

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 4 月 19 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01900

研究課題名(和文)有機半導体薄膜を用いた室温動作光制御ポラリトンデバイスの作成

研究課題名(英文) Manufacturing room-temperature polariton devices based on organic microcavity

研究代表者

香月 浩之 (Katsuki, Hiroyuki)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

研究者番号：10390642

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体を活性層とする励起子ポラリトン状態を作成し、フェムト秒ポンププローブ分光により、その光学特性と超短パルス励起後の緩和過程に関するダイナミクス計測を行った。対向する二枚のミラーを用いるキャビティより作成が容易な、誘電体ミラーの表面に存在するブロッホ表面波との強結合で生成するブロッホ表面波ポラリトンについて、表面波の強度分布とラビ分裂パラメータの関係について転送行列シミュレーションによる解析を行った。また、ペロブスカイト薄膜を用い、伝導帯と励起子状態のエネルギー差が室温のエネルギーより大きい場合に、励起子状態からの熱励起が起きにくいことをTHz時間分解分光により確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの類似研究では、有機半導体の強結合ポラリトン状態でのポンププローブ実験は行われていたが、本研究では初めてポラリトン凝縮を実際に示す、閾値以上の励起光を入射した状態で、ポンププローブ分光を行うことができた。また、試料をより容易に作成でき、有限な面内運動量を持ったブロッホ表面波ポラリトン状態を保持するための設計指針について提案をすることができた。今後、有機半導体薄膜を利用したポラリトンデバイスを開発するにあたり、これらの結果は有用な情報である。

研究成果の概要(英文)：A polaritonic device composed of distributed Bragg reflector pair and thin layer of organic semiconductor is prepared, and its optical characteristics are studied. The formation of polariton condensate is detected with excitation fluence above the threshold. Femtosecond UV pump-white light probe spectroscopy is applied for the same sample under the polariton condensation. The relaxation dynamics of the exciton and polariton states are observed. Another strong coupling system called Bloch surface wave polariton, composed of a single DBR mirror and thin layer of organic semiconductor, is studied numerically. The relation between the Rabi splitting parameter and the distribution of electric field around the mirror surface is discussed. A UV pump-THz probe technique is applied for a sub-micron size crystal of MAPbBr<sub>3</sub> perovskite, and it is concluded that the thermal excitation from the exciton state to the bottom of the conduction band is not efficient in this material.

研究分野：超高速分光

キーワード：励起子ポラリトン 超高速分光 有機半導体 ブロッホ表面波

### 1. 研究開始当初の背景

励起子ポラリトンとは、物質の励起子状態とキャビティの光子状態が強い双極子相互作用によって混ざり合うことにより生成する準粒子である。励起子ポラリトンの研究では GaAs などの無機半導体をベースにした分布ブラッグミラー(DBR)に量子ドット構造を閉じ込めた構造が一般的であり、単一光子光源やスイッチングデバイスなどへの応用が研究されている。一方、有機半導体を活性層とする構造では励起子が室温でも安定に存在しうるため、室温においても励起子ポラリトンを形成し、ポラリトン凝縮を起こすことが知られている。しかし、その緩和経路は無機半導体ポラリトンとは異なり、ポラリトン間の散乱課程ではなく分子振動モードを利用した緩和であると考えられている。このため、有機半導体ポラリトンの凝縮と、それに伴うコヒーレンスの形成の過程についてはまだ不明な点が多く残されている。本研究では、ポラリトン凝縮を示す有機半導体キャビティを作成し、励起閾値の上下における励起子の緩和ダイナミクスについて、フェムト秒ポンププローブ分光の手法により研究を行う。

### 2. 研究の目的

室温でポラリトン凝縮を起こす、有機半導体を活性層とした励起子ポラリトンデバイスを作成し、その基本的な光学特性を評価する。次に、超高速分光測定を用いてその緩和ダイナミクスを明らかにし、外部からのコヒーレント光照射による制御の可能性を探る。ポラリトン凝縮が起きる励起閾値の上下における緩和ダイナミクスの変化について議論する。また、有機半導体を対向する DBR 対で挟み込む形状のデバイスでは、作成時の有機薄膜へのダメージが問題となるため、より作成のしやすい有機半導体ポラリトンデバイスの形態を目指し、新たな構造について探索を行う。

### 3. 研究の方法

DBR ミラーは  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を周期的に積層することで作成する。ポラリトンに関しては、角度依存反射、透過スペクトルの測定によりポラリトン分散曲線やラビ分裂パラメータの見積もりを行う。発光特性については、運動量空間イメージングの手法を用いて、角度依存のポラリトン発光スペクトルの観測を行い、その励起強度依存性からポラリトン凝縮の評価を行う。励起状態ダイナミクスに関しては、紫外光励起-白色光プローブの光学系を作成し、過渡透過スペクトルの測定を行う。

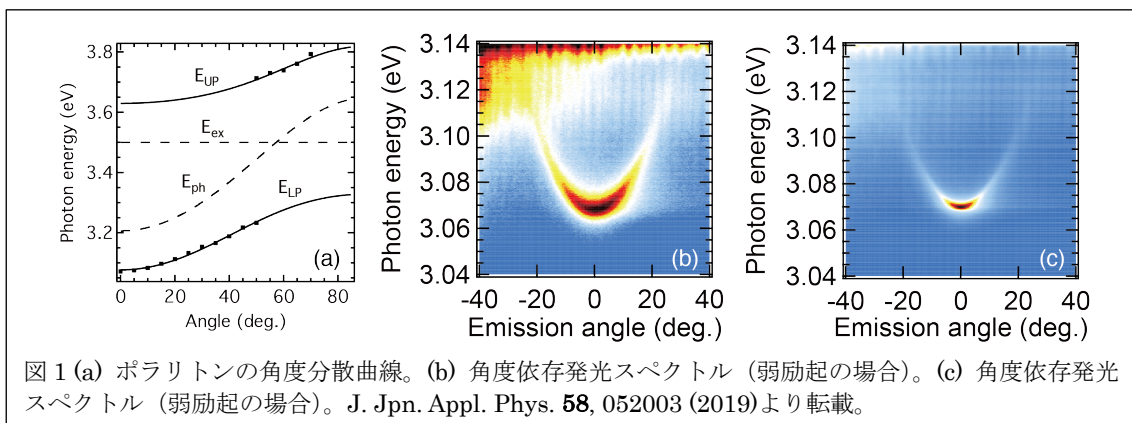
DBR 対を利用しないポラリトン構造として、ブロッホ表面波ポラリトンを設計するために、転送行列を用いたブロッホ表面波の分散曲線のシミュレーションを試みる。さらにブロッホ表面波と励起子との混成による、ブロッホ表面波ポラリトン状態の分散曲線をシミュレートし、その特性と DBR 構造の関係について議論を行う。

有機薄膜に変わる活性層として、有機無機ハイブリッドペロブスカイトを利用したポラリトンデバイスについても研究を進める。伝導体における電子のダイナミクスを観測するため、THz プローブ光を用いたポンププローブを試みる。THz 高原については、量子科学技術研究開発機構の装置を利用する。

### 4. 研究成果

#### (1) DBR キャビティを利用した有機半導体ポラリトンの作成と評価

石英基板上にマグネトロンスパッタを用いて  $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  の薄膜を 66nm/42nm の厚さで 7 周期成膜し、DBR ミラーを作成した。その上に 2,7-bis[9,9-di(4-methylphenyl)-fluorene-2-yl]-9,9-di(4-methylphenyl)fluorene (TDAF) を熱蒸着により 115nm の厚さで成膜し、さらにその上に上面 DBR を 7 周期成膜して、試料を作成した。ポラリトンの特性については、角度依存反射および透過スペクトルを測定し、そのピーク位置から、図 1(a) のような分散曲線が得られた。



次に、35度の入射角で355nmの励起光を入射し、発光スペクトルを角度とエネルギーを軸とする二次元平面で計測した結果を図1(b), (c)に示す。励起強度の増加により、そのスペクトルは図1(b)から(c)のように分布が変化し、図1(d)のような線幅の減少と発光強度の非線形な増大が観測され、ポラリトン凝縮状態の形成が確かめられた。励起波長と励起角度を変化させながら、発光スペクトル強度を計測し、下枝ポラリトンに共鳴する入射角度、波長で励起を行った時に最も効率よくポラリトン凝縮状態からのコヒーレント発光が生じ、その閾値も小さくなるという結果が得られた。

### (2) フェムト秒ポンププローブ分光による励起状態のダイナミクス

(1)の結果に基づき、励起状態の超高速緩和過程について調べるためにフェムト秒紫外ポンプ可視プローブ実験を行なった。光源にはチタンサファイア再生増幅器を用い、励起光はOPAによる波長変換によって生成し、プローブ光はサファイア板による白色光発生により生成した。例として非キャビティのTDAF薄膜を用いて得られた過渡吸収スペクトルを図2に示す。幅の広い励起状態吸収が観測され、その緩和定数がおよそ0.9psと見積もられた。(1)で評価したポラリトン凝縮を示す試料を用い、ポンプ光の波長と入射角度、強度を変化させ、励起状態の緩和過程について測定を試みた。入射強度に関しては、ポラリトン凝縮形成の閾値の上下により、励起状態緩和定数の変化が観測され、強励起環境においてより早く状態緩和が起きていることが示された。励起波長依存性では、上枝ポラリトンや熱浴励起子を直接励起した場合により効率的な発光が生じ、下枝ポラリトンを直接励起する場合には入射角度も考慮した共鳴励起が重要となることが示された。課題として、励起子帯のバンド幅が広く、ポラリトンからの吸収や発光とスペクトルが重なってしまうために、両者のダイナミクスの分離が困難になっていると考えられ、今後極低温での実験などを行なっていきたいと考えている。

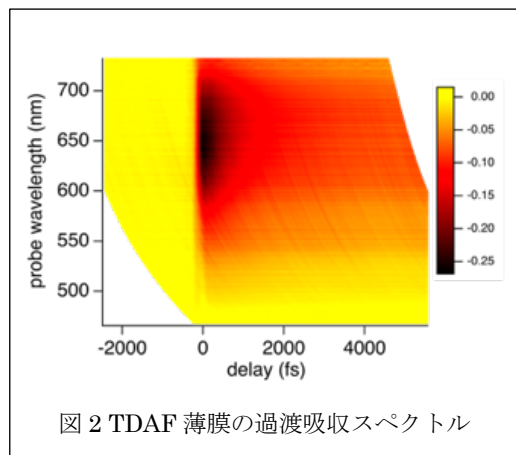


図2 TDAF 薄膜の過渡吸収スペクトル

### (3) ブロッチ表面波ポラリトン状態の理論計算による強結合状態の評価

2枚のDBRミラーで挟み込む励起子ポラリトン試料において問題となるのは、有機薄膜活性層の上面にDBRを成膜する際のダメージの影響である。この影響を受けないサンプルとして、片面のみのDBR構造の上に有機半導体を成膜した試料が考えられる。この場合、励起子と結合するのは、DBR構造の表面に局在するブロッチ表面波(BSW)と呼ばれる状態になる。ブロッチ表面波の分散曲線や電場分布はそのDBR構造に大きく依存するため、特定の有機薄膜とより効率よく相互作用するDBR構造をデザインする必要がある。SiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の多層膜構造の場合、最表面の1周期分の構造の厚さを変えることで、この構造内を伝播する電場モードの特性は大きく変化する。うまく設計することで、DBR表面に局在したBSWモードを設計することが可能となる。このような構造において、表面に有機薄膜を付加した場合、ブロッチ表面波と有機薄膜の励起子遷移が共鳴した結果ポラリトン状態が形成される。BSWポラリトンが安定に存在するためのDBR構造が満たすべき条件について、転送行列を用いたシミュレーションにより、解析を行なった。図3上に示したのは、最表面のd<sub>1,0</sub>, d<sub>n,0</sub>がそれぞれ100nm, 30nmの場合の電場モードの分散曲線であり、黄色で示された曲線が黒色で示された禁制帯に存在していることがわかり、BSWモードを表している。図3下には、このBSWモードの空間分布を表す。実際に電場の分布が誘電体膜の表面に局在していることがわかる。このような構造に有機薄膜を追加して、BSWモードと励起子遷移の結合によって、BSWポラリトンが生成する。特定の色素分子(TDBC)を想定して、転送行列を用いたモード解析からポラリトンの分散曲線を計算した結

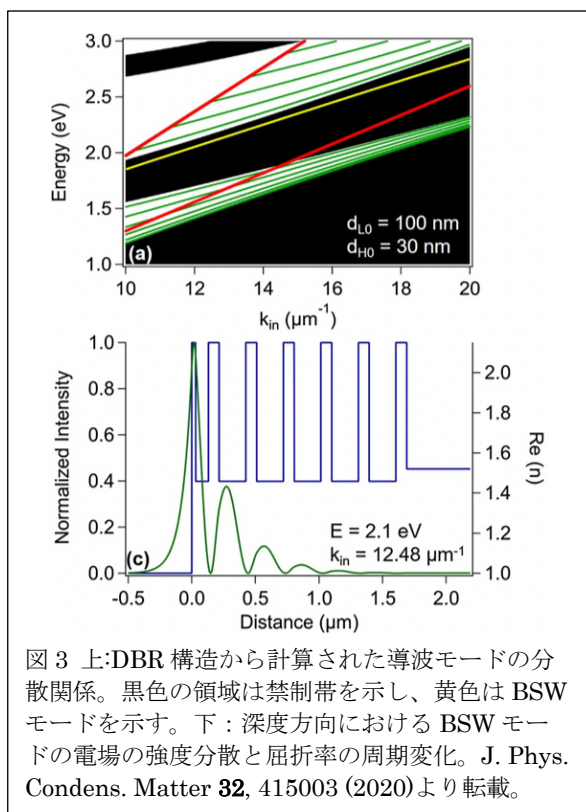
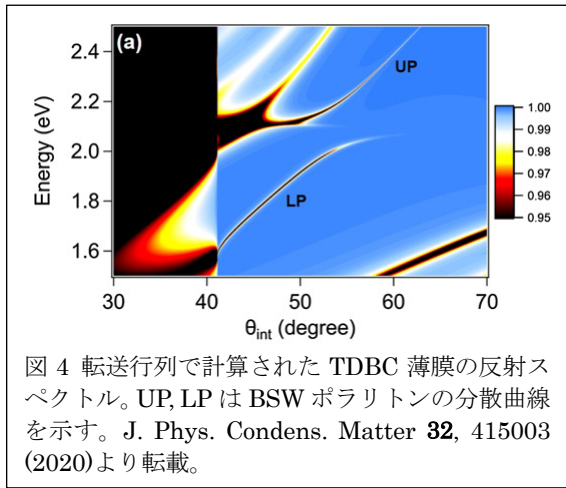


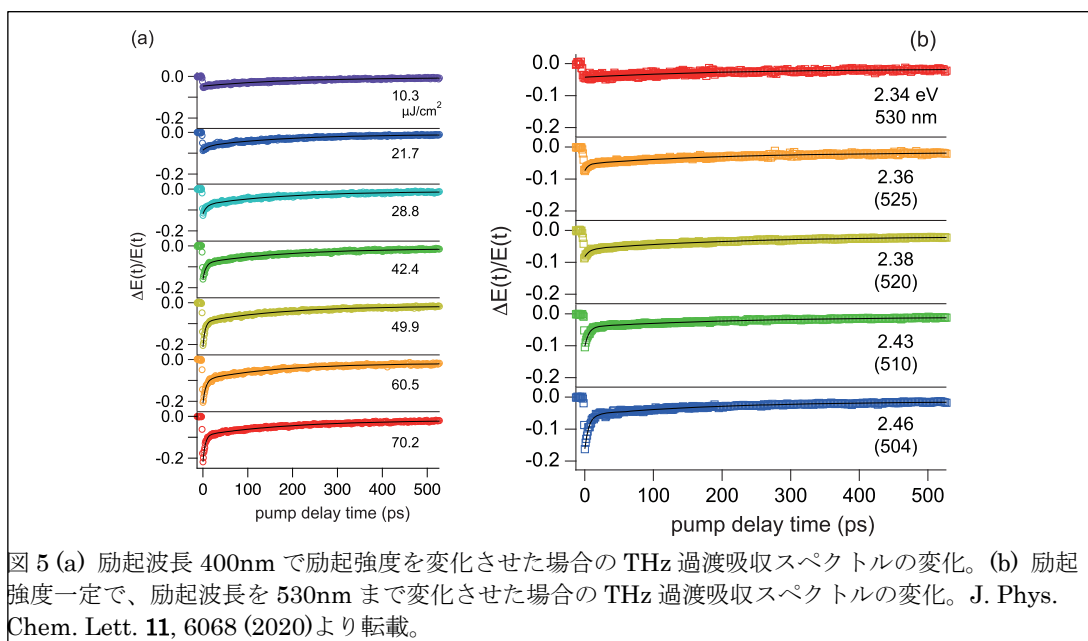
図3 上:DBR 構造から計算された導波モードの分散関係。黒色の領域は禁制帯を示し、黄色は BSW モードを示す。下: 深度方向における BSW モードの電場の強度分散と屈折率の周期変化。J. Phys. Condens. Matter **32**, 415003 (2020)より転載。



果を図4に示す。この結果得られるラビ分裂パラメータについて、図3に示した電場の強度分布と基板方向への電場の漏れをパラメータに議論を行った。結論として、より大きな分裂のためにはBSWモードの電場が基板表面により局在していることが望ましいが、実際にポラリトンを観測するためには100%局在したBSWモードでは外部からの観測ができないため、外部の非近接場との接続も重要となることがわかった。これら二つの事象は背反的に作用するため、両者のバランスを取ることで、観測を行いやすいBSWポラリトンモードを形成できるということが明らかになった。

(4) 有機無機ハイブリッドペロブスカイトMAPbBr<sub>3</sub>を用いた可視ポンプTHzプローブ分光  
 励起子ポラリトンの活性層として有機半導体の代わりに有機無機ハイブリッドペロブスカイトを利用する可能性について調べるため、MAPbBr<sub>3</sub>の微小単結晶を作成し、その励起後の挙動について実験を試みた。有機無機ハイブリッドペロブスカイトは有機物質と無機物質の優れた特性を併せ持ち、レーザー媒質や太陽電池セルなどへの応用が広く期待されている物質である。本研究では励起パルス照射後の励起電子の挙動に興味があり、THz光をプローブとして利用する。THz光を用いた実験には量子科学技術開発機構(QST)関西光科学研究所の板倉隆二博士、坪内雅明博士らの協力のもと、QSTの装置を利用して測定を行なった。

スピコート法によって石英基板上に作成したMAPbBr<sub>3</sub>試料はサブミクロンサイズの微小な結晶から構成されていることをSEM測定およびX線回折によって確認した。この試料を用い、励起パルスの強度および波長をパラメータとして、励起後の電子の振る舞いをTHz光の過渡透過率測定によって評価した。励起光強度依存性では、図5(a)に示すように励起強度を上げるにつれて短い緩和時間で減衰する成分が顕著に現れることが観測され、複数の電子間の散乱によるオージェ再結合過程が重要になるためと考えられた。また、フルエンスを一定に保ちつつ、励起波長を400nmから530nmまで変化させた場合、励起されるエネルギー領域が伝導帯の中央からだんだん下端に近づき、最終的には伝導帯の少し下に存在する励起子準位を励起することが可能となる。この場合のTHz光の応答は図5(b)に示したように長波長になるにつれて減少した。類似のペロブスカイトであるMAPbI<sub>3</sub>試料においては、励起子準位と伝導帯の下端とのエネルギー差が小さく、室温において熱による励起子から伝導帯への電子励起が起これ、このことがMAPbI<sub>3</sub>試料の太陽電池としての高効率につながっているが、MAPbBr<sub>3</sub>試料ではこのエネルギー差が室温よりも大きいため、励起子準位にある電子はそこにとどまっていることが示された。この結果は、MAPbBr<sub>3</sub>試料を用いて励起子ポラリトン形成した場合でも、ポラリトンからの伝導帯への熱励起は起きづらいと考えられ、効率の良いポラリトン凝縮状態の形成に有利に働くのではないかと期待される。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Laurio Christian M、Katsuki Hiroyuki、Yanagi Hisao	4. 巻 32
2. 論文標題 Numerical simulations on strong coupling of Bloch surface waves and excitons in dielectric-semiconductor multilayers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 415003 ~ 415003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ab9d48	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 Okochi Hiroto、Katsuki Hiroyuki、Tsubouchi Masaaki、Itakura Ryuji、Yanagi Hisao	4. 巻 11
2. 論文標題 Photon Energy-Dependent Ultrafast Photoinduced Terahertz Response in a Microcrystalline Film of CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbBr <sub>3</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 6068 ~ 6076
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c01393	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 Yano Keisuke、Katsuki Hiroyuki、Yanagi Hisao	4. 巻 150
2. 論文標題 Mode selective excitation of terahertz vibrations in single crystalline rubrene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 054503 ~ 054503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5068732	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 Mizuno Hideyuki、Akagi Hiroshi、Tsubouchi Masaaki、Itakura Ryuji、Katsuki Hiroyuki、Yanagi Hisao	4. 巻 58
2. 論文標題 Incident angle and photon energy dependence of polariton lasing in organic microcavity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 052003 ~ 052003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab0507	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 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 田中 誠人, 松尾 匠, 水野 斎, 香月 浩之, 柳 久雄
2. 発表標題 有機半導体におけるコヒーレント輻射光の時間空間コヒーレンス評価
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松内 秀直, Christian M. Laurio, 香月 浩之, 柳 久雄
2. 発表標題 有機半導体TDAFを用いた励起子ポラリトンにおける緩和過程の時間分解測定
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroyuki Katsuki, Hiroto Okochi, Hisao Yanagi, Masaaki Tsubouchi, Ryuji Itakura
2. 発表標題 Photon Energy Dependent Ultrafast Photoinduced Terahertz Response in a Thin Film of CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbBr <sub>3</sub>
3. 学会等名 光・量子ビーム科学合同シンポジウム2020（OPT02020）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松内 秀直, Garrek Stemo, 香月 浩之, 柳 久雄
2. 発表標題 有機半導体TDAFを用いた励起子ポラリトンにおける緩和過程の時間分解測定
3. 学会等名 2021年 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 香月 浩之
2. 発表標題 強結合ポラリトン状態を利用したコヒーレント光源への応用
3. 学会等名 レーザー学会第41回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Christian M. Laurio, Hiroyuki Katsuki, and Hisao Yanagi
2. 発表標題 One-dimensional photonic crystal as a platform for long-propagating Bloch surface wave polaritons
3. 学会等名 International Conference on Nano-photonics and Nano-optoelectronics 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大河内 裕斗, 香月 浩之, 坪内 雅明, 板倉 隆二, 柳久雄
2. 発表標題 ハロゲン化鉛ペロブスカイト薄膜における電子フォノン相互作用の光学測定
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 矢野 敬祐, 香月 浩之, 柳 久雄
2. 発表標題 極低温領域におけるルブレン単結晶中のコヒーレントフォノン制御
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田 航, 大河内 裕斗, 水野 斎, 香月 浩之, 柳 久雄
2. 発表標題 フェムト秒ポンプ-プローブ法によるTPCO結晶の励起状態ダイナミクスの研究
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大河内 裕斗, 香月 浩之, 坪内 雅明, 板倉 隆二, 柳久雄
2. 発表標題 ハロゲン化鉛ペロブスカイト薄膜の可視ポンプ THz プ ロープ法による過渡透過測定
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

1. 発表者名 水野英之、柳久雄、香月浩之、赤木浩、坪内雅明、板倉隆二
2. 発表標題 Ultrafast Relaxation Dynamics of Organic Microcavity Polaritons
3. 学会等名 阪大関西研合同シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideyuki Mizuno, Hisao Yanagi, Hiroshi Akagi, Masaaki Tsubouchi, Ryuji Itakura, and Hiroyuki Katsuki
2. 発表標題 Ultrafast Relaxation Dynamics of Room-temperature Organic Microcavity Polaritons
3. 学会等名 EXCON2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 香月浩之
2. 発表標題 有機薄膜ポラリトンを用いたコヒーレント制御へ向けて
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 C. Laurio, H. Katsuki and H. Yanagi
2. 発表標題 One-dimensional dielectric multilayer for the investigation of long-propagating Bloch surface wave polaritons
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 水野英之, 柳久雄, 香月浩之, 赤木浩, 坪内雅明, 板倉隆二
2. 発表標題 室温における有機半導体キャビティポラリトン誘導散乱過程の観測
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢野 敬祐, 香月 浩之, 柳 久雄
2. 発表標題 遅延ダブルパルス励起を用いたルブレン結晶のフォノン振幅制御
3. 学会等名 分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西脇圭佑, 香月浩之, 柳久雄
2. 発表標題 一次元有機半導体結晶における空間コヒーレンスの評価
3. 学会等名 分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 香月浩之, 大槻幸義, 安食徹, 後藤悠, 大森賢治
2. 発表標題 強電場レーザーパルスを用いた波束の分散制御
3. 学会等名 分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田 航, 大河内 裕斗, 香月 浩之, 柳 久雄
2. 発表標題 フェムト秒紫外ポンプ 白色プローブ法によるTPCO結晶の励起状態ダイナミクスの研究
3. 学会等名 日本化学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 香月浩之
2. 発表標題 分子性固体中の量子干渉の制御
3. 学会等名 日本化学会年会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 香月浩之
2. 発表標題 有機半導体を利用したポラリトンのコヒーレント制御を目指して
3. 学会等名 分子研研究会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ <a href="https://mswebs.naist.jp/LABs/optics/research/detail/85">https://mswebs.naist.jp/LABs/optics/research/detail/85</a> 個人ホームページ（研究内容について記載） <a href="https://hkatsuki21.wixsite.com/mysite2">https://hkatsuki21.wixsite.com/mysite2</a>
---

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

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