

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科博士論文

博士 (理学)

有機半導体マイクロキャビティにおける
励起子ポラリトンの緩和およびポ
ラリトンレージングに関する研究

水野 英之
(物質創成科学専攻)

主指導教官 柳 久雄 教授

2019年3月

Relaxation of exciton-polaritons and polariton lasing in organic semiconductor microcavity

Hideyuki Mizuno
(Doctoral Program in *Materials Science*)

Submitted to the Graduate School of
Materials Science
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy in
Science

at Nara Institute of Science and Technology

Adviser : Hisao Yanagi

March 2019

目次

略号	iii
表目次	iv
図目次	vii
緒言	1
参考文献	3
第1章 キャビティポラリトンの基礎	5
1.1 光-物質間の弱結合と強結合	5
1.2 光子-励起子強結合	7
1.2.1 キャビティフォトンの分散	7
1.2.2 誘電体多層膜を利用した光閉じ込め	9
1.2.3 光子-励起子強結合の半古典論	10
1.2.4 光子-励起子強結合の量子論	15
1.3 励起子ポラリトンのボース粒子性	18
1.3.1 フォトンレージング	18
1.3.2 無機半導体マイクロキャビティにおけるポラリトンレー ジングとポラリトン凝縮	19
1.3.3 励起子ポラリトンのパラメトリック散乱と励起角度依存性	23
1.3.4 有機半導体マイクロキャビティにおけるポラリトンレー ジングおよびポラリトン凝縮	26
1.3.5 有機半導体マイクロキャビティにおける緩和過程	29
1.4 運動量空間のイメージング	31
第1章 参考文献	34
第2章 有機半導体マイクロキャビティにおけるポラリトンレージングの励 起角度および励起波長依存性	39
2.1 背景	39
2.2 方法	41

2.2.1	マイクロキャビティの作製	41
2.2.2	角度分解反射/透過率スペクトル測定	43
2.2.3	k -space 発光イメージ測定	44
2.3	結果と考察	47
2.3.1	励起子ポラリトンおよびポラリトンレージングの観察	47
2.3.2	ポラリトン発光の励起角度および励起波長依存性	53
2.4	結論	60
第2章 参考文献		61
第3章 ダブルパルス励起によるポラリトンレージング位相制御の試み		65
3.1	背景	65
3.2	方法	66
3.2.1	マイクロキャビティの作製	66
3.2.2	光学測定	67
3.3	結果と考察	68
3.3.1	励起子ポラリトンおよびポラリトンレージングの観測	68
3.3.2	ダブルパルス励起によるポラリトンレージングの光制御	72
3.4	結論	75
第3章 参考文献		77
結言		79
まとめ		79
今後の展望		79
謝辞		81
付録 A サンドイッチ型マイクロキャビティにおける発光の励起密度依存性		83
実験方法		83
結果と考察		85
参考文献		89
付録 B 転送行列		91
単層膜における光の伝播		91
多層膜における光の伝播		95
参考文献		96

略号

BEC	Bose-Einstein Condensation	ボースアインシュタイン凝縮
DBR	Distributed Bragg Reflector	分布ブラッグ反射器
fs	femto second	フェムト秒
MeLPPP	Methyle-substituted ladder type poly(<i>p</i> -phenylene)	
nm	nano meter	ナノメートル
LP	Lower Polariton	下枝ポラリトン
LPB	Lower Polariton Branch	下枝ポラリトン分枝
TDAF	2,7-bis[9,9-di(4-methylphenyl)-fluoren-2-yl]-9,9-di(4-methylphenyl)fluorene	
TDBC	5,5',6,6'-tetrachloro-1,1'-diethyl-3,3'-di(4-sulfobutyl)-benzimidazolocarbocyanine	
s	second	秒
TE		
TM		
UP	Upper Polariton	上枝ポラリトン
UPB	Upper Polariton Branch	上枝ポラリトン分枝
VCSEL	Vertical Surface Emitting Laser	面発光レーザー
μm	micro meter	マイクロメートル

表 目 次

1.1 Differences between an exciton-polariton BEC, exciton-polariton laser, and a vertical surface emitting laser (VCSEL) [6]. (Springer Nature より許諾を得て転載)	23
2.1 フィッティングパラメータ。	48
3.1 フィッティングパラメータ。	70
A.1 キャビティ長の算出に用いた物理量。	85

目 次

1.1	光と物質の相互作用の模式図。	6
1.2	マイクロキャビティの模式図。	7
1.3	ファブリペロー共振器における光閉じ込め。	8
1.4	(a) 片面 DBR と (b) 空の DBR キャビティの反射スペクトル。	10
1.5	DBR マイクロキャビティに閉じ込められた電場 (波長 400nm) の (a) 振幅と (b) 強度。	10
1.6	ローレンツモデルから得られる誘電関数の例。	12
1.7	ポラリトン方程式から得られる分散関係。	13
1.8	活性層の屈折率分散とマイクロキャビティの反射率。	14
1.9	励起子ポラリトンの分散。	16
1.10	励起子ポラリトンの分散と Hopfield 係数の detuning 依存性。	17
1.11	無機半導体励起子ポラリトンの緩和過程 [6]。 (Springer Nature より許諾を得て転載)	20
1.12	CdTe マイクロキャビティにおけるポラリトン凝縮 [13]。 (Springer Nature より許諾を得て転載)	22
1.13	GaAs系マイクロキャビティにおけるポラリトンレージングからフ ォトンレージングへの相転移 [20]。 (National Academy of Science より許諾を得て転載)	24
1.14	無機半導体マイクロキャビティにおけるパラメトリック散乱 [21]。 (American Physical Society より許諾を得て転載)	25
1.15	ポラリトンパラメトリック散乱の励起角度依存性 [21]。 (American Physical Society より許諾を得て転載)	25
1.16	TDAF マイクロキャビティにおけるポラリトン凝縮 [28]。 (Springer Nature より許諾を得て転載)	27
1.17	MeLPPP マイクロキャビティにおけるポラリトン凝縮 [29]。 (Springer Nature より許諾を得て転載)	28
1.18	有機分子の分子内振動と吸収・発光スペクトル。	29
1.19	実空間イメージと k -space イメージの結像。	32

1.20 (a) 等方的な分布を持つ k -space イメージの例。(b) スリットによって切り出された k -space イメージの 1 次元像。(c) b の像がグレイティングによって横方向に波長分散が与えられた k -space イメージ。	33
2.1 TDAF と TDBC の分子構造。	42
2.2 作製されたマイクロキャビティの模式図。	43
2.3 真空蒸着装置の模式図。	43
2.4 TDAF の吸収・発光スペクトル [20]。 (John Wiley and Sons より許諾を得て転載)	44
2.5 (a) 角度分解透過・反射測定装置。(b) 角度分解発光スペクトル測定装置の光学系。	45
2.6 励起パルス発生装置の模式図。	46
2.7 Top DBR および Bottom DBR の垂直入射透過率スペクトル。	47
2.8 (a) $\alpha=0$ から 30° において測定された角度分解透過率スペクトル。 (b) $\alpha=35$ から 70° において測定された角度分解反射率スペクトル。 (c) 角度分解透過・反射率スペクトルのピークのプロット。実線はフィッティングから得られた LPB と UPB の分散曲線を表し、破線はキャビティ光子と励起子の分散曲線を表す [23]。	50
2.9 LPB に含まれる励起子成分および光子成分の割合。	51
2.10 吸収フルエンス (a) $15.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ と (b) $31.6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ における角度分解発光スペクトル。入射角 θ は 55° とし、励起光子エネルギーは $E_{\text{pump}} = 3.26 \text{ eV}$ とした [23]。	52
2.11 (a) 0 度方向の発光スペクトルの励起密度依存性。(b) 0 度方向の発光スペクトルの積分強度と半値線幅。(c) 0 度方向の発光スペクトルのピークエネルギー [23]。	53
2.12 励起子ポラリトンの分散曲線と励起密度依存性を調べた励起点のマップ [23]。	55
2.13 図 2.12 の励起点 #1 から #7 における (a) $k_{\parallel} = 0$ 方向の発光強度と (b) 線幅の励起密度依存性 [23]。	56
2.14 図 2.12 の励起点 #a から #g における (a) $k_{\parallel} = 0$ 方向の発光強度と (b) 線幅の励起密度依存性 [23]。	57
2.15 $(\theta_{\text{pump}}, E_{\text{pump}}) = (45^\circ, 3.80 \text{ eV})$ における角度分解発光スペクトル [23]。	58

3.1	(a) 遅延時間を持つダブルパルスの模式図。 (b) ダブルパルスの遅延時間に対する電場強度の変化の例。ただしシングルパルスの強度を 1 とする。	66
3.2	作製された 2 種類のマイクロキャビティの模式図。	67
3.3	ダブルパルス励起による角度分解発光測定的光学系の模式図。	68
3.4	(a) 角度分解反射率スペクトル。 (b) フィッティングから得られた励起子ポラリトン分散曲線。	69
3.5	入射フルエンス (a) 1.88 mJ/cm^2 (b) 3.16 mJ/cm^2 における角度分解発光スペクトル。赤い破線は a から得られた各角度における発光スペクトルのピークエネルギーを示す。	70
3.6	発光角度 0 度方向のスペクトルの励起密度依存性。	71
3.7	0 度方向の発光スペクトルの (a) ピーク強度および半値線幅、(b) ピークシフトの励起密度依存性。	71
3.8	(a) ダブルパルスの遅延時間に対する 0 度方向の発光スペクトルの変化。赤線はフォトダイオードで測定したダブルパルスの強度変化を表す。 (b) 遅延時間-10 fs(赤線)、-9 fs(青線) における発光スペクトル。 (c) 遅延時間 29.5 fs(赤線)、30.5 fs(青線) における発光スペクトル。	73
3.9	(a) 遅延時間-40 から 50 fs における発光スペクトルのピーク強度。 (b) 遅延時間 20 から 110 fs における発光スペクトルのピーク強度。	75
3.10	(a) 無機半導体マイクロキャビティにおいて報告されているコヒーレント制御実験。 (b) 有機半導体マイクロキャビティにおいて考えられるコヒーレント制御実験。	76
A.1	サンドイッチ型マイクロキャビティの模式図。	84
A.2	サンドイッチ型マイクロキャビティの写真。	84
A.3	マイクロキャビティ中心部における角度分解発光スペクトルの励起密度依存性。	86
A.4	マイクロキャビティ端部における角度分解発光スペクトルの励起密度依存性。	87
B.1	単層膜における光の伝播 [1]。	92
B.2	p 偏光(TM 偏光) の反射と屈折 [1]。	93
B.3	s 偏光(TE 偏光) の反射と屈折 [1]。	93
B.4	多層膜における電場振幅の大きさ [1]。	95

緒言

光と物質は、吸収および発光を通じて相互作用する。この光-物質の相互作用は、共振器構造などを用いて共振器中に長く光を閉じ込めると光が共振器から放出されるまでに光が吸収・発光を繰り返す回数を多くすることができる。その結果、光-物質の相互作用が光及び物質の損失と比較して大きくなると系は強結合状態と呼ばれ、光と物質を別々の状態として扱うことができなくなる。強結合領域において、ポラリトンと呼ばれる光-物質の混成状態が新しい固有状態として形成される。またこのような共振器構造はマイクロキャビティと呼ばれる。物質には様々な励起状態が存在していることから予想されるように、多種多様な光-物質強結合状態が存在する。光子-フォノン強結合、光子-振動励起強結合などが例として挙げられる。光-物質強結合の中で最も代表的なものとして光子-励起子強結合状態が挙げられる、この準粒子は励起子ポラリトンと呼ばれる。励起子ポラリトンの重要な特徴のひとつは有効質量の小ささである。共振器に閉じ込められた光子の有効質量が小さいので、結果として光子-励起子の混成状態であるポラリトンの有効質量も小さくなる。また光子と励起子はともに整数のスピンを持つボース粒子である。励起子ポラリトンの小さい有効質量とボース粒子性は、比較的高温において励起子ポラリトンがボース粒子性を発現することを可能にする。これは(準)粒子間の可干渉距離が熱的ドブロイ波長 $\lambda_{dB} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$ より小さくなったときにボース粒子の最低エネルギー状態への縮退が起こるからである。このようなボース粒子が最低状態へ縮退し巨視的なコヒーレンスを形成する現象はボースアインシュタイン凝縮(BEC)と呼ばれる。上の式から熱的ドブロイ波長は(有効)質量の平方根に反比例することがわかる。実際に、比較的高温環境下(5 K)で無機半導体マイクロキャビティにおいて生成された励起子ポラリトンがBECに似た相転移を発現した結果として、準熱平衡状態および大規模なコヒーレンス形成が報告された[1]。一方でルビジウムなどによる原子のBECや原子レーザーのような重いボース粒子の相転移を引き起こすためには、 μK オーダーの極低温が必要である。このことから励起子ポラリトンは大掛かりで高コストな冷凍器を必要とせず巨視的なコヒーレンス形成を実現できるという運用上大きな利点をもつことがわかる。

さらに有機半導体 [2-4] や一部のワイドギャップ無機半導体 [5,6] を用いたマ

マイクロキャビティでは、室温においても励起子ポラリトンによるコヒーレンス形成が報告されている。室温におけるコヒーレンス形成を達成できるデバイスの中で、特に有機半導体マイクロキャビティはエピタキシャル成長などの高度な結晶成長法を必要とせず蒸着やスピコートで作製できる点や、置換基の交換などによる広範囲な波長可変性も大きなメリットである。以上から有機半導体マイクロキャビティは室温においてもコヒーレントな状態を扱うことができる量子デバイスとして大きな可能性を有しているといえる。

最後に小さな有効質量によって励起子ポラリトンが獲得するもう一つの重要な特徴について紹介する。それは励起子ポラリトンの運動制御性である。これまで量子状態の制御が行われてきた対象は、気相中の孤立分子 [7] や原子 BEC [8] にはじまり、凝縮相における分子結晶 [9]、無機半導体の孤立励起子などが例としてあげられる。これらの量子制御の実験では、波動関数の位相や振幅が制御の対象であった。レーザーによって運動量を与えることでそれらの系における量子状態の運動を制御することは原理的に可能ではあるが、対象となる(準)粒子の有効質量が大きいので実際にはほとんど動かすことはできない。これに対して励起子ポラリトンは前述したように光由来の小さい有効質量を持つので、レーザーで励起子ポラリトンの運動(空間的な伝搬)を制御できることである。これは励起子ポラリトンがこれまでの量子デバイスにおいて制御可能であった量子状態の位相や振幅に加えて、新たな自由度として運動量も制御可能であることを意味する。実際に、ポラリトンのダイナミックな運動を利用した古典的なレーザー制御トランジスタ [10] や、調和振動の観測が報告されている [11]。以上より、有機半導体マイクロキャビティにおける励起子ポラリトンは、室温動作可能かつ運動量を制御可能であることから量子デバイスの新たな可能性を拓くデバイスであるといえる。

本論文は、これまで実現されていない有機半導体マイクロキャビティを利用したコヒーレント制御の実現に向けて、有機半導体励起子ポラリトンのコヒーレンス形成過程および緩和過程について調査することを研究目的とする。有機半導体のマイクロキャビティにおけるコヒーレンスの形成過程やポラリトンの緩和過程を調べることは、系の量子状態を制御する上で必要不可欠である。光-物質強結合に関する研究は、量子情報処理の分野への応用が期待されるだけでなく、有機半導体励起子ポラリトンレーザー実現に向けても重要な知見になると考えられ、将来的には低閾値における電流励起有機レーザー実現にも繋がると思われる。

参考文献

- [1] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymańska, R. André, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, and L. S. Dang. Bose-Einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, Vol. 443, pp. 409–414, September 2006.
- [2] S. Kéna-Cohen and S. R. Forrest. Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity. *Nature Photonics*, Vol. 4, pp. 371 EP –, 04 2010.
- [3] K. S. Daskalakis, S. A. Maier, R. Murray, and S. Kéna-Cohen. Nonlinear interactions in an organic polariton condensate. *Nature Materials*, Vol. 13, pp. 271 EP –, 02 2014.
- [4] J. D. Plumhof, T. Stöferle, L. Mai, U. Scherf, and R. F. Mahrt. Room-temperature bose-einstein condensation of cavity exciton-polaritons in a polymer. *Nature Materials*, Vol. 13, pp. 247 EP –, 12 2014.
- [5] S. Christopoulos, G. B. H. von Högersthal, A. J. D. Grundy, P. G. Lagoudakis, A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Christmann, R. Butté, E. Feltin, J.-F. Carlin, and N. Grandjean. Room-Temperature Polariton Lasing in Semiconductor Microcavities. *Physical Review Letters*, Vol. 98, No. 12, p. 126405, March 2007.
- [6] T. Guillet, M. Mexis, J. Levrat, G. Rossbach, C. Brimont, T. Bretagnon, B. Gil, R. Butté, N. Grandjean, L. Orosz, F. Réveret, J. Leymarie, J. Zúñiga-Pérez, M. Leroux, F. Semond, and S. Bouchoule. Polariton lasing in a hybrid bulk ZnO microcavity. *Applied Physics Letters*, Vol. 99, No. 16, p. 161104, October 2011.
- [7] K. Ohmori, H. Katsuki, H. Chiba, M. Honda, Y. Hagihara, K. Fujiwara, Y. Sato, and K. Ueda. Real-Time Observation of Phase-Controlled Molecular Wave-Packet Interference. *Physical Review Letters*, Vol. 96, No. 9, p. 093002, March 2006.
- [8] L. V. Hau, S. E. Harris, Z. Dutton, and C. H. Behroozi. Light speed reduction to 17 metres per second in an ultracold atomic gas. *Nature*, Vol. 397, pp. 594 EP –, 02 1999.

- [9] H. Katsuki, Y. Kayanuma, and K. Ohmori. Optically engineered quantum interference of delocalized wave functions in a bulk solid: The example of solid para-hydrogen. *Phys. Rev. B*, Vol. 88, p. 014507, Jul 2013.
- [10] D. Ballarini, M. de Giorgi, E. Cancellieri, R. Houdré, E. Giacobino, R. Cingolani, A. Bramati, G. Gigli, and D. Sanvitto. All-optical polariton transistor. *Nature Communications*, Vol. 4, p. 1778, April 2013.
- [11] G. Tosi, G. Christmann, N. G. Berloff, P. Tsotsis, T. Gao, Z. Hatzopoulos, P. G. Savvidis, and J. J. Baumberg. Sculpting oscillators with light within a nonlinear quantum fluid. *Nature Physics*, Vol. 8, pp. 190–194, March 2012.

第1章 キャビティポラリトンの基礎

本章ではマイクロキャビティにおける光子-励起子強結合状態を取り扱うための基礎的な事柄を説明する。まず光-物質の相互作用について簡単に説明し、マイクロキャビティにおける光の振る舞いや励起子ポラリトンの基本的な光学特性について説明する。さらに励起子ポラリトンのボース粒子性や無機および有機半導体マイクロキャビティにおけるそれぞれの緩和過程について先行研究を交えて説明する。より詳細については書籍 [1-3] やレビュー論文 [4-9] を参考にされたい。

1.1 光-物質間の弱結合と強結合

光と物質の相互作用は我々の生活のいたるところにあふれている。太陽電池では光が半導体にエネルギーとして吸収されて、やがて電氣的なエネルギーに変換される。我々の目においても類似のエネルギー変換が起こる。これら光と物質の相互作用を一般化して図 1.1 のように示す。光と物質は V という大きさの吸収・発光によって互いにエネルギーをやりとりする。一方で両者が持っているエネルギーのうち互いにやりとりしないエネルギーも存在する。これは例えば太陽電池において半導体が光吸収した際の熱の発生などである。この熱はエネルギーの損失と捉えることができる。したがって光と物質はエネルギーをやりとりするが、そのエネルギー交換は物質中における熱などのエネルギーの損失 γ_{matter} の存在によって常に阻害されることができる。これと同様に、光の損失も考えることができる。物質中に光を入射したとき、物質中を伝搬して透過する光が存在することからわかるように、ある有限の時間だけ物質中に光を閉じ込めることができる。このようにして物質中から放出された光が光としてのエネルギー損失 γ_{light} である。

次にエネルギー交換の大きさについて考えてみる。ここでいうエネルギーの大きさとは、エネルギーの損失と比べた相対的な大きさである。エネルギー交換が小さいとき、光、物質という状態は互いに独立した状態として扱うことができる。しかしエネルギー交換が大きいとき、我々は光と物質という2状態が互いの状態を支え合うものとして考えなければならない。言い換えればもはや

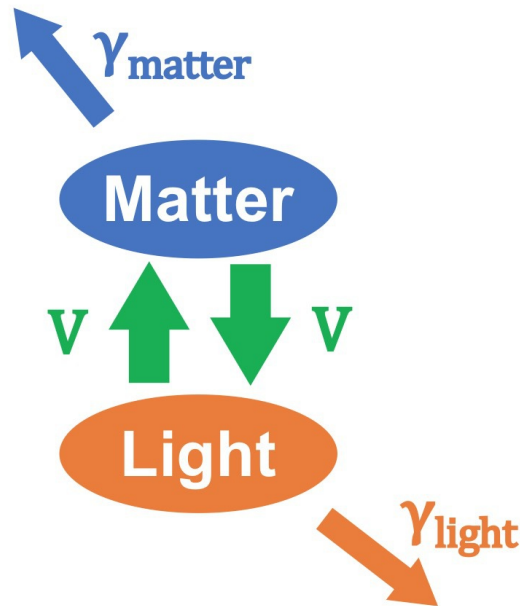


図 1.1: 光と物質の相互作用の模式図。

2 状態をそれぞれ独立したものとして扱うことはできず 2 状態が混ざりあったものとして考えなければならない。これをさらに言い換えれば、光と物質の 2 準位系において光と物質の相互作用を摂動として扱うことはできない。このように相互作用の大きさが光と物質それぞれの損失に比べて大きい場合は強結合領域と呼ばれ、反対に相互作用の大きさが損失に比べて小さい場合は弱結合領域と呼ばれる。

光-物質の強結合は無機半導体を 2 つの鏡で挟んだ μm スケールの共振器構造の中で実現することができる。このような共振器構造はマイクロキャビティと呼ばれる。光がマイクロキャビティの中に入ってきたとき、半導体は光を吸収する。吸収された光エネルギーは半導体の電子に与えられるが、電子はしばらくすると再びエネルギーを光として放出する。マイクロキャビティは放出された光を共振器中に長い間閉じ込めることができる。例えば反射率の高い鏡を用いれば、共振器中の光の寿命を長くすることができる。これは先ほど述べた共振器における光の損失を小さくすることと同義である。つまりマイクロキャビティでは比較的容易に γ_{light} を小さくすることができる。一方で鏡の反射率を高くしても相互作用の大きさ (半導体が光を吸収する確率) と γ_{matter} は影響を受けない。したがって鏡の反射率を高くしていくと光と半導体の電子励起状態 (励起子) の強結合が期待されることがわかる。このようにして形成されたマイクロキャビティにおける光子と励起子の強結合状態は励起子ポラリトン、キャ

ビティポラリトンなどと呼ばれる。

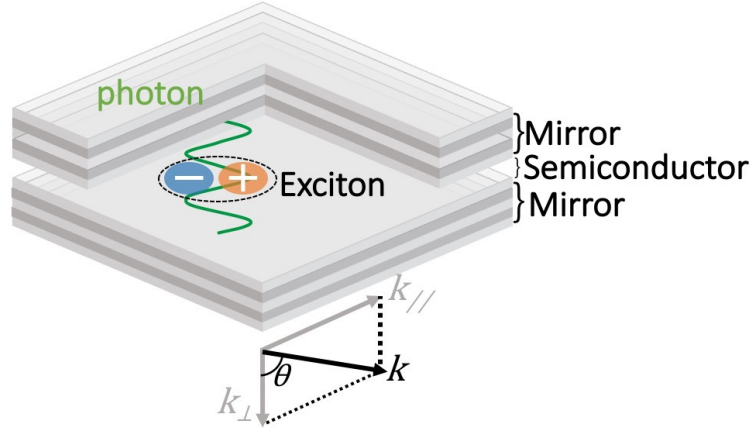


図 1.2: マイクロキャビティの模式図。

1.2 光子-励起子強結合

本節では最も代表的なマイクロキャビティであり、また本論文における研究対象でもある平面マイクロキャビティにおける光子-励起子強結合状態について説明する。平面マイクロキャビティは2枚のミラーによりキャビティの鉛直方向に光を閉じ込める効果を持つ。本節では平面マイクロキャビティにおいて、キャビティに閉じ込められた光の性質やキャビティ内で形成された光子-励起子強結合状態の基本的な光学特性について説明する。

1.2.1 キャビティフォトンの分散

平面マイクロキャビティに外から角度 θ_{ext} で入射する場合を考える (図 1.3)。ファブリペロー共振器内では面直方向に対してのみ光の閉じ込めが起こる。言い換えれば平面マイクロキャビティ内で、光の運動量の面直成分は離散化されるのに対して、光の運動量の面内成分は自由な値をとることができる。したがってキャビティ内に閉じ込められた光のエネルギーは、面内方向の波数ベクトル k_{\parallel} を用いて

$$E_{\text{cav}}(\theta_{\text{ext}}) = \frac{\hbar c}{n_c} \left[\left(\frac{2\pi m}{L_c} \right)^2 + k_{\parallel}^2 \right]^{1/2} \quad (1.1)$$

$$= E_{\text{cav}}(0) \left(1 - \frac{\sin^2 \theta_{\text{ext}}}{n_c^2} \right)^{-1/2} \quad (1.2)$$

と表される。ここで m は任意の自然数であり、 E_0 は $k_{\parallel} = 0$ のときの E_{cav} を表し、 θ_{ext} は光の入射および反射角を表す。また面内方向の波数ベクトルは θ_{ext} を用いて

$$k_{\parallel} = \frac{E_{\text{cav}}(\theta_{\text{ext}})}{\hbar c} \sin \theta_{\text{ext}} \quad (1.3)$$

と表現できる。これらの式からキャビティ内に閉じ込められた光のエネルギーの大きさは面内運動量 k_{\parallel} の大きさによって決まることがわかる。さらに、 k_{\parallel} が決まれば光が入射・放出される角度 θ_{ext} の大きさも決まる。したがってキャビティフォトンのエネルギーの分散関係は角度依存性を調べることで観察できることがわかる。

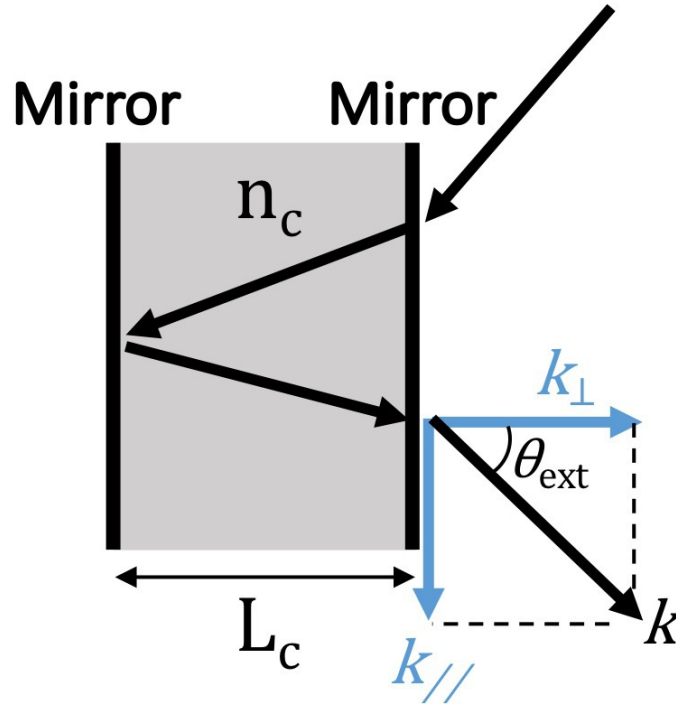


図 1.3: ファブリペロー共振器における光閉じ込め。

また、式 1.1 において $k_{\perp} = 2\pi m/L_c$ を用いて、1 次の近似を適用すると、

$$E_{\text{cav}}(\theta_{\text{ext}}) = \frac{\hbar c k_{\perp}}{n_c} \left(1 + \frac{k_{\parallel}^2}{k_{\perp}^2} \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

$$\sim \frac{\hbar c k_{\perp}}{n_c} \left(1 + \frac{k_{\parallel}^2}{2k_{\perp}^2} \right) \quad (1.5)$$

となる。この式からキャビティフォトンの有効質量 $m_{\text{cav}} = n_c^2 E_{\text{cav}}(0)/c^2$ となることがわかる。ただし $E_{\text{cav}}(0) = \hbar c k_{\perp}/n_c$ となる。

1.2.2 誘電体多層膜を利用した光閉じ込め

本項ではマイクロキャビティにおける強い光閉じ込めを実現できる構造である誘電体多層膜について説明する。前節で述べたように、光—物質の強結合を実現するためには物質と光のエネルギー損失を小さくする必要があるということがわかった。したがって、光子-励起子について言えば、励起子の損失 (強結合に寄与しない遷移) γ_{exciton} の大きさは活性層に用いる材料を替えない限り大きさをを変えることはできない。一方で光の損失については、デザインする構造によって制御することができる。前項で紹介したファブリペロー共振器であれば、キャビティの両側に用いる鏡の反射率を高くすれば、光をキャビティ内に長い時間閉じ込めて、漏れ (損失) を小さくすることができる。両側の鏡の反射率がともに R だとするとキャビティ内の光が鏡のところへきたとき、1 回につき $1-R$ の確率で光が漏れる。つまり光は確率的に $\frac{1}{1-R}$ 回共振器を横断することになるので光の寿命が $1-R$ に反比例することがわかる。このように鏡の反射率は光の損失を決定する要素の一つである。ここで金属膜をミラーとして用いた場合、反射率は用いる物質によって決まる。例えば、銀やアルミニウムは可視光領域において、それぞれおよそ 98%, 90% である。

金属のミラーが単層で反射膜として機能するのに対して、誘電体多層膜を用いて光のブラッグ反射を利用することもできる。多層膜の層数を増やすことで反射する回数は多くなる。さらにうまく多層膜の膜厚を調整することで各層における反射光が強め合うような条件を満たすと高い反射率を実現することができる。このような多層膜ミラーは Distributed Bragg Reflector (DBR) と呼ばれる。例として、2 つの屈折率の異なる誘電体からなる多層膜構造について考える。それぞれ誘電体の屈折率および膜厚は $(n_{1,2}, d_{1,2}) = (1, 100 \text{ nm}), (2, 50 \text{ nm})$ とする。2 つの誘電体をそれぞれ 1 層ずつ成膜したものを 1 周期とし、周期数 2 および 6 の DBR の反射率を図 1.4(a) に示す。波長 400 nm を中心に両 DBR の反射率が高くなっていることがわかる。これは各層において $1/4$ 波長分位相が進む波長を持つ光の反射率が高くなるからである。この高反射率領域は DBR のストップバンドと呼ばれる。次に、図 1.4(b) に DBR でつくった共振器構造の反射率スペクトルを示す。DBR の共振器構造では、ファブリペロー共振器と同じような光の定在波を形成するために、図 1.5 のように共振器構造の中心に $1/2$ 波長の整数倍分位相が進む層を置く。今回の例において、中心層の光学的厚さは 400 nm の 1 波長分とした。1 波長分に限らず中心層の光学的厚さが半波長の整数倍であるとき、このような DBR 共振器における理想的な光閉じ込めは期待される。このとき強い光閉じ込め効果を受ける波長 400 nm の光は共振条件をみたすので反射率が低くなる (図 1.4(b))。また DBR の周期数が大きくな

れば、共振器の内部に閉じ込められる光の数 (寿命) は大きくなると容易に想像できる。スペクトル領域においても、周期数の増加に伴い共振する光の寿命は長くなるので、層数が増えるに従って閉じ込められる光の線幅は減少する。

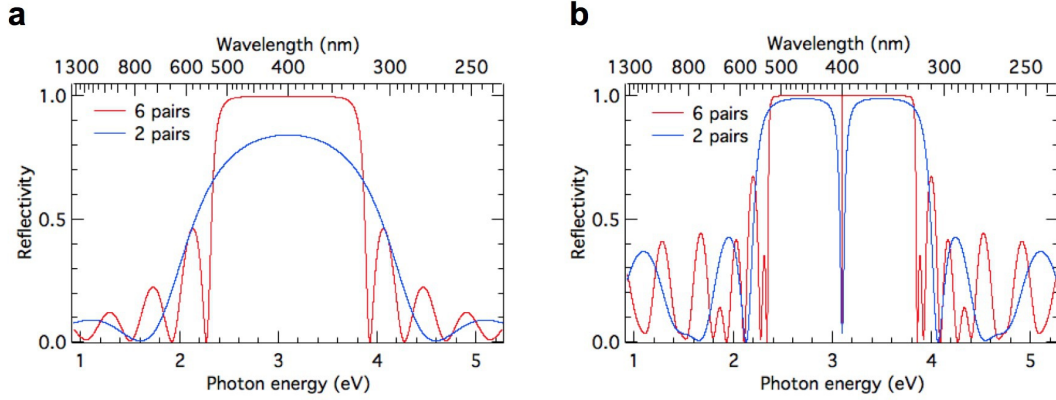


図 1.4: (a) 片面 DBR と (b) 空の DBR キャビティの反射スペクトル。

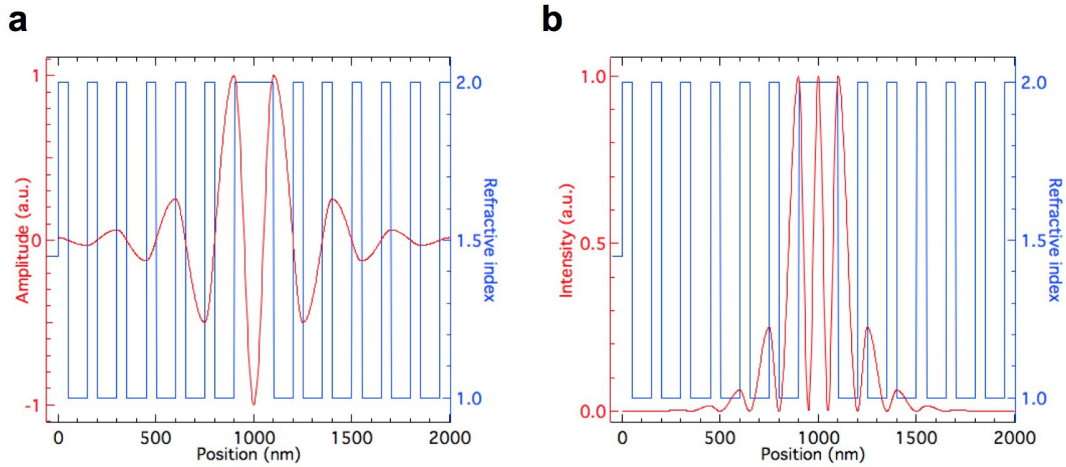


図 1.5: DBR マイクロキャビティに閉じ込められた電場 (波長 400nm) の (a) 振幅と (b) 強度。

1.2.3 光子-励起子強結合の半古典論

本節では、半古典論を用いてマイクロキャビティにおける光子-励起子強結合状態について簡単に説明する。より詳細については書籍などを参考にされたい [1, 10]。半古典論では、励起子ポラリトンのボース粒子性を説明することは

できないが励起ポラリトンの基本的な光学スペクトルを説明できる。さらに半古典論では、強結合を説明する上で重要な振動子強度という概念も登場する。本節後半では、半古典論によって励起子ポラリトンの特徴的な振る舞いである反交差の分散が得られることを示す。

はじめにマクスウェル方程式を示す。

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.6)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1.7)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0(1 + \chi) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \quad (1.8)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} \quad (1.9)$$

ここで半導体を非磁性かつ絶縁的であると考えて、電荷密度 $\rho = 0$, $\mathbf{j} \ll \partial \mathbf{D} / \partial t$, $\mathbf{M} = 0$ とすると式 1.6 と式 1.7 から以下の波動方程式を得る (式 1.6 の rot をとったものを式 1.7 と連立させて \mathbf{H} を消去する)。

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} \quad (1.10)$$

さらに式 1.8 の関係を用いると、

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon(\omega, \mathbf{k})}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.11)$$

となる。この式において、電場が平面波 $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ であると仮定すると以下のポラリトン方程式が得られる。

$$\frac{c^2 \mathbf{k}^2}{\omega^2} = \epsilon(\omega, \mathbf{k}) \quad (1.12)$$

次に誘電関数がどのような数式によって表現されるかを説明する。ここでは簡単のために誘電率の空間分散すなわち波数ベクトル依存性を無視する。まず速度に比例した摩擦力を受けながら電場の横波によって運動する電荷 q の調和振動子を考える。そのようなモデルは以下のようなニュートン方程式によって与えられる。

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m \gamma \frac{dx}{dt} + \beta x = q E_0 e^{-i \omega t} \quad (1.13)$$

以上のようなモデルはローレンツモデルなどと呼ばれ、 m は電荷の質量、 x は電荷の位置、 γ は摩擦を表す。ここで x は各周波数 ω で振動するすなわち $x(t) = x_1 e^{-i\omega t}$ のように表されるとすると、

$$x_1(\omega) = \frac{qE_0}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (1.14)$$

となる。実際には、式 1.13 のような微分方程式の一般解は定常的な振動の項と過渡的な振動の項を持つことを注意しておく。このようにして得られた $x_1(\omega)$ から、双極子モーメント $p(\omega) = qx_1(\omega)$ が得られ、さらに振動子の密度を N とすると $\mathbf{P} = Np(\omega)$ となることと式 1.8 で表される \mathbf{P} , ϵ の関係を用いると、結果的に以下のような誘電関数が得られる。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b + \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (1.15)$$

$f = \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m}$ は電磁波と双極子モーメントの結合の大きさを表すパラメータであり振動子強度と呼ばれる。尚ここでは単一の光学応答を仮定し、共鳴周波数は単一であるとした。ここで誘電関数の実部と虚部の計算例を図 1.6 に示す。本計算において各パラメータは $\epsilon_b = 1$, $f = 0.1\omega_0$ とし、 γ は 0, 0.01, 0.02 と変化させた。 $\gamma = 0$ のとき誘電率は実部・虚部ともに ω_0 で発散するが、 γ が増加するに従って虚部のピークは低くなり、線幅は大きくなるのがわかる。さらに、誘

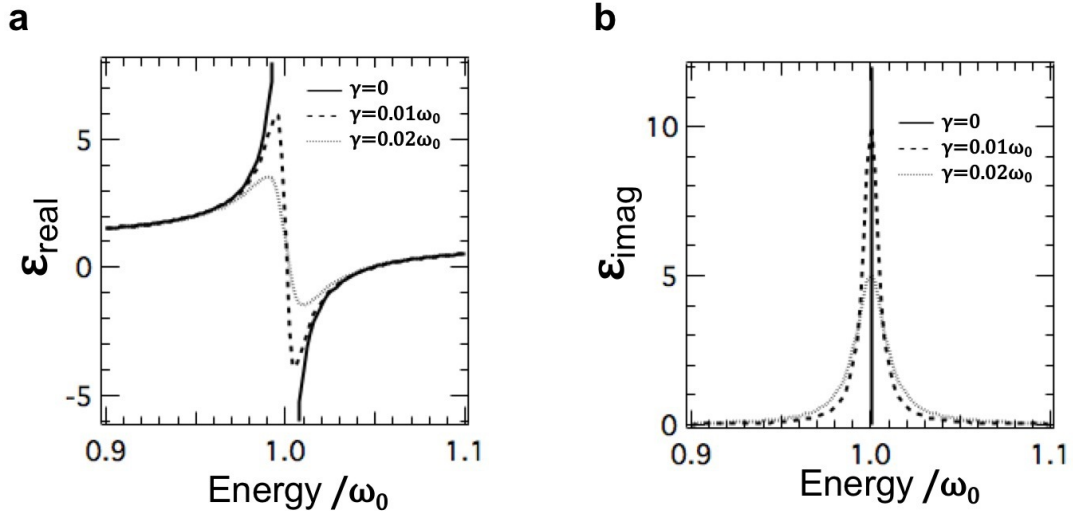


図 1.6: ローレンツモデルから得られる誘電関数の例。

電率が図 1.6 に示したようなエネルギー分散をもつときポラリトン方程式 (1.12) を満足する運動量 (波数)・波長 (エネルギー) の 2 次元プロットを図 1.7 に示す。

ここでは最も単純な例として $\gamma = 0$ とした。図 1.7 から、光と励起子が全く相互作用しないとき ($f = 0$ のとき) 励起子と光子の分散は交差する。一方で光-励起子間の相互作用が存在するとき分散曲線は低・高エネルギー側それぞれに反交差する分散を形成する。 ω_L は $\epsilon(\omega) = 0$ における解であり、物理的には縦型励起子のエネルギーである。

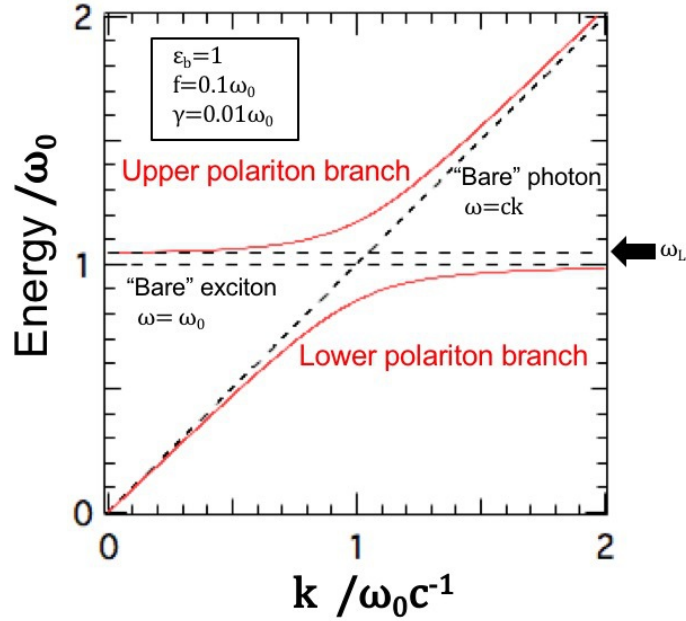


図 1.7: ポラリトン方程式から得られる分散関係。

最後にマイクロキャビティにおいて形成される励起子ポラリトンの固有エネルギーが半導体の屈折率分散とどのような関係を持つのか転送行列をつかって説明する。まずはマイクロキャビティの中が屈折率が一定である (屈折率分散のない) 媒質によって満たされている場合 (図 1.8a) を考える。光がキャビティ面に対して垂直方向に伝播するとき、キャビティ内を往復した時に光が進む位相 ϕ は $n_c k_{\text{vac}} L_c$ で表される。 k_{vac} は媒質の屈折率 n_c を 1 としたときの波数である。したがって n_c が一定の下において ϕ は光子エネルギーに比例することがわかる (図 1.8c)。このとき往復で位相が π 進む光子エネルギーにおいて光は共振条件を満たし、強い閉じ込め効果を受ける。この光子エネルギーは E_{cav} に対応する。

一方で媒質が図 1.8b に示すような屈折率分散を持ち、 ϕ の光子エネルギー依存性は屈折率分散の影響を受けて図 1.8d のようになる。ここでは $E_{\text{cav}} = E_{\text{ex}} = E_{\text{res}}$ が成り立つとする。図 1.8b, d を比べると $\phi = \pi$ となる光子エネルギーがずれたことがわかる。これは ϕ の光子エネルギー依存性が屈折率実部の分散によって

歪められた結果であると考えることができる (図 1.8e)。これらのことから、マイクロキャビティにおいて光と励起状態の相互作用がそんざいするとき、共鳴エネルギー周辺において媒質は屈折率分散をもつので共鳴エネルギーが分裂することがわかる。分裂したそれぞれの共鳴エネルギーが励起子ポラリトンのエネルギーに対応する。

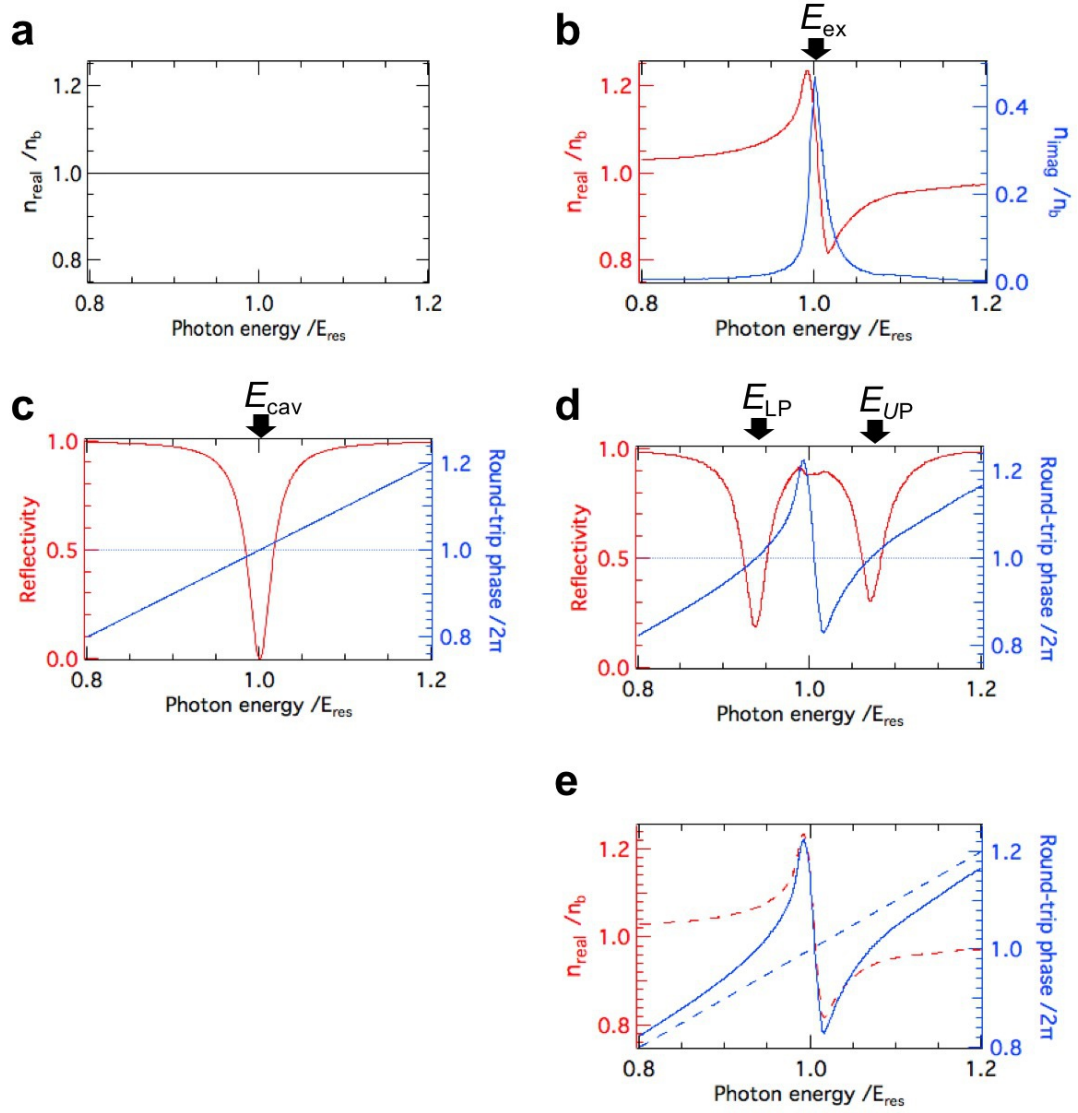


図 1.8: 活性層の屈折率分散とマイクロキャビティの反射率。

1.2.4 光子-励起子強結合の量子論

光子-励起子強結合系のハミルトニアン \hat{H} は以下の式で表される [11]。

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ex}} + \hat{H}_{\text{cav}} + \hat{H}_{\text{int}} \quad (1.16)$$

ここで \hat{H}_{ex} , \hat{H}_{cav} , \hat{H}_{int} はそれぞれ励起子, キャビティフォトン, 励起子-キャビティフォトン相互作用のハミルトニアンを表す。それら3つのハミルトニアンは面内運動量を k とすると以下の式で表される。

$$\hat{H}_{\text{ex}} = \sum_k E_{\text{ex}}(k) \hat{X}_k^+ \hat{X}_k^- \quad (1.17)$$

$$\hat{H}_{\text{cav}} = \sum_k E_{\text{cav}}(k) \hat{C}_k^+ \hat{C}_k^- \quad (1.18)$$

$$\hat{H}_{\text{int}} = \sum_k -ig(k) \{ \hat{X}_k^+ \hat{C}_k^- - \hat{C}_k^+ \hat{X}_k^- \} \quad (1.19)$$

ここで $E_{\text{ex}}(k)$, $E_{\text{cav}}(k)$, $g(k)$ はそれぞれ k における励起子, キャビティフォトン, 励起子-キャビティフォトン相互作用のエネルギーを表す。 $g(k)$ は式 1.1 において $m = 1$ のとき $g(k) = \mu\Psi(\mathbf{r} = 0)\sqrt{\pi E_{\text{cav}}(k)}$ となる。 $\Psi(\mathbf{r})$ は2次元の励起子の波動関数を表す。 \hat{X}_k^+ , \hat{X}_k^- はそれぞれ励起子の生成, 消滅演算子であり、 \hat{C}_k^+ , \hat{C}_k^- はそれぞれキャビティフォトンの生成, 消滅演算子である。励起子と光子の生成および消滅演算子はボース粒子の交換関係に従う。光子-励起子強結合系における固有状態である励起子ポラリトンのエネルギーは \hat{H} を対角化することによって得られる固有値であり、以下の式で表される。

$$E(k)_{\text{UP,LP}} = \frac{1}{2} (E_{\text{ex}}(k) + E_{\text{cav}}(k)) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_{\text{ex}}(k) - E_{\text{cav}}(k))^2 + 4g(k)^2} \quad (1.20)$$

式 1.20 から得られる励起子ポラリトンの分散曲線の例を図 1.9 に示す。ここでは励起子の運動量分散は無視し $E_{\text{ex}}(k)$ を定数とした。この仮定は光子に比べて励起子は4桁ほど大きい有効質量を持つので妥当なものであるといえる。半古典論から導かれる関係と同様に、光子および励起子の分散の高・低エネルギー側それぞれに励起子ポラリトンの分散曲線が形成されることがわかる。式 1.20 から $E_{\text{ex}}(k) - E_{\text{cav}}(k) = 0$ が成り立つとき、 $E(k)_{\text{UP}} - E(k)_{\text{LP}} = 2g(k)$ となることがわかる。これは図 1.9 の光子と励起子の分散が交差する運動量に対応する。特に、 $k = 0$ におけるエネルギー差 $\Delta = E_{\text{ex}}(0) - E_{\text{cav}}(0)$ は”detuning”と呼ばれる。ここで \hat{H} の固有ベクトルの励起子成分および光子成分をそれぞれ $x(k)$,

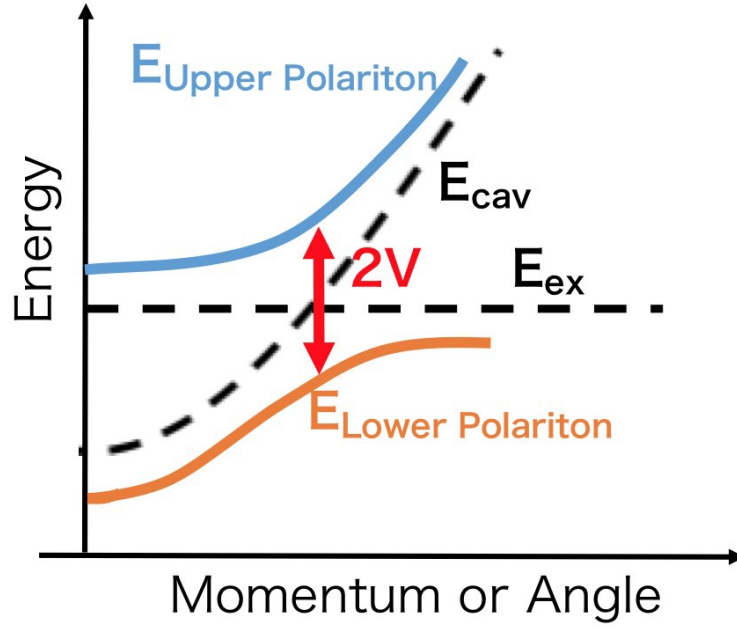


図 1.9: 励起子ポラリトンの分散。

$c(k)$ とすると、 $|x(k)|^2$ および $|c(k)|^2$ は以下の式で表される。ただし固有ベクトルは規格化されているとする。

$$|x(k)|^2 = \frac{E_{\text{ex}} - E_{\text{UP,LP}}}{E_{\text{ex}} + E_{\text{cav}} - 2E_{\text{UP,LP}}} \quad (1.21)$$

$$|c(k)|^2 = 1 - |x(k)|^2 \quad (1.22)$$

$|x(k)|^2$ および $|c(k)|^2$ は面内運動量 k の励起子ポラリトン LP もしくは UP に含まれる励起子成分および光子成分の大きさを表し、Hopfield 係数と呼ばれる [12]。励起子ポラリトンの生成・消滅演算子は $x(k)$ と $c(k)$ を用いて以下の式で表される。

$$\hat{p}_k^+ = x^*(k)\hat{X}_k^+ + c^*(k)\hat{C}_k^+ \quad (1.23)$$

$$\hat{p}_k^- = x(k)\hat{X}_k^- + c(k)\hat{C}_k^- \quad (1.24)$$

図 1.10 に Δ が正, 0, 負のときの各場合について励起子ポラリトンの分散と LP の Hopfield 係数を示す。 E_{cav} の分散は $E_{\text{cav}}(k_{\parallel}) = \hbar c \sqrt{k_{\perp}^2 + k_{\parallel}^2}$ から得た。当然であるが各場合によって Hopfield 係数の運動量依存性は異なる。しかしいずれの場合においても E_{cav} は運動量に対して単調に増加するので、LP の $x(k)$ は Δ に依存せずに必ず単調に増加し、 $c(k)$ は単調に減少する。

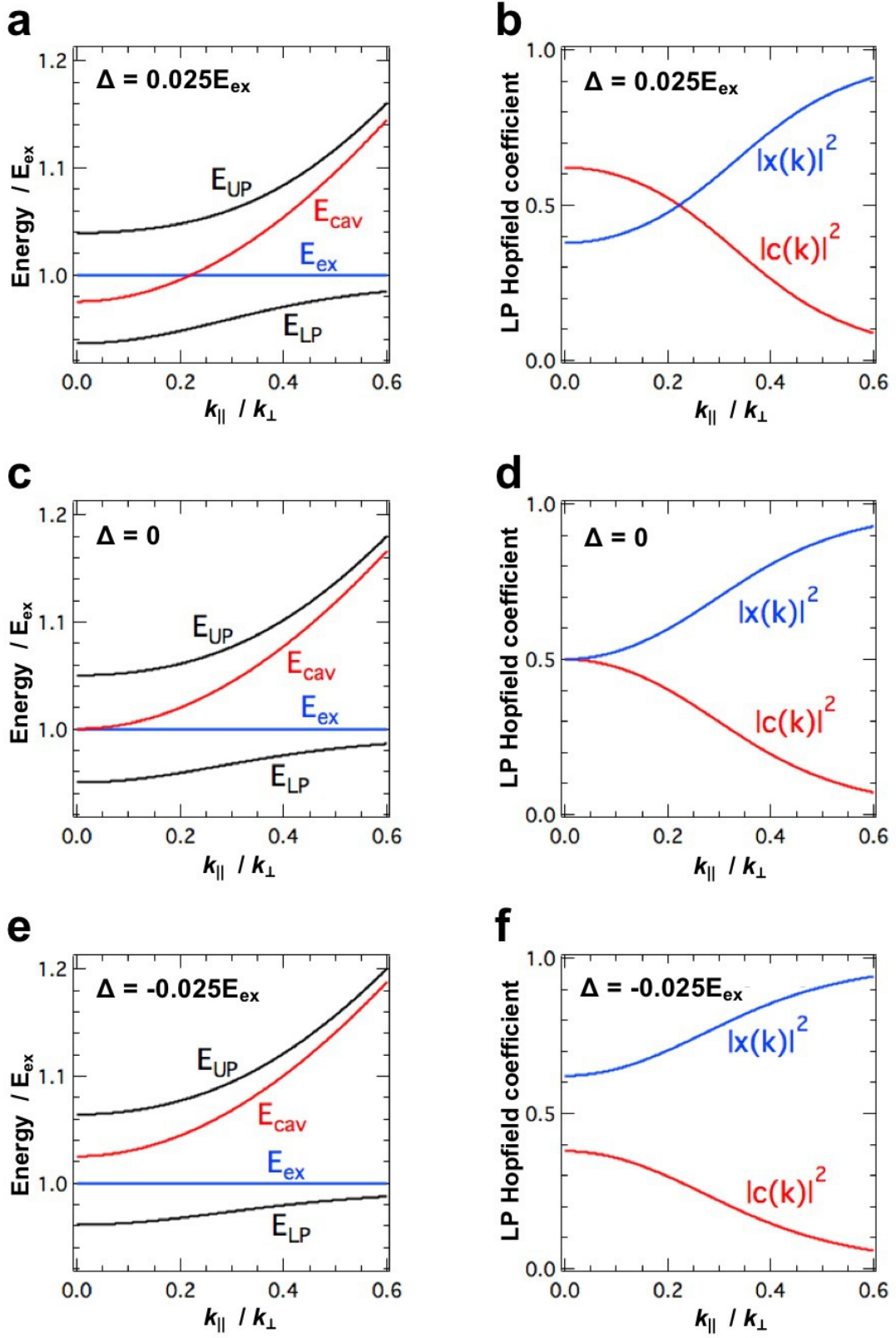


図 1.10: 励起子ポラリトンの分散と Hopfield 係数の detuning 依存性。

本項の最後に励起子ポラリトンの有効質量の運動量依存性について説明する。LP および UP の有効質量は Hopfield 係数を用いて以下の式のように表される [8]。

$$\frac{1}{m_{\text{pol}}} = \frac{|c(k)|^2}{m_{\text{cav}}} + \frac{|x(k)|^2}{m_{\text{ex}}} \quad (1.25)$$

m_{cav} , m_{ex} はそれぞれキャビティフォトン, 励起子の有効質量を表す。先ほども述べたようにキャビティフォトンに比べて励起子の有効質量ははるかに大きい。したがってこの式から励起子ポラリトンの有効質量が運動量に依存して大きく変化することがわかる。これは無機半導体マイクロキャビティにおける励起子ポラリトンの緩和ダイナミクスを説明する上で重要な特徴である。

1.3 励起子ポラリトンのボース粒子性

本章においてこれまで説明してきた基本的な励起子ポラリトンの光学特性については励起子ポラリトンのボース粒子性を考慮する必要はなかった。これらの特徴は線形領域における光学特性であるといえる。一方で、レーザーなどを用いて高密度の励起子ポラリトンを生成するとポラリトンはボース粒子性を示す。これは励起子ポラリトンの非線形領域における特性といえる。本節では非線形領域において発現される励起子ポラリトンのボース粒子性について、先行研究を交えながら説明する。

1.3.1 フォトンレージング

本項では励起子ポラリトンのボース粒子性について説明する前に、光のボース粒子性の顕れである、共振器中におけるレーザー発振について説明する。共振器中におけるレーザー発振は、弱結合領域における光と物質の相互作用によって引き起こされるものである。弱結合領域におけるレーザー発振は特に強結合領域におけるレーザー発振と区別するためにフォトンレージングなどとも呼ばれる。ここで基底状態に N_1 、励起状態に N_2 の占有密度をもつ原子の 2 準位系について考える。以上の系において、2 状態間の遷移確率を W とおくと、励起状態から基底状態への誘導放出の回数は $N_2 W$ であり、基底状態から励起状態への誘導吸収の回数は $N_1 W$ である。以上 2 つの過程によって放出される光はコヒーレントな光である。なぜなら 2 つの誘導遷移は光のボース粒子性により位相が揃っているからである。したがって放出される光の密度の時間変化は

$$\frac{dN}{dt} = (N_2 - N_1) W h\nu \quad (1.26)$$

と表される。この式から誘導遷移によって放出される光が増幅され、レーザー発振に至るためには、 $N_2 > N_1$ が成立する必要があることがわかる。このように励起状態の占有度が基底状態の占有度を上回る状態は反転分布と呼ばれる。以上の説明から、フォトンレージングを達成するための条件として反転分布が必要である理由は誘導放出が誘導吸収を上回る必要だからであるとわかる。

1.3.2 無機半導体マイクロキャビティにおけるポラリトンレージングとポラリトン凝縮

光と同様に励起子ポラリトンもまたボース粒子である。したがって誘導散乱によって形成されるコヒーレントなポラリトンが増幅する条件を満たせば位相のそろったポラリトン状態が形成されることが予想される。このポラリトンのコヒーレンス形成およびコヒーレンス形成により放出されるレーザーはポラリトンレージングと呼ばれる。フォトンレージングと比べてポラリトンレージングと異なる点の1つはフォトンレージング、ポラリトンレージングにおいてコヒーレンスを形成する(準)粒子はそれぞれ光子、励起子ポラリトンである。他の違いについては本項の後半で紹介する。

ここで無機半導体マイクロキャビティにおいて励起子ポラリトンがコヒーレンス形成に至る過程についてより詳しく説明する。無機半導体マイクロキャビティにおける緩和過程の模式図を図 1.11 に示す [6]。最も一般的な例として、ポラリトンのエネルギーより充分大きいエネルギーをもった熱浴状態が励起された場合 ($E_{\text{pump}} > E_{\text{UP}}$) について考える。まず熱浴の励起状態はフォノンとの相互作用により LPB の高運動量領域まで緩和する。この緩和は終状態の状態密度が大きいので非常に速い。高運動量の LPB まで緩和した状態はさらにフォノンとの相互作用により低運動量の LPB まで緩和するが、緩和速度は急激に減少する。これは LPB の状態密度が運動量の減少に対して急激に減少するからである。したがって、LPB の曲線の傾きが急激に変化する領域に大きなポピュレーションが形成されることが予想できる。これは励起子ポラリトンのボトルネック効果と呼ばれる。ボトルネックによって溜まったポラリトンが高密度になると、ポラリトン—ポラリトンの相互作用が大きくなることが予想できる。これはポラリトンが励起子の成分を持つのでクーロン力により運動量保存則およびエネルギー保存則を満たして散乱するからである。ポラリトン—ポラリトン相互作用はボトルネック領域の状態から任意の LPB 状態へ散乱が可能である。したがってポラリトン—ポラリトン相互作用が支配的な密度領域においては、励起された状態は LPB の底まで緩和し大きなポピュレーションを形成する。

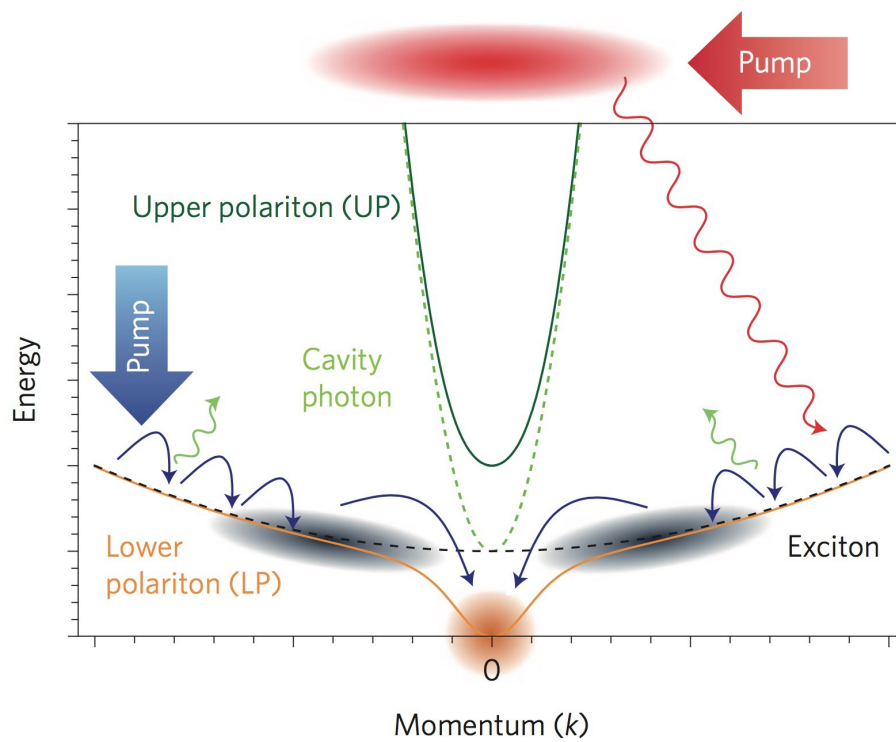


図 1.11: 無機半導体励起子ポラリトンの緩和過程 [6]。
(Springer Nature より許諾を得て転載)

励起子ポラリトンはボース粒子であるので、LPBの底への誘導散乱はLPBの底のポピュレーションの増加に従って増強される。この誘導散乱により形成される状態はあらかじめ存在するLPBの底の状態と同じ位相を持つ。マイクロキャビティにおいて誘導散乱が支配的であるための条件は、誘導散乱の速度がポラリトンの寿命を越えることである。このときLPBの底において、コヒーレントなポピュレーションの増加が期待され、励起された状態の大部分がLPBの底に集中する。以上の励起子ポラリトン緩和の結果としてコヒーレンスが形成され、ポラリトンレージングが起こる。ポラリトンレージングが達成されると、マイクロキャビティからの発光は $k_{||} = 0$ に集中する(図1.12(a))。加えて $k_{||} = 0$ の発光について、強度の非線形な増加および線幅の減少、ピークのブルーシフトが観測される(図1.12(b))。この図1.12(b)にみられる3つの振る舞いは、 $k_{||} = 0$ におけるコヒーレンス形成によるポピュレーションの増加、時間コヒーレンスの増加、高密度なポラリトン同士の反発によるポテンシャル増加の結果として現れるものである。

さらにLPBの底において、最低状態へ緩和する速度がポラリトンの寿命を十分に上回ると、ポラリトンレージングを形成する励起子ポラリトンが熱平衡状態に至る(図1.12(c))。これは原子や励起子のBECにおける熱平衡状態と同様である。この励起子ポラリトンによるBECの形成はポラリトン凝縮などとも呼ばれる。励起子ポラリトンのBECはポラリトンレージングを形成した励起子ポラリトンによる(準)熱平衡状態の達成であるといえる。

励起子ポラリトンのBECおよびポラリトンレージング、フォトンレージング(VCSEL)の主な違いを表1.1に示す[6]。本節において先ほど説明したように、フォトンレージングのためには反転分布が必須の条件であるので熱平衡状態は形成され得ない。これは光によるレージングを形成するために誘導放出が誘導吸収を上回らなければならないからである。一方で光子-励起子強結合が形成されたマイクロキャビティにおいては、光子の誘導吸収は存在しない。したがってポラリトンレージングは原理的に反転分布を必要としない。強結合状態において共振器中で光子は、光子そのものとして存在することはできず励起子との混成状態である励起子ポラリトンとして存在する。したがって強結合状態において誘導吸収は起こらない。以上のフォトンレージングとポラリトンレージングとの違いはそれぞれのが達成される励起密度の閾値の違いとして顕われる。GaAs系のマイクロキャビティにおいて実際に観測されたポラリトンレージングからフォトンレージングへの相転移を図1.13に示す。キャリア密度が増加するに従って、強結合形下におけるポラリトンレージングの形成、強結合の崩壊、フォトンレージング(反転分布)の形成と相転移が起こる。現在の光-励起子強

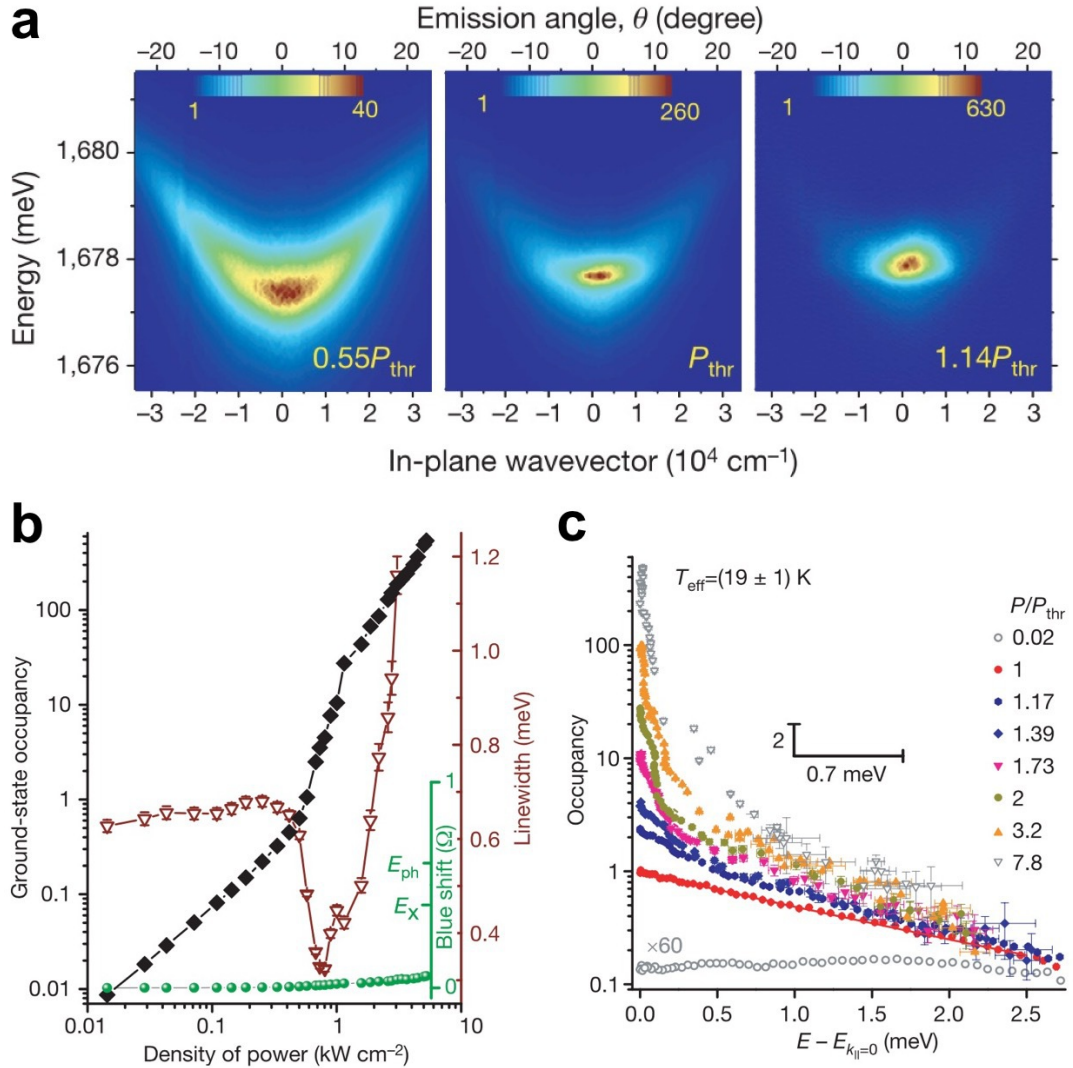


図 1.12: CdTe マイクロキャビティにおけるポラリトン凝縮 [13]。
(Springer Nature より許諾を得て転載)

結合の研究において、この相転移の観測が最も直接的なポラリトンレー징の証明であるとされている。

表 1.1: Differences between an exciton-polariton BEC, exciton-polariton laser, and a vertical surface emitting laser (VCSEL) [6].

(Springer Nature より許諾を得て転載)

Property	Exciton-polariton BEC	Exciton-polariton laser	VCSEL
Thermal equilibrium below threshold [13, 14]	✓	×	×
Bose distribution above threshold	✓	×	×
Threshold corresponds to onset of degeneracy [13–15]	✓	✓	×
Linewidth narrowing [13, 14]	✓	✓	✓
Increase of temporal coherence $g^{(1)}(\tau)$ [13, 16]	✓	✓	✓
Spontaneous polarization [17]	✓	?	×
Long-range spatial coherence $g^{(1)}(r)$ [13, 14, 18]	✓	✓	✓
Polaritons are the particles that accumulate coherence (strong coupling) [19]	✓	✓	×
Heisenberg-limited position and momentum uncertainty product [18]	✓	✓	×

The properties that have been experimentally demonstrated for polariton condensates are shown as the references.

1.3.3 励起子ポラリトンのパラメトリック散乱と励起角度依存性

本項では、ポラリトンレー징の特殊な例であるポラリトンのパラメトリック散乱について説明し、最後にパラメトリック散乱が示す励起角度依存性について説明する。前項では、 $k_{\parallel} = 0$ のポラリトンのボース粒子性によってポラリトン散乱が増強されコヒーレントな励起子ポラリトンのポピュレーションが形成されることを説明した。本項では、変曲点付近の LPB を直接励起した場合のポラリトン散乱過程について考える (図 1.14(a))。この条件下において、強励起により $k_{\parallel} = k_{\text{pump}}$ に高密度のポラリトンが生成されると、ポラリトン散乱が支配的になると考えられる。このときポラリトン同士の相互作用により運動量およびエネルギーを失うポラリトンが $k_{\parallel} = 0$ 状態に散乱するとする。つまり $k_{\text{signal}} = 0$ とする。このとき運動量が増大するポラリトンは、運動量およびエネルギーを保存するように散乱するので、上側の終状態は $k_{\text{idler}} = 2k_{\text{pump}}$ を満たす。つまり分散曲線の上方へ散乱するアイドラー状態は LPB に共鳴することがわかる。このとき下方へ散乱するシグナル状態、上方へ散乱するアイドラー状態の両方がポラリトン状態であるので、ポラリトン散乱が下方・上方と両方

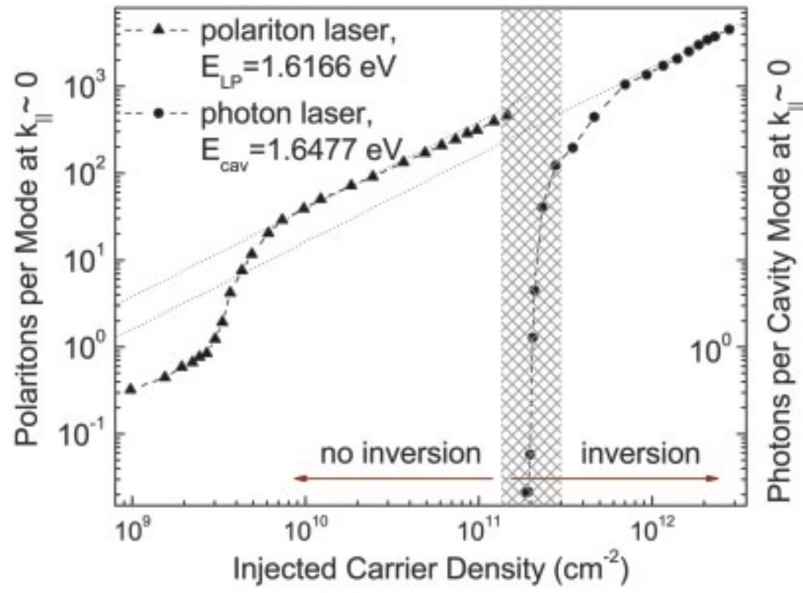


図 1.13: GaAs 系マイクロキャビティにおけるポラリトンレージングからフォトンレージングへの相転移 [20]。

(National Academy of Science より許諾を得て転載)

の終状態によって増強される。このように両終状態が LPB に共鳴し散乱速度が増加する過程はポラリトンのパラメトリック散乱と呼ばれ、無機半導体マイクロキャビティにおいて報告されている [21–23]。歴史的にはポラリトンのパラメトリック散乱はポラリトンの BEC が実現される以前に報告されたものであり、この報告によりポラリトンのボース粒子性が初めて顕わに示された。以上で説明したようにポラリトンのパラメトリック散乱は両方の終状態が LPB に共鳴したときだけ起こるので、散乱レートは鋭い励起角度依存性を持つ (図 1.15)。

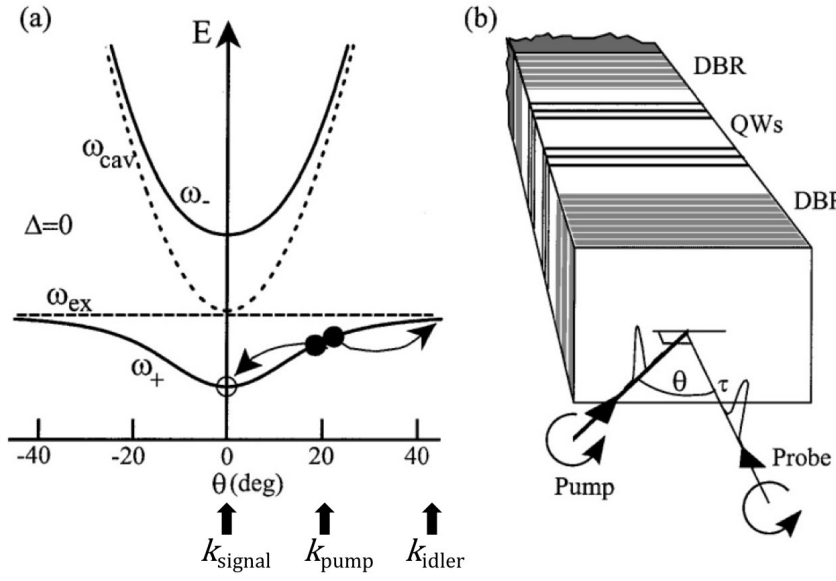


図 1.14: 無機半導体マイクロキャビティにおけるパラメトリック散乱 [21]。
(American Physical Society より許諾を得て転載)

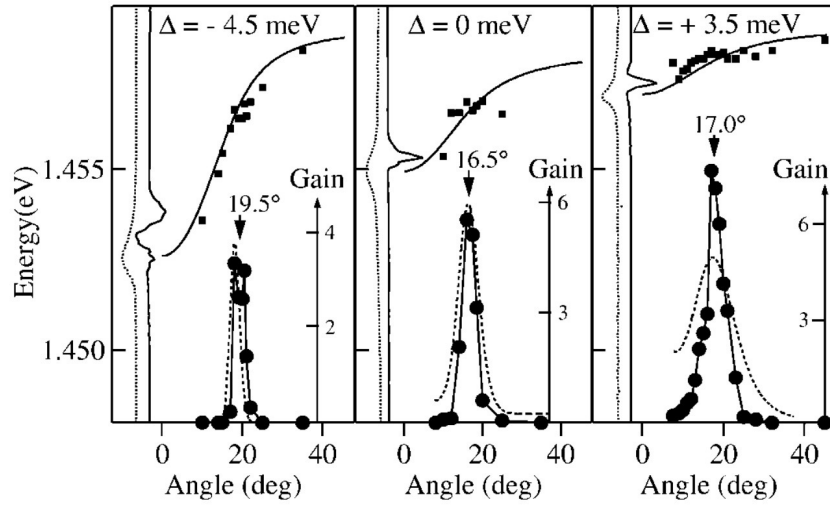


図 1.15: ポラリトンパラメトリック散乱の励起角度依存性 [21]。
(American Physical Society より許諾を得て転載)

1.3.4 有機半導体マイクロキャビティにおけるポラリトンレーズンングおよびポラリトン凝縮

本項では有機半導体マイクロキャビティの特徴や無機半導体系と比べた優位性について説明する。有機半導体マイクロキャビティにおける励起子ポラリトンの形成およびコヒーレンス形成について紹介する。無機半導体マイクロキャビティにおいて形成される光子-励起子の強結合状態は有機半導体を活性層として用いたマイクロキャビティにおいても形成されうる [24]。しかし無機・有機半導体において電子励起により形成される励起子の半径は大きく異なるので、両者の励起子束縛エネルギーも大きく異なる。励起子束縛エネルギーの大きさは励起子ポラリトンの安定性を決める極めて重要なパラメータである。1990 年代から盛んに励起子ポラリトン形成やポラリトンレーズンングを目的として用いられた CdTe や GaAs 系のマイクロキャビティではおおむね 10 から 30 meV 程度である。つまり結合エネルギーは室温におけるフォノンエネルギー $k_B T \sim 26$ meV と大差ない。これは励起子ポラリトンが室温で安定して存在することができないということを意味する。したがっての CdTe、GaAs 系のマイクロキャビティにおける励起子ポラリトン形成やポラリトン凝縮を達成するためには 10 K 程度の低温環境が必要であることがわかる [13,14]。

一方で、GaN や ZnO などのワイドギャップ無機半導体は大きい励起子束縛エネルギーを持つ。同様に、有機半導体の励起子も分子内に局在したフレンケル励起子として表現されることからわかるように大きい束縛エネルギーを持つ。結果として、室温において安定して存在できるほど大きな光子-励起子結合エネルギーを持つ励起子ポラリトンが形成される。さらに、室温におけるポラリトンレーズンングやポラリトン凝縮もワイドギャップ無機半導体 [25,26] や有機半導体を用いたマイクロキャビティ [27–29] において報告されている。このように励起子束縛エネルギーが大きいマイクロキャビティにおいては、室温で動作可能であるという応用上大きな利点を持つ。特に有機半導体マイクロキャビティは、光子-励起子結合エネルギーは極めて大きく数百 meV にも達する [4]。これは有機半導体の励起子がワイドギャップ無機半導体と比べても大きな束縛エネルギーを持つからである。それに加えて有機半導体マイクロキャビティは真空蒸着 [28] やスピコート [29] によって成膜された欠陥の多い構造でもポラリトン凝縮が報告されている (図 1.16, 1.17)。これに対して無機半導体マイクロキャビティの多くにおいてポラリトン凝縮を達成するためには、活性層だけでなく DBR もエピタキシャル成長を経て欠陥の少ない共振器構造が作製される必要がある。

ここで、有機半導体マイクロキャビティにおけるポラリトンレーズンング、ポ

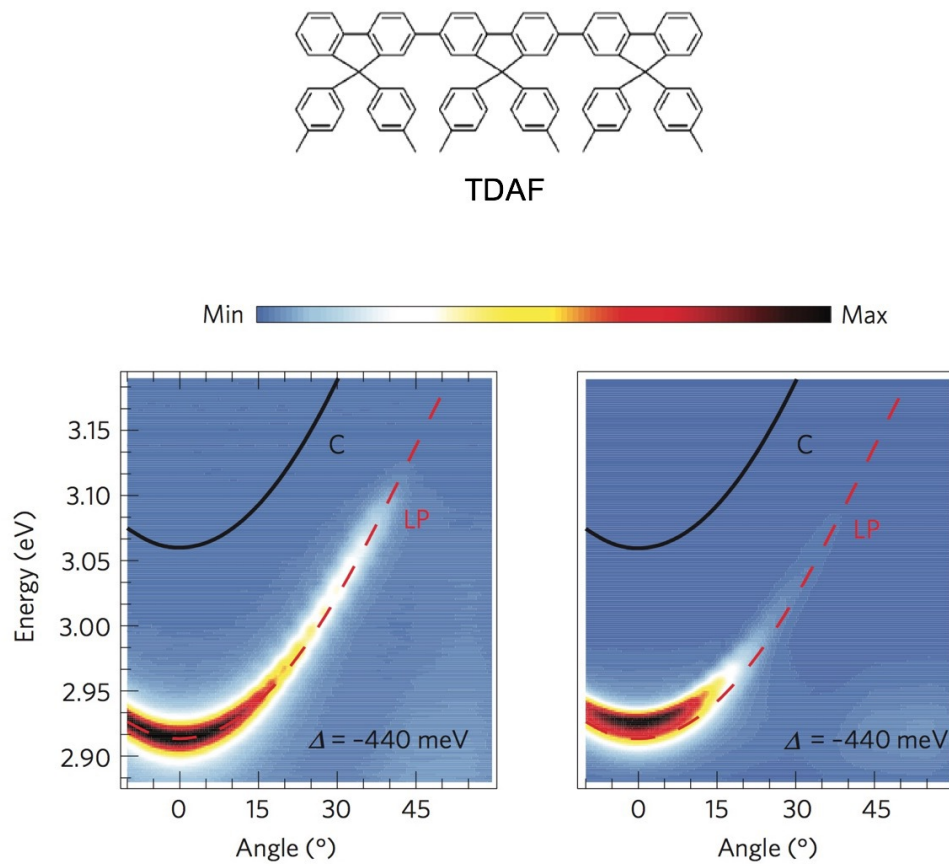


図 1.16: TDAF マイクロキャビティにおけるポラリトン凝縮 [28]。
(Springer Nature より許諾を得て転載)

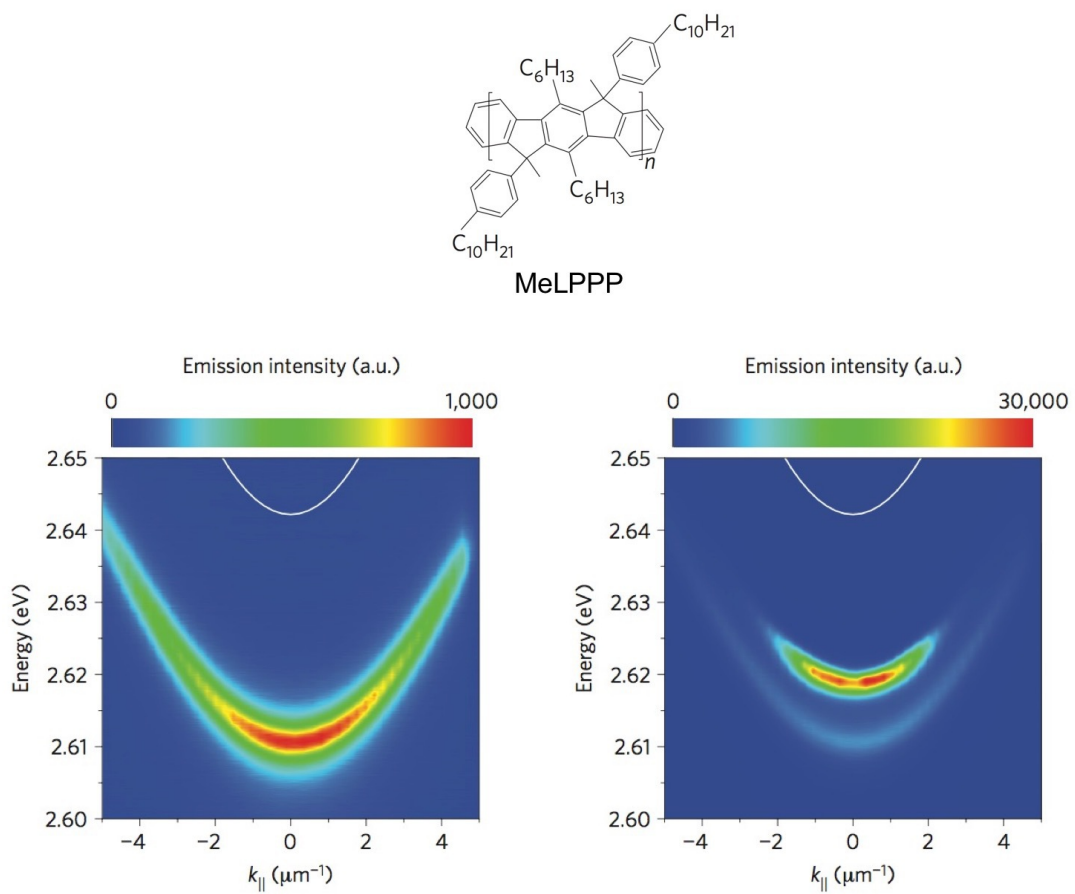


図 1.17: MeLPPP マイクロキャビティにおけるポラリトン凝縮 [29]。
(Springer Nature より許諾を得て転載)

ラリトン凝縮形成に成功した先行研究について、1.3.2の図1.13に示したようなポラリトンレージングからフォトンレージングへの相転移は観測されていないということを注意として述べておく [27–29]。これらの報告においてはポラリトンレージングが形成されたときの一般的な振舞である、強結合の形成、発光強度の非線形な増大、線幅の減少、発光ピークのブルーシフトの観測などからポラリトンレージングあるいはポラリトン凝縮が観測されたとされている。

1.3.5 有機半導体マイクロキャビティにおける緩和過程

本章ではこれまで、無機・有機系の半導体を用いた光子–励起子強結合系において同様のポラリトン凝縮が報告されていることを紹介してきた。また無機半導体における凝縮過程としては、ボトルネック効果とポラリトン–ポラリトン散乱が重要な役割を果たすことを説明した。一方で有機半導体系においては分子内振動がポラリトンの緩和過程で重要な役割を果たすことが知られている (図1.18)。本項では有機半導体マイクロキャビティ独自の緩和過程である、2つの振動励起状態を介した緩和について説明する。

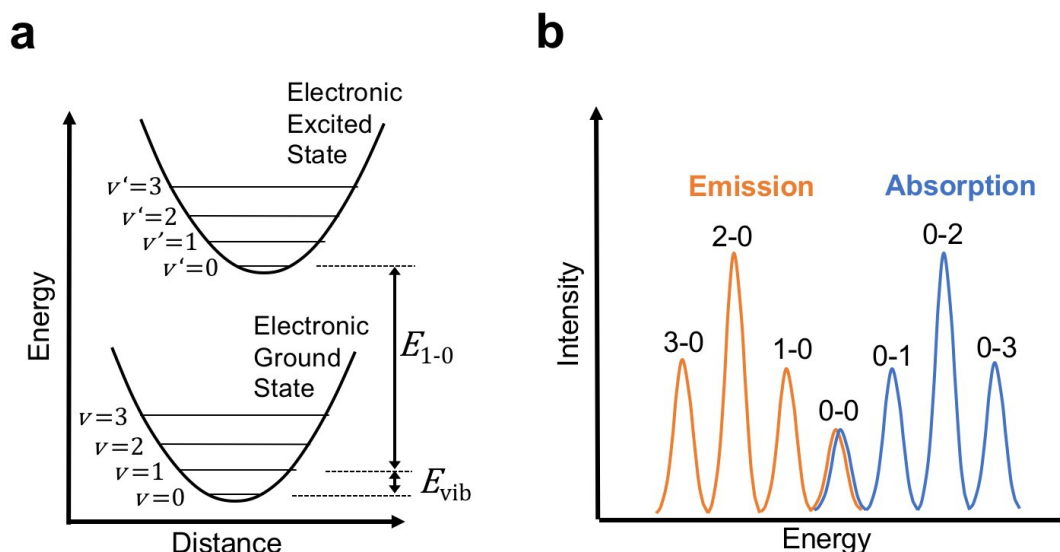


図 1.18: 有機分子の分子内振動と吸収・発光スペクトル。

まず1つ目の緩和過程として非輻射の振動緩和について説明する [5, 30, 31]。この過程は励起子ポラリトンを占める励起子成分とフォノンとの間のエネルギーのやりとりであると考えることができる。励起子とフォノンの線形結合を仮定した場合、一般的な励起子–フォノン結合のハミルトニアンは以下の式のように

に表現される。

$$\hat{H}_{\text{exciton-phonon}} = gE_{\text{vib}} \sum_n \hat{X}_n^+ \hat{X}_n^- (\hat{b}_n^+ + \hat{b}_n^-) \quad (1.27)$$

\hat{b}_n^+, \hat{b}_n^- はそれぞれ n 番目のサイトにおける分子内フォノンの生成および消滅演算子を表し、 E_{vib} は分子内フォノンのエネルギーを表す。したがって状態 k から k' への散乱速度はフェルミの黄金律を用いて

$$W_{k \rightarrow k'} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{g^2 E_{\text{vib}}^2}{N} |x_k|^2 |x_{k'}|^2 \delta(E(k) - E(k') - E_{\text{vib}}) \quad (1.28)$$

と表される [31]。ここで重要な点は、散乱速度が始状態および終状態の励起子成分の割合 $|x_k|^2, |x_{k'}|^2$ に比例することである。またこの式から LPB において励起子成分 (もしくはエネルギー) が減少するにつれてフォノンの相互作用が小さくなり、ボトルネック効果が起こることを説明できる。以上の非輻射の分子内振動を介したポラリトンの緩和のモデル [32–34] は J-会合体系の緩和ダイナミクスにおいて大きな役割を果たしていることで知られている。実際に有機半導体マイクロキャビティにおける緩和過程を調べた実験結果とよく一致している [35–37]。

次に 2 つ目の緩和として輻射の再吸収過程について説明する [31, 38]。この緩和は、LP によって放出された強結合に寄与しない輻射をより低エネルギーの LP が再吸収する過程である。現段階において輻射の再吸収過程は理論的に予測されているにとどまるものであり、ダイナミクスを実際に調べた実験などは未だ報告されていない。まず、強結合に寄与しない輻射について説明する。J-会合体系を形成した有機分子はストークスシフトが小さく、吸収・発光スペクトルが互いに重なったバンドを形成する。このバンドは J バンドとして知られる。J バンドのもう一つの重要な特徴は振動構造を持たないことである。J-会合体を形成する分子に対して、アントラセンやルブレンなど有機分子の多くは吸収・発光スペクトルにおいて振動構造を持つ (図 1.18)。このとき一般的に吸収・発光スペクトルは 0-0 の遷移を中心とした対称な構造を持つ。ここで n_1 - n_2 の遷移とは電子基底状態における $v=n_1$ の状態と電子励起状態における $v=n_2$ との状態の間の遷移を表す。このような有機分子において 0-0, 0-1, 0-2 などの遷移は光と強結合を形成しうる。これは最低状態である電子基底状態の $v=0$ の状態に充分多く存在し、光を吸収し得ると考えられるからである。このような仮定は強い励起によって最低状態が枯渇しない限り成り立つ。一方で 1-0, 2-0 など振動励起された電子基底状態から最低状態への遷移は極めて速いので、これらの遷移において光吸収はほとんど期待できない。したがって E_{1-0} や E_{2-0} の遷移において発光が吸収を上回るので強結合を形成しない。このように発光・吸収の

アンバランスを生じた遷移は、 E_{0-0} や E_{0-1} が形成された強結合状態に対して輻射の緩和過程として寄与する。非輻射の緩和速度は始状態および終状態に含まれる励起子成分の割合に対して線形に比例する一方で、輻射の緩和過程に影響を及ぼすパラメータは終状態に含まれる光子成分の割合と有機分子がもつ輻射の緩和速度である [31]。

以上で説明したように同じ有機系のマイクロキャビティであっても、用いる有機分子の光学スペクトルなどが異なると緩和過程も異なる。具体的には、有機系における代表的な材料である TDBC は J-会合体を形成しそのようなマイクロキャビティにおける緩和は非輻射の振動緩和によって説明される。一方で、吸収および発光に多くの振動構造をもつアントラセンや TDAF は非輻射の振動緩和だけでなく、輻射の再吸収もまたマイクロキャビティにおける緩和を左右し励起子ポラリトンの発光スペクトルを決定する重要な過程である。

1.4 運動量空間のイメージング

本章の最後に k -space イメージについて説明する。 k -space イメージを結像するための光学系の模式図を図 1.19 に示す。図において f_1 はレンズ 1 の焦点距離、 f_2 はレンズ 2 の焦点距離を表す。今サンプルとレンズ 1 の距離は f_1 と等しくなっているので、サンプルの実像はレンズ 1 によってコリメート光となりコリメート光はレンズ 2 から f_2 だけ後ろに結像される。この図から、実像はサンプルの様々な位置から様々な角度で出た光のうち、同じ位置から様々な角度で出た光を足し合わせた (光の位置情報を得るために角度的に積分して得た) 像であるということがわかる。反対にサンプルの様々な位置から同じ角度で出た光を足し合わせた像がレンズ 1 から f_1 だけ後ろに結像されることがわかる。マイクロキャビティにおいて角度は面内運動量に対応するので、このような角度の情報を持つ像は k -space イメージと呼ばれる。 k -space イメージの一般的特徴として、イメージの位置情報はサンプルから発せられた光の角度 ($k_{||}$) に対応する。例えばサンプルから 0 度方向に出た光は (レンズが集められる範囲内において) 全て k -space イメージの中心に集光される。

次に k -space イメージを用いた分光手法について説明する。先ほどの説明においては簡単のために、像は図の上下方向に角度の情報を持つとした。しかし実際には、角度の自由度は図 1.19 の紙面に対して垂直な方向にも存在する。したがって、角度 (運動量) 空間の像は 2 次元のイメージによって表される (図 1.20(a))。次に k -space イメージが分光器を通過する場合を考える。分光器のスリット上に k -space イメージが結像するとき、イメージの横方向の情報は失われ、縦方

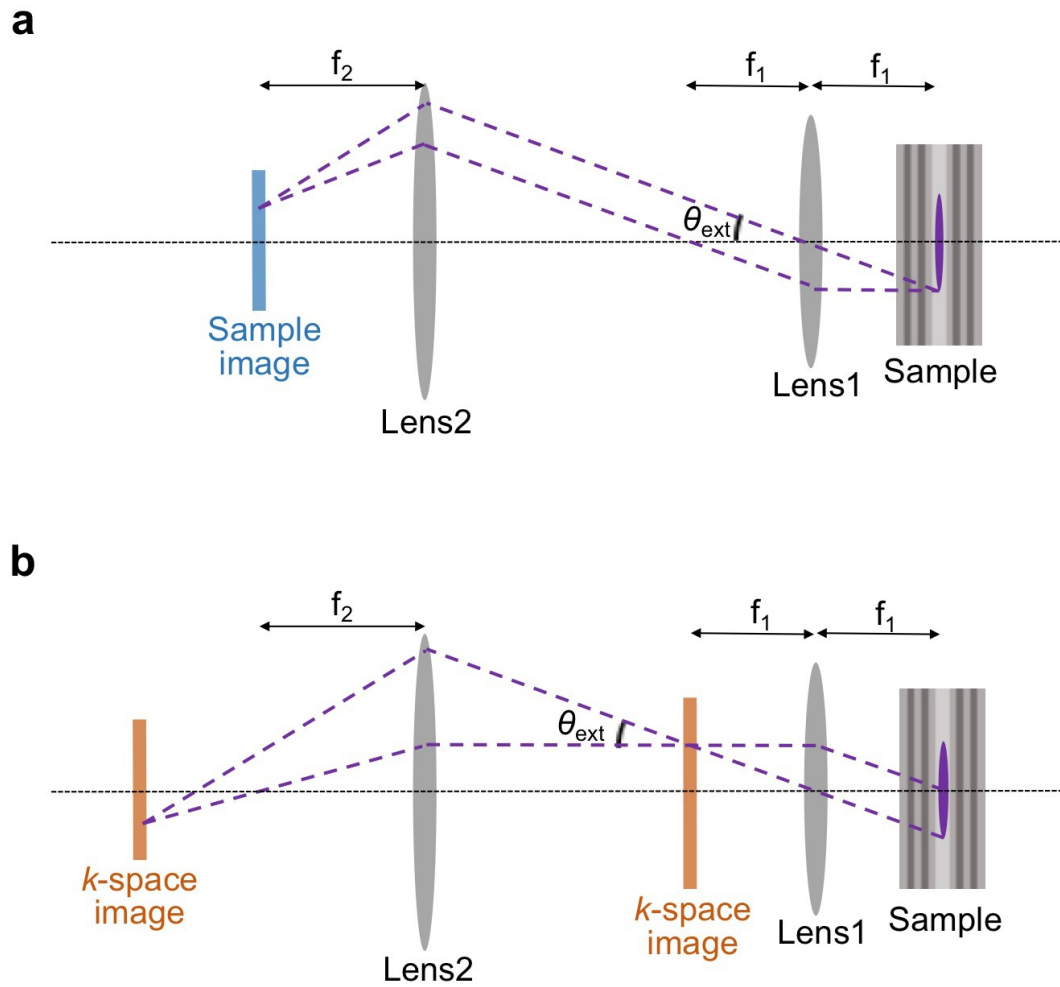


図 1.19: 実空間イメージと k -space イメージの結像。

向の角度情報を持つ1次元の像として切り出される (図 1.20(b)). スリットを通過した1次元の像は分光器の中のグレーティングによって横方向に波長分散が与えられる。この像をカメラで測定すると、例として図 1.20(c) のように発光した角度情報と波長情報をもつイメージが得られる。 k -space イメージングはマイクロキャビティにおける励起子ポラリトンの運動量 (角度) 分散を一回の測定で得ることができる有用な分光技術である。先行研究の多くにおいて、 k -space イメージングを利用して励起子ポラリトンの分散曲線を観測している。

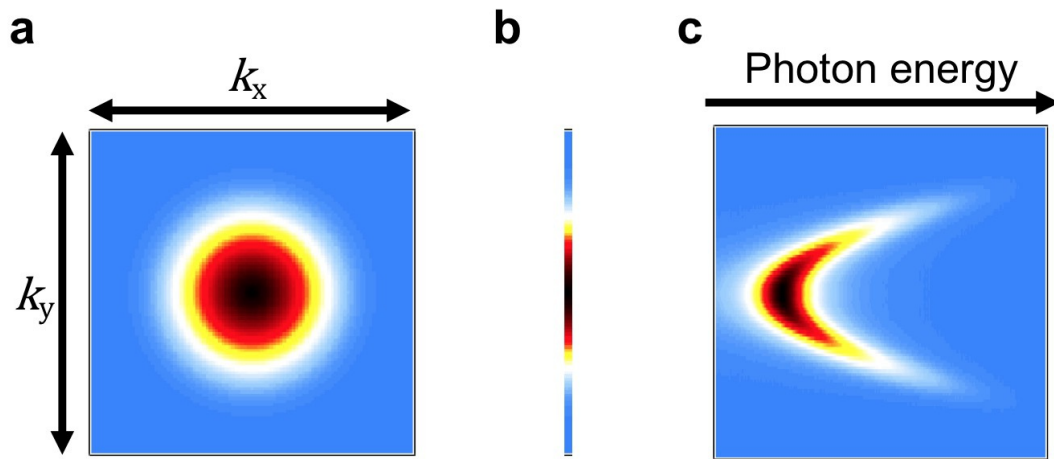


図 1.20: (a) 等方的な分布を持つ k -space イメージの例。(b) スリットによって切り出された k -space イメージの1次元像。(c) bの像がグレーティングによって横方向に波長分散が与えられた k -space イメージ。

第 1 章 参考文献

- [1] A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Malpuech, and F. P. Laussy. *Microcavities*. Oxford University Press, 2017.
- [2] A. Kavokin and G. Malpuech. *Cavity Polaritons*, Vol. 32. Elsevier, 2003.
- [3] G. F. Bassani and V. Agranovich. *Electronic Excitations In Organic Based Nanostructures*, Vol. 31. Elsevier, 2003.
- [4] D. Sanvitto and S. Kéna-Cohen. The road towards polaritonic devices. *Nature Materials*, Vol. 15, pp. 1061–1073, October 2016.
- [5] P. Michetti, L. Mazza, and G. C. La Rocca. *Strongly Coupled Organic Microcavities*, pp. 39–68. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [6] T. Byrnes, N. Y. Kim, and Y. Yamamoto. Exciton-polariton condensates. *Nature Physics*, Vol. 10, pp. 803–813, November 2014.
- [7] I. Carusotto and C. Ciuti. Quantum fluids of light. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 85, pp. 299–366, January 2013.
- [8] H. Deng, H. Haug, and Y. Yamamoto. Exciton-polariton Bose-Einstein condensation. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 82, pp. 1489–1537, April 2010.
- [9] M. S. Skolnick, T. A. Fisher, and D. M. Whittaker. TOPICAL REVIEW: Strong coupling phenomena in quantum microcavity structures. *Semiconductor Science Technology*, Vol. 13, pp. 645–669, July 1998.
- [10] 中山正昭. 半導体の光物性. コロナ社, 2013.
- [11] H. Haug and S. W. S. W. Koch. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*. World Scientific, 5th ed edition, 2009.
- [12] J. J. Hopfield. Theory of the Contribution of Excitons to the Complex Dielectric Constant of Crystals. *Physical Review*, Vol. 112, pp. 1555–1567, December 1958.

-
- [13] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymańska, R. André, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, and L. S. Dang. Bose-Einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, Vol. 443, pp. 409–414, September 2006.
- [14] R. Balili, V. Hartwell, D. Snoke, L. Pfeiffer, and K. West. Bose-Einstein Condensation of Microcavity Polaritons in a Trap. *Science*, Vol. 316, p. 1007, May 2007.
- [15] H. Deng, G. Weihs, C. Santori, J. Bloch, and Y. Yamamoto. Condensation of Semiconductor Microcavity Exciton Polaritons. *Science*, Vol. 298, pp. 199–202, October 2002.
- [16] A. P. D. Love, D. N. Krizhanovskii, D. M. Whittaker, R. Bouchekioua, D. Sanvitto, S. A. Rizeiqi, R. Bradley, M. S. Skolnick, P. R. Eastham, R. André, and L. S. Dang. Intrinsic Decoherence Mechanisms in the Microcavity Polariton Condensate. *Physical Review Letters*, Vol. 101, No. 6, p. 067404, August 2008.
- [17] J. J. Baumberg, A. V. Kavokin, S. Christopoulos, A. J. D. Grundy, R. Butté, G. Christmann, D. D. Solnyshkov, G. Malpuech, G. Baldassarri Höger von Högersthal, E. Feltin, J.-F. Carlin, and N. Grandjean. Spontaneous Polarization Buildup in a Room-Temperature Polariton Laser. *Physical Review Letters*, Vol. 101, No. 13, p. 136409, September 2008.
- [18] H. Deng, G. S. Solomon, R. Hey, K. H. Ploog, and Y. Yamamoto. Spatial Coherence of a Polariton Condensate. *Physical Review Letters*, Vol. 99, No. 12, p. 126403, September 2007.
- [19] C. Schneider, A. Rahimi-Iman, N. Y. Kim, J. Fischer, I. G. Savenko, M. Amthor, M. Lerner, A. Wolf, L. Worschech, V. D. Kulakovskii, I. A. Shelykh, M. Kamp, S. Reitzenstein, A. Forchel, Y. Yamamoto, and S. Höfling. An electrically pumped polariton laser. *Nature*, Vol. 497, pp. 348 EP –, 05 2013.
- [20] H. Deng, G. Weihs, D. Snoke, J. Bloch, and Y. Yamamoto. Polariton lasing vs. photon lasing in a semiconductor microcavity. *Proceedings of the National Academy of Science*, Vol. 100, pp. 15318–15323, December 2003.
-

- [21] P. G. Savvidis, J. J. Baumberg, R. M. Stevenson, M. S. Skolnick, D. M. Whittaker, and J. S. Roberts. Angle-Resonant Stimulated Polariton Amplifier. *Physical Review Letters*, Vol. 84, pp. 1547–1550, February 2000.
- [22] R. M. Stevenson, V. N. Astratov, M. S. Skolnick, D. M. Whittaker, M. Emam-Ismail, A. I. Tartakovskii, P. G. Savvidis, J. J. Baumberg, and J. S. Roberts. Continuous wave observation of massive polariton redistribution by stimulated scattering in semiconductor microcavities. *Physical Review Letters*, Vol. 85, pp. 3680–3683, Oct 2000.
- [23] J. J. Baumberg, P. G. Savvidis, R. M. Stevenson, A. I. Tartakovskii, M. S. Skolnick, D. M. Whittaker, and J. S. Roberts. Parametric oscillation in a vertical microcavity: A polariton condensate or micro-optical parametric oscillation. *Physical Review B*, Vol. 62, pp. R16247–R16250, December 2000.
- [24] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, T. Virgili, S. Walker, and D. M. Whittaker. Strong exciton–photon coupling in an organic semiconductor microcavity. *Nature*, Vol. 395, pp. 53 EP –, 09 1998.
- [25] S. Christopoulos, G. B. H. von Högersthal, A. J. D. Grundy, P. G. Lagoudakis, A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Christmann, R. Butté, E. Feltin, J.-F. Carlin, and N. Grandjean. Room-Temperature Polariton Lasing in Semiconductor Microcavities. *Physical Review Letters*, Vol. 98, No. 12, p. 126405, March 2007.
- [26] T. Guillet, M. Mexis, J. Levrat, G. Rossbach, C. Brimont, T. Bretagnon, B. Gil, R. Butté, N. Grandjean, L. Orosz, F. Réveret, J. Leymarie, J. Zúñiga-Pérez, M. Leroux, F. Semond, and S. Bouchoule. Polariton lasing in a hybrid bulk ZnO microcavity. *Applied Physics Letters*, Vol. 99, No. 16, p. 161104, October 2011.
- [27] S. Kéna-Cohen and S. R. Forrest. Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity. *Nature Photonics*, Vol. 4, pp. 371 EP –, 04 2010.
- [28] K. S. Daskalakis, S. A. Maier, R. Murray, and S. Kéna-Cohen. Nonlinear interactions in an organic polariton condensate. *Nature Materials*, Vol. 13, pp. 271 EP –, 02 2014.

-
- [29] J. D. Plumhof, T. Stöferle, L. Mai, U. Scherf, and R. F. Mahrt. Room-temperature bose–einstein condensation of cavity exciton–polaritons in a polymer. *Nature Materials*, Vol. 13, pp. 247 EP –, 12 2014.
- [30] M. Litinskaya, P. Reineker, and V. Agranovich. Fast polariton relaxation in strongly coupled organic microcavities. *Journal of Luminescence*, Vol. 110, pp. 364–372, December 2004.
- [31] S. Kena-Cohen. *Strong exciton-photon coupling in organic semiconductor microcavities*. PhD thesis, Princeton University, 2010.
- [32] P. Michetti and G. C. La Rocca. Simulation of J-aggregate microcavity photoluminescence. *Physical Review B*, Vol. 77, No. 19, p. 195301, May 2008.
- [33] P. Michetti and G. C. La Rocca. Exciton-phonon scattering and photoexcitation dynamics in J -aggregate microcavities. *Physical Review B*, Vol. 79, No. 3, p. 035325, January 2009.
- [34] J. Chovan, I. E. Perakis, S. Ceccarelli, and D. G. Lidzey. Controlling the interactions between polaritons and molecular vibrations in strongly coupled organic semiconductor microcavities. *Phys. Rev. B*, Vol. 78, p. 045320, Jul 2008.
- [35] T. Virgili, D. Coles, A. M. Adawi, C. Clark, P. Michetti, S. K. Rajendran, D. Brida, D. Polli, G. Cerullo, and D. G. Lidzey. Ultrafast polariton relaxation dynamics in an organic semiconductor microcavity. *Physical Review B*, Vol. 83, No. 24, p. 245309, June 2011.
- [36] D. M. Coles, P. Michetti, C. Clark, W. C. Tsoi, A. M. Adawi, J.-S. Kim, and D. G. Lidzey. Vibrationally assisted polariton-relaxation processes in strongly coupled organic-semiconductor microcavities. *Advanced Functional Materials*, Vol. 21, No. 19, pp. 3691–3696, 2018/12/15 2011.
- [37] D. M. Coles, R. T. Grant, D. G. Lidzey, C. Clark, and P. G. Lagoudakis. Imaging the polariton relaxation bottleneck in strongly coupled organic semiconductor microcavities. *Physical Review B*, Vol. 88, No. 12, p. 121303, September 2013.
-

- [38] L. Mazza, L. Fontanesi, and G. C. La Rocca. Organic-based microcavities with vibronic progressions: Photoluminescence. *Physical Review B*, Vol. 80, No. 23, p. 235314, December 2009.

第2章 有機半導体マイクロキャビティにおけるポラリトンレーシングの励起角度および励起波長依存性

2.1 背景

光と励起子の強い相互作用はマイクロキャビティ構造などを用いて、これまで30年に渡って研究されてきた。光子と励起子それぞれのダンピングに比べて光子-励起子の相互作用が大きいとき、系の光学特性は強結合状態として説明される [1]。強結合領域において、光子と励起子の強い相互作用はもはや系の摂動として扱うことはできない。結果として新しいボース粒子としての特徴を持つ準粒子、励起子ポラリトンが光子-励起子の混成状態として形成される。様々なマイクロキャビティ構造の中で、平面マイクロキャビティの一種である Distributed Bragg reflectors (DBRs) と呼ばれる誘電体多層膜ミラーを用いたマイクロキャビティは構造が単純で作製が容易であるので幅広く利用されてきた。平面マイクロキャビティなどにおいて形成された励起子ポラリトンは有効質量が電子より5桁ほど小さく、有効質量の小ささは、 $k_{||}=0$ の状態の励起子ポラリトンが比較的高温 (数10 K) においてボース粒子性を発現し、巨大なコヒーレンスを形成する上で極めて重要な特徴である [2]。この巨大なコヒーレンス形成はポラリトンレーシングやポラリトン凝縮と呼ばれ、コヒーレントな光を放出する。励起子ポラリトンは寿命が短く非平衡な系において、原子のボース・アインシュタイン凝縮や原子レーザーに類似した大規模なコヒーレンス形成を達成することができる。励起子ポラリトンの大規模なコヒーレンス形成が報告されてから、ポラリトンレーザーは新しいコヒーレント光源や低閾値で発振するレーザーデバイスとして大きな注目を集めてきた。これらの研究において CdTe や GaAs 系などの半導体を用いられているが [3-9]、GaN や ZnO のマイクロキャビティでは、励起子束縛エネルギーが大きいので室温においても励起子ポラリ

第2章 有機半導体マイクロキャビティにおけるポラリトンレーシングの励起角度および励起波長依存性

トンは安定して存在でき、室温におけるポラリトンレーシングも報告されている [10, 11]。さらに有機半導体は GaAs や ZnO よりもさらに大きな励起子結合エネルギーを持ち、その結果光子-励起子の相互作用は数百 meV に達する。有機半導体マイクロキャビティにおける光子-励起子の強結合は Lidzey らによって初めて実現された [12]。そして近年 Kéna-Cohen らは単結晶アントラセンマイクロキャビティにおいて有機半導体におけるポラリトンレーシングを初めて報告した [13]。さらに 2014 年に Daskalakis らは有機半導体マイクロキャビティにおける室温のポラリトン凝縮をスパイロ化合物を活性層としたマイクロキャビティで報告された [14]。同時に、Plumhof らによって ladder-type conjugated polymer を用いた有機半導体マイクロキャビティにおいてもまた室温下のポラリトン凝縮が報告された [15]。両グループの報告において、励起子ポラリトンの $k_{||}=0$ の状態における大規模なコヒーレンス形成の結果として、 $k_{||}=0$ の状態からの発光強度の非線形な増加、発光スペクトルの狭線化および発光ピークのブルーシフトが観測された。

無機半導体マイクロキャビティにおけるポラリトンレーシングの形成メカニズムはボトルネック効果によって説明される [16]。ボトルネック効果とは、LPB の高運動量領域において、ポラリトン-フォノンの散乱が抑制されポラリトンの緩和レートが減少する現象を指す。そしてフォノンを介した散乱が抑制されて高運動量領域に溜まったポラリトン状態はポラリトン-ポラリトン相互作用によって LPB の $k_{||}=0$ の状態へボース粒子由来の誘導散乱を引き起こす [3]。このポラリトン-ポラリトン散乱は、励起子ポラリトンのパラメトリック散乱における明確な角度共鳴性によっても観察される [17]。一方で有機半導体マイクロキャビティにおいては、そのようなポラリトンのパラメトリック散乱は報告されていない [18]。これは、有機半導体マイクロキャビティにおいてポラリトン-ポラリトン相互作用が小さいことや、ポラリトンの寿命が小さいことに起因するものと考えられている。これまで有機半導体マイクロキャビティにおけるポラリトンレーシングの報告はごく限られた分子に限られている [13–15]。有機半導体マイクロキャビティにおける励起子ポラリトンの寿命は無機半導体マイクロキャビティのそれに比べて短いので、 $k_{||}=0$ 状態への効率良い緩和が有機ポラリトンレーシングを達成する上で特に重要であると考えられる。それに加えて、有機半導体マイクロキャビティにおけるポラリトンレーシングの達成に最適な有機材料を調べる上でも、励起子ポラリトンの緩和過程を理解することは重要である。有機半導体マイクロキャビティにおける緩和効率の調査を行なった研究として、Coles らは有機半導体マイクロキャビティにおけるボトルネック効果を報告した [19]。その報告では、様々な励起運動量 (角度) および励起波長でレー

ザー励起実験を行い、いずれの条件において効率よく $k_{||}=0$ 状態への緩和が起こり発光強度が大きくなるかが調べられた。その結果、LPB ボトルネック状態から LPB の底への緩和に比べて UPB から LPB の底への緩和が効率良くかつ直接的に起こっていることが示された。この Coles らの実験では、活性層として J-会合体を形成した 5,5',6,6' -tetrachloro-1,1' -diethyl-3,3' -di(4-sulfobutyl)-benzimidazolocarbocyanine (TDBC) が用いられた。この報告の結果から著者らは、有機半導体マイクロキャビティにおける UPB を励起することで効率良くポラリトンレーシングを達成できると予想した。しかしこれまで TDBC を用いた有機半導体マイクロキャビティにおいてポラリトンレーシングは実現されていない。したがってポラリトンレーシングに向けた緩和効率に関する検証は、実際にポラリトンレーシングがみられる系においてなされるべきであると考えられる。

そこで本章では、有機半導体マイクロキャビティにおけるコヒーレンス形成過程を調査することを目的として、実際にポラリトンレーシングが形成されたマイクロキャビティにおいて LPB 最低状態からの発光効率に関する調査を行った。活性層としては、有機半導体 2,7-bis[9,9-di(4-methylphenyl)-fluoren-2-yl]-9,9-di(4-methylphenyl)fluorene (TDAF) を用いた。緩和ダイナミクスはポラリトン自身のコヒーレンス形成による影響を受けうるので、ポラリトンレーシングの閾値をまたいだ線形・非線形領域の両方に渡ってポラリトン発光は測定することが重要である。本報告において、実験的に決定された OEP の分散曲線を下に、様々な励起運動量 (角度) および波長における、 $k_{||}=0$ の LP からの発光が測定された。その結果から LPB の底への緩和効率が議論された。本章は本節を含めて 4 つの節から構成される。第 2 節では有機半導体の DBR マイクロキャビティの作製および角度分解透過・反射測定による評価について説明する。第 3 節では LPB の底からの発光スペクトルに対する励起波長と励起角度依存性について結果を示し、励起子ポラリトンの緩和について考察する。第 4 節では結論を述べる。

2.2 方法

2.2.1 マイクロキャビティの作製

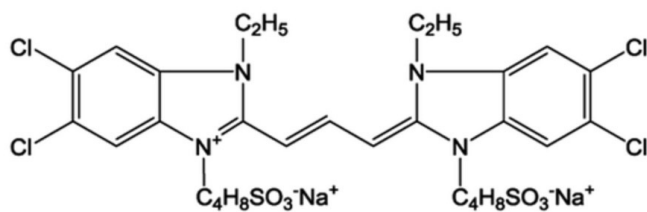
今回の実験に用いたマイクロキャビティは以下の行程で作製された。はじめに、直径 12 mm、厚さ 1 mm の溶融石英ガラスの上に厚さ 66 nm の SiO_2 と 42 nm の Ta_2O_5 を 7 周期分スパッタ装置で積層し bottom DBR を作製した (図 2.2)。積層された DBR のストップバンド (高反射率領域) の中心エネルギーは 3.30 eV

a



TDAF

b



TDBC

図 2.1: TDAF と TDBC の分子構造。

(376 nm) でバンド幅はおよそ 130 meV であった (図 2.7)。次に圧力 2×10^{-4} Pa で熱蒸着によって DBR の上に膜厚 115 nm の正式名称 (TDAF) (>98%, Lumtec) を成膜した (図 2.3)。蒸着の成膜速度はおよそ 1.2 Å/s であった。TDAF の膜厚は触診式段差計で測定された。最後に、bottom DBR と同様に 7 周期の top DBR を TDAF 膜の上にスパッタした。本章における 2.3.1 を除く全ての光学測定は上記の方法で作製された同一の試料を用いて行われた。

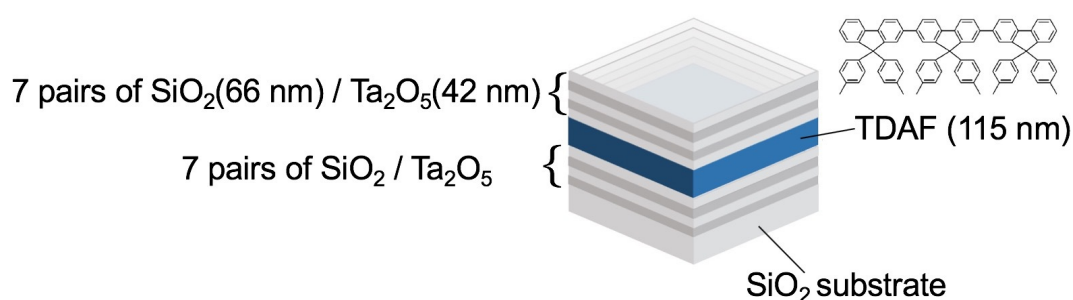


図 2.2: 作製されたマイクロキャビティの模式図。

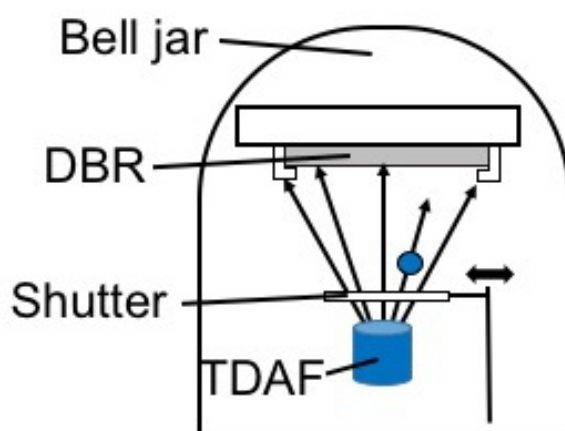


図 2.3: 真空蒸着装置の模式図。

2.2.2 角度分解反射/透過率スペクトル測定

本項では、キャビティポラリトンの分散曲線を決定するために行われた、角度分解反射/透過率スペクトルについて説明する。角度分解反射/透過率測定に用いられた光学系を図 2.5(a) に示す。インコヒーレントな白色光 (DH-2000, Ocean Optics) がファイバーを通過して平凸レンズを用いてサンプルに集光され、サンプルから反射/透過した光は偏光子を用いて transverse-magnetic(TM) 偏光のみ通過

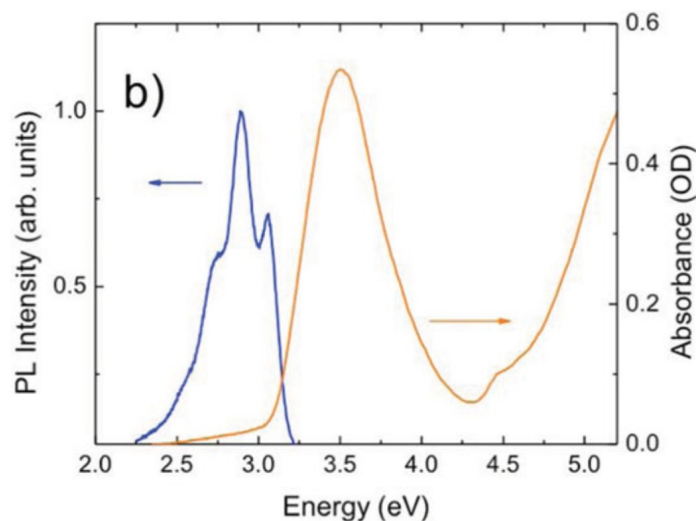


図 2.4: TDAF の吸収・発光スペクトル [20]。
(John Wiley and Sons より許諾を得て転載)

させ、検出側にもファイバーを用いて、分光器 (SP2156, Princeton Instruments)、CCD カメラ (ProEM+512B, Princeton Instruments) に入力された。分光器のグレーティングは 300 l/mm のものを用いた。CCD カメラから得られた 512 × 512 ピクセルのデータのうち縦方向の中心部 100 個のピクセル (上部から数えて 207 番目から 306 番目のピクセル) で検出された強度を足し合わせ 1 つのスペクトルデータを得た。角度分解反射測定では、入射角 (反射角) α は 35 から 70° まで 5° ごとにスペクトルを得た。次にサンプルの代わりに Al ミラーを置いて白色光スペクトルを得た。得られた試料のスペクトルを白色光スペクトルで除して反射率スペクトルを得た。今回用いた反射測定系では、入射側と反射側のレンズがぶつかってしまい低角度領域で測定することはできなかった。そこで 0 から 30° までの範囲については角度分解透過測定を行った。角度分解透過測定において、サンプルを光学系から取り外して白色光スペクトルを得た。その後反射スペクトルと同様に

2.2.3 k -space 発光イメージ測定

k -space 発光イメージの測定に用いた光学系を図 2.5(b) に示す。マイクロキャビティの励起に用いたポンプパルスは以下の行程で生成された。はじめに基本波となるチタンアファイア再生増幅レーザー (中心波長 800 nm, 繰り返し周波数 1 kHz, Legend Elite, Coherent) の出力を光パラメトリック増幅器 (Opera Solo,

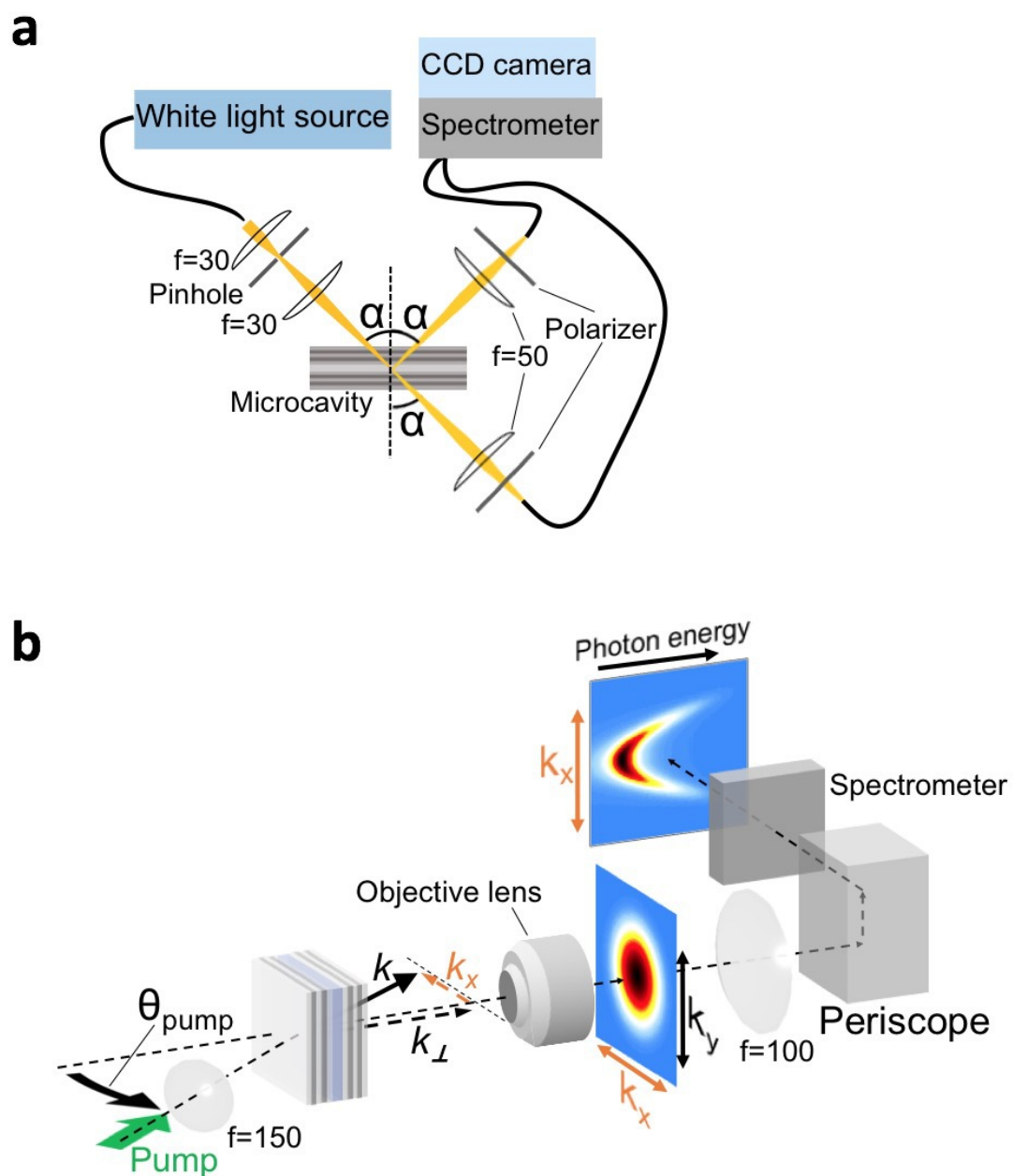


図 2.5: (a) 角度分解透過・反射測定装置。 (b) 角度分解発光スペクトル測定装置の光学系。

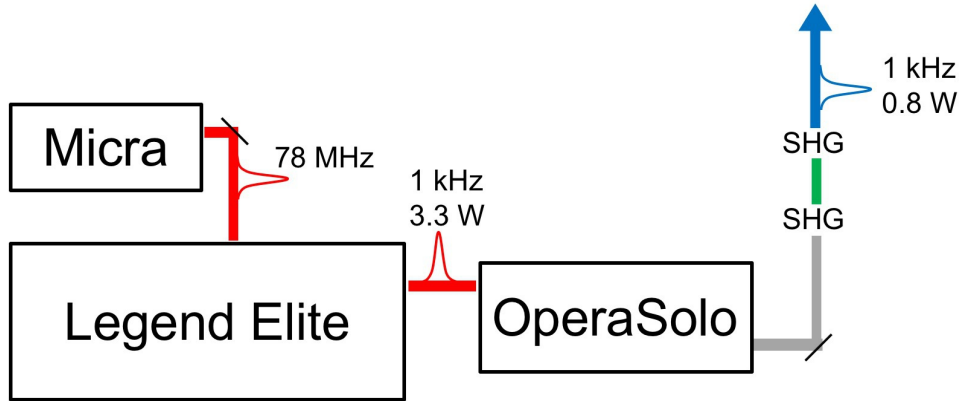


図 2.6: 励起パルス発生装置の模式図。

Coherent) を用いて近赤外のシグナル・アイドラーパルスに波長変換した (図 2.6)。基本波の時間領域における半値全幅は 35 fs であった。OPA において生成されたシグナルパルスは 2 つの $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) 結晶を用いて第 2 次高調波の第 2 次高調波を発生させ、シグナルパルスの第 4 次高調波である中心波長 320-400 nm のパルスを得た。ポンプパルスのバンド幅は中心波長 395 nm のとき ~ 62 meV で、333 nm のとき ~ 48 meV であった。発生させたポンプパルスは平凸レンズ ($f=150$) を用いてサンプルに集光された。集光レンズは手動回転ステージ上に設置し、サンプルへの入射角度 θ_{pump} を変えられるようにした。集光されたパルスのスポットサイズは $\theta_{\text{pump}} = 35^\circ$ のときで $45 \times 62 \mu\text{m}$ であった。サンプルに吸収されたフルーエンスを測定するために、入射パルスと反射パルスのパワーを測定した。透過したパルスの出力は入射パルスの 1% 以下だったので無視した。サンプルの発光は UV 用対物レンズ (NA=0.9, UPLFLN 60X, Olympus) を用いて集められ、平凸レンズ ($f=100$) を用いて、k-space イメージとして分光器 (MS-3501i, Solar TII) のスリットに結像した [2, 21]。

結像された k-space イメージはスリットを通過して縦方向 (スリットの方) に角度の情報を持つ 1 次元の像となって、分光器のグレーティング (1800 l/mm) により横方向に波長情報を与えられ、最終的に縦 / 横方向に角度 / 波長の情報を持つイメージとして CCD カメラ (Newton 940, Andor) のセンサー上に結像された。したがって今回の方法では検出側において縦方向の角度情報が k-space イメージの角度情報となる。一方で励起側は横 (水平) 方向に入射角度 (運動量) を変化させている。この励起側の角度空間と検出側の角度空間の不一致を解消するために、検出側においてペリスコープを用いて k-space イメージを 90° 回転させた。

2.3 結果と考察

2.3.1 励起子ポラリトンおよびポラリトンレーシングの観察

はじめにサンプル作製において目標とした膜厚の多層膜ミラーが形成されているか否かを確認するために、スパッタ装置で成膜した top DBR および bottom DBR の評価を行なった。マイクロキャビティの Top DBR と bottom DBR の透過率スペクトルを図 2.7 に示す。両方のスペクトルについて、TDAF の励起子エネルギー 3.5 eV を含むエネルギー範囲に透過率の低い (反射率の高い) 領域が形成されたことが確認された。また、図から Top, bottom DBR とともに転送行列による計算結果と比べて低透過率領域は概ね一致していることがわかった。尚、本計算において屈折率は波長によらず一定であるとし、 SiO_2 , Ta_2O_5 についてそれぞれ 1.45, 2.20 とした。

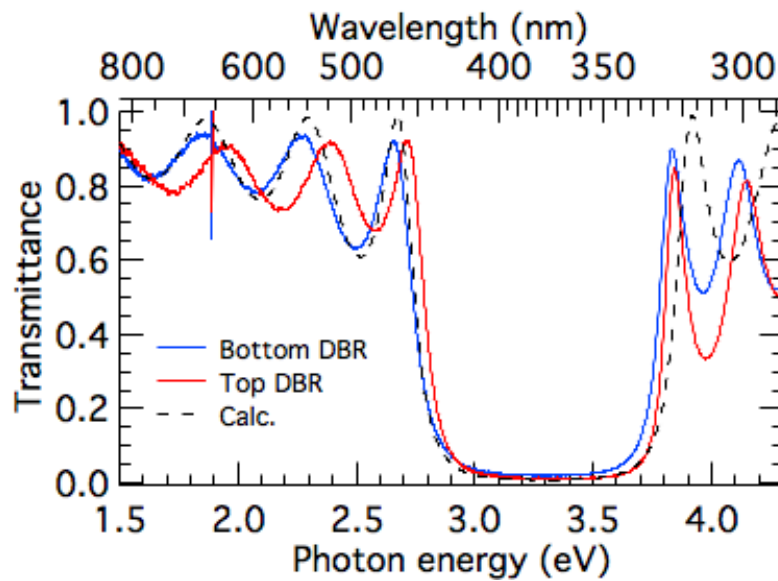


図 2.7: Top DBR および Bottom DBR の垂直入射透過率スペクトル。

$\alpha=0$ から 30° まで 5° 間隔で測定したマイクロキャビティの角度分解透過率スペクトルを図 2.8(a) に示す。キャビティの低透過率 (高反射率) 領域の中において、 ~ 3.1 eV に明瞭なディップがみられた。それらのディップは α の増加に従って高エネルギー側にシフトした。次に $\alpha=35^\circ$ から 70° まで 5° 間隔で測定した角度分解反射率スペクトルを図 2.8(b) に示す。 $\alpha = 35^\circ$ のとき、およそ 3.15 eV にディップがみられた。 α が増加するに従って、ディップは高エネルギー側にシフトし $\alpha = 50^\circ$ ではおよそ 3.24 eV までシフトした。より高角度の反射率スペクトルにおいては、およそ 3.7 から 3.8 eV までシフトするディップがみられた。図

2.8(a),(b) においてみられたディップはそれぞれガウス関数でフィットし得られたガウス関数の中心波長を図 2.8(c) に黒い四角の点で示す。得られたディップは励起子エネルギー $E_{ex}=3.5$ eV に対して、低 / 高エネルギー両側に存在する反交差する 2 つの分散曲線の存在を示唆している。この反交差の振る舞いは光子と励起子の強結合により形成されたキャビティポラリトンの典型的な振る舞いである。以上より今回作製された有機半導体マイクロキャビティにおいてキャビティポラリトンが形成が確認されたといえる。形成された光子-励起子の強結合を定量的に評価するために、光子と励起子の 2 準位系を考えフィッティングを試みた。フィッティングに用いた 2×2 のハミルトニアンは次式で与えられる。

$$H = \begin{pmatrix} E_{cav}(\alpha) & V_{int} \\ V_{int} & E_{ex} \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

本式において $E_{cav}(\alpha)$ 、 E_{ex} はそれぞれ光子のエネルギー、励起子のエネルギーを表し、 V_{int} は光子-励起子の相互作用エネルギーを表す。光子のエネルギーは角度 (運動量) 依存性を持ち、 $E_{cav}(\alpha) = E_{cav}(0) \left(1 - \frac{\sin^2 \alpha}{n_{eff}^2}\right)^{-1/2}$ と表される。ここで $E_{cav}(0)$ は面内運動量が 0 のときの光子のエネルギーであり、 n_{eff} はキャビティ内の有効屈折率である [22]。励起子エネルギー E_{ex} は角度依存性を持たないとし、3.50 eV とした [14, 20]。

V_{int} の角度依存性は無視した。式 2.1 を対角化し得られた分散曲線は反交差するキャビティポラリトンの曲線に対応している。以後 2 つのキャビティポラリトンの分散曲線の内、低エネルギー側の曲線を lower polariton branch (LPB) と呼び、高エネルギー側の曲線を upper polariton branch (UPB) と呼ぶ。フィッティングの結果得られた LPB、UPB、光子それぞれの分散曲線を図 2.8(c) に示す。

表 2.1: フィッティングパラメータ。

E_{ex}	3.50 eV (固定値)
$E_{cav}(0)$	3.21 eV
V_{int}	234 meV
n_{eff}	2.10

得られたパラメータはそれぞれ $E_{cav}(0)=3.21$ eV、 $V_{int}=234$ meV、 $n_{eff}=2.10$ となった。得られた光子-励起子結合エネルギーの大きさ V_{int} は、先行研究に比べ 0.72 倍ほどの大きさであった [14]。これは本研究で作製されたサンプルの質に起因するものと考えられる。

図 2.8 に示したように分散の反交差が示唆されたが、明確な反交差はみられなかった。この理由は作製されたマイクロキャビティからの光の漏れが小さいこと、励起子の線幅が大きいこと、これら 2 つにより励起子ポラリトンの線幅が大きくディップが浅いため全角度領域において反交差する 2 つのディップを観測することが困難だからであるといえる。そこで励起子ポラリトン形成の確証を得るために、LPB とキャビティフォトンの 0 度付近の分散からそれぞれの有効質量を求めた。平面マイクロキャビティにおいて、有効質量は次の式によって与えられる。

$$\frac{1}{m_{\text{eff}}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2}{dk_{\parallel}^2} E(k_{\parallel}) \quad (2.2)$$

ここで $E(k_{\parallel})$ は LPB, UPB もしくはキャビティフォトンのエネルギーを表す。式 1.3 で表されるように、 k_{\parallel} は角度に変換することができる。したがって図 2.8c のそれぞれ分散の曲率から有効質量を算出することができる。今回の実験において観測された LPB と考えられる分散について、 $k_{\parallel} = 0$ 付近における有効質量は $3.45 \times 10^{-35} \text{kg}$ であった。この値は同様にして得られたキャビティフォトンの有効質量 $2.25 \times 10^{-35} \text{kg}$ と比べておよそ 1.53 倍大きかった。キャビティフォトンに比べて大きい有効質量は光子-励起子強結合による励起子ポラリトン形成時の特徴的な振る舞いである。以上から作製されたマイクロキャビティにおいて励起子ポラリトンの形成を確認したといえる。

次に、ポラリトンを構成する光子と励起子の割合 (Hopfield 係数) について考える。第 1 章ですでに説明したように、光子・励起子成分の割合は、フィッティングから得られた 2 準位系ハミルトニアンのパラメータから算出される。ハミルトニアンの固有ベクトル v_{pol} を次式のようにおく。

$$v_{\text{pol}} = \begin{pmatrix} c(\theta) \\ x(\theta) \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

v_{pol} の 1, 2 行目の成分はそれぞれ固有状態 (励起子ポラリトン) が持つ光子、励起子のベクトル成分を表している。 v_{pol} は規格化されており、

$$|c(\theta)|^2 = 1 - |x(\theta)|^2 \quad (2.4)$$

の関係が成立するとする。式 1.21 (第 1 章) から得られた LP に含まれる光子および励起子成分の大きさを図 2.9 に示す。角度 0 度において LPB を占める励起子成分の割合はおよそ 0.28 であり、角度が増加するに従って励起子成分の割合は単調増加した。反対に光子成分の割合は角度の増加に伴って単調減少し、およそ 57 度において光子と励起子の割合は等しくなることがわかった。

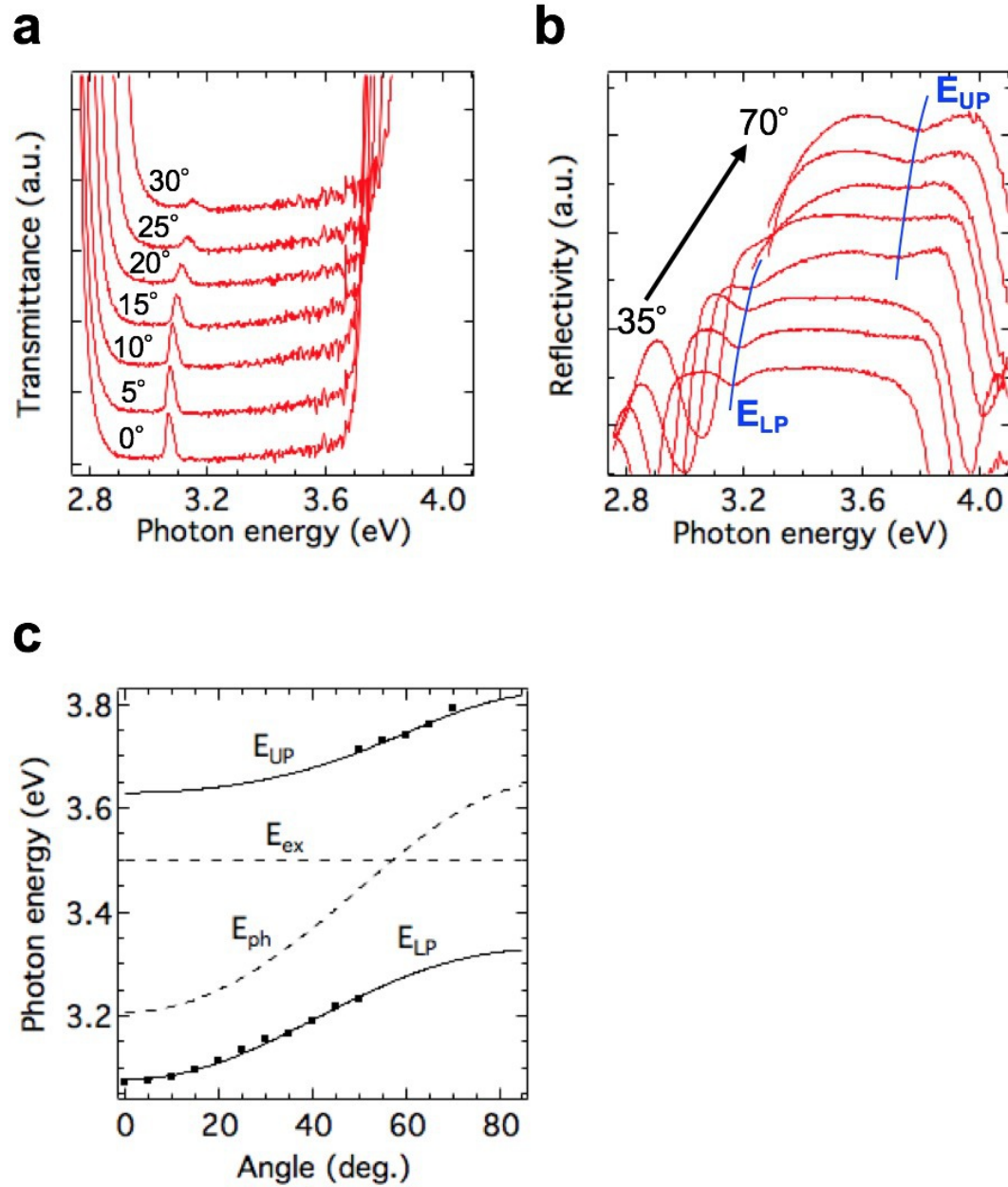


図 2.8: (a) $\alpha=0$ から 30° において測定された角度分解透過率スペクトル。(b) $\alpha=35$ から 70° において測定された角度分解反射率スペクトル。(c) 角度分解透過・反射率スペクトルのピークのプロット。実線はフィッティングから得られた LPB と UPB の分散曲線を表し、破線はキャビティ光子と励起子の分散曲線を表す [23]。

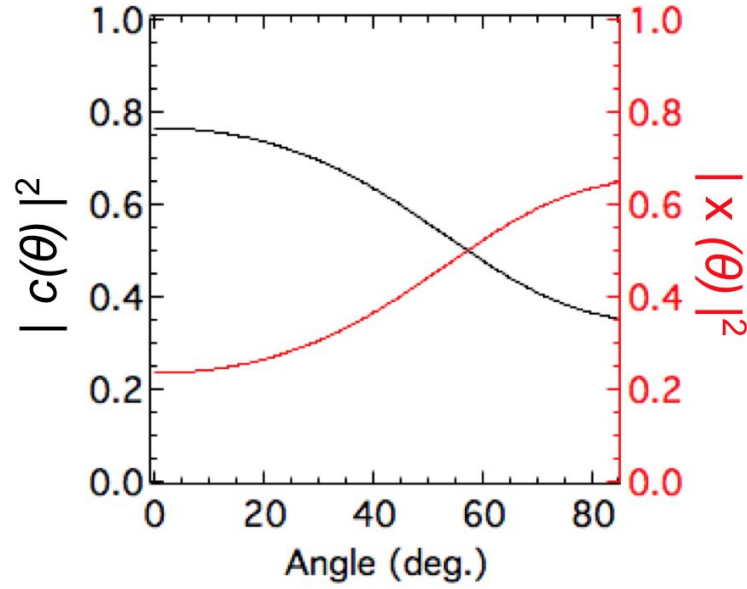


図 2.9: LPB に含まれる励起子成分および光子成分の割合。

2つの異なる励起密度で測定した角度分解発光スペクトルを図 2.10 に示す。本測定において励起パルスの入射角は $\theta_{\text{pump}} = 55^\circ$ とし、中心光子エネルギーは $E_{\text{pump}} = 3.26 \text{ eV}$ とした。吸収フルエンスが $15.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ のとき、およそ発光角度 $\pm 25^\circ$ の方向に強度分布がみられた (図 2.10(a))。吸収フルエンスが $31.6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ に増加されると、発光角度 $0^\circ (k_{\parallel}=0)$ 方向に強い指向性を持つ強度分布がみられた (図 2.10(b))。図 2.10 のイメージを約 ± 1 度分 (5 ピクセル分) 足し合わせて得られた 0° 度方向の発光スペクトルを図 2.11(a) に示す。それに加えて、2 から $30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ までフルエンスを変化させ同様に得られた 0° 度方向の発光スペクトルも図 2.11(a) に示す。得られた発光スペクトルはガウス関数でフィットし、得られたガウス関数の積分強度、半値全幅を図 2.11(b) に示す。両方のプロットにおいてフルエンス $\sim 25 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ に非線形な振る舞いがみられた。次に得られたガウス関数のピーク位置を図 2.11(c) に示す。フルエンスが増加するに従って、ピーク位置は高い光子エネルギー側にシフトした。

今回の報告においてポラリトンレーシングの際に形成される発光の空間コヒーレンスの増加の実験を行っていないが、図 2.11 においてみられた閾値周辺における発光強度の非線形な増加および線幅の減少、ピークのブルーシフトはポラリトンレーシングの典型的な振る舞いである [14, 15]。これらの振る舞いは LPB の $k_{\parallel} = 0$ における占有率の増加、大規模なコヒーレンス形成による時間コヒーレンスの増加によって、無機・有機半導体マイクロキャビティを問わず説明される [4, 14, 15]。励起密度の増加における 0 度方向の発光ピークのブルーシ

フトはキャビティポラリトンおよび励起子の相互作用によって説明される。したがって、今回観測されたキャビティポラリトンの振る舞いは室温におけるポラリトンレーシングであると結論づけるのが妥当である [14, 24]。

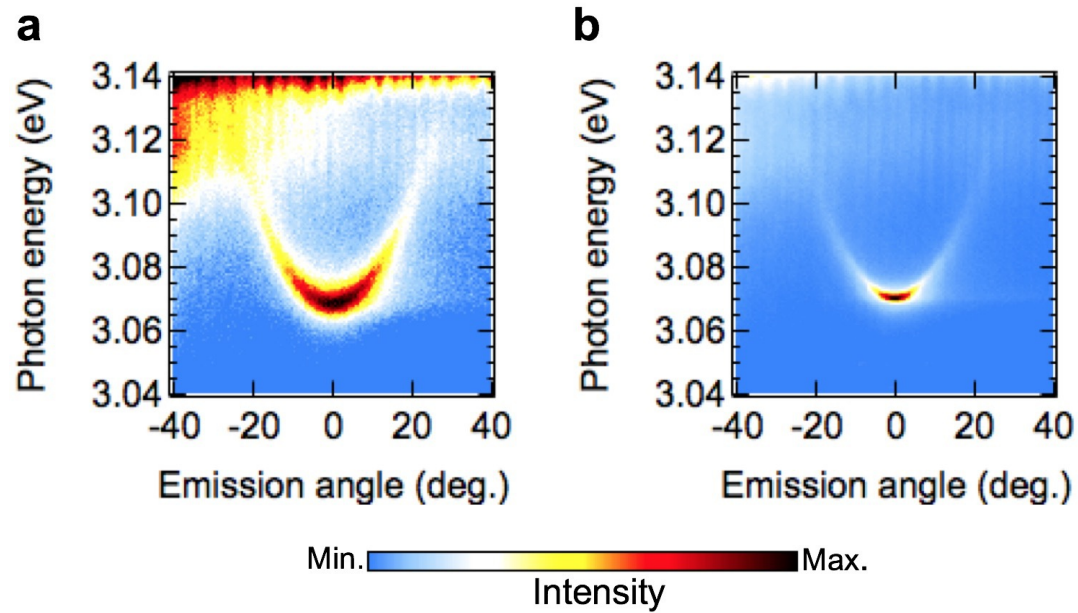


図 2.10: 吸収フルエンス (a) $15.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ と (b) $31.6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ における角度分解発光スペクトル。入射角 θ は 55° とし、励起光子エネルギーは $E_{\text{pump}} = 3.26 \text{ eV}$ とした [23]。

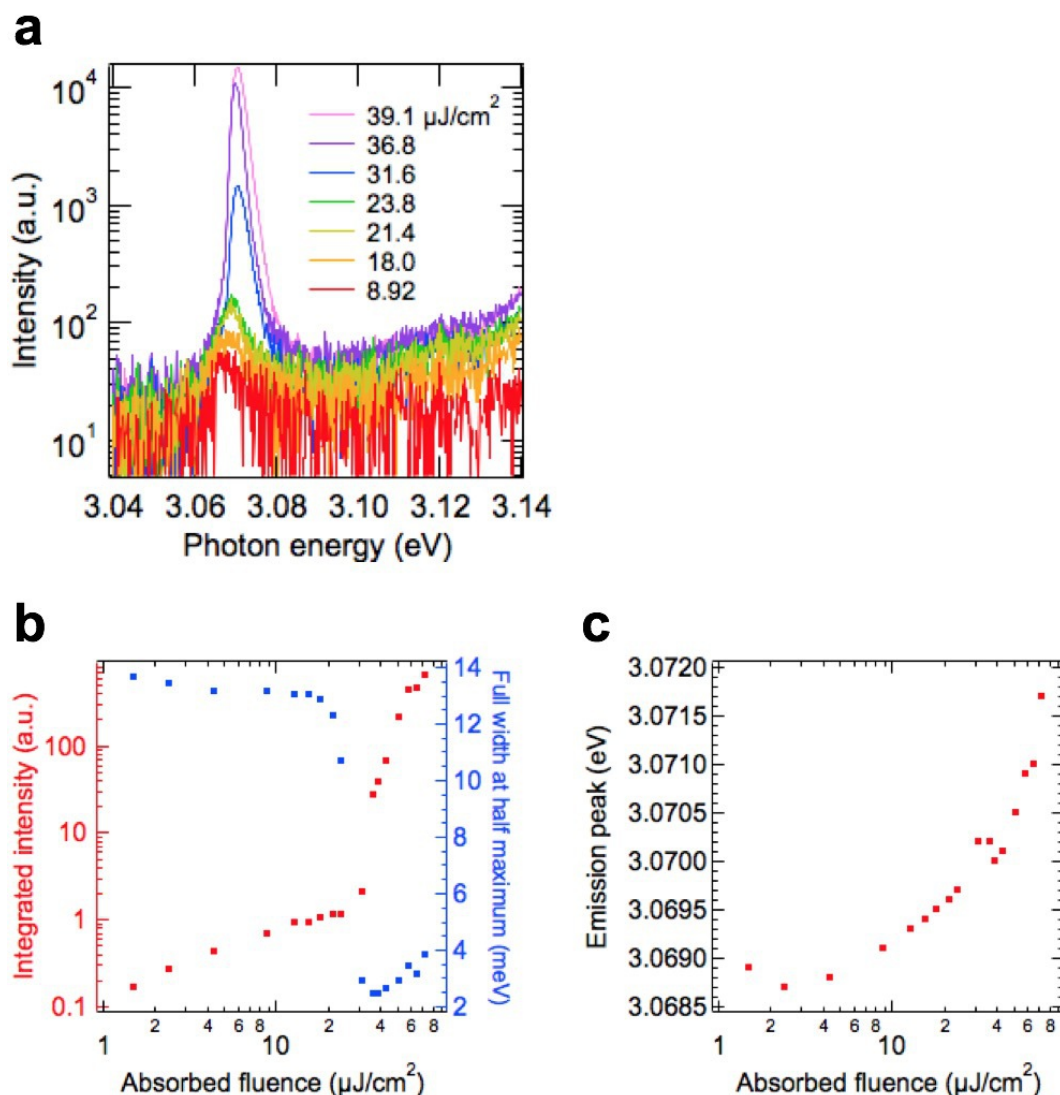


図 2.11: (a)0 度方向の発光スペクトルの励起密度依存性。 (b)0 度方向の発光スペクトルの積分強度と半値線幅。 (c)0 度方向の発光スペクトルのピークエネルギー [23]。

2.3.2 ポラリトン発光の励起角度および励起波長依存性

前項において得られた方法および結果に基づいて、様々な励起条件における角度分解発光スペクトルを測定し、有機半導体マイクロキャビティにおけるポラリトンの緩和過程について考察した。図 2.12 は前項のフィッティングにより得られた UPB と LPB の分散曲線を示したものである。これらは図 2.11(c) と同じ曲線をプロットしたものである。本項の実験条件としては、LPB に沿って、

θ_{pump} を 30 から 55° まで 5° 間隔で入射角を変え、それぞれの条件をより低角度から順番に #1 から #6 と以後呼ぶ。6 つの励起条件における励起パルスの光子エネルギーは LPB に沿うようにして、#1 から #6 まで順にそれぞれ 3.17, 3.19, 3.21, 3.24, 3.26, 3.28 eV と設定した。それぞれの励起条件において、ポンプパルスのスペクトルの半値全幅は 40 から 60 meV であった。図 2.12 に示すように、これら 6 つの励起条件を角度-エネルギー空間における”励起点”と呼ぶ。それぞれの励起点において、前項と同様にポラリトンレーシングの励起密度依存性を評価するために、ポンプパルスのフルエンスを変化させポラリトン発光を測定した。さらに 6 つの励起点に加えて $(\theta_{\text{pump}}, E_{\text{pump}}) = (15^\circ, 3.65 \text{ eV})$ で励起したものを #7 とした (図 2.12)。この励起点は UPB より 10 meV ほど高エネルギー側に位置するが、励起パルスのスペクトルの半値全幅はおおよそ 50 meV である。したがって励起点 #7 において、UP は共鳴励起されているといえる。本項の測定では、強励起による活性層へのダメージの影響を避けるために、7 つの励起点における励起密度依存性評価は、パルスの照射位置を 1200 μm にわたって動かし、各励起点ごとに照射位置を変えて行われた。照射 (測定) 位置の変化によって、活性層の膜厚の変化を主な原因として発光スペクトルがシフトしポラリトンレーシングの閾値への影響が懸念されるが、本測定においてそれぞれの測定位置における発光ピークのシフトは 2 meV 以下であった。したがって本測定において、ポンプパルスの反復照射によるダメージの影響およびサンプルの測定位置の変化による不均一性の影響は無視できると考えられる。

#1 から #7 までそれぞれの点を励起した際の、LPB における $k_{\parallel}=0$ 方向の発光強度およびピークの半値全幅を図 2.13(a), (b) に示す。#1 から #6 まで LPB に沿って励起点を変えたとき、それぞれのポラリトンレーシングの閾値はおおよそ 10 #2 で 13 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、他の励起点においては 22 – 28 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ であった。閾値以上において、発光スペクトルの積分強度は 2 桁以上増加した。同時に、励起密度が閾値に達しないときのスペクトル幅に比べて、閾値以上のときのスペクトル幅 ($\sim 2\text{--}4 \text{ meV}$) はおおよそ 5 分の 1 に減少した。スペクトルのピークは励起密度が増加するに従って 3 から 4 meV ブルーシフトした。ここで、今回の実験に用いられた励起パルスは少なくとも 40 meV 以上のスペクトル幅を持つので、ブルーシフトにより LPB が高エネルギー側へ平行にシフトした下でも LPB への共鳴励起条件は保たれていることを述べておく。しかし #7、つまり UPB より高エネルギー側を励起した際は、#1 から #6 と対照的に発光強度の非線形性はほとんどみられなかった。励起点 #7 においてみられた、極めて微弱な非線形性の現れる閾値は #1 から #6 と比べおおよそ 1 桁ほど大きかった。スペクトル幅の減少の閾値も同様に大きかった。これらの結果から、低角度の UPB から LPB

の底への緩和は今回のサンプルにおいて有効ではないことが示唆された。したがって#1から#6を励起した際のポラリトンレージングの閾値をそれぞれ比較した結果から、#2を除いてLPBを共鳴して励起する限り励起角度の影響は小さいと結論づけられる。ポラリトンレージングの閾値が#2において最も小さかった理由は、無機半導体マイクロキャビティにおいて報告されている励起子ポラリトンのパラメトリック散乱の影響かもしれない。ポラリトンのパラメトリック散乱が支配的であるときポラリトンレージングの閾値は鋭い角度依存性を持つ(第1章 図 1.15)。より詳細な調査のためにはポンプ-プローブ実験が必要であると考えられる [17]。

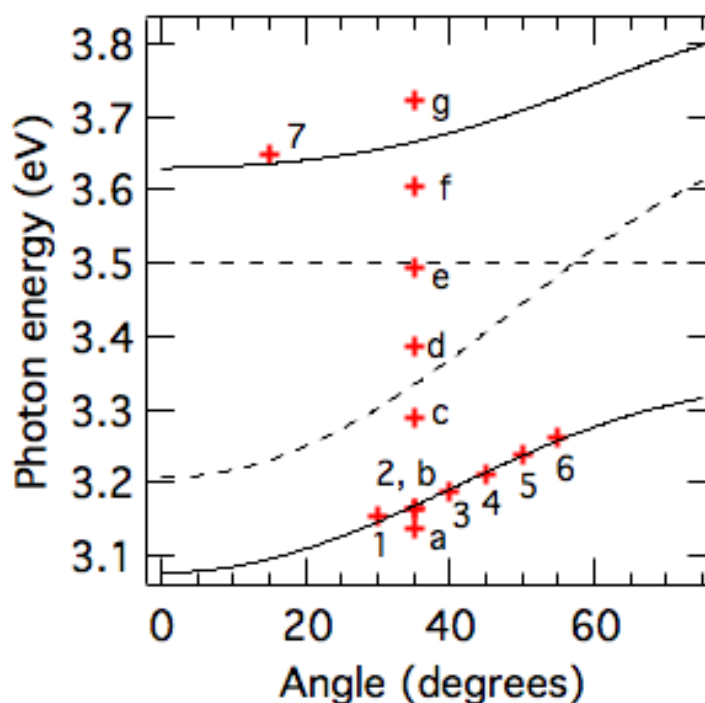


図 2.12: 励起子ポラリトンの分散曲線と励起密度依存性を調べた励起点のマップ [23]。

次に入射角を 35° に固定して励起される光子エネルギーを変化させる測定を行なった。図 2.12 に示すよう #a から #g まで順番にラベルされた励起点を選ばれた。ポンプパルスの光子エネルギーはそれぞれの励起点について、3.14 eV (#a), 3.16 eV (#b), 3.29 eV (#c), 3.39 eV (#d), 3.49 eV (#e), 3.60 eV (#f), 3.72 eV (#g) と変調された。#a の励起は、LPB の少し下側を励起する条件になっており、#b は LPB への共鳴励起となっている。#c から #f の励起点は、LPB と UPB の間を励起したものとなっている。#g については、UPB の少し高

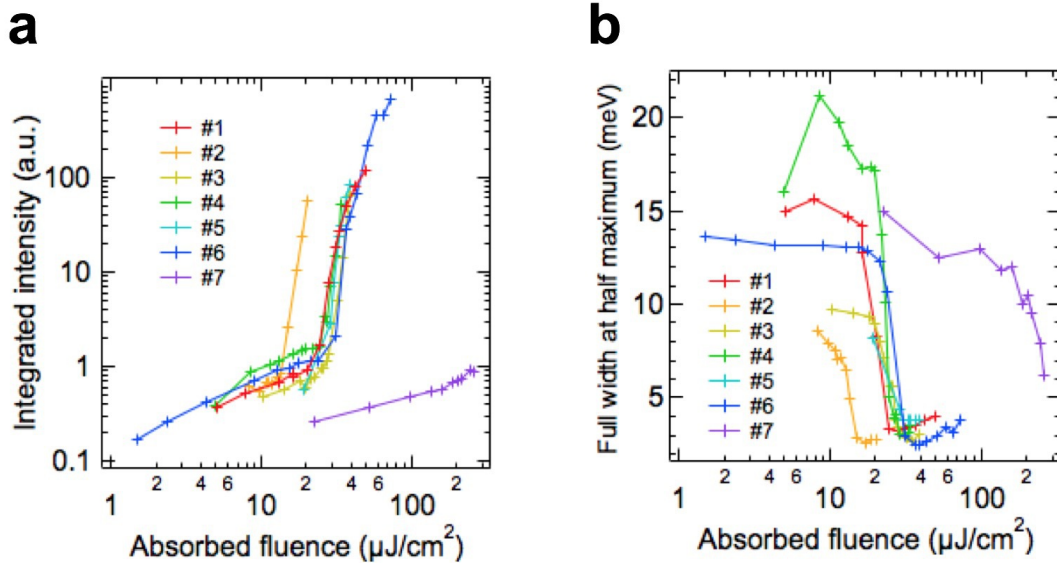


図 2.13: 図 2.12 の励起点#1 から#7 における (a) $k_{||} = 0$ 方向の発光強度と (b) 線幅の励起密度依存性 [23]。

エネルギー側を励起したものとなっている。7つの励起点において、前項と同様の手順で励起密度依存性を測定し、得られた0度方向の発光スペクトルのピークについて積分強度、半値全幅をそれぞれ図 2.14(a), (b) に示す。図 2.14(a) から、LPB を共鳴励起した#b の発光強度が他の励起点の発光強度に比べて、明らかにより低閾値において非線形な増加がみられた。非線形な増幅の閾値はおよそ $13 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ と見積もられた。パルスの光子エネルギーがLPB から離調するにしたがって、閾値は増加した。LPB より低エネルギー側 (#a) を励起した際においてもポラリトンレーシングがみられた理由は、おそらく LPB と励起パルス両方のバンド幅が広く実際には両者の重なりが存在することによるものと考えられる。励起光子エネルギーと測定するエネルギー領域が近くなると、測定領域にいて励起パルスの散乱光の影響が大きくなったので、今回の実験では励起点#a より低エネルギー側の励起点を励起することはできなかった。#g を励起した時については、吸収フルエンス $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ においてもポラリトンレーシングはみられなかった。図 2.15 に#g を吸収フルエンス $4.78 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ で励起したときの発光イメージを示す。角度およそ $\pm 20^\circ$ の方向に、光子エネルギー 3.06 から 3.12 eV の範囲において LPB からの発光がみられた。さらに、今回測定した全光子エネルギーの範囲 (2.80 から 3.12 eV) において、およそ 40 度の方に弱い発光もみられた。この弱い発光は明らかに DBR マイクロキャビティのストップバンドより低エネルギー側からみえる。この弱い発光スペクトルは TDAF の蛍光スペクトル領域においてみられた。したがって、この弱い発光成

分は強結合していない励起子の蛍光がキャビティからの漏れとして観測されたものと考えられる。この弱い発光成分は、UPB 周辺の励起された状態は励起子まで緩和し、さらに LPB への緩和と競合して励起子から発光していることを直接示すものであると考えられる。#d、#e および #f を励起した時の閾値が #a に比べて高かった理由も同様のメカニズムによって説明できる。

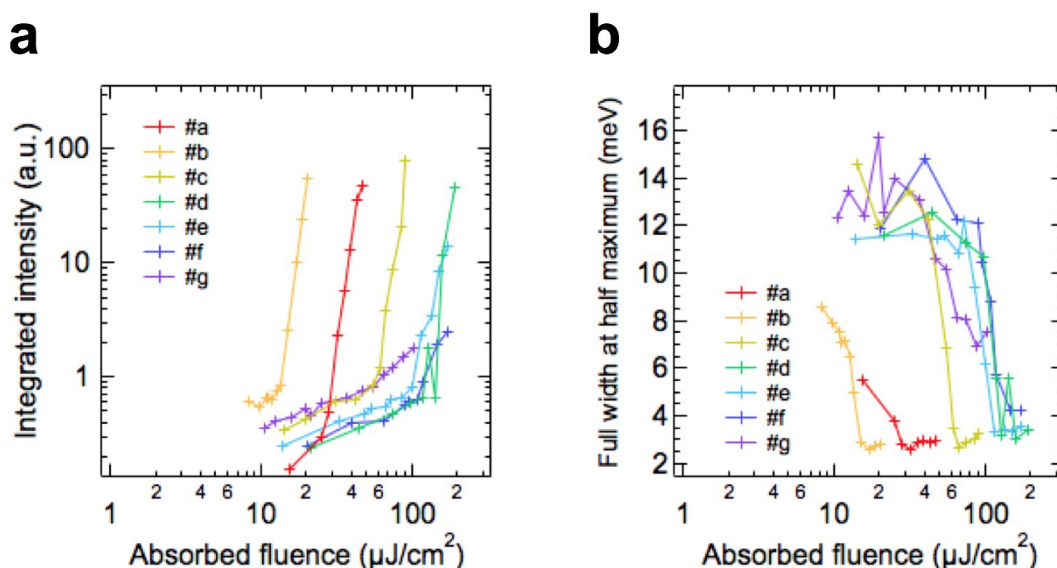


図 2.14: 図 2.12 の励起点 #a から #g における (a) $k_{\parallel} = 0$ 方向の発光強度と (b) 線幅の励起密度依存性 [23]。

ここで J-会合体を形成する TDBC を用いたマイクロキャビティの緩和過程に関する先行研究について説明する。Coles らは TDBC のマイクロキャビティを用いて、波長・入射角度が可変のナローバンドレーザーで発光測定を行なった [19, 25]。彼らは UPB から励起子への速い緩和、さらに励起子から LPB への分子内振動を介した緩和を観測した [26–28]。彼らは LPB を直接励起したときの緩和効率について、励起される LPB に含まれる励起子成分が大きいとき $k_{\parallel} = 0$ への緩和が効率よく起こることを発見した。これは無機半導体マイクロキャビティにおける励起子ポラリトンのボトルネック効果に非常によく似ている。これらの結果から、彼らは運動量にかかわらず UPB を励起する方法が LPB の底へ最も効率良く緩和させ、ポラリトンレージングを形成させる上で有効であると結論づけた。Virgili らは同様に TDBC を用いたマイクロキャビティにおいてフェムト秒の過渡吸収スペクトルを測定した。その報告において、UPB から励起子リザーバーへの速い緩和および、励起子リザーバーから LPB へのポピュレーションの移動が観測された [29]。J 会合体を形成した TDBC マイクロキャビティにおいては、LPB の底への早い緩和が確認されているが、LPB の $k_{\parallel} = 0$

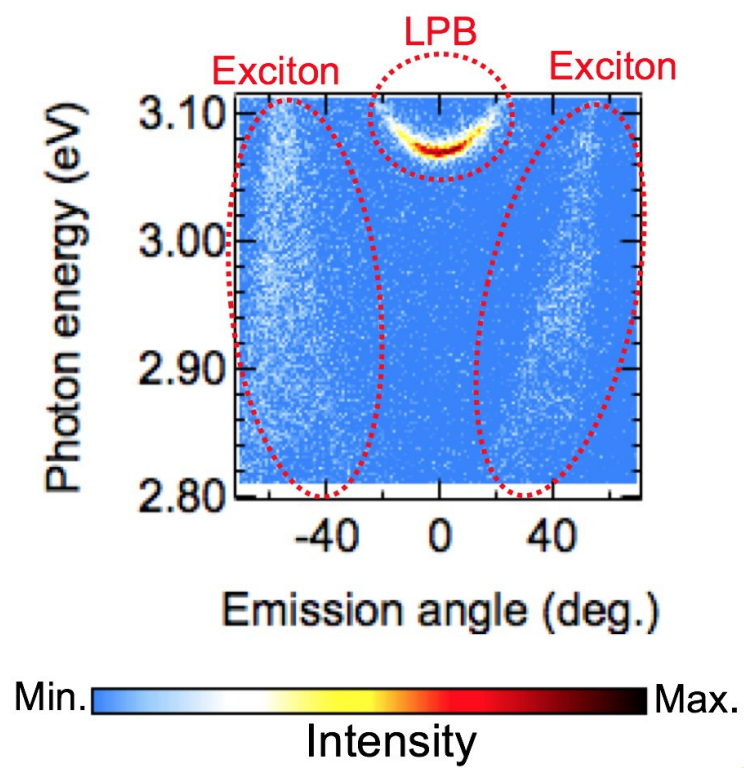


図 2.15: $(\theta_{\text{pump}}, E_{\text{pump}}) = (45^\circ, 3.80 \text{ eV})$ における角度分解発光スペクトル [23]。

の状態からのコヒーレントな発光は実現されていない。注意として、TDBCに加えてゲイン獲得のためにもうひとつの活性層を用いた特殊なマイクロキャビティ構造においては、ポラリトンレーズングが実現されていることを述べておく [30]。

今回の TDAF マイクロキャビティの結果と先行研究の TDBC マイクロキャビティの結果を比較すると、2つの大きな違いがみられた。まず1つ目の違いは LPB 励起下における、 $k_{||} = 0$ 状態からのポラリトン発光の励起角度依存性の有無である。TDBC における励起角度依存性は非輻射の分子内振動を介した緩和によって説明される (第1章)。この緩和は始状態のポラリトンが持つ励起子成分の大きさに比例する。LPB において角度が大きくなると励起子成分が増大するので (図 2.9)、非輻射の緩和速度が増大した結果として $k_{||} = 0$ 状態から発光が増えたと考えることができる。一方で TDAF マイクロキャビティにおいては非輻射の緩和に加えて輻射の再吸収による緩和も存在することが主張されている (第1章)。実際に我々のサンプルにおいて励起角度依存性がみられなかったことは、非輻射以外の緩和過程の存在を示唆しているといえる。以上から我々のマイクロキャビティにおいて輻射の再吸収による緩和が起こっていると推測される。さらに TDAF マイクロキャビティにおいて、励起角度および非輻射の緩和速度が減少してもポラリトンレーズングの閾値が変化しなかった。したがって我々のサンプルにおいては、励起角度の減少による非輻射の緩和速度の減少を埋め合わせるように輻射の緩和速度が上昇していることが推察される。今後、緩和過程をより定量的に評価する実験が求められる。

2つ目の違いは UPB を励起したときの $k_{||} = 0$ 状態からのポラリトンの発光効率である。TDBC を活性層として用いたマイクロキャビティとは対照的に、TDAF のマイクロキャビティにおいて UPB から LPB の $k_{||} = 0$ の状態への効率的な緩和はみられなかった。図 2.15 にみられるように、UPB から励起子リザーバーへの緩和は我々のサンプルにおいてもみられた。したがって両者マイクロキャビティの違いは励起子リザーバーから LPB への緩和の効率であると考えられる。したがって励起子リザーバーから高運動量の LPB への緩和は我々のサンプルにおいて効率良く起こっていないと予想される。これらの UPB 緩和効率の違いは TDAF, TDBC 両マイクロキャビティにおける輻射の緩和過程の有無による可能性が大きいと考えられる。実際、我々のサンプルにおいて励起子からの輻射が観測された。しかしながら、以上においてみられた2つの違いは一見矛盾しているようにも考えられる。TDAF マイクロキャビティにおいて、LPB 励起下では輻射の緩和は $k_{||} = 0$ のポピュレーション増加に寄与する一方で、UPB 励起下では $k_{||} = 0$ のポピュレーション形成を阻害するように働いていることが

推察された。これらについても今後より詳細な測定が求められる。一方で、 $30-55^\circ$ の LPB から LPB の底への緩和は我々のサンプルにおいて効率良く起こることがわかった。これらの結果は TDAF マイクロキャビティでは、LPB に共鳴して励起する方法が最もポラリトンレーシングを達成するのに有効であることが示された。これらの結果は TDAF マイクロキャビティを用いた Daskalakis らによる先行研究の結果と矛盾しないものである [14, 24]。それらの先行研究では励起パルスの光子エネルギーは LPB の近くもしくは共鳴した光子エネルギーに設定された。LPB から LPB 最低状態への緩和効率の違いは、なぜ TDAF のマイクロキャビティにおいてポラリトンレーシングが達成されている一方で TDBC のマイクロキャビティにおいて達成されていないことを説明できるかもしれない。これらの考察からポラリトンレーシングに最適な有機半導体を探索する上で、励起子リザーバーから LPB への緩和効率を調べるのが非常に重要であると推測される。LPB から LPB の $k_{||}=0$ 状態への緩和が効率的であるとき、LPB のを直接励起することによってもこの問題を解決できると考えられる。

2.4 結論

有機半導体マイクロキャビティにおいて角度分解発光スペクトル測定から室温におけるポラリトンレーシングの振る舞いが観測された。LPB に沿って 30 から 55° まで励起パルスの入射角度が変化されたとき、全ての入射角度において $k_{||}=0$ 状態の LPB からポラリトンレーシングがみられ、先行研究 [19] により予想された高い入射角度における励起効率の増加はみられなかった。一方で励起パルスの入射角度を固定しパルスの光子エネルギーを変化させたとき、UPB の直接励起は LPB の $k_{||}=0$ 状態のポピュレーション形成効率が小さいことがわかった。この結果から、UPB 近くに励起された状態から LPB 最低状態への緩和が輻射によるキャビティからの漏れと競合した結果として、LPB の $k_{||}=0$ 状態への緩和効率が減少し、低閾値におけるポラリトンレーシング形成を阻害したと推測される。これは J 会合体を形成するマイクロキャビティにおいて報告されている励起子リザーバーから LPB への緩和ダイナミクスと大きく異なるものであった。最後に TDAF を活性層として用いたマイクロキャビティにおいては、LPB の共鳴励起が効果的にポラリトンレーシングを達成するための最も効率良い励起方法であると結論づける。

第2章 参考文献

- [1] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa. Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity. *Physical Review Letters*, Vol. 69, pp. 3314–3317, December 1992.
- [2] M. Richard, J. Kasprzak, R. Romestain, R. André, and L. S. Dang. Spontaneous Coherent Phase Transition of Polaritons in CdTe Microcavities. *Physical Review Letters*, Vol. 94, No. 18, p. 187401, May 2005.
- [3] H. Deng, G. Weihs, C. Santori, J. Bloch, and Y. Yamamoto. Condensation of Semiconductor Microcavity Exciton Polaritons. *Science*, Vol. 298, pp. 199–202, October 2002.
- [4] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymańska, R. André, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, and L. S. Dang. Bose-Einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, Vol. 443, pp. 409–414, September 2006.
- [5] R. Balili, V. Hartwell, D. Snoke, L. Pfeiffer, and K. West. Bose-Einstein Condensation of Microcavity Polaritons in a Trap. *Science*, Vol. 316, p. 1007, May 2007.
- [6] R. Jayaprakash, F. G. Kalaitzakis, G. Christmann, K. Tsagaraki, M. Heccevar, B. Gayral, E. Monroy, and N. T. Pelekanos. Ultra-low threshold polariton lasing at room temperature in a GaN membrane microcavity with a zero-dimensional trap. *Scientific Reports*, Vol. 7, p. 5542, July 2017.
- [7] D. Ballarini, M. de Giorgi, E. Cancellieri, R. Houdré, E. Giacobino, R. Cingolani, A. Bramati, G. Gigli, and D. Sanvitto. All-optical polariton transistor. *Nature Communications*, Vol. 4, p. 1778, April 2013.
- [8] G. Nardin, G. Grosso, Y. Léger, B. Piętka, F. Morier-Genoud, and B. Deveaud-Plédran. Hydrodynamic nucleation of quantized vortex pairs in a polariton quantum fluid. *Nature Physics*, Vol. 7, pp. 635–641, August 2011.

- [9] C. Schneider, A. Rahimi-Iman, N. Y. Kim, J. Fischer, I. G. Savenko, M. Amthor, M. Lerner, A. Wolf, L. Worschech, V. D. Kulakovskii, I. A. Shelykh, M. Kamp, S. Reitzenstein, A. Forchel, Y. Yamamoto, and S. Höfling. An electrically pumped polariton laser. *Nature*, Vol. 497, pp. 348 EP –, 05 2013.
- [10] S. Christopoulos, G. B. H. von Högersthal, A. J. D. Grundy, P. G. Lagoudakis, A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Christmann, R. Butté, E. Feltin, J.-F. Carlin, and N. Grandjean. Room-Temperature Polariton Lasing in Semiconductor Microcavities. *Physical Review Letters*, Vol. 98, No. 12, p. 126405, March 2007.
- [11] T. Guillet, M. Mexis, J. Levrat, G. Rossbach, C. Brimont, T. Bretagnon, B. Gil, R. Butté, N. Grandjean, L. Orosz, F. Réveret, J. Leymarie, J. Zúñiga-Pérez, M. Leroux, F. Semond, and S. Bouchoule. Polariton lasing in a hybrid bulk ZnO microcavity. *Applied Physics Letters*, Vol. 99, No. 16, p. 161104, October 2011.
- [12] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, T. Virgili, S. Walker, and D. M. Whittaker. Strong exciton–photon coupling in an organic semiconductor microcavity. *Nature*, Vol. 395, pp. 53 EP –, 09 1998.
- [13] S. Kéna-Cohen and S. R. Forrest. Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity. *Nature Photonics*, Vol. 4, pp. 371 EP –, 04 2010.
- [14] K. S. Daskalakis, S. A. Maier, R. Murray, and S. Kéna-Cohen. Nonlinear interactions in an organic polariton condensate. *Nature Materials*, Vol. 13, pp. 271 EP –, 02 2014.
- [15] J. D. Plumhof, T. Stöferle, L. Mai, U. Scherf, and R. F. Mahrt. Room-temperature bose–einstein condensation of cavity exciton–polaritons in a polymer. *Nature Materials*, Vol. 13, pp. 247 EP –, 12 2014.
- [16] S. Pau, G. Björk, J. Jacobson, H. Cao, and Y. Yamamoto. Microcavity exciton-polariton splitting in the linear regime. *Physical Review B*, Vol. 51, pp. 14437–14447, May 1995.

-
- [17] P. G. Savvidis, J. J. Baumberg, R. M. Stevenson, M. S. Skolnick, D. M. Whittaker, and J. S. Roberts. Angle-Resonant Stimulated Polariton Amplifier. *Physical Review Letters*, Vol. 84, pp. 1547–1550, February 2000.
- [18] P. G. Savvidis, L. G. Connolly, M. S. Skolnick, D. G. Lidzey, and J. J. Baumberg. Ultrafast polariton dynamics in strongly coupled zinc porphyrin microcavities at room temperature. *Physical Review B*, Vol. 74, No. 11, p. 113312, September 2006.
- [19] D. M. Coles, R. T. Grant, D. G. Lidzey, C. Clark, and P. G. Lagoudakis. Imaging the polariton relaxation bottleneck in strongly coupled organic semiconductor microcavities. *Physical Review B*, Vol. 88, No. 12, p. 121303, September 2013.
- [20] S. Kéna-Cohen, S. A. Maier, and D. D. C. Bradley. Ultrastrongly coupled exciton–polaritons in metal-clad organic semiconductor microcavities. *Advanced Optical Materials*, Vol. 1, No. 11, pp. 827–833, 2018/12/15 2013.
- [21] C. W. Lai, N. Y. Kim, S. Utsunomiya, G. Roumpos, H. Deng, M. D. Fraser, T. Byrnes, P. Recher, N. Kumada, T. Fujisawa, and Y. Yamamoto. Coherent zero-state and π -state in an exciton–polariton condensate array. *Nature*, Vol. 450, pp. 529 EP –, 11 2007.
- [22] D. G. Lidzey, A. M. Fox, M. D. Rahn, M. S. Skolnick, V. M. Agranovich, and S. Walker. Experimental study of light emission from strongly coupled organic semiconductor microcavities following nonresonant laser excitation. *Physical Review B*, Vol. 65, No. 19, pp. 195312–, 05 2002.
- [23] H. Mizuno, H. Akagi, M. Tsubouchi, R. Itakura, H. Katsuki, and H. Yanagi. Incident angle and photon energy dependence of polariton lasing in organic microcavity. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, accepted.
- [24] G. Lerario, A. Fieramosca, F. Barachati, D. Ballarini, K. S. Daskalakis, L. Dominici, M. de Giorgi, S. A. Maier, G. Gigli, S. Kéna-Cohen, and D. Sanvitto. Room-temperature superfluidity in a polariton condensate. *Nature Physics*, Vol. 13, pp. 837–841, September 2017.
- [25] D. M. Coles, P. Michetti, C. Clark, W. C. Tsoi, A. M. Adawi, J.-S. Kim, and D. G. Lidzey. Vibrationally assisted polariton-relaxation processes
-

- in strongly coupled organic-semiconductor microcavities. *Advanced Functional Materials*, Vol. 21, No. 19, pp. 3691–3696, 2018/12/15 2011.
- [26] N. Somaschi, L. Mouchliadis, D. Coles, I. E. Perakis, D. G. Lidzey, P. G. Lagoudakis, and P. G. Savvidis. Ultrafast polariton population build-up mediated by molecular phonons in organic microcavities. *Applied Physics Letters*, Vol. 99, No. 14, p. 143303, October 2011.
- [27] P. Michetti and G. C. La Rocca. Exciton-phonon scattering and photoexcitation dynamics in J -aggregate microcavities. *Physical Review B*, Vol. 79, No. 3, p. 035325, January 2009.
- [28] L. Mazza, L. Fontanesi, and G. C. La Rocca. Organic-based microcavities with vibronic progressions: Photoluminescence. *Physical Review B*, Vol. 80, No. 23, p. 235314, December 2009.
- [29] T. Virgili, D. Coles, A. M. Adawi, C. Clark, P. Michetti, S. K. Rajendran, D. Brida, D. Polli, G. Cerullo, and D. G. Lidzey. Ultrafast polariton relaxation dynamics in an organic semiconductor microcavity. *Physical Review B*, Vol. 83, No. 24, p. 245309, June 2011.
- [30] G. M. Akselrod, E. R. Young, M. S. Bradley, and V. Bulović. Lasing through a strongly-coupled mode by intra-cavity pumping. *Optics Express*, Vol. 21, No. 10, pp. 12122–12128, 2013.

第3章 ダブルパルス励起によるポラリトンレーゾング位相制御の試み

3.1 背景

マイクロメートルスケールの共振器に半導体が配置された構造はマイクロキャビティと呼ばれ、キャビティ内において十分に光のダンピングが光子—励起子の相互作用に比べて小さいとき励起子ポラリトンが形成される。GaAs 系などの無機半導体を活性層として用いた光子—励起子強結合系は、1990 年ごろから実験・理論両面においてさかんに研究が行われてきた [1]。無機半導体励起子ポラリトンはサブ ns オーダーの非平衡な系において BEC に似た相転移を起こすボース粒子 [2] として多くの注目を集めている。特に無機半導体励起子ポラリトンのボース粒子性に由来する現象はポラリトンのパラメトリック増幅というコヒーレントな過程である (第 1 章 図 1.14) [3]。LPB の変曲点付近のポラリトンを励起した時、ポラリトンは運動量とエネルギーの両方の保存則を満たす散乱の 2 つの終状態 (k_{signal} , k_{idler}) 両方が LPB に共鳴することが可能である。例えば励起された変曲点付近のポラリトン状態を k_{pump} とすると、(k_{signal} , k_{idler}) = (0, $2k_{\text{pump}}$) への散乱が可能である。このように 2 つの終状態がボース粒子性を有するポラリトン状態であるとき、終状態の占有率 $N_{\text{signal,idler}}$ について、 $N_{\text{signal,idler}} + 1$ 倍だけポラリトン—ポラリトン散乱が増幅される。以上で説明したように、励起子ポラリトンのパラメトリック散乱によって、運動量・エネルギー保存則を満たす条件下において任意の運動量を持つコヒーレントな状態を形成することができるので、励起子ポラリトンの超流動に関する実験に用いられたり [4–6]、ダブルパルスを用いた終状態のポラリトンのコヒーレント制御もまた可能である [7]。

一方で、有機半導体マイクロキャビティでは無機系に比べて励起子束縛エネルギーが小さく、数百 meV の大きい光子—励起子相互作用エネルギーに達することも可能である。さらに第 1 章や第 2 章で示したように、室温で大規模なコ

ヒーレンス形成も報告されている [8–10]。したがって有機半導体マイクロキャビティは室温におけるコヒーレント制御実験の新たなプラットフォームとして非常に魅力的であるといえる。本章では、有機半導体励起子ポラリトンのコヒーレント制御に向けた実験として、ダブルパルスを用いてポラリトンレージングを光制御することを目的とする。このようなダブルパルスによる光制御の実験は、実験系としてコヒーレント制御実験と非常に似通ったものであるので、量子干渉制御に向けた第一歩として適当な手法であると考えられる。上記目的を達するために室温条件において、遅延時間を持った2つの励起パルスを用いて有機半導体を光励起し、ポラリトン発光の観測を行った。その結果、パルス同士の光学干渉を利用したポラリトンレージングのON/OFFスイッチング観測に成功した。しかしながら今回の結果において、1対の励起パルスによるポラリトン状態の量子的な干渉はみられなかった。本章は本節を含め4つの節により構成される。第2節では有機半導体を用いたDBRマイクロキャビティの作製方法および角度分解反射・発光測定による評価方法およびダブルパルスを用いたポラリトン発光測定実験について説明する。第3節では結果と考察を述べ、最後に第4節では結論を述べる。

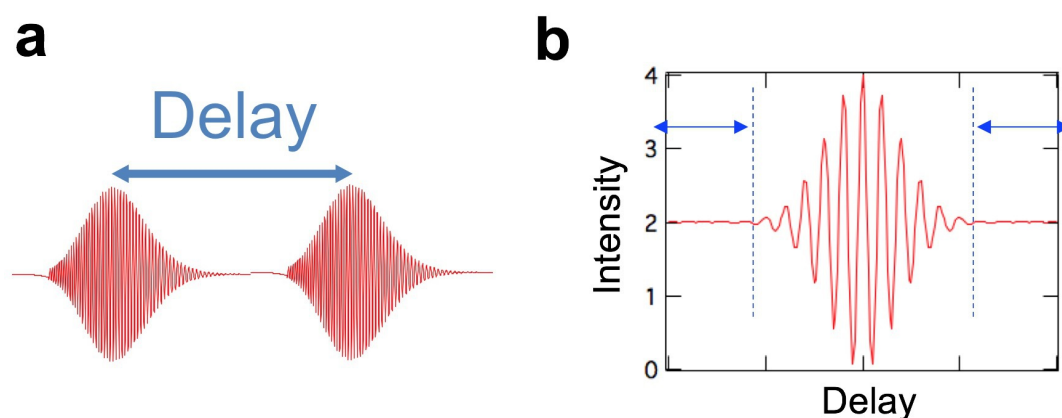


図 3.1: (a) 遅延時間を持つダブルパルスの模式図。 (b) ダブルパルスの遅延時間に対する電場強度の変化の例。ただしシングルパルスの強度を1とする。

3.2 方法

3.2.1 マイクロキャビティの作製

高反射率の有機半導体マイクロキャビティにおいて励起子の線幅が大きいとき、励起子ポラリトンの反交差する分散曲線を観測することは難しい。これは励起子

ポラリトンの線幅が励起子の影響を受けて大きいことと、高い反射率を持つキャビティからの光の漏れが少ないことによるものである。したがってポラリトンレージングを目指した高反射率のマイクロキャビティにおいて励起子ポラリトンの形成(反交差の振る舞い)を確認することは困難であると考えられる。本章の実験では、第2章で説明した方法と類似の方法によって、top DBRの周期数が異なる2種類のマイクロキャビティが作製された(図3.2)。溶融石英基板の上に SiO_2 と Ta_2O_5 が交互に9周期分をそれぞれ68 nm, 44 nm スパッタ装置を用いて成膜され、両サンプルにおいて同一のbottom DBRが作製された。次に圧力 2×10^{-4} Paで熱蒸着によってDBRの上に膜厚135 nmの2,7-bis[9,9-di(4-methylphenyl)-fluorene-2-yl]-9,9-di(4-methylphenyl)fluorene (TDAF) (>98%, Lumtec)を成膜した。top DBRの作製は、2つのサンプルについてそれぞれ4, 6周期分の $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 多層膜が積層された。以下において、top DBRが4, 6周期のマイクロキャビティをそれぞれMC1およびMC2と呼ぶ。

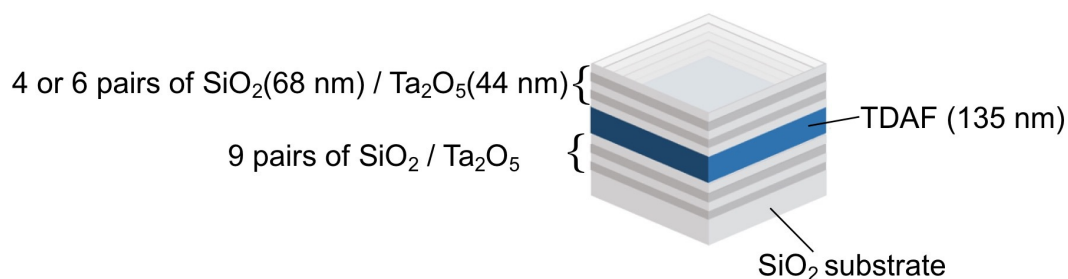


図 3.2: 作製された2種類のマイクロキャビティの模式図。

3.2.2 光学測定

第2章で説明した方法と同様に、本章においてもマイクロキャビティにおける励起子ポラリトンの評価を行なった。はじめに励起子ポラリトンの形成を確認するために、MC1の角度分解反射スペクトルについて、反射光のTM偏光成分が角度25から70度まで5度ごとに測定した(図2.5)。

次に、2つの励起パルスを用いた角度分解発光測定の光学系の模式図を図3.3に示す。本発光測定実験はMC2を用いて行われた。フェムト秒パルス再生増幅機の基本波の第2次高調波が励起パルスとして用いられた。再生増幅パルスの基本波の仕様は中心波長800 nm、時間幅30 fs、繰り返し周波数1 kHzであった。生成された第2次高調波は50%/50%のビームスプリッターにおいて2つに分離され、時間(位相)差を持ち空間的に重なったダブルパルスが生成された。尚、

ダブルパルスの片側の光路長をピエゾステージ (NS1621-N, Nano Control) で調整することにより 2 つのパルス間の時間差は制御された。励起パルスはマイクロキャビティ面に対して 56 度の角度で TM 偏光が入射された。マイクロキャビティからの発光は第 3 章と同様に k -space イメージングの原理を用いて、発光角度分解したスペクトルが分光器 (MS-3501i, Solar TII) と CCD カメラ (Newton 940, Andor) によって測定された [11, 12]。ダブルパルス励起による発光測定実験においては、パルス間の光学的な干渉と励起された状態間の量子干渉を区別するために、ダブルパルスの強度 (光学干渉) を Si フォトダイオード (DET10A/M, Thorlabs) でモニターしながら発光測定を行った。

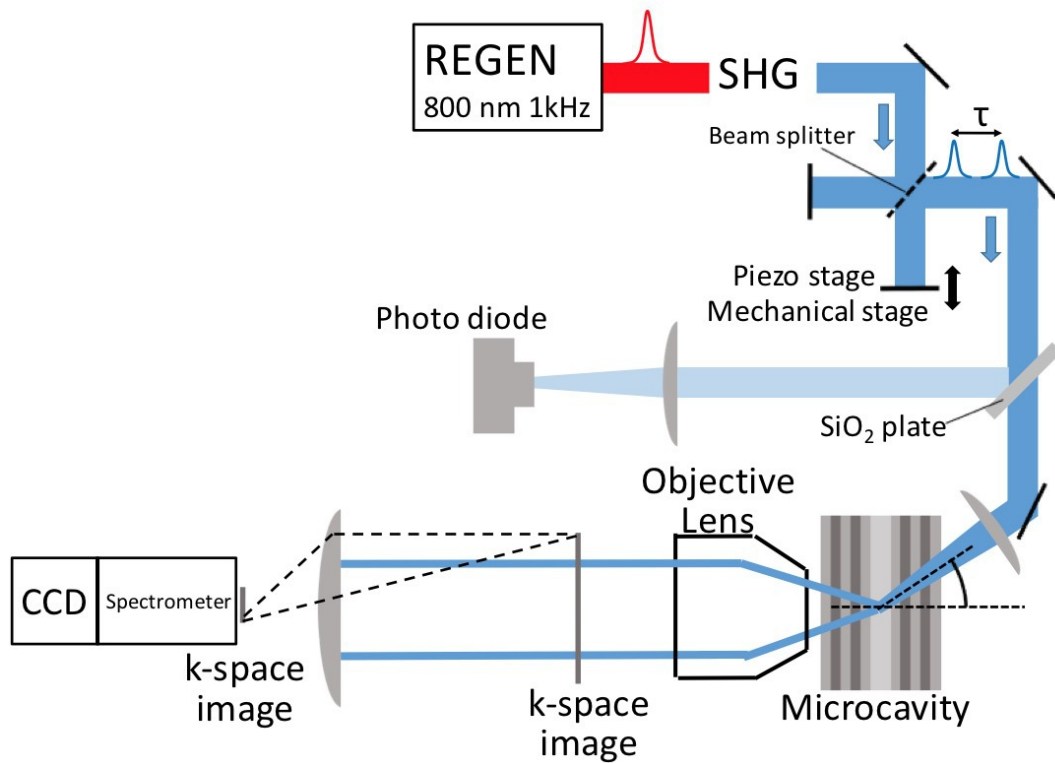


図 3.3: ダブルパルス励起による角度分解発光測定の光学系の模式図。

3.3 結果と考察

3.3.1 励起子ポラリトンおよびポラリトンレージングの観測

TM 偏光成分の角度分解反射スペクトルを図 3.4a に示す。角度 25 度においておよそ 2.8 から 3.5 eV にかけて高反射率領域 (ストップバンド) がみられた。ストップバンドは角度が増加するにつれて増加し、角度 70 度でバンドの下端

と上端はそれぞれ 3.2, 3.9 eV までシフトした。さらに 25 度から角度の増加に伴っておよそ 3.15 から 3.4 eV まで高エネルギー側にシフトするディップがみられた。シフトするディップは励起子のピーク (3.5 eV) に対して漸近するように、角度の増加に伴ってシフト量は小さくなった。また励起子エネルギーの高エネルギー側において、65 から 70 度にかけておよそ 3.75 から 3.8 eV までシフトするディップがみられた。図 3.4a の青い実線で描かれたディップを図 3.4b に青い丸で示す。励起子エネルギーの低・高エネルギー側のディップは反交差するようにシフトした。この反交差の振る舞いは励起子ポラリトンの典型的な振る舞いであるので、以上より今回作製された有機半導体マイクロキャビティにおいて励起子ポラリトンの形成が確認されたといえる。光子—励起子の強結合を評価するために、3.3.1 と同様にキャビティ光子と励起子の 2 準位系を仮定した 2×2 のハミルトニアンでフィッティングを行い、角度 0 度における光子エネルギー $E_{\text{cav}}(0)$ 、光子—励起子結合エネルギー V_{int} およびキャビティの有効屈折率 n_{eff} を得た。フィッティングにおいて励起子エネルギーは 3.5 eV とした [9, 13]。得られたパラメータはそれぞれ $E_{\text{cav}}(0) = 3.11$ eV、 $V_{\text{int}} = 171$ meV、 $n_{\text{eff}} = 1.76$ となった。

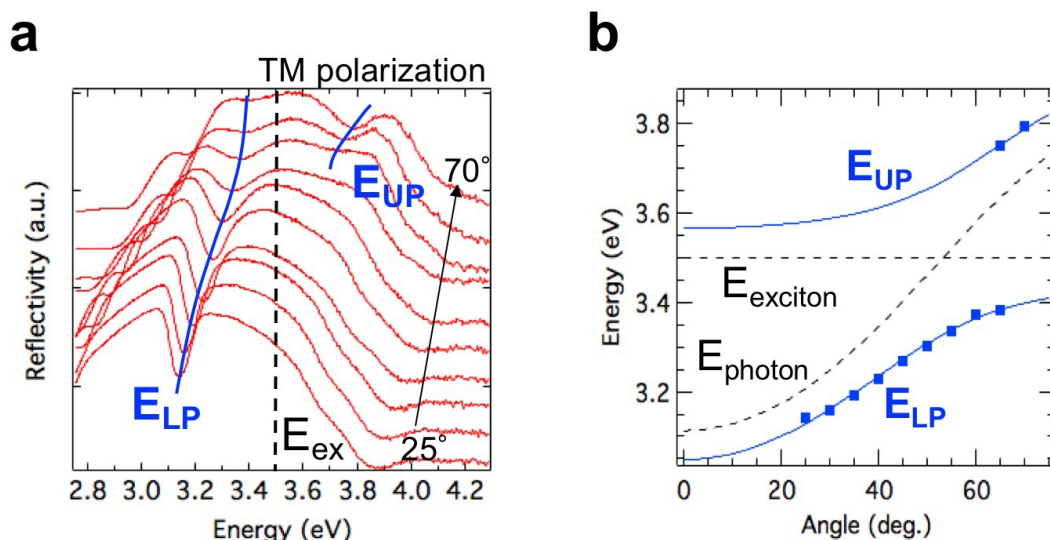


図 3.4: (a) 角度分解反射率スペクトル。 (b) フィッティングから得られた励起子ポラリトン分散曲線。

図 3.3 において、ビームスプリッターによって生成されたダブルパルスの片側の光路を遮断し、シングルパルスによる励起 (ただしパルス分の発光スペクトルを積算) で測定した角度分解発光スペクトルを図 3.5 に示す。入射フルエンス 1.88 mJ/cm^2 において、発光強度は ± 30 度まで分布していた。一方で入射フル

表 3.1: フィッティングパラメータ。

E_{ex}	3.50 eV (固定値)
$E_{\text{cav}}(0)$	3.11 eV
V_{int}	171 meV
n_{eff}	1.76

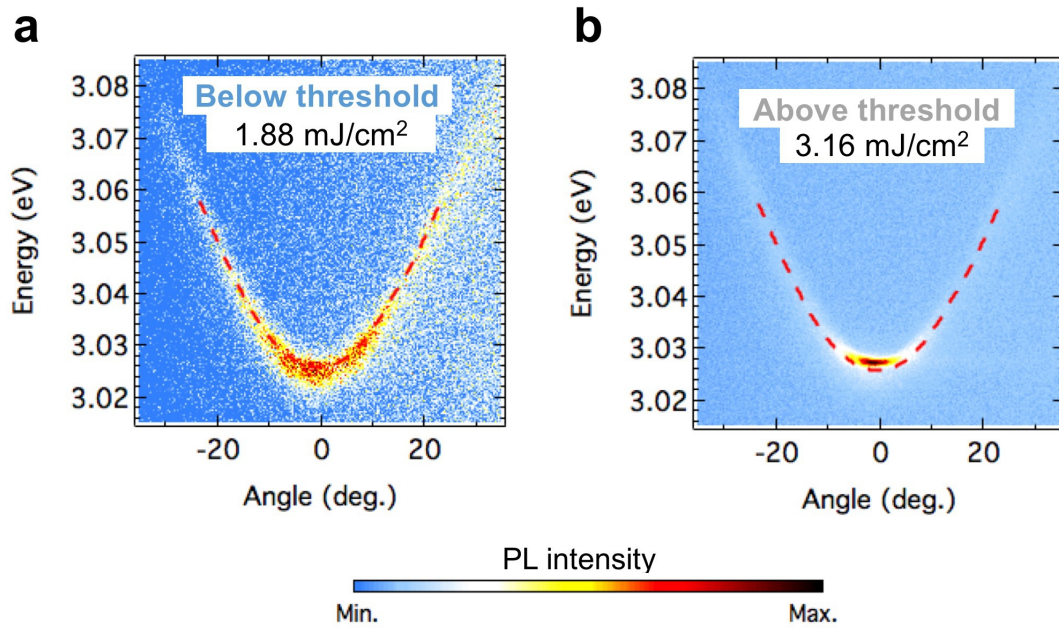


図 3.5: 入射フルエンス (a)1.88 mJ/cm² (b)3.16 mJ/cm² における角度分解発光スペクトル。赤い破線は a から得られた各角度における発光スペクトルのピークエネルギーを示す。

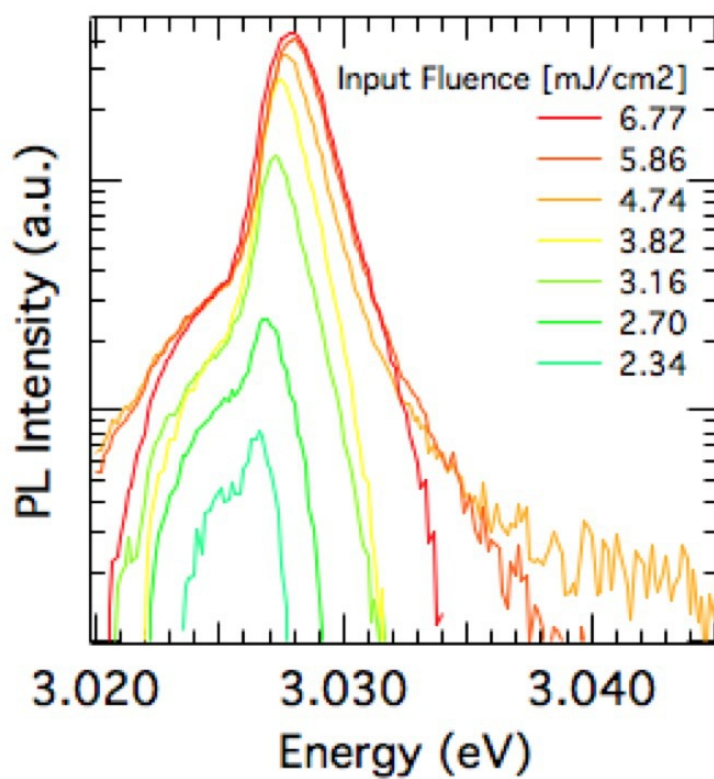


図 3.6: 発光角度 0 度方向のスペクトルの励起密度依存性。

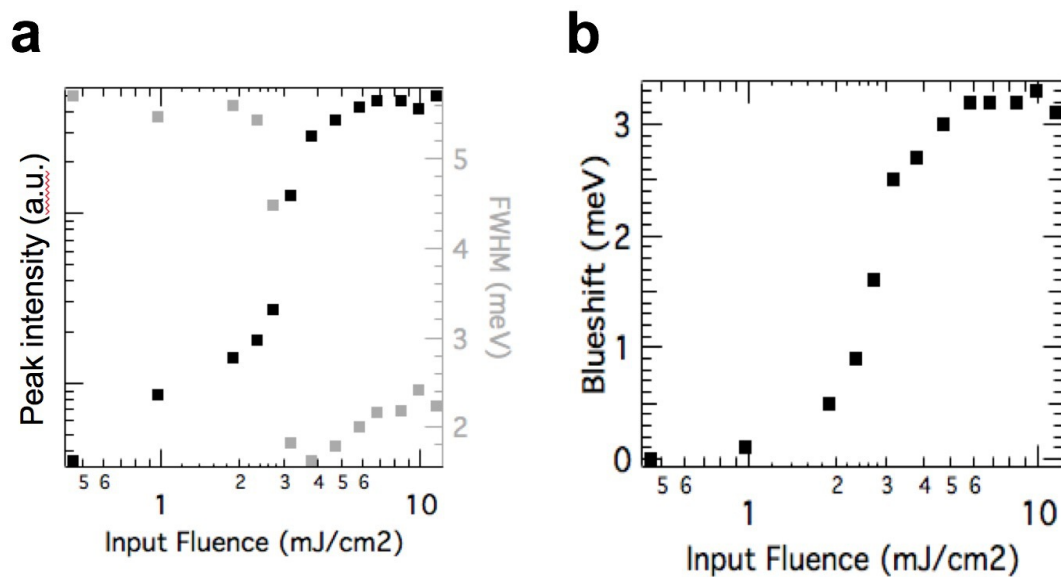


図 3.7: 0 度方向の発光スペクトルの (a) ピーク強度および半値線幅、(b) ピークシフトの励起密度依存性。

エンス 3.16 mJ/cm^2 においては、発光の大部分が 0 度近辺に集中した。0 度付近の発光スペクトルの励起密度依存性を図 3.6 に示す。

励起密度 3.16 mJ/cm^2 を境に、発光強度は励起密度に対して非線形に増加し (図 3.7a)、同じ閾値でスペクトルの線幅はおよそ 6 から 2 meV まで減少した (図 3.7b)。さらに同閾値において、ピークシフト量も急激に約 3 meV まで増加した。これら 3 つの振る舞いは無機・有機半導体マイクロキャビティを問わず、LPB の $k_{||} = 0$ における占有率の増加、大規模なコヒーレンス形成による時間コヒーレンスの増加によって、説明される [2, 9, 10]。発光ピークのブルーシフトは励起子成分の相互作用によるポテンシャルの増加によって説明される。したがって第 2 章と同様に、本章においても閾値以上における空間コヒーレンスの増加の確認は行われていないが、ポラリトンレージングが観測されたと結論づける。

3.3.2 ダブルパルス励起によるポラリトンレージングの光制御

ダブルパルスで励起した際の、パルス間の遅延時間に対するポラリトン発光の変化を図 3.8(a) に示す。ダブルパルス光学干渉に同期して、発光強度の増減が見られた。光学干渉のコントラストはおよそ遅延時間 0 秒付近で最も大きかった。遅延時間 -10 fs 付近の発光スペクトルについては、ダブルパルスが互いに強め合う時およそ 3.02 eV にポラリトンレージングのピークが現れた (図 3.8b)。反対にパルスが互いに弱め合う時レージングのピークは消失した。遅延時間 30 fs 付近においては、-10 fs 付近と同様に発光強度の増減はみられたがポラリトンレージングのピークはみられなかった。

図 3.8(a) の発光スペクトルのピーク強度を規格化した結果を図 3.9(a) に示す。光学干渉に同期する発光強度変化について、光学干渉のコントラストと比べてより高いコントラストの振動がみられた。原点付近において弱め合う時の発光強度はほぼ 0 まで減少した。一方で光学干渉は遅延 0 秒付近においても最小強度は 0.7 程度であった。このようなコントラストの大きな上昇はポラリトンレージングの閾値付近における非線形な発光の増加によるものであると考えられる。以上よりダブルパルスの光学干渉を利用した励起強度を制御することにより、高いコントラストを持つ非線形なポラリトンレージングのスイッチング効果を実現できたといえる。図 3.9(b) に、遅延時間 20 から 110 fs における発光スペクトルのピーク強度の変化を示す。

光学干渉も発光強度についても、20 から 60 fs 程度まで振動がみられたが、ともに 60 fs 以上の遅延時間で干渉はみられなくなった。これは、今回の実験において、ポラリトンの量子的な干渉がみられなかったことを意味する。量子干渉

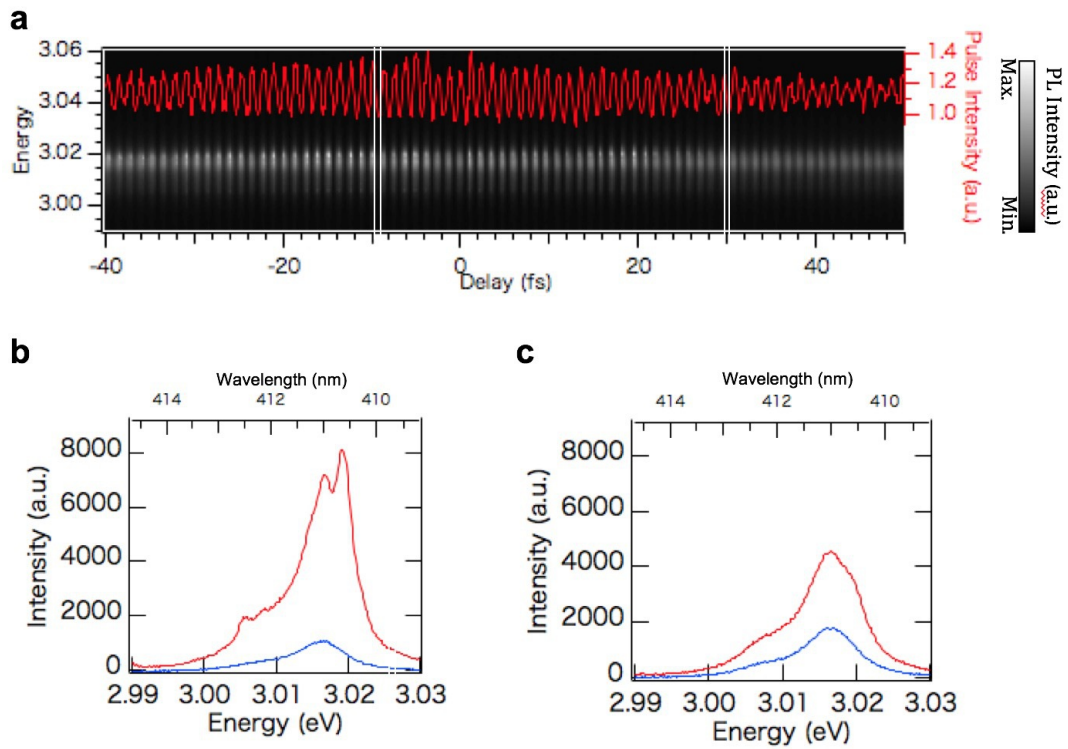


図 3.8: (a) ダブルパルスの遅延時間に対する 0 度方向の発光スペクトルの変化。赤線はフォトダイオードで測定したダブルパルスの強度変化を表す。(b) 遅延時間 -10 fs (赤線)、-9 fs (青線) における発光スペクトル。(c) 遅延時間 29.5 fs (赤線)、30.5 fs (青線) における発光スペクトル。

がみられなかった要因としては以下の 2 つの可能性が考えられる。1 つ目としては、1 発目のパルスによって励起状態に書き込めれた位相情報が LPB の最低状態へたどりつくまでに位相緩和が起こっている可能性が考えられる。これは無機系のマイクロキャビティにおいてみられる現象であるので有機系のマイクロキャビティにおいても起こる可能性は高いと考えられる。この場合無機系におけるポラリトンパラメトリック散乱と同様に、 $k_{||} = 0$ のポラリトンの位相は励起状態の位相の影響を受けず自然発生的に選ばれ、その位相をもったコヒーレントなポラリトン状態が有機半導体マイクロキャビティにおいて形成されていると考えられる。2 つ目の可能性としてはポラリトンの緩和が速すぎて、1 発目のパルスにより励起されたポラリトンのポピュレーションが 2 発目のパルスが来るまでに失われている場合が考えられる。 $k_{||} = 0$ の LPB に散乱するまでの過程において失われたことを示唆している。また、図 3.9(a) において遅延時間 25 から 40 fs の発光強度は遅延時間 -40 から 25 fs の発光強度に比べて小さかった。これは、長時間の強励起による活性層へのダメージであると考えられる。したがって今後のコヒーレント制御実現を目指す上で活性層へのダメージを軽減するような励起手法が求められる。励起パルスと同期したチョッパーを用いて一部のパルスを遮断し、単位時間あたりにサンプルに照射されるパルスの数を減らすなどの方策が必要であると考えられる。

以上より 1 対のポンプパルスによる励起手法で TDAF マイクロキャビティにおけるポラリトンの量子干渉を試みたが、量子干渉は観測されなかったと結論づける。有機半導体マイクロキャビティにおける量子干渉を目指した今後の実験指針としては、無機半導体マイクロキャビティにおける量子干渉実験と同様に、シングル励起パルスとダブルプローブパルスを用いた量子干渉実験が今後期待される [7]。図 3.10(a) は、無機半導体マイクロキャビティを用いて実際に行われたコヒーレント制御実験を運動量空間において模式的に示したものである。無機系のコヒーレント制御実験はポラリトンパラメトリック散乱を利用して実現された。ポンプパルスによって励起されたポラリトンは、プローブパルスによって終状態である $k_{||} = 0$ にポラリトンが形成されると、終状態の位相に同期して誘導散乱が起きる。同時に、同じ位相を持つポラリトンが高運動量の状態へパラメトリックに散乱する。さらに 2 つ目のプローブパルスがくると、励起された状態に残ったポラリトンは、1 つ目と同様にプローブパルスに同期した位相を持つポラリトンが生成される。このように 1 つ目・2 つ目のプローブパルスにより生成されたポラリトンは、散乱を誘導したプローブパルスの位相を持つ。したがって、2 つのプローブパルスの位相差によって、終状態のポラリトンの量子干渉が起こる。

有機半導体においてポラリトンのパラメトリック散乱は報告されていないが、ポラリトンのコヒーレンス形成過程は、無機系における手法と非常によく似た手法で実現されることが期待される (図 3.10(b))。LPB 最低状態のポピュレーションに比例して緩和速度が増大しコヒーレンスが形成されるという点においては、有機系と無機系を問わず同様である。したがって有機系においても LPB の底の状態をプローブすることで、プローブパルスに同期したポラリトン状態が形成されると考えられる。これを 2 つ目のプローブパルスをさらに照射することで、底における 2 つの終状態による量子干渉が期待される。

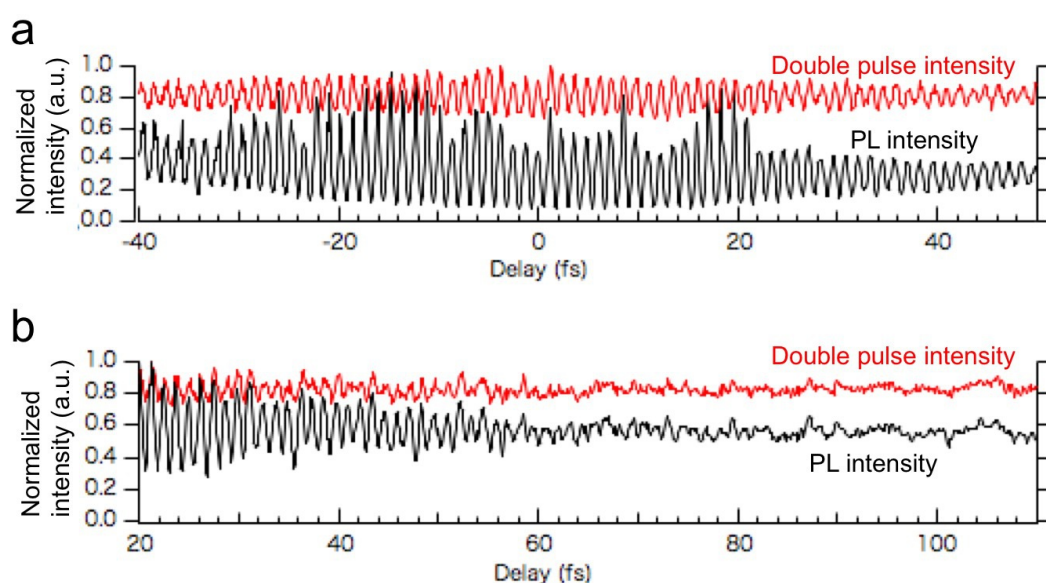


図 3.9: (a) 遅延時間-40 から 50 fs における発光スペクトルのピーク強度。 (b) 遅延時間 20 から 110 fs における発光スペクトルのピーク強度。

3.4 結論

有機半導体マイクロキャビティを作製し、フェムト秒パルス励起下においてポラリトンレージングを室温下で観測した。遅延時間が制御されたダブルパルスを用いてマイクロキャビティを励起することで、高いコントラストを持つ非線形な発光のスイッチング効果を実現した。本研究結果は、単に古典的なスイッチングを有機半導体マイクロキャビティにおいて実現しただけでなく、今後の有機半導体励起子ポラリトンを利用した室温環境下におけるコヒーレント制御実験の方向性を示したものである。現時点において有機半導体マイクロキャビティにおけるポラリトンの量子干渉やポラリトンのパラメトリック散乱は実現

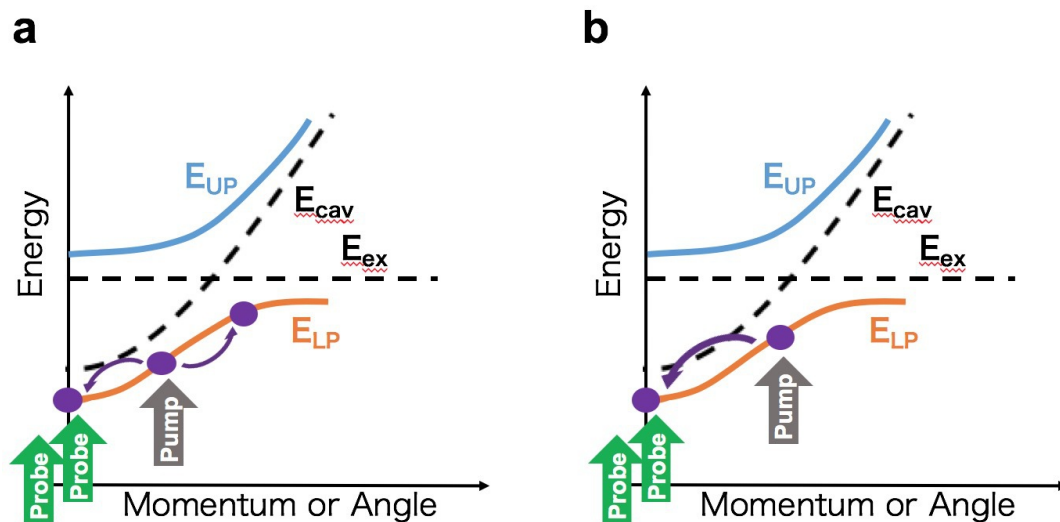


図 3.10: (a) 無機半導体マイクロキャビティにおいて報告されているコヒーレント制御実験。(b) 有機半導体マイクロキャビティにおいて考えられるコヒーレント制御実験。

されていないが、コヒーレント制御技術のさらなる発展に向けて、新たな実験系による実験や、新たな有機分子の開拓や光子の長寿命化によるポラリトン-ポラリトン相互作用の向上も今後期待される。

第3章 参考文献

- [1] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa. Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity. *Physical Review Letters*, Vol. 69, pp. 3314–3317, December 1992.
- [2] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymańska, R. André, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, and L. S. Dang. Bose-Einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, Vol. 443, pp. 409–414, September 2006.
- [3] P. G. Savvidis, J. J. Baumberg, R. M. Stevenson, M. S. Skolnick, D. M. Whittaker, and J. S. Roberts. Angle-Resonant Stimulated Polariton Amplifier. *Physical Review Letters*, Vol. 84, pp. 1547–1550, February 2000.
- [4] A. Amo, J. Lefrère, S. Pigeon, C. Adrados, C. Ciuti, I. Carusotto, R. Houdré, E. Giacobino, and A. Bramati. Superfluidity of polaritons in semiconductor microcavities. *Nature Physics*, Vol. 5, pp. 805–810, November 2009.
- [5] M. Sich, D. N. Krizhanovskii, M. S. Skolnick, A. V. Gorbach, R. Hartley, D. V. Skryabin, E. A. Cerda-Méndez, K. Biermann, R. Hey, and P. V. Santos. Observation of bright polariton solitons in a semiconductor microcavity. *Nature Photonics*, Vol. 6, pp. 50–55, January 2012.
- [6] D. Sanvitto, F. M. Marchetti, M. H. Szymańska, G. Tosi, M. Baudisch, F. P. Laussy, D. N. Krizhanovskii, M. S. Skolnick, L. Marrucci, A. Lemaître, J. Bloch, C. Tejedor, and L. Viña. Persistent currents and quantized vortices in a polariton superfluid. *Nature Physics*, Vol. 6, pp. 527–533, July 2010.
- [7] S. Kundermann, M. Saba, C. Ciuti, T. Guillet, U. Oesterle, J. L. Staehli, and B. Deveaud. Coherent Control of Polariton Parametric Scattering in Semiconductor Microcavities. *Physical Review Letters*, Vol. 91, No. 10, p. 107402, September 2003.

- [8] S. Kéna-Cohen and S. R. Forrest. Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity. *Nature Photonics*, Vol. 4, pp. 371 EP –, 04 2010.
- [9] K. S. Daskalakis, S. A. Maier, R. Murray, and S. Kéna-Cohen. Nonlinear interactions in an organic polariton condensate. *Nature Materials*, Vol. 13, pp. 271 EP –, 02 2014.
- [10] J. D. Plumhof, T. Stöferle, L. Mai, U. Scherf, and R. F. Mahrt. Room-temperature bose–einstein condensation of cavity exciton–polaritons in a polymer. *Nature Materials*, Vol. 13, pp. 247 EP –, 12 2014.
- [11] C. W. Lai, N. Y. Kim, S. Utsunomiya, G. Roumpos, H. Deng, M. D. Fraser, T. Byrnes, P. Recher, N. Kumada, T. Fujisawa, and Y. Yamamoto. Coherent zero-state and π -state in an exciton–polariton condensate array. *Nature*, Vol. 450, pp. 529 EP –, 11 2007.
- [12] M. Richard, J. Kasprzak, R. Romestain, R. André, and L. S. Dang. Spontaneous Coherent Phase Transition of Polaritons in CdTe Microcavities. *Physical Review Letters*, Vol. 94, No. 18, p. 187401, May 2005.
- [13] S. Kéna-Cohen, S. A. Maier, and D. D. C. Bradley. Ultrastrongly coupled exciton–polaritons in metal-clad organic semiconductor microcavities. *Advanced Optical Materials*, Vol. 1, No. 11, pp. 827–833, 2018/12/15 2013.

結言

まとめ

本研究は、有機半導体マイクロキャビティにおける励起子ポラリトンのコヒーレンス形成過程および緩和過程に関する調査を目的として行われたものである。第2章では、有機半導体 TDAF において励起された熱浴の状態が LPB 最低状態へ緩和しポラリトンレージングを形成する効率を調べるために、ポンプパルスの励起波長および励起角度を掃引して、発光効率の励起波長および励起角度依存性を調査する実験を行なった。その結果 LPB を直接励起したとき最も LPB の底への緩和効率およびポラリトンレージング形成効率が高いことが明らかになった。一方で UPB を励起した場合については、励起密度に対するポラリトン発光の非線形な増大はほとんどみられず緩和効率が低いことがわかった。UPB 励起時の緩和効率が低い理由については、UPB から LPB 最低状態への緩和する過程において、一部が輻射のキャビティからの漏れとして失われた結果として LPB 最低状態への緩和する状態が減少したことが示唆された。以上の結果から TDAF マイクロキャビティにおいては LPB を励起する手法が最も効率良くポラリトンレージングを形成できることが明らかになった。

第3章では、有機半導体マクロキャビティを用いたコヒーレント制御実験の第一歩として、ダブルパルスを励起光として用いた発光測定実験を行なった。その結果、ダブルパルス同士の光学干渉による強度変化を利用して、ポラリトンレージングのスイッチング動作の観測に成功した。しかし励起されたポラリトンの量子的な干渉はみられなかった。以上よりコヒーレント制御を実現するためにはポンプ-プローブなど他の測定手法が必要であることがわかった。

今後の展望

第2章において、LPB 励起下において LPB の底への緩和効率は明確な角度依存性を示さず、UPB 励起に比べてポラリトンレージングの形成効率が高いことがわかった。これらの結果は有機系において特有の分子振動が関与する2種類の緩和の存在と、誘電体多層膜の反射率特性に由来するキャビティからの輻

射の漏れが関係すると推測された。今後の展開としては、予測されている2種類の緩和過程について定量的に議論できるような実験が必要であると考えられる。このような研究は有機半導体マイクロキャビティの活性層として有望な分子はどのような特徴を持つのかなどの疑問に明確な答えを当たられるかもしれない。さらに第2章の結果は、運動量空間の発光の一部を切り出して測定された発光イメージであった(第1章 図 1.20)。言い換えれば測定された発光分布は運動量空間における発光分布の一部にすぎない。したがって運動量分布全体を測定する実験によって、緩和して発光するポラリトン全体を観察することができる。このような運動量分布全体の発光測定は運動量空間のイメージ(第1章 図 1.20(a))を直接カメラで測定することで得られる。このような測定もまたLPB励起下における緩和効率が角度依存性を示さなかったことを説明できる可能性があると考えられる。

もうひとつの重要な研究の方向性として、有機半導体マイクロキャビティにおけるコヒーレント制御実験が挙げられる。第3章で試みたダブルパルスを励起光として用いた方法ではポラリトンの量子干渉はみられなかった。今後、量子干渉を実現が期待される手法はシングルポンプ・ダブルプローブを用いた実験である(第3章 図 3.10)。この手法は無機系における励起子ポラリトンの量子干渉を制御・観測する上で実際に用いられた手法と非常によく似たものであり、有機系のコヒーレント制御においても適用できると考えられる。

謝辞

本論文における研究は奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科において同大学先端科学技術研究科 柳 久雄教授ならびに香月 浩之准教授の指導のもと行われました。主指導教員である柳 久雄教授には研究方針や研究において独自性を生み出すためのアドバイスをたびたび頂きました。特に同教授には試料作製における様々な意見も頂きました。同教授の結晶成長などの試料の準備に対する真摯な姿勢から、実験研究における準備段階での繊細な気配りが結果に大きな違いをもたらすということを学べたと思います。深く感謝申し上げます。量子物性科学研究室での5年に渡る研究を通じて最も近くで指導いただいた香月准教授には実験・理論両面において毎日のようにアドバイス頂きました。まず、論文投稿や実験指導において多大な迷惑をかけたにもかかわらず、辛抱強く私を指導頂いたことに感謝申し上げます。同准教授の現場に立ち続けようという実験に対する静かな情熱は、研究生活を続ける上での大きな活力であったと思います。

同研究科 大門 寛教授、徳田 崇准教授には博士前期課程・後期課程を通じて副指導を担当頂きました。大門教授はいつもご多忙であるにもかかわらず進捗状況を報告した際には、いつも長い時間議論いただき研究を深める糸口を示していただきました。厚く感謝申し上げます。徳田准教授には光の専門である徳田准教授ならではの視点から試料作成などにおいてご指導頂きました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。石墨 淳 助教の報告会における鋭い指摘や質問には、自身の研究テーマに関する理解の浅さに度々気づかされ、改めて知識を整理することが出来ました。冨田 知志 助教には試料作製など問題に直面した時に問題解決の糸口となるアドバイスをたびたび頂いただけでなく、私生活についてもいつも率直な意見をおっしゃって頂きました。ここに感謝申し上げます。フランス Institut Néel の Le Si Dang 教授には、グルノーブルでのラボステイにおいて大変お世話になりました。2ヶ月という短い滞在でしたが、同教授との議論から研究に直接関わる専門知識の多くを得ることができました。私がグルノーブルでのラボステイで得られた知見は、博士後期課程における研究を進める上で非常に大きな役割を果たしたと思います。この場を借りて感謝申し上げます。

量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究所 超高速光物性グループの板倉 隆二博士、赤木 浩博士、坪内 雅明博士には共同研究者として博士課程における3年間大変お世話になりました。皆様に朝から晩まで実験にお付き合い頂き、また皆様にご助力頂いたおかげでここまで研究を進めることができたと思ひます。関西研で実験できたことは、超短パルスレーザーを用いた様々な研究の現場に触れるなど実験結果以外のものも多く私に与えてくれたと思ひます。今一度皆様に感謝申し上げます。

研究室の阪上 祐見秘書には、学生生活に送る上で大変お世話になりました。同秘書による万全のサポートは本当に心強く、加えていつも笑顔で接して頂いたことにも深く感謝致します。研究室の土器屋 翔平君や矢野 敬祐君をはじめ量子物性科学研究室の学生やOB・OGの皆様には、今改めて皆様との普段の他愛ない会話によって私は助けられていたのだと感じております。研究に関して助けていただいたことも含めて皆様に厚く御礼申し上げます。

本研究における試料作製の一部は、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」事業の支援を受けて、(国研)産業技術総合研究所ナノプロセッシング施設において実施されました。松野賢吉氏をはじめお世話になったNPF技術職員の方々に深く感謝申し上げ本論文の結びと致します。

平成31年 3月

水野 英之

付録 A サンドイッチ型マイクロキャビティにおける発光の励起密度依存性

本付録では、第 2 章および第 3 章の試料作製に用いられたマイクロキャビティの作製方法とは異なる方法で作製されたマイクロキャビティの特性について紹介する。本論文においてこれまで説明してきた実験に用いたマイクロキャビティは先行研究と同様にして、基板への誘電体多層膜のスパッタ、活性層、誘電体多層膜のスパッタという行程を経て作製されたものであった [1, 2]。一方で、2 つの基板に積層した DBR を用いて活性層を挟むことによっても原理的にはマイクロキャビティを作製することができると考えられる。この方法を用いれば、2 枚の基板を同時にスパッタすることで top, bottom DBR 両方を一度に作製できるという利点や、必要に応じて DBR を交換し光の反射率を変化させ、励起子ポラリトンの寿命を制御できるという利点がある。本付録では、このような手法で作製したマイクロキャビティをサンドイッチ型マイクロキャビティと呼ぶ。

ここでは、サンドイッチ型マイクロキャビティをチタンサファイア再生増幅器の出力であるフェムト秒パルスを用いて励起したときの発光測定の結果を紹介する。本付録の実験結果から、サンドイッチ型マイクロキャビティにおいて活性層と DBR の間に空隙が現れた結果として、効率的な光子-励起子強結合が形成されなかったと推察された。本結果において、作製試料におけるポラリトンレージング形成には至らなかった。しかし以下で紹介する結果は今後の有機系における光子-励起子強結合の発展に向けた知見であると考えられるので、その内容を記す。

実験方法

作製したサンドイッチ型マイクロキャビティの模式図を図 A.1 に、写真を図 A.2 にそれぞれ示す。2 枚の溶融石英基板上に 9 周期分の SiO_2 と Ta_2O_5 をそれぞれ 68 nm, 44 nm スパッタにより成膜し DBR を作製した。成膜した DBR のう

ち1枚に膜厚およそ135 nmのTDAFを真空蒸着した。最後にTDAFを積層したDBRとの上に、もう1枚のDBRをのせ基板をおさえつけるために両側からM3のねじで固定された2枚の金属マウント(真鍮)で挟み込んだ。尚、マイクロキャビティをおさえつける力ができるだけ面全体に渡って均等に加わるように、厚さ1 mmのラバーを金属マウントとマイクロキャビティの間に挿入した。

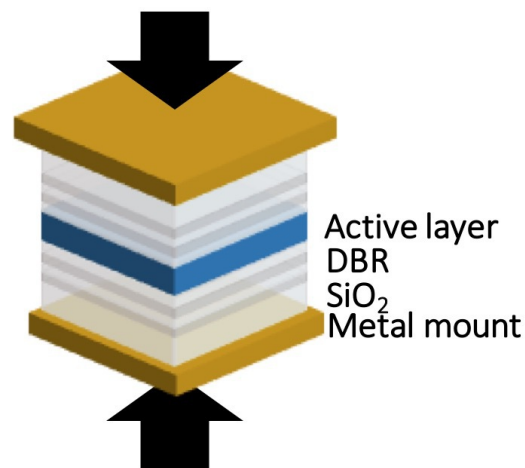


図 A.1: サンドイッチ型マイクロキャビティの模式図。

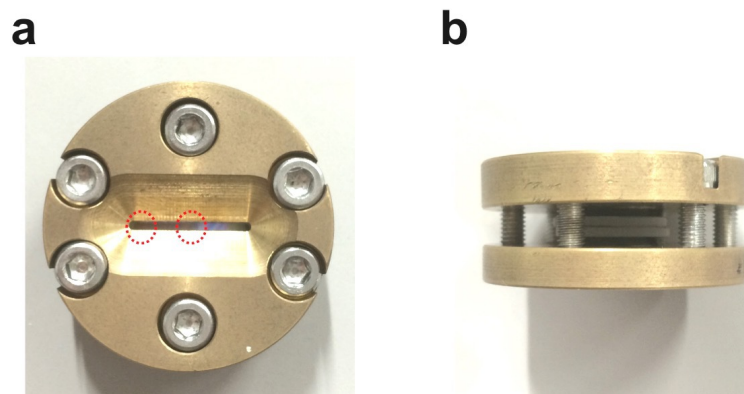


図 A.2: サンドイッチ型マイクロキャビティの写真。

光学測定は、第3章に用いた角度分解発光測定の光学系を用いてシングルパルスで励起実験を行った(第3章 図3.3)。ただし、マイクロキャビティへの入射角度はキャビティ面に対して垂直方向(0度)とした。

結果と考察

マイクロキャビティ中心部 (図 A.2) において測定された、入射フルエンス 3.82 mJ/cm^2 における角度分解発光スペクトルを図 A.3a に示す。図の横軸は CCD カメラのピクセル番号で表示されているが、これは発光角度ならびに k_{\parallel} に対応する軸である。角度依存性を持つ発光スペクトルが確認された。発光角度 0 度周辺に対応するピクセル番号 200-220 番のスペクトルを足し合わせたスペクトルにおいては、およそ 2.95 eV に発光ピークが見られた (図 A.3b)。入射フルエンスを 6.37 mJ/cm^2 まで増加させると発光イメージと 0 度方向の両方において、およそ $2.937, 2.945, 2.953 \text{ eV}$ に位置する 3 つの鋭いピークが現れた (図 A.3c, d)。ピークの間隔は順番におよそ $7.7, 7.9 \text{ meV}$ とほとんど等しかった。

次にマイクロキャビティ端部において測定された角度分解発光スペクトルを図 A.4 に示す。入射フルエンス 0.611 mJ/cm^2 においては角度依存性を持つ単一の発光ピークがみられた。入射フルエンス 6.37 mJ/cm^2 においては $2.875, 2.880, 2.884, 2.890 \text{ eV}$ に 4 つのピークがみられた。ピークの間隔は順に $4.9, 3.8, 5.5 \text{ meV}$ であった。角度依存性を持つ単一の発光ピークがみられた。

TDAF の分子振動に起因する発光ピークの間隔はおよそ 170 meV と、図 A.3, A.4 の強励起下における発光ピークの間隔と比較して遥かに大きい。したがって、観測された複数のピークはキャビティに由来するものと考え以下の考察を行った。サンドイッチ型マイクロキャビティにおいて、実際にキャビティの中で形成されている構造について調べるために、以下のようにして図 A.3, A.4 の強励起下における発光ピークのエネルギー間隔からキャビティ長を見積もった。キャビティにおいて共振するエネルギー間隔 ΔE とキャビティ長 L_{cav} の関係は以下の式で表される。

$$\Delta E = \frac{hc}{2n_{\text{cav}}L_{\text{cav}}} \quad (\text{A.1})$$

h はプランク定数、 c は光速、 n_{cav} はキャビティ内の媒質の屈折率を表す。この関係式に図 A.3, A.4 から求められた ΔE と先行研究における TDAF の屈折率 ([3] 補足資料) を代入することで、キャビティ長を計算することができる。計算に用いたモード間隔と屈折率を表 A.1 に示す。ただしここではキャビティ内が

表 A.1: キャビティ長の算出に用いた物理量。

	端部	中心部
ΔE	7.80 meV	4.73 meV
n_{cav} [3]	1.90	1.85

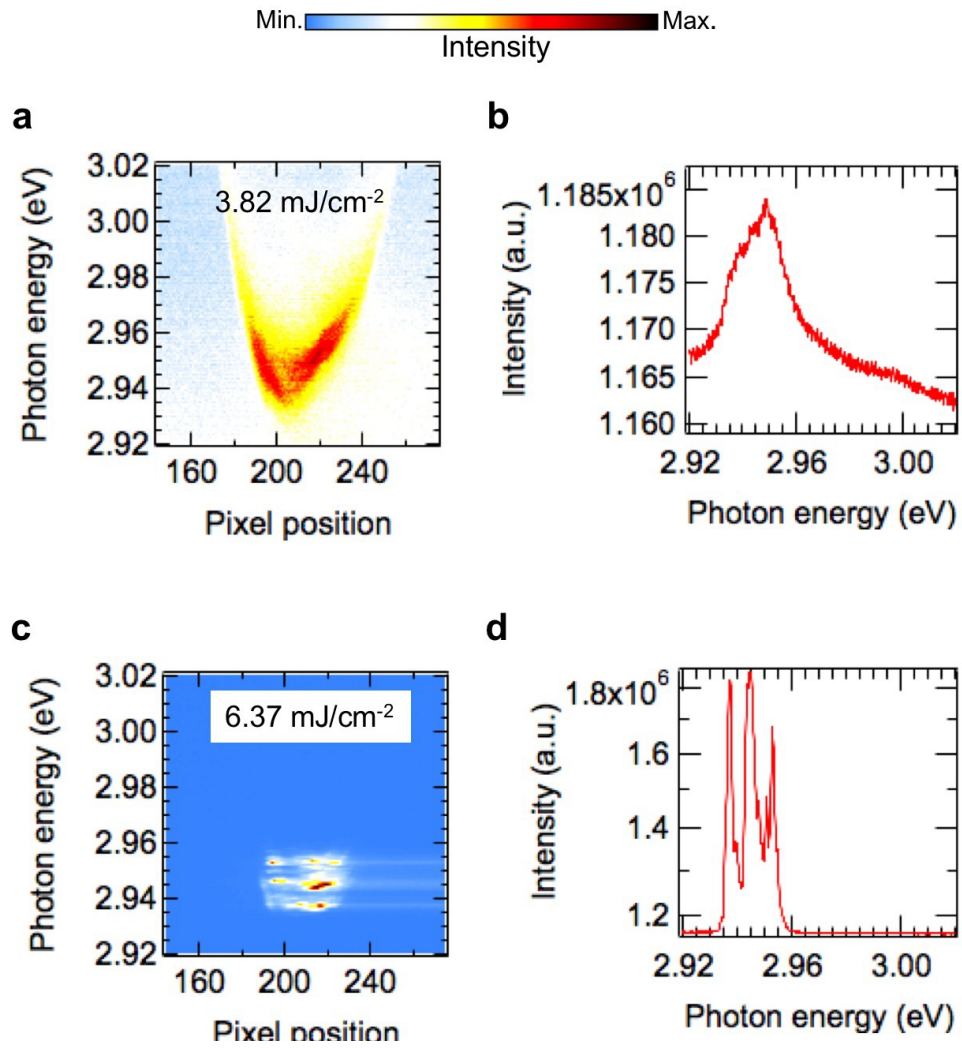


図 A.3: マイクロキャビティ中心部における角度分解発光スペクトルの励起密度依存性。

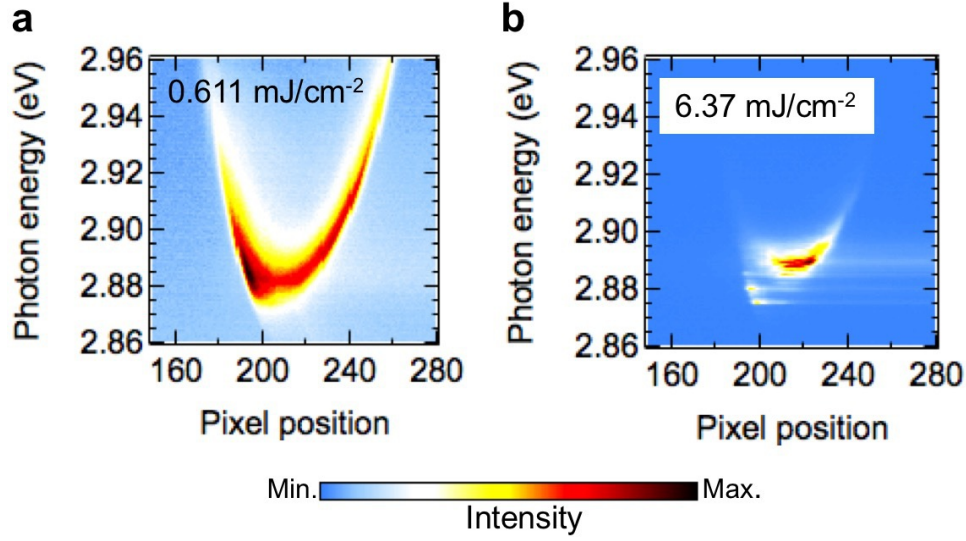


図 A.4: マイクロキャビティ端部における角度分解発光スペクトルの励起密度依存性。

活性層 (TDAF) で完全に満たされた状態であると仮定した。この計算からマイクロキャビティの端部、中心部におけるキャビティ長はそれぞれおよそ $42 \mu\text{m}$, $71 \mu\text{m}$ と見積もられた。さらに蒸着に成膜された活性層の厚さは 135 nm 程度であることを考慮すると、活性層とその上に載せられた DBR の間に大きな空隙が存在することを示唆しているといえる。空気の屈折率を 1 として空隙の厚さを再度見積もると、およそ $80 \mu\text{m}$, $130 \mu\text{m}$ となった。また、マイクロキャビティの端部から中心部にかけておよそ $50 \mu\text{m}$ 厚さが変化していることが示唆された。

以上において予想されたキャビティ内の空隙の存在は、光子-励起子の結合エネルギーを著しく低下させると考えられる。なぜなら光子-励起子結合エネルギー大きさは、活性層内に分布する電場の大きさの自乗 I_{act} とキャビティ内に分布する全ての電場の大きさの自乗 I_{total} を用いて以下のように表されるからである。

$$V \propto \sqrt{\frac{I_{\text{act}}}{I_{\text{total}}}} \quad (\text{A.2})$$

上の式から、キャビティ中に閉じ込められた光子の内、活性層の中に存在する光子だけが V に寄与することがわかる。これは、キャビティフォトンが活性層内に存在する確率に比例して光子と励起子が相互作用する確率は変化することに起因する。これらの結果と考察から、今回我々が作製したサンドイッチ型マイクロキャビティにおいて観測された狭線化した発光はポラリトンレージング

に起因するものでないと結論づける。ポラリトンレージングがみられなかった理由については、キャビティ内に活性層の数百倍の厚さを持つ空隙の存在によって、光子-励起子結合エネルギーが著しく低下したからであると考えられる。

参考文献

- [1] K. S. Daskalakis, S. A. Maier, R. Murray, and S. Kéna-Cohen. Nonlinear interactions in an organic polariton condensate. *Nature Materials*, Vol. 13, pp. 271 EP –, 02 2014.
- [2] G. Lerario, A. Fieramosca, F. Barachati, D. Ballarini, K. S. Daskalakis, L. Dominici, M. de Giorgi, S. A. Maier, G. Gigli, S. Kéna-Cohen, and D. Sanvitto. Room-temperature superfluidity in a polariton condensate. *Nature Physics*, Vol. 13, pp. 837–841, September 2017.
- [3] S. Kéna-Cohen, S. A. Maier, and D. D. C. Bradley. Ultrastrongly coupled exciton–polaritons in metal-clad organic semiconductor microcavities. *Advanced Optical Materials*, Vol. 1, No. 11, pp. 827–833, 2018/12/15 2013.

付録 B 転送行列

本付録では、第 1 章および第 2 章において用いられた共振器における光の反射・透過率の計算方法について簡潔に説明する。以上の計算方法は転送行列法 (Transfer Matrix Method) と呼ばれる。本論文全体を通して紹介してきたようなマイクロキャビティにおける光と物質の相互作用を考える上で、理解すべきことは波長オーダーの厚みを持つ多層膜における可視領域の光 (電磁波) の振る舞いである。さらに、我々はこのような共振器構造において実際に実験を行うとき、 μm オーダーのビーム径を持つ光を照射する。以上のような状況下においては、光の伝播距離に対してビーム径が十分大きいという条件が成り立っていると言える。このような条件下において我々は光を平面波として扱うことができる。転送行列法は電磁波の平面波としての振る舞いを記述する手法である。本付録は英書 [1] を参考にして、マイクロキャビティにおける光の振る舞いに対して転送行列法を適用するための理論について説明したものである。より詳細については [1] を参照されたい。

単層膜における光の伝播

本節では、単層膜における光の振る舞いについて説明する。今、光は平面波と考えることができるので、直線的に伝播すると仮定できる。膜の境界面に対して垂直に x 軸をとると、ある地点 x の時間 t における光の電場 E は次式のように表される。

$$E = E(x)e^{i(\omega t - k_z z)} \quad (\text{B.1})$$

$e^{i(\omega t - k_z z)}$ は x に依存しないので、 $E(x)$ のみについて考えればよい。 $E(x)$ については境界面における反射が起こりうるので、 x の正の方向に進む成分 $A(x)$ と負の方向に進む成分 $B(x)$ の和として以下のように表される。

$$E(x) = Re^{-ik_x x} + Le^{ik_x x} = A(x) + B(x) \quad (\text{B.2})$$

境界の両側の電場の関係式を導くために考えられるべき条件は 2 つ存在する。1 つ目は屈折率の異なる媒質の境界面において両側の電場 (例えば図 B.1 の A_1 ,

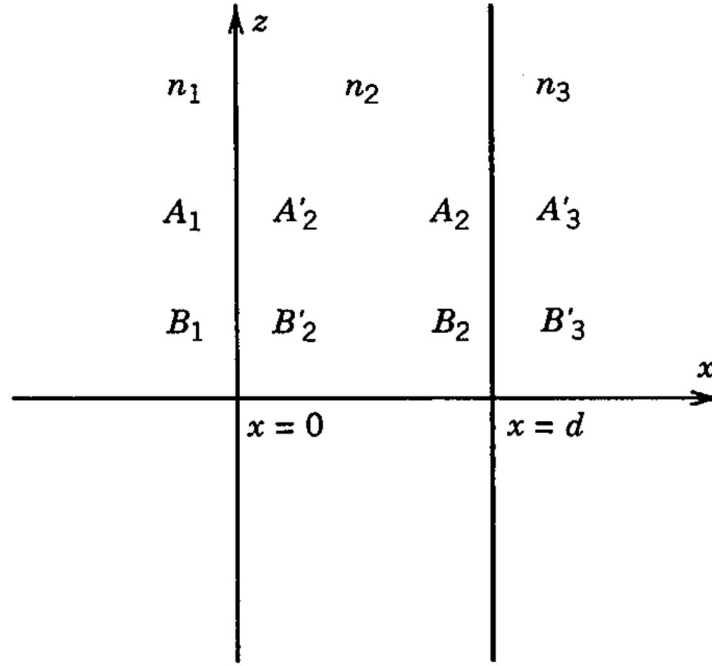


図 B.1: 単層膜における光の伝播 [1]。

B_1 と A'_2, B'_2) について成り立つ条件である。2つ目は同一膜内の両側の電場 (図 B.1 の A'_2, B'_2 と A_2, B_2) の間に成立する条件である。まず膜の境界において成り立つ条件を示す。ある地点における磁場 H_j と電場 E_j の間には以下の関係が成り立つ。

$$H_j = n_j E_j = \sqrt{\frac{\epsilon_j}{\mu_j}} E_j \quad (\text{B.3})$$

ここで図 B.3 のように屈折率がそれぞれ $n_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}}, n_2 = \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu_2}}$ である媒質の境界両側においてエネルギー保存則が成り立つ。 s 偏光 (TE 偏光) については以下の連立式が成り立つ。

$$E_{1s} + E'_{1s} = E_{2s} + E'_{2s} \quad (\text{B.4})$$

$$\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} (E_{1s} - E'_{1s}) \cos \theta_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu_2}} (E_{2s} - E'_{2s}) \cos \theta_2 \quad (\text{B.5})$$

式 B.4 は境界両側の z 方向の電場の振幅は等しいことから得られる。式 B.5 については、 z 方向の磁場の振幅が等しいことから得られる。一方で p 偏光 (TM 偏光) については以下の連立式が成り立つ (図 B.2)。

$$(E_{1p} + E'_{1p}) \cos \theta_1 = (E_{2p} + E'_{2p}) \cos \theta_2 \quad (\text{B.6})$$

$$\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} (E_{1p} - E'_{1p}) = \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu_2}} (E_{2p} - E'_{2p}) \quad (\text{B.7})$$

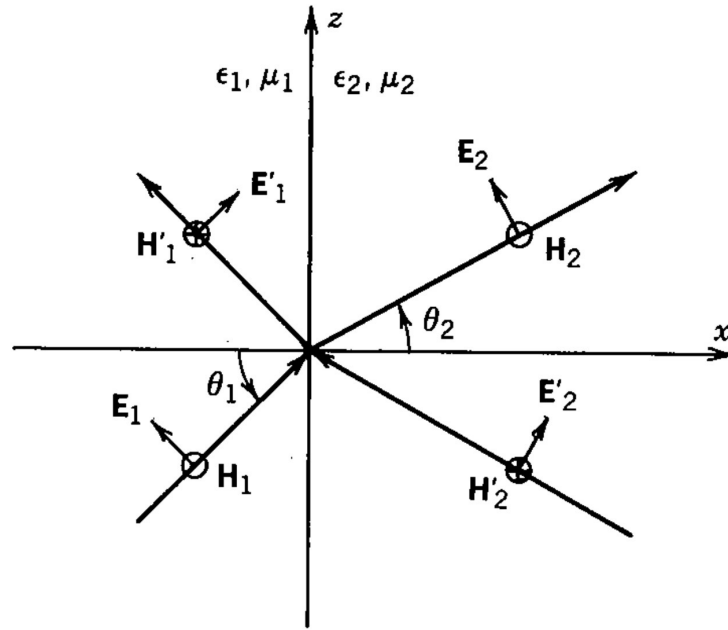


図 B.2: p 偏光(TM 偏光) の反射と屈折 [1]。

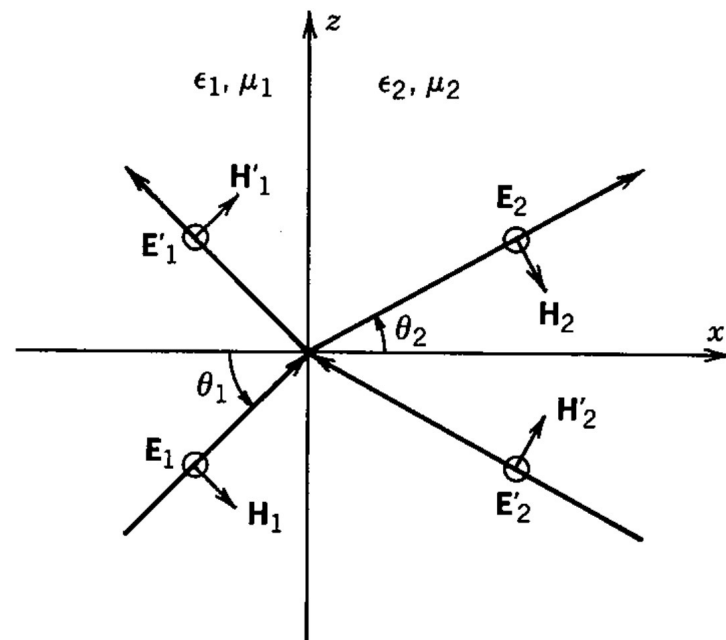


図 B.3: s 偏光(TE 偏光) の反射と屈折 [1]。

以上 2 組の連立式から、正の方向および負の方向に進行する光の電場をそれ

ぞれベクトルの2成分とすることで、2行2列の行列をつかって以下のように表現できる。

$$D(1) \begin{pmatrix} E_1 \\ E'_1 \end{pmatrix} = D(2) \begin{pmatrix} E_2 \\ E'_2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

D(i) は s 偏光, p 偏光の場合についてそれぞれ以下のようになる。

$$D_s(j) = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \sqrt{\frac{\epsilon_j}{\mu_j}} \cos \theta_j & -\sqrt{\frac{\epsilon_j}{\mu_j}} \cos \theta_j \end{pmatrix} \quad (\text{B.9})$$

$$D_p(j) = \begin{pmatrix} \cos \theta_j & \cos \theta_j \\ \sqrt{\frac{\epsilon_j}{\mu_j}} & -\sqrt{\frac{\epsilon_j}{\mu_j}} \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

次に図 B.3 について、左端 A'_2, B'_2 と右端 A_2, B_2 の間について成り立つ条件については、膜内を伝播する際の位相の変化のみを考えればよい。したがって媒質2の両端の電場の間に成り立つ関係は行列 $P(2)$ を用いて、

$$\begin{pmatrix} A'_2 \\ B'_2 \end{pmatrix} = P(2) \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.11})$$

と表せる。ただし、

$$P(j) = \begin{pmatrix} e^{ik_{jx}d} & 0 \\ 0 & e^{-ik_{jx}d} \end{pmatrix} \quad (\text{B.12})$$

である。

本節において、これまで膜の境界両側や単層膜の両側の電場において成立する関係式は2行2列の行列を用いて表されることを示した。これは図??における隣り合う電場において成り立つ関係式を組み合わせることで、 A_1, B_1 と A'_3, B'_3 の間に成り立つ関係式が得られることを意味する。つまり式 B.8 および式 B.11 を用いて、

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = D(1)^{-1} D(2) P(2)^{-1} \begin{pmatrix} A'_2 \\ B'_2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.13})$$

$$= D(1)^{-1} D(2) P(2) D(2)^{-1} D(3) \begin{pmatrix} A'_3 \\ B'_3 \end{pmatrix} \quad (\text{B.14})$$

と表せる。

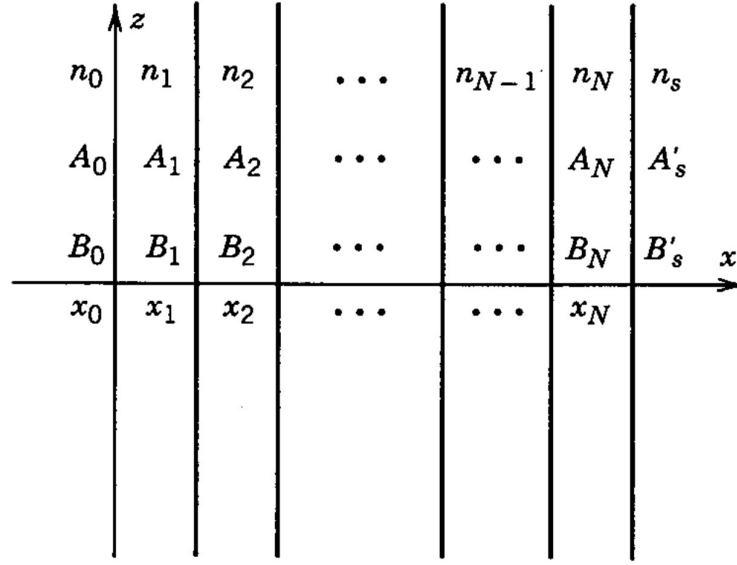


図 B.4: 多層膜における電場振幅の大きさ [1]。

多層膜における光の伝播

前節における電場の関係式の行列表現は図 B.4 のような多層膜においても適用できる。前節の式 B.13 と同様にして、 j 番目と $j+1$ 番目の媒質における電場の間には

$$\begin{pmatrix} A_j \\ B_j \end{pmatrix} = D(j)^{-1} D(j+1) P(j+1) \begin{pmatrix} A_{j+1} \\ B_{j+1} \end{pmatrix} \quad (\text{B.15})$$

の関係が成り立つので、 A_0, B_0 と A'_s, B'_s の関係は、

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = D(0)^{-1} \left[\prod_{j=1}^N D(j) P(j) D(j)^{-1} \right] D(s) \begin{pmatrix} A'_s \\ B'_s \end{pmatrix} \quad (\text{B.16})$$

のように表せる。

式 B.16 を用いることで、多層膜における光の反射率や透過率が得られる。例えば、図 B.4 において左側から光が入射した場合を考えると、式 B.16 の A_0, B_0, A'_s, B'_s はそれぞれ $E_{\text{incident}}, E_{\text{reflec}}, E'_{\text{trans}}, 0$ と置き換えられる。ここで E_{incident} は入射光の電場、 E_{reflec} は反射光の電場、 E'_{trans} は透過光の電場を表す。これらの電場の大きさの自乗の比から多層膜の反射率 ($|E_{\text{reflec}}|^2 / |E_{\text{incident}}|^2$) や透過率 ($|E_{\text{trans}}|^2 / |E_{\text{incident}}|^2$) を得ることができる。

参考文献

- [1] P. Yeh and M. Hendry. Optical waves in layered media. *Physics Today*, Vol. 43, p. 77, 1990.