

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04577

研究課題名(和文)高Q値有機結晶ウィスパリングギャラリーモード共振器の狭線幅スペクトル形状の解析

研究課題名(英文) Analysis of spectral shapes with narrow linewidths of high-Q organic crystal whispering gallery mode cavities

研究代表者

阪東 一毅 (Bando, Kazuki)

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：50344867

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：これまで自己組織的に形成する有機リング結晶がウィスパリングギャラリーモード(WGM)共振器として振る舞い、その共振器Q値が2000程度となることを示してきた。しかしスペクトル線幅が細いため一般の分光器では分解能に限界があったため、フーリエ分光でスペクトル形状を明らかにする試みを行った。実際に、発光をフーリエ分光することによって得られたスペクトル形状は計測に用いた分光器分解能を超える狭線幅を持つことが明らかとなった。さらに複数のWGMピークについて、よりQ値の高いピークほど通常の発光スペクトルから見積もられたQ値より大きくなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体微小共振器は基礎科学的興味にとどまらず、発光量子効率向上、センサー応用、レーザー発振性能の向上など、様々な実用上の課題にも大きく貢献することが期待されてきた。特に有機材料系は素材自身の特徴など多様な点で実用化に期待が集まっている。これらのデバイスでは共振器の性能が重要であり、そのQ値の把握・制御がデバイス実現への本質的課題である。本研究で得られた有機結晶リング共振器は極めて高い共振器Q値を有しており、そのQ値を精密に見積もることは極めて重要である。分光器分解能を超える線幅の共振器モードについて、フーリエ分光という手法を用いて効率的かつ精密にQ値が得られたことは極めて重要であると言える。

研究成果の概要(英文)：It has been shown that self-assembled organic ring crystals behave as whispering gallery mode (WGM) cavities with Q-factors of about 2000. However, due to the narrow spectral linewidth, it was difficult to measure the precise linewidth using an ordinary spectrometer. Therefore, an attempt was made to clarify their spectral shapes by Fourier spectroscopy. In fact, it was found that their spectral shapes obtained by Fourier spectroscopy have narrow linewidths exceeding the resolution of the spectrometer used for the measurement. Furthermore, for several WGM peaks, the higher the Q-factor of the peak, the larger the Q-factor estimated from the ordinary photoluminescence spectra.

研究分野：光物性

キーワード：有機結晶 自己組織化 リング共振器 ウィスパリングギャラリーモード Q値

1. 研究開始当初の背景

近年、有機材料を利用したマイクロキャビティの研究に注目が集まっている。有機材料は発光量子収量の高さやプロセスの簡易性・フレキシブル性・低コスト性などから、マイクロサイズの光閉じ込め構造の研究が多く試みられている。国内では有機色素ナノファイバーから光導波路やリング共振器が作製された報告や、ポリマー微小球で極めて高い Q 値を示した WGM 共振器などが報告されている。このような高 Q 値の共振器は各種センサーや光デバイスとしての応用が期待されており、共振器損失の詳細解明や Q 値の向上が求められる。

研究代表者はこれまで 共役有機半導体である(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(TPCO)の KCl 結晶表面への気相成長により、マイクロリング状結晶の自己組織形成に成功し、さらにこれが WGM 共振器として機能し、極めて高い Q 値 (~2000) とフィネス (~35) を持つ自然放射光の WGM が形成されることを示した。有機結晶系の自己組織化リングではトップデータである。また、この Q 値はリングサイズやモード次数に系統的に依存することを明らかにした。また、WGM ピークは明確に温度に依存してピークシフトすることを確認した。これは主に屈折率変化に伴うもので、温度センサーへの応用が期待できる。

しかし、この一部のリング結晶では、リング構造中に光波長程度以下のサイズのギャップを伴って成長する場合があることが最近確認された。Q 値の向上を目指すためにも、このような構造欠陥がもたらす WGM への影響を解明することは重要である。また WGM は複数の横モードが同時に形成するため、異なる横モードシリーズの WGM が重なる領域では、Q 値の見積もりが難しい。さらに上述のように温度依存性も存在することから、外部環境によるピークシフトの影響も考慮する必要がある。特に外部環境の時間揺らぎが計測時間に比べて速い場合、スペクトルはガウス関数形状に近づき、Q 値の見積りに大きく影響する。その一方でこれらの WGM 線幅 (約 1meV) は分光器分解能に近いため、Q 値の見積り自体が困難になりつつある。以上のように WGM 共振器における Q 値の精密な評価は極めて重要な課題になってきている。

2. 研究の目的

本研究では TPCO マイクロリング結晶で形成する WGM 発光についてフーリエ分光を適用し、分光器分解能以下のスペクトル形状を再現することで Q 値の詳細とその原因を調べることを目的とする。

3. 研究の方法

TPCO マイクロリング結晶を気相成長法によって作製し、単一リング結晶からの発光を顕微分光システムを通して取得した。その発光についてフーリエ分光を行うため、マイケルソン干渉に通して 30cm 分光器(300 本/mm)に取り込み、光学遅延を設けながら発光の干渉強度を計測した。マイケルソン干渉計の光学遅延については、ステップモーターステージを用いて数十 μm ~ 数 mm 程度のマクロなスケールで制御すると同時に、ナノスケールで精密に制御するために当初は光路中に石英板を挿入し回転させる機構を設けて制御した。しかし、この石英板による制御は再現性に問題があることが早い段階で判明したため、代わりにピエゾステージを一方の光路に設置し、ナノスケールで精密に制御する仕様に変更した。

また、光学系の構築当初から干渉計を通した後の発光強度のロスが大きいことがわかってきたため、計測時間を長くすることで信号の S/N 比を改善する試みを行っていた。しかし、計測に時間がかかると、レーザー励起による試料の劣化や、周囲環境の温度による共振器モードのエネルギー変化などの種々の問題を引き起こす問題も同時に生じたため、干渉計への発光強度取り込みロスを本質的に減らすため、顕微分光システムから干渉計へ取り込む際の結合光学系を根本的に見直し、取り込み用の対物レンズと干渉計内にコリメート光を導入するためのレンズなどを準備し、干渉計を再構築した。

また、紫外レーザー励起による試料の劣化を改善する試みも行った。これまで大気中での計測を行っていたが、空気中の酸素との光化学反応を避けるため、試料を窒素ガス雰囲気中に設置したまま測定可能なシステムを構築した。これにより数時間程度の紫外レーザー励起でも試料劣化が生じないことを確認した。

以上のような光学系の構築と改良を繰り返し、干渉計を通した単一リング結晶からの発光を光学遅延を設けながら自己相関干渉させ、その発光を分光器に入力して発光自己相関干渉スペクトルを測定した。

さらに得られたフーリエ分光測定データから、各 WGM ピークの光学遅延に対する干渉度 (Visibility) を解析した。このとき、干渉計の二つの光路差間を固定する制御は行っていないため、周囲環境温度などの自然変化によるわずかな光路差変化が生じることから、これを解析上で除去するためのアルゴリズムを構築し、S/N 比をできるだけ良い状態で維持したまま、各 WGM ピーク発光の Visibility を得る解析手法を開発した。

4. 研究成果

図1は、干渉計を通さない場合のリング結晶のcw励起発光スペクトルである。1.8eV~2.9eVの広い波長帯域で発光が生じるが、その中で極めて鋭いピーク構造が複数確認でき、これらがリング共振器内で定在波を形成したWGM発光である。ピークではないバックグラウンド発光が発光波長全体に存在しているが、これらはリングに閉じ込められることなくリークした発光である。

本研究で対象とするのは、WGM発光成分である。特に約1.8~2.2eV帯においてバックグラウンド発光が相対的に弱く、極めて鋭いピークを持つ一連のWGM発光シリーズが存在するため、これらについてフーリエ分光測定を行い解析を行った。

図2は、2.111eVのピークについてフーリエ分光測定を行い、遅延時間に対してVisibilityをプロットしたものである。黒プロットが実験結果であり、遅延時間とともに強度がわずかに振動しながら減衰していることがわかる。この振動はバックグラウンド発光成分によるものである。また300fs以降はゆるやかに減衰していくことがわかるが、これがWGM発光によるものである。赤線はWGM発光がローレンツ関数形状であることを仮定した場合のフィッティング結果である。また、緑線はそのうちバックグラウンド発光の成分だけを抜き出したものであり、青線はローレンツ関数形状のWGM発光成分だけを抜き出したものである。

図3は図2のVisibilityをフーリエ変換することによってスペクトルを再現したものである。図2の赤線をフーリエ変換することによって得られたスペクトル形状が図3の赤線であり、緑線はバックグラウンド成分のみを再現したものである。また、灰色プロットと黒プロットは30cm分光器による通常の測定で得られた発光スペクトルであり、それぞれグレーティングが300本/mm、1200本/mmの場合のものである。あきらかに、300本/mmでは分解能が不十分であり、フーリエ分光から再現されたスペクトル線幅よりもかなり大きいことが分かる。また、高分解能の1200本/mmでもわずかに線幅がフーリエ分光の結果よりも大きいことがわかる。つまり、1200本/mmの回折格子を用いた通常の発光スペクトルでも、この2.111eVのWGM発光に対しては分解能が不十分であったと言える。

さらに1.9~2.1eVの範囲に観測されたWGMピークのQ値を図4に示す。灰色プロットは通常の分光器スペクトルから得られた線幅から計算されたQ値であり、赤プロットはフーリエ分光から得られた線幅から計算されたQ値である。より高エネルギー側のWGMピークのQ値が大きいことがわかる。また分光器スペクトルのQ値も同様の傾向を示しているが、フーリエ分光から得られたQ値よりもすべて小さく見積もられており、より高いQ値のピークほどその乖離が増大していることがわかる。またこれまで得られなかった2000を超えるQ値のWGMピークがフーリエ分光により観測されたことは特筆すべきことである。

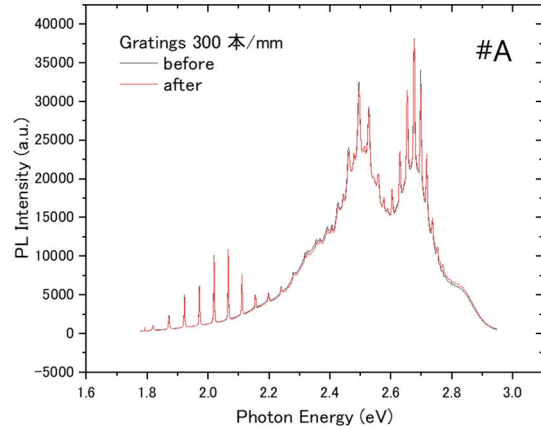


図1 リング結晶発光スペクトル

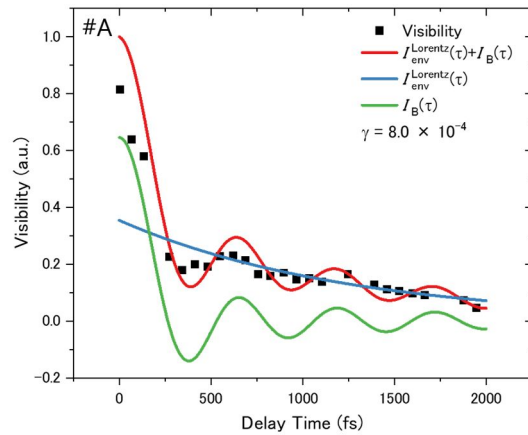


図2 発光ピーク(2.111eV)のVisibility

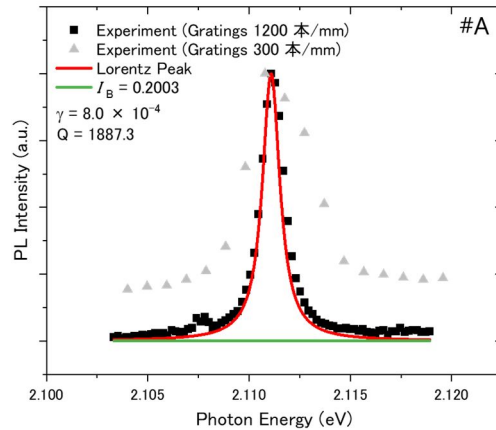


図3 発光ピーク(2.111eV)の再現

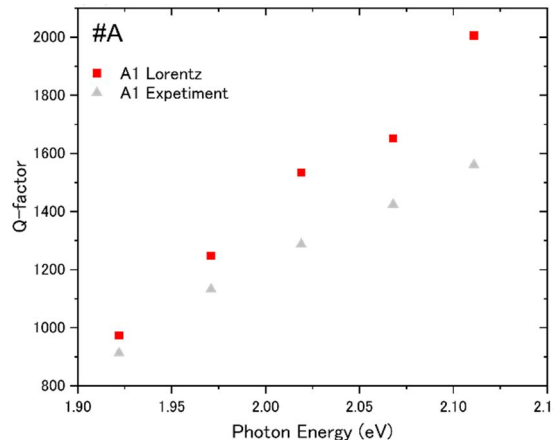


図4 WGM ピークシリーズのQ値

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 1件）

1. 著者名 Hitoshi Mizuno, Tomomi Jinjyo, Kazuki Bando, Fumio Sasaki, Kenichi Yamashita, Hisao Yanagi	4. 巻 9
2. 論文標題 Impact of material parameters on strong exciton-photon coupling states formed in microcrystal resonators of p- and n-type thiophene/phenylene co-oligomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY C	6. 最初と最後の頁 11189-11197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1tc02024b	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 Hitoshi Mizuno, Tomomi Jinjyo, Kazuki Bando, Fumio Sasaki, Hisao Yanagi	4. 巻 3
2. 論文標題 Observation of Size-Dependent Optical Properties Based on Surface and Quantum Effects in Nanocrystals of 5,5'-Bis(4-Biphenyl)-2,2'-Bithiophene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Photonics Research	6. 最初と最後の頁 2100323
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adpr.202100323	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Masamitsu Amano, Kazuhito Otsuka, Tohru Fujihara, Hisao Kondo, Kazuki Bando	4. 巻 120
2. 論文標題 Slow-light dispersion of a cavity polariton in an organic crystal microcavity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 133301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0079497	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 Inou Ikumi, Fujimoto Masato, Bando Kazuki	4. 巻 4
2. 論文標題 Anticrossing Behavior in Nanolayered Heterostructures Caused by Coupling between a Planar Waveguide Mode in an Anthracene Single Crystal and a Silver Surface Plasmon Polariton Mode: Implications for Attenuated Total Reflection Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 250 ~ 259
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c02571	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4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 甚上 知美、水野 斎、阪東 一毅、佐々木 史雄、柳 久雄
2. 発表標題 (チオフェン/フェニレン) コオリゴマーナノ結晶の作製と量子サイズ効果の検証
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 樋口 献、甚上 知美、水野 斎、阪東 一毅、佐々木 史雄、柳 久雄
2. 発表標題 シアノ基置換(チオフェン/フェニレン) コオリゴマーナノ結晶の作製とその光学特性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 水野 斎、甚上 知美、阪東 一毅、佐々木 史雄、柳 久雄
2. 発表標題 ブチル基置換(チオフェン/フェニレン) コオリゴマーの結晶多形形成による光学特性の変化
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 南裕行、渡辺勝、田村尚樹、阪東一毅、近藤久雄
2. 発表標題 有機結晶微小共振器における共振器結合定数の活性層内位置依存性
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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