

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13773

研究課題名(和文)TPCO低次元結晶キャビティを用いた有機ポラリトンレーザー

研究課題名(英文)Organic Polariton Laser with Low-dimensional TPCO Crystal Cavities

研究代表者

柳 久雄 (Yanagi, Hisao)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：00220179

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：シアノ置換した(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(TPCO)結晶を分布ブラッグ反射(DBR)ミラーで挟んだ面発光型マイクロキャビティを作製し、その発光スペクトルの角度依存性を測定した結果、エネルギー角度分散曲線に反交差分裂を観測し、光励起下でキャビティフォトンと励起子が強結合した励起子ポラリトンが生成していることを実証した。電流励起によるポラリトンレーズングを念頭に、TPCO膜をDBR基板上に積層したp/n接合型の有機EL素子を作製し、電界発光スペクトルの角度分解特性から、電流励起下においても励起子ポラリトンが生成していることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Surface-emitting microcavities are fabricated using thiophene/phenylene co-oligomer (TPCO) crystals sandwiched between distributed Bragg reflector (DBR) mirrors. Their angle-resolved photoluminescence spectra with anti-crossing energy dispersions demonstrate the formation of exciton-polaritons resulting from strong coupling between cavity-photons and excitons under optical excitation. Towards electrically excited polariton lasing, p/n-junction organic electroluminescence (EL) devices are fabricated with TPCO films on a DBR substrate. Their angle-resolved EL spectra also suggest the formation of exciton-polaritons under electrical excitation.

研究分野：有機フォトニクス

キーワード：ポラリトンレーザー 有機結晶 TPCO 励起子ポラリトン 有機レーザー

1. 研究開始当初の背景

本研究を開始するまでに、我々は強発光性 π 共役オリゴマーである(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー (TPCO) の低次元結晶を Fabry-Pérot (F-P)共振器とするエッジ発光型レーザー発振 (Fig. 1(a)) や、TPCO 結晶を DBR ミラーで挟んだマイクロキャビティからの面発光型レーザー発振を光励起下で実現している。また、これらのレーザー発振より低い励起密度領域で、励起時間原点から 300 ps も時間遅れを伴ったパルス型の遅延発光を室温で観測している (Fig. 1(b))。このような発光遅延現象は、極低温での GaAs 系量子井戸を用いたマイクロキャビティにおいて報告されており、キャビティ内に閉じ込められた光子と励起子の強結合により生成した励起子ポラリトンが、フォノン放出と誘導散乱を経て最低エネルギー状態に凝縮するまでの時間が遅延として現れると解釈されている。この凝縮状態からのポラリトンレーザーは、通常の誘導放射による光子レーザーの発振閾値より低い励起密度領域で起こり、我々が観測した遅延発光と酷似している。また、励起子ポラリトンの緩和凝縮過程に関与すると思われる誘導ラマン散乱現象も TPCO 結晶において観測している。しかし、光の波長スケールのマイクロキャビティに比べて、はるかにマクロ (~100 μm) な TPCO 結晶キャビティにおいて励起子ポラリトンが室温で生成するかについては未解明である。そこで本研究では、形状やサイズの異なる TPCO 結晶キャビティを用いた光学スペクトルの角度分散と時間分解測定から励起子ポラリトンの生成を実証し、TPCO 結晶を用いた有機ポラリトンレーザーへ展開することを目指して研究を開始した。

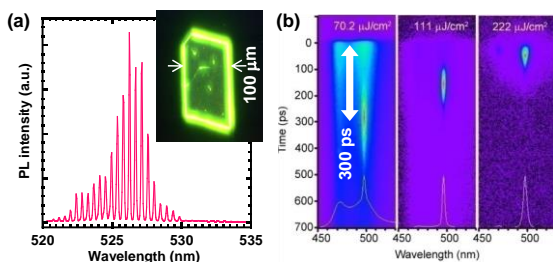


Fig. 1 TPCO 結晶のレーザー発振 (a) と遅延発光 (b)

2. 研究の目的

本研究の目的は、通常、光波長スケールのマイクロキャビティで生成する励起子ポラリトン (キャビティポラリトン) を、室温のマクロな有機結晶キャビティで実証することにある。Fig. 2 に示すように、厚さがサブ μm スケールの活性媒質を DBR ミラーで挟んだマイクロキャビティ内では、キャビティ光子と励起子の分散曲線が反交差して Rabi 分裂した上肢と下肢の励起子ポラリトンが生成する。これまで、励起子ポラリトンは主に極低温の半導体マイクロキャビティ

で報告されてきたが、最近では大きな振動子強度と励起子結合エネルギーをもつ有機結晶が着目され、室温でのポラリトン凝縮の可能性が示唆されている。一方我々は、前述した TPCO 低次元結晶が示す遅延発光と半導体マイクロキャビティの遅延現象との類似性から、光波長スケールよりマクロなサイズをもつ TPCO 結晶キャビティにおいても励起子ポラリトンが生成しうるとの着想に至り、本研究で新しい有機ポラリトンレーザーの可能性を明らかにすることを目的とした。

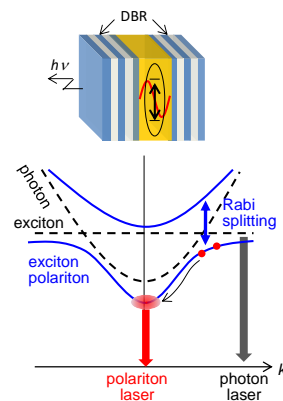


Fig. 2 キャビティポラリトンのエネルギー分散

3. 研究の方法

そこで本研究では、TPCO 誘導体結晶を用いてマイクロキャビティを作製し、角度分解発光測定を行うことにより、その発光増幅現象に励起子ポラリトンが関与しているかを明らかにするため、以下の実験を行った。

(1) TPCO結晶キャビティの作製

2,5-bis(4-biphenyl)thiophene (BP1T)の分子両末端をシアノ基で置換したBP1T-CNをDBRミラー上に波長スケールの厚さ(0.2-1 μm)で真空蒸着し、得られた膜を圧着溶解することにより、厚さの異なるBP1T-CN結晶を活性層とするマイクロキャビティを作製する。また、BP1T-CNとは分子骨格の対称性が異なる5,5'-bis(4'-cyano-biphenyl-4-yl)-2,2'-bithiophene (BP2T-CN)の薄板状結晶を気相成長法により作製し、その結晶をDBRミラー上に固定することによりBP2T-CN結晶を活性層とする片面DBRマイクロキャビティを作製する。

(2) 励起子ポラリトンの実証

(1)で作製したBP1T-CNおよびBP2T-CN結晶を用いた面発光型DBRキャビティを用いて、反射・発光スペクトルの角度依存性を測定し、そのエネルギー分散特性から励起子ポラリトンの生成を実証する。

(3) 電流励起下での励起子ポラリトンの観測

(1), (2)の結果を踏まえて、電流励起によるポラリトンレーザーへ展開するため、TPCO 誘導体を用いたp/n接合型の有機電界発光素子 (OLED) を作製する。シアノ置換したTPCOはn型の半導体性をもつのに対し、無置換体のTPCOはp型の半導体性をもつため、これらを積層することによりp/n接合が形成できる。そこで、下部電極であるITOガラス上にDBRミラーをスパッタリングした基板の上にBP2TとBP2T-CNを真空蒸着し、その上部に金電極を

積層したマイクロキャビティ型のOLED構造とする。得られたOLEDの反射および電界発光スペクトルの角度分解特性を測定し、電流励起下において励起子ポラリトンが生成するかを調べる。

4. 研究成果

Fig. 3(a)に、BP1T-CN を用いて作製したマイクロキャビティの構造とその光学特性を示す。2枚のDBR基板 ($R > 99.5\%$ at $\lambda = 440\text{-}600\text{ nm}$) 上にBP1T-CNを真空蒸着した後、それらの膜面を張り合わせて圧力をかけながら窒素雰囲気下 340°C で加熱溶解することにより厚さがおよそ $1\ \mu\text{m}$ の薄板状の単結晶を得た。BP1T-CN蒸着膜は $E = 2.0\text{-}2.7\ \text{eV}$ に発光帯をもち、0-0励起子エネルギーは $E_{0,0} = 2.65\ \text{eV}$ と見積もられる。溶解結晶化により発光帯にモード分裂が見られることから、本法によりマイクロキャビティが形成されていることがわかる。

次に、励起子ポラリトンの生成を調べるため、発光スペクトルの角度分散を測定した。Fig. 3(b)には、ダイオードレーザー ($\lambda = 405\ \text{nm}$) を用いてBP1T-CNマイクロキャビティから得られた角度分散スペクトルを示す。この角度分散には、曲率の異なる2組の分散曲線が現れており、これは結晶中での分子パッキングに依存した複屈折に起因していると考えられる。また、両者の分散曲線が交わる位置において反交差分裂が現れていることから励起子ポラリトンの生成が示唆される。この分散特性を解釈するため、2つのダビッドフ分裂した励起子と4つのキャビティフォトンモードを含めた現象論的 6×6 ハミルトニアンを用いてフィッティングした結果、反交差分裂を再現でき最大で $160\ \text{meV}$ のラビ分裂エネルギーが得られた。

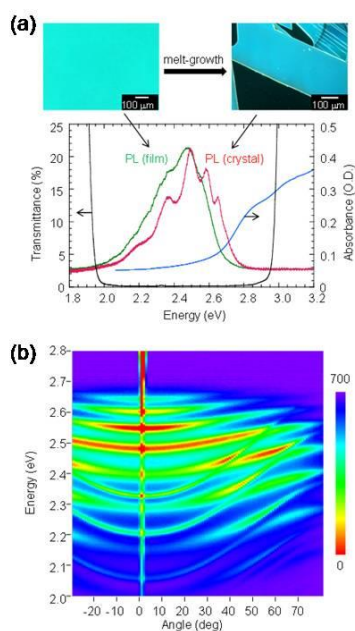


Fig. 3 BP1T-CN マイクロキャビティの光学特性(a)と角度分解発光スペクトル(b)

次に、BP2T-CNを窒素気流下、 305°C で加熱昇華させることにより、Fig. 4(a)に示すような薄板状結晶を成長させた。この結晶をDBRミラー上に固定し、ダイオードレーザー励起 ($\lambda = 405\ \text{nm}$) 下で発光の角度依存性を測定した結果を Fig. 4(b)に示す。 $\theta = 0^\circ$ において、 $500\text{-}600\ \text{nm}$ の波長域にわたって複数の先鋭な発光ピークが現れていることから、BP2T-CN結晶がFabry-Pérotキャビティとして機能していることがわかる。また、 $\theta = 20\text{-}50^\circ$ において、曲率の異なるモードが反交差分裂していることから、BP1T-CNマイクロキャビティの場合と同様に、励起子ポラリトンが生成していることが確かめられた。

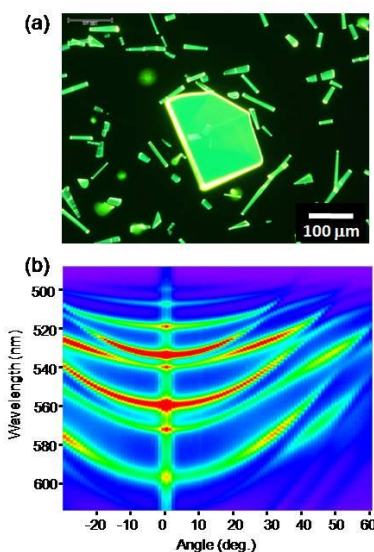


Fig. 4 BP2T-CN結晶の蛍光顕微鏡像(a)と作製したマイクロキャビティの角度分解発光スペクトル(b)

続いて、電流励起発光における励起子ポラリトンの関与を調べるため、有機マイクロキャビティEL素子を作製した。Fig. 5(a)に示すように、素子は活性層/電子輸送層にBP2T-CN ($150\ \text{nm}$) を、正孔輸送層にBP2T ($90\ \text{nm}$) を、正孔注入層に酸化モリブデン ($5\ \text{nm}$) を真空蒸着により積層し、それらを金陽極 ($35\ \text{nm}$) とITOコートしたDBRミラー ($R > 99.5\%$) で挟み込んだ構造とした。Fig. 5(a)に示すように、この素子の角度分解反射スペクトルには角度の増加に伴い高エネルギー側にシフトする2つのディップの分散が観測された。これらディップは活性層であるBP2T-CN蒸着膜の励起子帯 ($E = 2.43\ \text{eV}$) の両端に位置していることから、上枝ポラリトン (LPB) および下枝ポラリトン (UPB) に対応すると考えられ、EL素子においても励起子ポラリトンが生成していることが確かめられた。また、現象論的ハミルトニアンを用

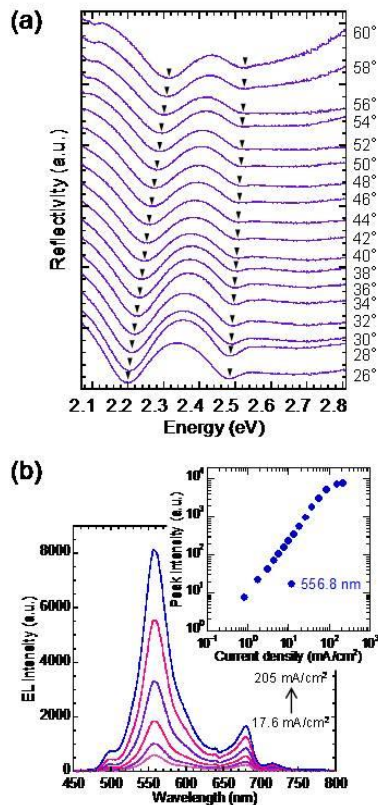


Fig. 5 マイクロキャビティ EL 素子の角度分解反射スペクトル(a)と EL スペクトルの電流密度依存性 (b)

いた解析から、光子と励起子の相互作用によるラビ分裂エネルギーは235 meVと見積もられた。

この素子を電流励起したところ、Fig. 5(b)に示すように、共振器モードに対応する波長で狭帯化した EL スペクトルが観測された。また、マイクロキャビティ素子の共振器長を増加させると、ピーク位置が長波長側にシフトしたことから、作製した素子がマイクロキャビティとして機能していることが分かった。さらに、角度分解 EL スペクトルにおいても反射スペクトルと同様のピークシフトが観測されたことから、電流励起下においても励起子ポラリトンが生成していることが示唆された。しかし現状では、電流注入の励起密度を増加させると、Fig. 5(b)挿入図に示すように発光強度の roll-off が起こり、発光増幅には至っていない。これは、微結晶からなる真空蒸着膜を活性層に用いているため十分な利得が得られていないと考えられ、今後、ポラリトンレーザーを実現するためには単結晶試料を活性層に用いた素子の作製と評価が必要である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① K. Yamashita, U. Huynh, J. Richter, F. Deschler, K. Goto, T. Nishimura, T. Yamao, S. Hotta, H. Yanagi, M. Nakayama, and R. H. Friend “Ultrafast dynamics of polariton cooling and renormalization in an organic single crystal microcavity under non-resonant pumping,” *ACS Photonics* in press (2018). 査読有
DOI: 10.1021/acsp Photonics.8b00041
- ② T. Nishimura, K. Yamashita, S. Takahashi, T. Yamao, S. Hotta, H. Yanagi, and M. Nakayama “Quantitative evaluation of light-matter interaction parameters in organic single crystal microcavities,” *Opt. Lett.* **43**(5), 1047-1050 (2018). 査読有
DOI: 10.1364/OL.43.001047
- ③ K. Torii, T. Higuchi, K. Mizuno, K. Bando, K. Yamashita, F. Sasaki and H. Yanagi, “Organic nanowire lasers with epitaxially grown crystals of semiconducting oligomers,” *ChemNanoMat* **3**(9), 625-631 (2017). 査読有
DOI: 10.1002/cnma.201700137
- ④ R. Hatano, K. Goto, K. Yamashita, F. Sasaki, and H. Yanagi, “Surface-emitting vertical cavity with vapor-grown single crystal of cyano-substituted thiophene/phenylene co-oligomer,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**(4S), 04CL02/4 pages (2017). 査読有
DOI: 10.7567/JJAP.56.04CL02
- ⑤ K. Torii, Y. Tanaka, S. Yoshinaga and H. Yanagi, “Microneedle crystals of cyano-substituted thiophene/phenylene co-oligomer epitaxially grown on KCl surface,” *J. Crystal Growth*, **468**, 800-803 (2017) 査読有
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.11.060
- ⑥ S. Dokiya, F. Sasaki and H. Yanagi, “Fabrication of polycrystalline films of cyano-substituted thiophene/phenylene co-oligomer by vapor-deposition transfer method,” *J. Crystal Growth*, **468**, 792-795 (2017). 査読有
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.11.032
- ⑦ H. Yanagi, K. Tamura, and F. Sasaki, “Self-cavity lasing in optically pumped single crystals of *p*-sexiphenyl,” *AIP Advances*, **6**(8), 085319/9 pages (2016). 査読無
DOI: 10.1063/1.4961946
- ⑧ K. Goto, K. Yamashita, H. Yanagi, T. Yamao, and S. Hotta, “Strong exciton-photon coupling in organic single crystal microcavity with high molecular orientation,” *Appl. Phys. Lett.* **109**(6), 061101/5pages (2016). 査読有
DOI: 10.1063/1.4960659
- ⑨ H. Mizuno, N. Tanijiri, Y. Kawanishi, A. Ishizumi, H. Yanagi, and I.

Hiromitsu, "Fabrication and characterization of silver mirror planar microcavities with dye J-aggregates," *Mater. Lett.* **168**, 210-213 (2016). 査読有
DOI: 10.1016/j.matlet.2016.01.059

[学会発表] (計 39 件)

- ① 佐々木史雄, 土器屋翔平, 柳久雄, "スライドボート法による有機半導体発光素子の開発:CN系(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーでの成膜", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 20a-D102-3 (2018 年 3 月 20 日, 早稲田大学)
- ② 土器屋翔平, 水野英之, 香月浩之, 山下兼二, 佐々木史雄, 柳久雄, "有機マイクロキャビティ EL 素子における光子-励起子相互作用の評価", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 17p-D102-17 (2018 年 3 月 17 日, 早稲田大学)
- ③ 鳥井一輝, 樋口哲也, 水野圭, 阪東一毅, 山下兼一, 佐々木史雄, 柳久雄, "TPCO ナノワイヤ結晶の光励起レーザー発振", レーザー学会第 514 回研究会「有機固体レーザー」 RTM-17-57 (2017 年 12 月 15 日, 京都工芸繊維大学)
- ④ 佐々木史雄, 土器屋翔平, 柳久雄, "スライドボート法による有機ダブルヘテロ構造作製:光励起増幅から電流励起増幅に向けて", レーザー学会第 514 回研究会「有機固体レーザー」RTM-17-56 (2017 年 12 月 15 日, 京都工芸繊維大学)
- ⑤ 宮崎章仁, 阪東一毅, 佐々木史雄, 柳久雄, "有機ニードル結晶における短軸方向に形成するファブリーペローモードの観測", 第 28 回光物性研究会 IIA-65 (2017 年 12 月 9 日, 京都大学)
- ⑥ 土器屋翔平, 水野英之, 香月浩之, 佐々木史雄, 山下兼一, 柳久雄, " π 共役系オリゴマーを用いたマイクロキャビティ構造をもつ有機 EL 素子", 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 7a-PB2-20 (2017 年 9 月 7 日, 福岡国際会議場)
- ⑦ 西村巧, 山下兼一, 山雄健史, 柳久雄, 中山正昭, "高 Q 値有機結晶微小共振器における光子-励起子強結合の評価", 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 7a-PB2-18 (2017 年 9 月 7 日, 福岡国際会議場)
- ⑧ 石上陽菜, 土器屋翔平, 佐々木史雄, 柳久雄, "トリフルオロメチル置換誘導体を発光層に用いた TPCO 積層型有機 EL 素子", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 17a-P5-9 (2017 年 3 月 17 日, パシフィコ横浜)
- ⑨ 鳥井一輝, 樋口哲也, 阪東一毅, 佐々木史雄, 柳久雄, "エピタキシャル成長させた BP2T マイクロニードル結晶の光励起レーザー特性", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 16a-416-6 (2017 年 3 月 16 日, パシフィコ横浜)
- ⑩ 樋口哲也, 鳥井一輝, 佐々木史雄, 柳久雄, "エピタキシャル成長させた π 共役オリゴマーニードル結晶の pn 接合", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 15a-P8-21 (2017 年 3 月 15 日, パシフィコ横浜)
- ⑪ S. Dokiya, H. Ishigami, F. Sasaki, and H. Yanagi, "Amplified spontaneous emission and EL characteristics of 5''-bis(4-trifluoromethylphenyl)[2,2';5',2'';5'',2''']quaterthiophene crystals," 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2016), P2-26, December 15, 2016, Kobe, Japan.
- ⑫ H. Yanagi, "Optically pumped lasing from single-crystal microcavities of oligomeric and hybrid materials," 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2016), S3-I-3, December 14, 2016, Kobe, Japan. (招待講演)
- ⑬ R. Hatano, K. Goto, K. Yamashita, F. Sasaki, and H. Yanagi, "Surface-emitting vertical cavity with vapor-grown single crystal of cyano-substituted thiophene/phenylene co-oligomer," 2016 International Conference on Solid State Device and Materials (SSDM 2016), F-3-02, September 28, 2016, Tsukuba, Japan.
- ⑭ 土器屋翔平, 佐々木史雄, 柳久雄, "(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー誘導体 pin 積層膜を用いた有機 EL 素子", 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 13a-B11-4 (2016 年 9 月 13 日, 朱鷺メッセ)
- ⑮ K. Torii, Y. Tanaka S. Yoshinaga, and H. Yanagi, "Microneedle crystals of cyano-substituted thiophene/phenylene co-oligomer epitaxially grown on KCl surface," The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18) ThP-T08-5, August 11, 2016, Nagoya, Japan.
- ⑯ S. Dokiya, F. Sasaki, and H. Yanagi, "Fabrication of polycrystalline films of cyano-substituted thiophene/phenylene co-oligomer by vapor-deposition transfer method," The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18) ThP-T08-6, August 8, 2016, Nagoya, Japan.
- ⑰ 田中庸介, 後藤要, 山下兼一, 山雄健史, 堀田収, 佐々木史雄, 柳久雄, "溶融成長 TPCO 結晶を用いたマイクロキャビティからのレーザー発振", レーザー学会第 486 回研究会「有機固体レーザー」(2015 年 12 月 8 日, 早稲田大学)
- ⑱ 土器屋翔平, 畑野良太, 佐々木史雄, 柳久雄, "(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー誘導体積層膜を有機 EL 素子からの多モード発光", 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 13p-PA4-5 (2015 年 9 月 13 日, 名古屋国際会議場)
- ⑲ 後藤要, 山下兼一, 山雄健史, 堀田収, 佐々木史雄, 柳久雄, "TPCO 微小共振器の反射特性による光子-励起子相互作用の評価", 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会

13p-PB8-10 (2015 年 9 月 13 日, 名古屋国際
会議場)

- ⑳ S. Dokiya, F. Sasaki, S. Hotta, and H. Yanagi,
“Improved electroluminescence with reversed
bilayer of thiophene/phenylene co-oligomer
derivatives,” Eighth International Conference
on Molecular Electronics and Bioelectronics
(M&BE8), A-P25, June 22, 2015, Tokyo,
Japan.

[図書] (計 1 件)

- ① 柳久雄, 山下兼一, 「先端有機半導体デバ
イス - 基礎からデバイス物性まで - 」, 日
本学術振興会情報科学用有機材料第 142
委員会 C 部会編, オーム社、第 1 章 1.7
節「ポリマーレーザー」 p.54-62, 2015

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 連携研究者

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

佐々木 史雄 (SASAKI, Fumio)
独立行政法人産業技術総合研究所・電子光
技術研究部門・上級主任研究員
研究者番号 : 90222009