

PIC-J 会合体の微小共振器光学特性 ～ 偏光依存性と局所顕微計測への展開 ～

小原 祐樹^A, 斉藤 慶太^A, 東 浩平^A, 小田 勝^{A,B}, 谷 俊朗^{A,B}

^A東京農工大学大学院 工学府 物理システム工学専攻 ^B共生科学技術研究院

〒 184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

Optical properties of PIC-J aggregates in $\lambda/2$ -microcavities : polarization dependences and attempt to microspectroscopy observation

Yuki Obara^A, Keita Saitoh^A, Kohei Higashi^A, Masaru Oda^{A,B}, Toshiro Tani^{A,B}

^ADepartment of Applied Physics, and ^BInstitute of Symbiotic Science and Technology,

Tokyo University of Agriculture and Technology,

Naka-cho 2-24-16, Koganei, Tokyo, 184-8588

Abstract

We report on our experimental study of optical strong coupling regime with $\lambda/2$ -microcavity containing PIC (pseudo-isocyanine) J-aggregates. The organic microcavity shows large vacuum Rabi-splitting and its large polarization dependence at room temperature; 94 meV for s-polarization and 69 meV for p-polarization respectively. We discuss a possible origin of the large polarization dependence of the vacuum Rabi-splitting. Additionally, we show new microspectroscopy technique for observation of the vacuum Rabi-splitting by the microcavity containing fibril-shaped bundle structures of the J-aggregates.

1. はじめに

波長程度の微小な共振器長を持つ微小共振器に半導体を入れると、共振器中に閉じ込められた光子と励起子が強く結合した共振器ポラリトンと呼ばれる新たな量子状態が形成される。これまでの研究では物質として無機半導体量子井戸を用いたものが多く行われてきた[1]。しかし近年、典型的な無機半導体よりも振動子強度が強い、有機色素 J 会合体を用いた微小共振器でより強い結合が観測され[2]、有機物を用いた微小共振器が注目されている。

我々はこれまで、シアニン系有機色素である 1,1'-diethyl-2,2' cyanine (pseudo-isocyanine, PIC, 図 1)を用いた J 会合体の励起子光物性について研究を行ってきた。PIC-J 会合体は図 1 に示すように、分子が分散したモノマー状態に比べて低エネルギー側に、先鋭で振動子強度の強い Frenkel 励起子による吸収バンド(J バンド)を持つ。このような光学特性は、共振器

ポラリトンの形成と観測に、非常に有利に働く。

さらに、この J 会合体を束状に凝集させたファイブリング構造 J 会合体では、共振器がなくとも、ファイブリング単体でポラリトン様の状態を形成していると考えられる結果を光学顕微鏡による局所顕微分光から得ている[3]。これらのことから、PIC-J 会合体と、そのファイブリング構造 J 会合体を微小共振器中に入れ、その光学特性を観測することで、ファイブリング構造 J 会合体と光の相互作用の詳細の解明、さらには、非常に強い励起子-光子の結合状態の予測ができるのではないかと考え、研究を行っている。

今回は、PIC-J 会合体を用いた微小共振器によって得られた、共振器ポラリトンの偏光光学特性と、ファイブリング構造 J 会合体を用いた微小共振器での同様の測定のために構築した顕微鏡を用いた光学系について述べる。顕微計測での結果については当日議論する予定である。

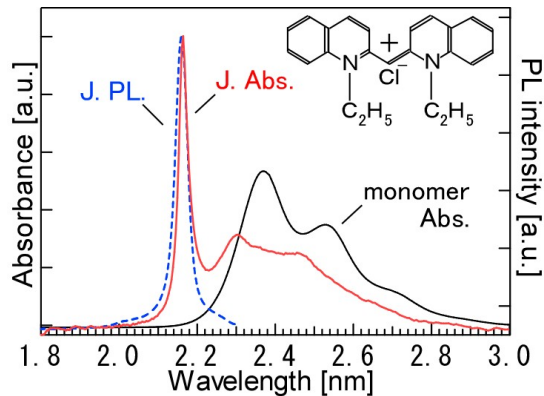


図1. PIC 色素の化学式と光学スペクトル

2. 実験

a) 微小共振器試料の作製

作製した微小共振器の構造を図 2(a)に示す。共振器ミラーには両側に真空蒸着法により作製した Ag ミラーを用いた。基板側の Ag の膜厚は 180 nm で、バルクと同程度の反射率を持っているのに対し、もう一方のミラーは、共振器中へ光を透過させるために 40 nm と薄くしてある。ミラーの反射率から見積もった共振器の Q 値は 40 程度である。活性層は、まず PIC-J 会合体を色素濃度が 1 mM となるように potassium polyvinyl sulfate (PVS-K) 水溶液に分散させ、その溶液をスピコート法により膜厚が $\lambda/2$ 程度となるように作製した。その際、試料を回転中心から離して置いているため、J 会合体の長手方向が回転中心に配向している。つまり、J バンドの遷移双極子モーメント[3]が回転中心に配向している。Ag ミラー上に J 会合体をスピコートした試料の蛍光スペクトル強度の偏光依存性を測定した結果から、その配向比は動径方向とそれに垂直な方向で 1.3 : 1 であった。なお、各層の膜厚は触針式段差計 (dektak II A, sloan 社製, 分解能 5 Å) により測定した。

b) 角度走査反射スペクトル測定

試料からの反射スペクトルを図 2(b)に示す光学系を用いて室温で測定した。光学系は、ハロゲンランプの白色光源を光ファイバーにて鏡筒に導き、鏡筒内の集光レンズで試料表面にスポット径約 800 μm で集光させ、平行光に

近い形で光を入射させた。そこからの反射光を入射角と等しい角度で同様の光学系により受け、分光し、一次元 CCD でスペクトルを得た。

このように、光を試料に対して斜めに入射することで、共振器中の光子モードのエネルギー E_{ph} は、

$$E_{ph} = E_0 \left(1 - \frac{\sin^2 \theta_{in}}{n^2} \right)^{-1/2} \quad (1)$$

と変化させることができる[2]。ここで、 θ_{in} は共振器に入射する光の角度、 n は共振器活性層の実効屈折率、 E_0 は垂直入射時の光子モードのエネルギーで $E_0 = hc / (2nL_{eff})$ 、 h はプランク定数、 c は光速、 L_{eff} は実効共振器長である。また、試料に対する電場の独立な 2 つの偏光である、s 偏光(入射面に対して垂直な電場)と p 偏光(入射面に対して平行な電場)に分けて測定するために試料手前に偏光子を配置した。試料は J 会合体の配向方向が s 偏光と一致するように配置してある。

本実験では、各偏光で 20° から 60° まで 5° 刻みでスペクトルを測定した。

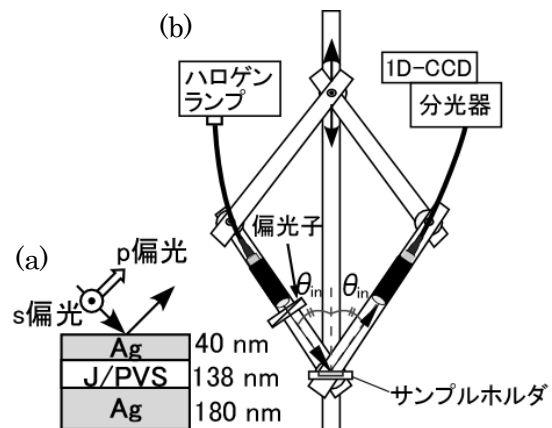


図 2. PIC-J 会合体微小共振器試料の模式図(a)、角度走査反射光スペクトル測定光学系(b)

3. 結果・考察

得られた反射スペクトルを図 3 に示す。反射スペクトルのディップ(極小値)はこの PIC-J 会合体微小共振器の固有モードのエネルギー

に対応する. s, p 偏光ともに, J 会合体励起子モード(破線, 2.16 eV)の高エネルギー側と低エネルギー側に 1 つずつのディップが観測された.

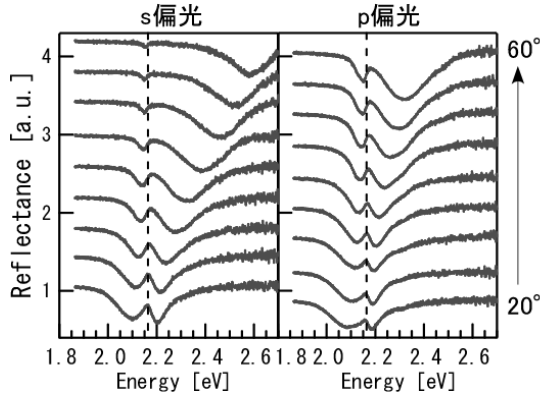


図 3. 角度走査反射スペクトル
図中の破線は J バンドのエネルギー(2.16 eV)

これらのディップを, 入射角度に対してプロットしたのが図 4 の分散関係である. 図中の実線, 点線は, それぞれ上枝, 下枝の 2 つのポラリトンモード E_{UB} , E_{LB} (複合同順)を表す式

$$E_{UB, LB} = \frac{1}{2}(E_{ph} + E_{ex}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_{ph} - E_{ex})^2 + \Delta^2} \quad (2)$$

を用いてフィッティングを行い, 算出したフィッティング曲線である. (2)式において E_{ex} は J 会合体励起子モード(2.16 eV), Δ は光子モードと励起子モードの結合の強さを表す指標であるラビ分裂量である. また, フィッティングはラビ分裂量 Δ , E_{ph} 中の実効屈折率 n , 実効共振器長 L_{eff} の 3 つを変数として行った. その結果, s 偏光では 94 meV, p 偏光では 69 meV のラビ分裂量が得られた. これらの値は, 典型的な無機半導体量子井戸を用いた微小共振器に比べて 1 桁程度大きい値で, J 会合体の大きな振動子強度によるものである.

もう一つの無機半導体量子井戸との大きな違いとして, 偏光によるラビ分裂量の違いがあげられる. 量子井戸を用いた共振器の場合, ほとんど偏光による差異が観測されない[1]のに対して, 我々の PIC-J 会合体微小共振器で

は, ラビ分裂量で 1.36 もの大きな比が観測された. 我々は, この違いについて簡単なモデルを立て, 数値計算を行い, その原因についての考察を行った.

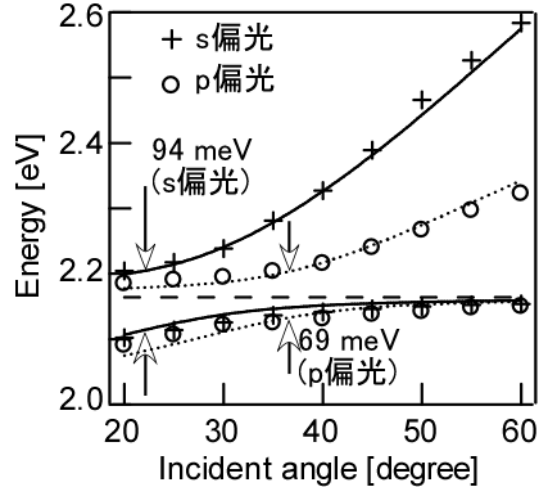


図 4. 分散関係

図中の破線は J バンドのエネルギー(2.16 eV), 実線と点線は(2)式によるフィッティングで得られたフィッティング曲線

ラビ分裂量は,

$$\Delta = \frac{eh}{2\pi} \sqrt{\frac{f_{ex}}{2m\epsilon L_{eff}}} \cos \alpha \quad (3)$$

という式で表されることが知られている. ここで, e , m , ϵ はそれぞれ素電荷, 電子質量, 真空の誘電率で, f_{ex} は単位面積当たりの励起子振動子強度, L_{eff} は実効共振器長, $\cos \alpha$ は電場の振動方向と J バンドの遷移双極子モーメントのなす角を考慮した項である. この式から, 以下に示す偏光に依存する 3 つのパラメータを考え計算した.

まず L_{eff} の偏光による違いを考慮した. 実効共振器長とは, ミラーへの光の浸み込みを考慮した共振器長[4]で, 次のように求めた. 反射の際の位相変化 ϕ を求め[4], 理想的なミラーでの位相変化 π からの位相のずれ $\Delta\phi = \pi - \phi$ を計算する. これを $\Delta\phi \cdot \lambda / 2\pi$ により浸み込み長に換算し, 実際の共振器長に加えることで求めた. 実効共振器長は s 偏光で $L_{eff}^{calc(s)} = 214$ nm, p 偏光で $L_{eff}^{calc(p)} = 229$ nm であ

った。

次に、 $\cos \alpha$ について考慮した。J 会合体がスピコートにより共振器面と平行に遷移双極子モーメントを持っていると仮定すると、s 偏光は共振器面内の成分しか持たないため、遷移双極子モーメントとのなす角は 0° である。一方、p 偏光は共振器面に垂直な方向の成分も持っているため、J バンドに対して有効な電場成分は面内方向を向いた J 会合体とのなす角、いわゆる、射影成分 $\cos \alpha$ を考えなければならない。ここでの α は共振器中の角度とした。なお、 α は入射角 θ_{in} と共振器内の屈折率(ここでは、共振器内の主な物質は PVS と考え、PVS の屈折率 1.49 を用いた)を用いて、スネルの法則により共振器内の角度を求めた。

最後に、配向方向について考慮した。試料には、2, a) で述べたように、スピコートの回転中心方向に J 会合体が向く「配向」が生じている。本実験では、この配向方向を s 偏光に一致させて測定を行っている。(3) 式よりラビ分裂量は単位面積当たりの振動子強度の平方根に比例していることから、我々はラビ分裂量の比に配向比の平方根、すなわち、 $\sqrt{1.3} = 1.14$ という値を考慮した。

以上 3 つから、s 偏光と p 偏光のラビ分裂量の比 Δ_s / Δ_p は、

$$\frac{\Delta_s}{\Delta_p} = \sqrt{(\text{配向比})} \times \frac{1}{\cos \theta} \times \frac{\sqrt{1/L_{eff}^{calc(s)}}}{\sqrt{1/L_{eff}^{calc(p)}}} = 1.28 \quad (5)$$

と計算された。この値は、実験値のフィッティングによって得られた値 1.36 に近い値である。従ってこれら 3 つのパラメータを考慮することで、ラビ分裂量の比がほぼ議論できると考えられる。

4. 局所顕微計測への展開

ここまで述べてきた角度走査反射スペクトル測定での結果は 2 で述べたように、ファイブリル化していない PIC-J 会合体を用いた微小共振器のスポット径 $800 \mu\text{m}$ の領域を観測した結果である。同様の実験を、ファイブリル構造 J 会

合体を用いた微小共振器に対して行う場合、ファイブリルが波長程度の大きさであることから、その構造を反映した光学特性を得るために、マイクロ領域でファイブリル 1 本を計測する局所的な光学測定が必要となる。そのため、我々は、図 5 に示すような光学顕微鏡を用いた光学系を構築した。

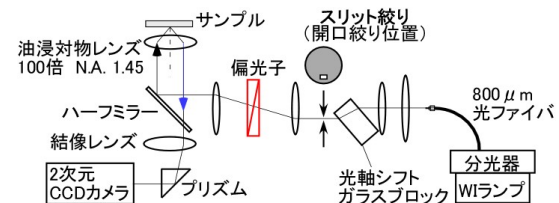


図 5. 局所角度走査反射スペクトル測定光学系

光学系は TIRF 顕微鏡(全反射照明蛍光顕微鏡)をベースにし、開口絞りの位置にピンホールを開けたスリット絞りを入れ、光軸中心から外れた光を取り出す。この中心軸から外れた光を対物レンズへ入射することで、斜入射を実現した。このスリット絞りの位置を変化させることで、角度走査を可能にした。反射スペクトルは、分光器(Jbin Yvon, THR 1500)からの入射光を波長走査させ、試料へ入射した。そこからの反射光を二次元 CCD 検出器(Princeton Instruments, Cascade 512B)で連続撮影し、画像解析をすることにより測定した。また、図のように偏光子を組み込むことで、試料に対する偏光を s,p 偏光に偏光させ測定を行った。

この光学系での結果については当日議論する予定である。

5. 参考文献

- [1] G. Panzarini et. al, Phys. Solid State, **41**,1223, (1999).
- [2] D. G. Lidzey et. al, Phys. Rev. Lett. **82**, 3316, (1999).
- [3] T. Tani et. al, J. Lumin. **122**, 244, (2007) .
- [4] D. I. Babic et. al, IEEE J. Quantum Electronics, **28**, (1992).
- [5] H, A. Macleod, Thin-Film Optical Filters, Bristol, England: Adam Hilger Ltd., (1986) .