報告, 京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス, 京都, 2014 年 11 月 28 日.

[図書] (計 2 件)

- ① Shu Hotta, Hitoshi Mizuno, Satria Zulkarnaen, Kazuki Bando, Kenichi Yamashita, Takeshi Yamao, Hiroyuki Mochizuki, Taishi Takenobu, Fumio Sasaki, Hisao Yanagi, "Chap. 3.2. Epitaxial growth on KCl in a vapor phase" and "Chap. 4.2. SNEs and laser oscillation from needle crystals", in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, edited by Hari Singh Nalwa, AMERICAN SCIENTIFIC PUBLISHERS, 2016, in press. (分担執筆, Chapter 3.2 and Chapter 4.2, 掲載ページ未定)
- ② Hisao Yanagi, Hitoshi Mizuno, Fumio Sasaki, Shu Hotta, "Light Amplification in Low-Dimensional Crystals of Thiophene/Phenylene Co-Oligomer Derivatives", in Chemical Science of π -Electron Systems, eds. Takeshi Akasaka, Atsuhiko Osuka, Shunichi Fukuzumi, Hideki Kandori, Yoshio Aso, Chap. 41, Springer, 2015. (分担執筆, Chapter 41, pp. 635-654)

[その他]

ホームページ等

http://www.phys.shimane-u.ac.jp/hiromitsu_la/b/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水野 齋 (MIZUNO, HITOSHI)
島根大学総合理工学研究科・助教
研究者番号: 60734837