

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03974

研究課題名(和文)有機半導体結晶微小共振器による光子-励起子間相互作用と発光機能の制御

研究課題名(英文)Light-matter coupling and optical properties of organic single crystal microcavities

研究代表者

山下 兼一 (Yamashita, Kenichi)

京都工芸繊維大学・電気電子工学系・教授

研究者番号：00346115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、次世代の高機能な光源素子開発のための基礎的研究として、有機半導体結晶と微小共振器構造を組み合わせた光子-励起子間相互作用強度の制御技術の確立と、それによる新しいコヒーレント光発生のメカニズム解明を目的として実施した。光と電子の結合による新しい量子状態として知られるポラリトン状態が、強い分子配向を有する特殊な有機結晶の使用により、室温で効率的に生成できることを示した。

研究成果の概要(英文)：This project was performed to achieve two purposes; development of a scheme to control light-matter coupling in organic microcavities, and identification of physical mechanism of the coherent emission output from them. The formation of polariton state that is known as quasi-particle caused by the light-matter coupling was found to be facilitated in a microcavity using an organic crystal with a strong molecular polarization.

研究分野：有機フォトニクス

キーワード：微小共振器 有機レーザ ポラリトン 有機結晶

### 1. 研究開始当初の背景

近年、有機半導体材料のデバイス応用が急速に進み、特に発光デバイスの開発においては、材料系固有の特長である高輝度蛍光特性や発光波長の多様性などが興味を集めている。これにより、有機 EL に続く高機能かつ多機能な光源素子の開発が期待されている。その一つとして、いわゆるレーザ素子などのようなコヒーレント光源の創製が望まれている。小型のレーザ光源装置としては無機の半導体レーザ技術が成熟しているが、レーザディスプレイやバイオセンシング、単一光子通信や光給電といった応用へ向けては、動作波長領域の拡大や動的制御、発振閾値や微分量子効率の改善など、さらに高度なデバイス機能が求められる。有機材料にはそのようなデバイス性能を実現し得る材料物性が秘められている。

有機固体レーザ素子の研究開発に長年携わってきた本研究グループでは、高分子配向性を有する有機単結晶に特に着眼してきた。なかでも新規の有機半導体材料である(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(TPCO)の分子結晶においては端面発光型の良質な光励起レーザ発振が実証されており、高い光利得性を有することが分かっていた。この高利得性を活かすことができるデバイス構造として、研究代表者の山下は垂直共振器面発光(VCSEL)型のレーザ構造に注目した。このような有機単結晶 VCSEL においては、2010年に室温での共振器ポラリトン形成も報告されており、反転分布を必要としない低閾値動作のコヒーレント光源としての期待も高まっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、次世代のコヒーレント光源開発への応用を見据え、有機半導体結晶に微小共振器構造を組み合わせる光子・励起子間の相互作用を増強させ、その発光機能を制御することを目的とした(図1)。結晶化することにより巨大な遷移双極子モーメントが誘発され、それに起因した特異な光・電子物性を示す TPCO 有機半導体材料に着目し、それを光の波長程度の微小な共振器内に閉じ込める。これにより、「VCSEL 型のレーザ作用」、「光子・励起子混成量子状態(共振器ポラリトン)発光」などのコヒーレント発光現象を

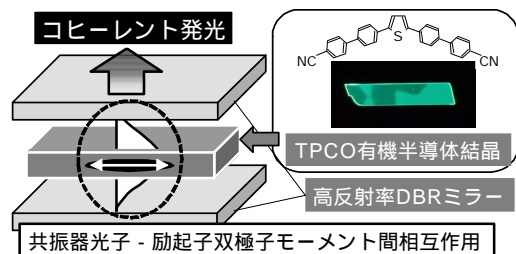


図1 本研究にて試作、評価する有機半導体単結晶を活性層とした微小共振器素子の概念図

発現させることを目標とした。詳細な実験評価によりこれらの発光現象に対する理解を深め、フォトニックデバイスの高機能化技術開発に貢献することを目指した。

本研究では、TPCO 分子の中でも、BP1T-CN とよばれる分子の単結晶に特に着目した(図1吹き出し内)。このBP1T-CN単結晶では、板状の単結晶面内に平行に分子が配向した結晶構造をとる。そのため、垂直方向に伝搬する光波との相互作用が高められる。この面内への分子配向性は、VCSEL 型のレーザとして機能させる場合には大きな誘導放出係数の発現に寄与し、ポラリトン発光の発現を見据えた場合には、光子・励起子間の強結合形成に有利となる。

### 3. 研究の方法

BP1T-CN 単結晶の作製は窒素雰囲気中における昇華再結晶法による気相成長で行った。図2にその概観を示す。ガラス成長炉の外部からソース部、グロース部をそれぞれヒータで暖めておく。BP1T-CN 粉末をソース部で昇華させ、グロース部にて再結晶化させる。窒素を気体冷媒として試験管内を循環させ長時間徐冷することで結晶を得る。結晶作製条件としては、ソースヒータの温度を280℃、グロースヒータの温度を240℃に設定し、15時間成長させた。窒素フローの流量は40 mL/minであった。BP1T-CN単結晶は、図3に示すように、ニードル型もしくは平板型の形状で得られる。この中から、膜厚が数百 nm から数 μm 程度の板状単結晶を採り、微小共振器素子として用いた。

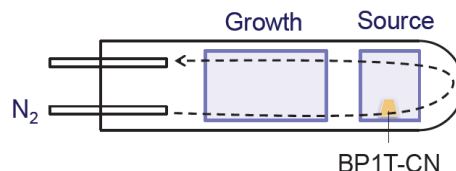


図2 BP1T-CN単結晶の気相成長の概略図

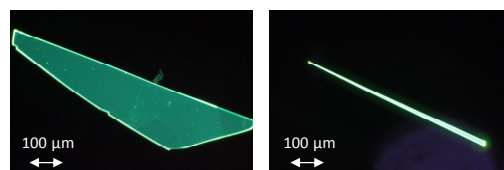


図3 気相成長により得たBP1T-CN単結晶

本研究では、SiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の誘電体多層膜を用いた分布ブラッグ反射鏡(distributed Bragg reflector: DBR)上に、前節の方法で作製したBP1T-CN板状単結晶を静電引力により吸着させた素子を作製した。DBRミラーはSiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層をとして12周期積層しており、460 - 560 nmにおいて99%以上の反射率を有する。このDBRはVCSEL構造の底部ミラーとして機能する。上部ミラーには複数の形態を適用し、以下の3つのタイプのVCSEL構造素子を検討した(図4)。

A) 結晶上には何も積層せずに結晶の表面反

- 射を上部ミラーとした Air-DBR 型  
 B) BP1T-CN 結晶上に上部ミラーとして Ag 膜を蒸着した Metal-DBR 型  
 C) BP1T-CN 結晶上に SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> を上部ミラーとしてスパッタリング堆積した DBR-DBR 型

これらの素子に対して角度分解フォトルミネッセンス (PL) 測定、角度分解反射率スペクトル測定、超高速時間分解 PL 測定、過渡吸収測定を行った結果を以下で述べる。測定はすべて室温で行った。

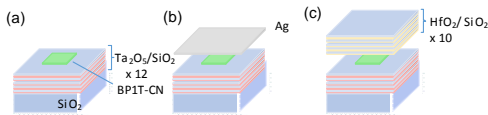


図 4 本研究にて試作、評価 BP1T-CN 微小共振器のデバイス形態 (a) Air-DBR 型 (b) Metal-DBR 型 (c) DBR-DBR 型

#### 4. 研究成果

BP1T-CN 単結晶による VCSEL 型微小共振器素子においては、本研究の開始直前に、光励起型のレーザ発振をすでに達成していた (APL 104, 253301, APL 107, 163303)。このレーザ発振は図 4 に示したすべてのデバイス形態で観測可能であり (図 5)、低反射率の上部ミラーであっても水平分子配向を有する BP1T-CN 単結晶の高利得特性 (利得係数 ~ 3, 000cm<sup>-1</sup>) により発振条件を満たすことができる。

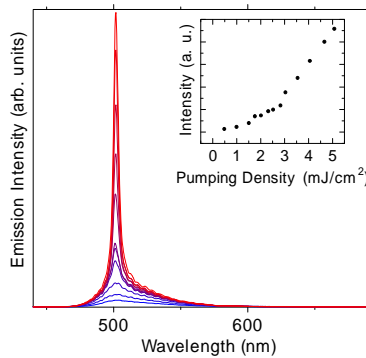


図 5 BP1T-CN 微小共振器からの VCSEL 発振スペクトル

BP1T-CN 単結晶微小共振器における光子-励起子間の強結合形成を確かめるため、図 4 中の A) のデバイス形態での角度分解発光スペクトル、反射スペクトル測定を行った (APL 109, 061101)。BP1T-CN 単結晶の最低励起子吸収エネルギーは ~2.70 eV であることが分かっている。図 6 に示すように、この 2.70 eV 近傍に発光および反射スペクトルの両方でモードが観測されており、これらのエネルギー位置は観測角度によって変化する。このモードエネルギーの観測角度依存性は共振器ポラリトンモードの分散特性によってうまく説明できる。Coupled Oscillator モデルによるフィッティング解析の結果、結合強度評

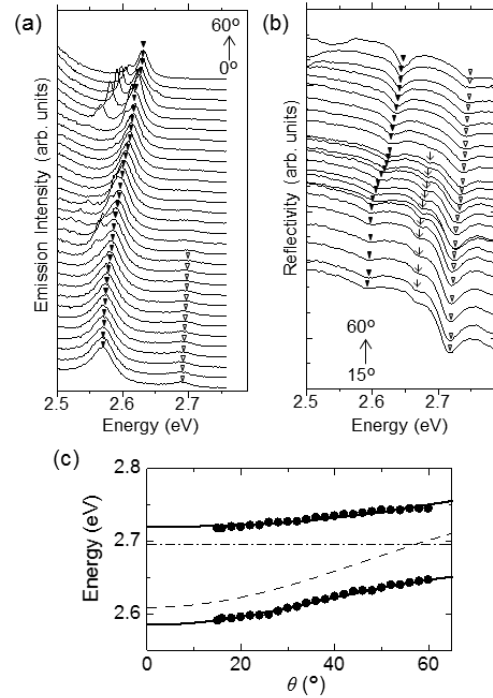


図 6 BP1T-CN 微小共振器のポラリトンモード分散測定 (a) 角度分解 PL 測定 (b) 角度分解反射測定 (c) エネルギー分散のフ値の目安となるラビ分裂エネルギーは 103 meV 程度と観測され、これはそれまでに報告があったアントラセンやルブレンの単結晶による DBR-DBR 型 VCSEL よと同等の値であった。デバイス A) では上部ミラーに結晶の表面反射を用いているため、共振器の Q 値はそれほど高くない (Q ~ 97)。それにもかかわらず強い結合が得られている理由は、BP1T-CN 単結晶の強い面内分子配向によるものと考えられる。

次に、BP1T-CN 微小共振器におけるラビ分裂エネルギーが共振器構造の形態に対してどのように変化するかを調査した (OL 43, 1047)。図 7 にデバイス B) および C) についての角度分解発光スペクトル測定結果を示す。いずれのデバイスにおいても上部高反射率ミラーを用いているために高い Q 値が実現さ

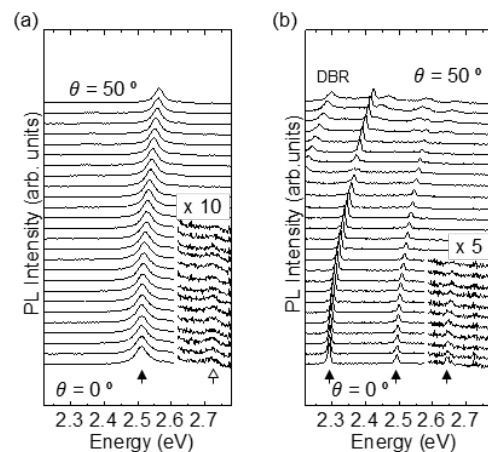


図 7 (a) デバイス B)、および (b) デバイス C) における角度分解 PL 測定結果



れており (1,240 for B, 5,470 for C) 同等の結合強度が得られるものと考えられる。一方、B)とC)では発光スペクトル幅に大きな違いがみられる。この原因はポラリトン状態の寿命が反映されていると考え、光子状態および励起子状態でのエネルギー散逸効果も考慮したより詳細な Coupled Oscillator モデル解析を行った。フィッティングにより得られたポラリトン物性パラメータを表1にまとめる。まずデバイスA)とデバイスB、C)を比較すると、Q 値の改善によってラビ分裂エネルギーが大きくなっていることが分かる。次に、デバイスB)においては、励起子状態のダンピングが非常に大きいことが分かる。この結果は、共振器ミラーとして使用した Ag 層の存在が励起子状態を失活させることを意味している。有機結晶中を拡散した励起子の金属との界面で電荷分離による失活、あるいはフェルスター型の共鳴による励起状態失活が考えられる。一方、結合強度  $V$  はデバイスB)において最大となっているが、これは金属ミラーの効果により共振器光波モードの電界分布が共振器内に強く閉じ込められるためであると考えられる。つまり、BP1T-CN の遷移双極子モーメントの光子モードへの結合強度は全てのデバイスにおいて凡そ同等であると考えられる。以上の結果より、VCSEL 型の高 Q 値微小共振器を構成する際に金属ミラーを採用するには注意を払う必要があるといえる。余分なエネルギー失活経路が発生することは、共振器内でのポラリトン密度を減少させ、ポラリトンレージングに不可欠なポラリトン凝縮を妨げる原因ともなる。

表 1 フィッティング解析により得たポラリトンパラメータ(Q は単位なし、それ以外は meV)

Device	Rabi Energy	Q	ph	ex	V
A)	103	97.0	168	8.52	94.6
B)	146	1240	12.6	242	136
C)	172	5470	3.03	8.52	86.0

デバイス C)においては理想的な光子 - 励起子強結合系が形成されていると考えられるため、このサンプルに対して超高速分光評価を行い、ポラリトン粒子の励起 / 緩和過程を調べた (ACS Photonics, Web published)。この超高速分光評価は、共同研究グループである英国ケンブリッジ大学キャベンディッシュ研究所の R. H. Friend 教授の研究室に、研究代表者自身が1年間の訪問研究員として実際に滞在して実施した。図 8 に transient grating 法により測定した超高速時間分解 PL 測定結果を示す。デバイス C)においては3つの下肢ポラリトンモードが観測されている。これらの PL 時間分解プロファイルは、1 ps 以下の極めて高速な発光減衰成分と、時定数が数百 ps の長寿命成分からなることが分かる。これまでの報告では、有機半導体微小共

振器中でのポラリトンエネルギー緩和現象は Gross-Pitaevskii 方程式と呼ばれるモデルで説明可能と予測されている。これに基づいて実験結果の解析を行ったところ、高速な発光成分は素早く緩和凝縮したポラリトン状態からのコヒーレント発光、長寿命の発光成分はポラリトン凝縮のための粒子リザーバーである励起子状態に由来した発光であることがわかった。このような有機微小共振器中でのポラリトン緩和ダイナミクスの直接観測は初めての事例である。また、ここで示唆された BP1T-CN 微小共振器における室温ポラリトン凝縮は有機材料としては6例目の成果になるとと思われる。

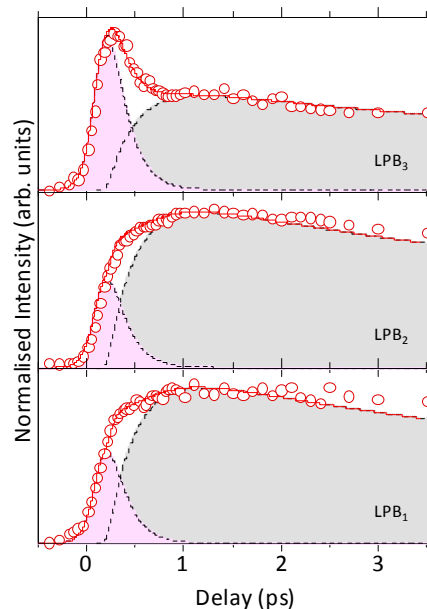


図 8 超高速時間分解 PL 測定によって得られたデバイス C)のポラリトン発光減衰プロファイル

次に超高速過渡吸収測定を上述と同じ測定システムにおいて行った。時間分解 PL ではポラリトン粒子の生成密度 (population) の時間変化を表すのに対し、過渡吸収ではポラリトン準位の固有状態 (polariton eigenstate) のダイナミクスが反映された結果になると考えられる。これらの相補的な物性情報を得ることにより、ポラリトン状態のダイナミクスをより詳しく理解することが可能である。図 9 に測定結果を透過ピークのエネルギーシフト量  $E$ 、および透過ピーク強度の変化量  $T_{max}/T_0$  として出力したグラフを示す。  $E$  は光ポンプ直後から正の変化を示しており、これはポラリトンモードエネルギーのブルーシフトを意味している。これに付随して  $T_{max}/T_0$  は大きくなって (透過率が増加して) おり、ポラリトン固有状態の光子的特性の増加を示していると考えられる。つまり、BP1T-CN 微小共振器への光励起によるポラリトン固有状態のリノーマリゼーションダイナミクスが直接的観測に初めて成功した。ここで示した過渡吸収によるダイナミクス測定はポラリトンデバイス設計の際に大きな

手助けとなると期待できる。また、先述の時間分解 PL の結果との比較より、1ps 以下の速い成分はポラリトン粒子のコヒーレントな蓄積による密度増加に起因していると演繹的に考えることができる。一方、寿命数百 ps の長い成分は励起子リザーバー準位のポピュレーションによるものと思われる。採沢済みの原著論文 (ACS Photonics, Web published) ではそれぞれに起因したポラリトン固有状態リノーマリゼーションのメカニズムを詳しく考察している。

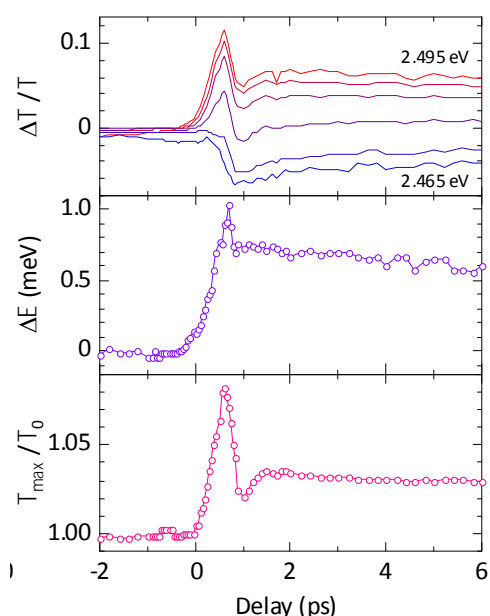


図 9 超高速時間分解過渡吸収測定によって得られたデバイス C) のポラリトン固有状態のリノーマリゼーションダイナミクス

### 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 10 件)

1. "High-gain and wide-band optical amplifications induced by coupled excited state of organic dye molecules co-doped in polymer waveguide", Y. Higase, S. Morita, T. Fujii, S. Takahashi, K. Yamashita, and F. Sasaki, Optics Letters, Vol. 43, No. 8, pp. 1714-1717, Apr. 2018, 10.1364/OL.43.001714.
2. "Ultrafast dynamics of polariton cooling and renormalization in an organic single-crystal microcavity under nonresonant pumping", K. Yamashita, U. Huynh, J. Richter, L. Eyre, F. Deschler, A. Rao, K. Goto, T. Nishimura, T. Yamao, S. Hotta, H. Yanagi, M. Nakayama, and R. H. Friend, ACS Photonics, , , , Mar. 2018, 10.1021/acsp Photonics.8b00041.
3. "Quantitative evaluation of

light-matter interaction parameters in organic single crystal microcavities", T. Nishimura, K. Yamashita, S. Takahashi, T. Yamao, S. Hotta, H. Yanagi, and M. Nakayama, Optics Letters, Vol. 43, No. 5, pp. 1047-1050, Mar. 2018, 10.1364/OL.43.001047.

4. "Surface-emitting vertical cavity with vapor-grown single crystal of cyano-substituted thiophene/phenylene co-oligomer", R. Hatano, K. Goto, K. Yamashita, F. Sakaki, and H. Yanagi, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 56, No. 4, 04CL02, Jan. 2017, 10.7567/JJAP.56.04CL02.
5. "Strong exciton-photon coupling in organic single crystal microcavity with high molecular orientation", K. Goto, K. Yamashita, H. Yanagi, T. Yamao, and S. Hotta, Applied Physics Letters, Vol. 109, No. 6, 061101, Aug. 2016, 10.1063/1.4960659.
6. "Vertical cavity lasing from melt-grown crystals of cyano-substituted thiophene/phenylene co-oligomer", Y. Tanaka, K. Goto, K. Yamashita, T. Yamao, S. Hotta, F. Sasaki, and H. Yanagi, Applied Physics Letters, Vol. 107, No. 16, 163303, Oct. 2015, 10.1063/1.4934588.
7. "Wavelength tunability of plastic waveguide laser with asymmetric distributed Bragg reflectors", K. Nagai and K. Yamashita, Journal of Lightwave Technology, Vol. 33, No. 22, pp. 4600-4605, Nov. 2015, 10.1109/JLT.2015.2478597.

[学会発表](計 29 件)

1. (Invited) "Photonics in Organic Crystal Microcavity", K. Yamashita, T. Yamao, and S. Hotta, EMN meeting on Organic Electronics and Photonics, San Sebastian, Spain, 11, Sep. 2016.
2. "Fabrication of Graded Index Profile in Self-Written Waveguide by UV Exposure Method", R. Hirakawa and K. Yamashita, IEEE CPMT Symposium Japan 2015, pp. 35-38 (04-03), Kyoto, Japan, 9, Nov. 2015.
3. "Emission Properties of Distributed-Feedback Plastic Waveguide Lasers Fabricated with Imprint Lithography", M. Nakazumi and K. Yamashita, 20th Microoptics Conference, pp. 238-239 (H71), Fukuoka, Japan, 27, Oct. 2015.

4. "Dispersion characteristics of cavity polariton in an oligomer single crystal vertical microcavity", K. Goto, K. Yamashita, H. Yanagi, F. Sasaki, T. Yamao, and S. Hotta, European Conference on Molecular Electronics 2015, (P237), Strasbourg, France, 4, Sep. 2015.

〔図書〕(計 1 件)

1. 先端有機半導体デバイス - 基礎からデバイス物性まで -、第1章 1.7 節「ポリマーレーザー」、柳久雄、山下兼一、オーム社、2015年8月。

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cis.kit.ac.jp/~yamasita/Lab/toppage.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山下 兼一 (YAMASHITA KENICHI)  
京都工芸繊維大学・電気電子工学系・教授  
研究者番号：00346115

### (2) 研究分担者

山雄 健史 (YAMAOKA TAKESHI)  
京都工芸繊維大学・材料化学系・教授  
研究者番号：10397606

### (3) 連携研究者

堀田 収 (HOTTA SHU)  
京都工芸繊維大学・材料化学系・教授  
研究者番号：00360743

柳 久雄 (YANAGI HISAO)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授  
研究者番号：00220179

佐々木 史雄 (SASAKI FUMIO)  
国立研究開発法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・上級主任研究員  
研究者番号：90222009