

## 光共振器中の非晶質ルブレン薄膜におけるポラリトン形成

<sup>1</sup>京大院・理, <sup>2</sup>JSTさきがけ

○高橋翔太<sup>1</sup>, 粕川周平<sup>1</sup>, 渡邊一也<sup>1</sup>, 杉本敏樹<sup>1,2</sup>, 松本吉泰<sup>1</sup>

### Polariton formation in amorphous rubrene film embedded in optical microcavity

○Shota Takahashi<sup>1</sup>, Shuhei Kasukawa<sup>1</sup>, Kazuya Watanabe<sup>1</sup>,  
Toshiki Sugimoto<sup>1,2</sup>, Yoshiyasu Matsumoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

<sup>2</sup>JST PRESTO

**【Abstract】** When exciton states of organic molecules interact with photon modes confined in an optical microcavity, polariton states can be formed. In this work, we studied polariton formation in amorphous rubrene thin films, in which photogenerated excitons undergo singlet fission. We fabricated an organic microcavity composed of 100 nm amorphous rubrene thin film and two 50 nm silver layers by vacuum vapor deposition and performed angle resolved absorption and emission spectroscopy. Several peaks whose energies were different from those of vibronic bands of bare rubrene thin films were observed in both absorption and emission spectra and they shifted toward higher energy region with increasing detection angle.

#### 【序】

光の波長オーダーの間隔で2枚のミラーを配置した微小光共振器中に有機分子薄膜を配置すると、共振器内部の光子のモードと励起子の相互作用によりポラリトン状態が形成されうる[1]。これにより励起エネルギー移動や光異性化反応の効率が変調を受ける[2,3]ことが知られており、分子-光共振器系の設計により新たな物性変調が可能になる。これまでの有機励起子ポラリトン研究の多くは、分子内の振電結合に比べ、分子間に働く励起子相互作用がはるかに大きい分子を用いて行われてきた。これに対し、振電結合と同程度の励起子相互作用を持つ系については、振電結合を取り込んだポラリトン生成の理論研究がごく最近報告されたばかりであり[4]、またポラリトンのダイナミクスに至っては実験・理論ともにほとんど未開拓である。そこで本研究では、励起子相互作用と振電結合が同程度と考えられ、さらに一重項分裂を発現することで知られる[5]ルブレン非晶質膜を対象とし、微小光共振器中に配置した系に対して角度分解吸収・発光スペクトル測定を行った。その結果、吸収・発光スペクトルの形状および角度依存性にポラリトン特有の振る舞いが見られ、振電結合と励起子相互作用が拮抗する系におけるポラリトンの特徴を実験的にとらえた。

#### 【実験】

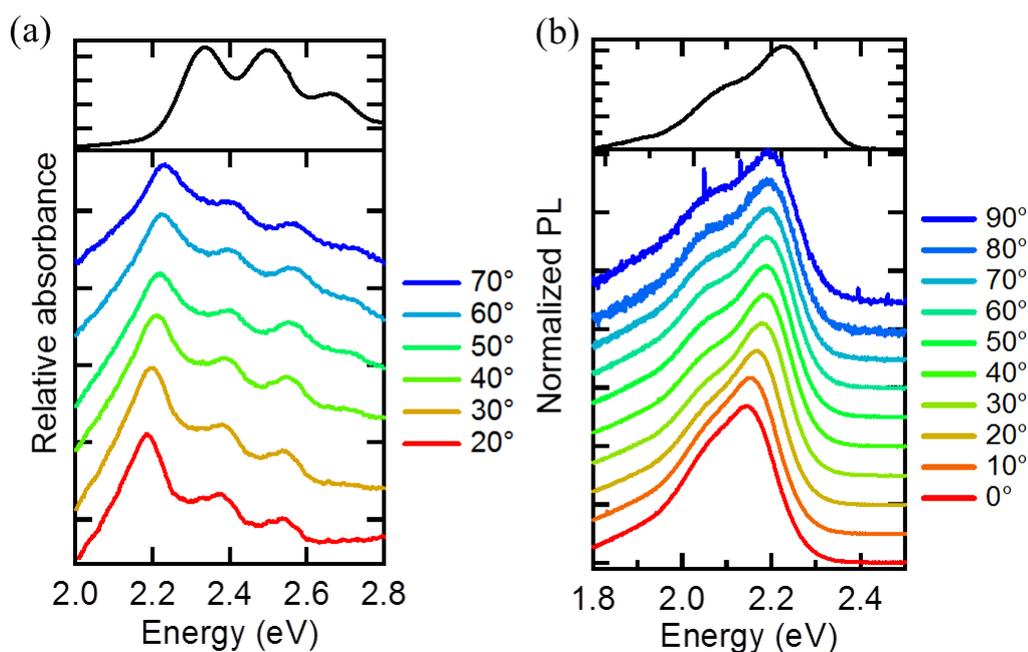
ルブレン-光共振器薄膜は、反射材として銀を用い、高真空下 ( $< 1.0 \times 10^{-4}$  Pa)、室温石英基板への真空蒸着により2枚の銀層でルブレン層を挟むように作製した。銀層、ルブレン層の膜厚はそれぞれ50 nm, 100 nmとし、蒸着速度はそれぞれ0.6 nm/min, 4.2 nm/minとした。これらの値は水晶振動子により見積もった。角度分解吸収スペクトルは、光源としてハロゲンランプ (L7893, 浜松ホトニクス) を用い、入射角を変化させながら透過率スペクトルおよび反射率スペクトルを同時に測定することで

算出した。角度分解発光スペクトルは、励起光である 405 nm CW レーザーを試料面に対して垂直に入射し、光検出角度を変化させながら測定した。

### 【結果・考察】

Fig. 1.(a)に様々な入射角におけるルブレナー光共振器薄膜の吸収スペクトルを、ガラス基板上的非晶質ルブレン薄膜の吸収スペクトルとともに示す。2.20 eV, 2.40 eV, 2.55 eV 付近にピークが現れ、各ピーク位置が入射角の増大とともに高エネルギー側にシフトした。3つのピークのエネルギーは、共振器に挿入しないルブレン薄膜の振電バンドのピークエネルギーとは異なるため、励起子と光子の相互作用によるポラリトン状態が新たに形成されたことが示唆される。また、共振器内の光のモードの周波数は入射角の増大とともに高エネルギー側に移動するため、これを反映してポラリトンのエネルギーが角度に依存して変化したと考えられる。

さらに、Fig. 1.(b)に様々な検出角におけるルブレナー光共振器薄膜の発光スペクトルを、ガラス基板上的非晶質ルブレン薄膜の発光スペクトル[6]とともに示す。共振器に挿入しないルブレン薄膜のピーク (2.22 eV) よりも低いエネルギーにピークが観測され、また検出角の増大とともにピークが高エネルギー側にシフトした。これらの発光は光子との相互作用により分子本来の準位よりも安定化を受けたポラリトン由来の発光であると考えられ、入射角の増大に伴う吸収スペクトルの高エネルギーシフトに付随して発光スペクトルも高エネルギーシフトしたと考えられる。



**Fig. 1.** (a) Upper panel : Steady state absorbance spectrum of amorphous rubrene thin film. Lower panel : Angle resolved absorbance spectra of 100 nm thick rubrene microcavity. (b) Upper panel : Steady state emission spectrum of amorphous rubrene thin film[6]. Lower panel : Angle resolved emission spectra of 100 nm thick rubrene microcavity.

### 【参考文献】

- [1] D. G. Lidzey *et al.* *Nature* **53**, 395 (1998).
- [2] D. M. Coles *et al.* *Nat. Mater.* **712**, 13 (2014).
- [3] J. A. Hutchison *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **1592**, 51 (2012).
- [4] F. Herrea *et al.* *Phys. Rev. A* **95**, 053867 (2017).
- [5] K. Miyata *et al.* *Nat. Chem.* (2017)
- [6] G. B. Piland, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **117**, 1224 (2013).