

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 4 月 5 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15453

研究課題名(和文) 電流注入により室温発振するZnO系紫外ポラリトンレーザの実現

研究課題名(英文) Electrically pumped ZnO-based UV polariton laser operating at room temperature

研究代表者

嶋 紘平 (Shima, Kohei)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：40805173

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：超低閾値なコヒーレント光源として期待されるポラリトンレーザの発振を、室温かつ電流注入により実現することを目指した。本研究の成果は(1)室温で共振器ポラリトンが存在可能なチップサイズ酸化亜鉛(ZnO)微小共振器の実現および(2)電流注入型ポラリトンレーザ構造の試作とダイオードの整流特性の確認である。なかでも共振器ポラリトンが励起直径80 μmという比較的広い領域において観測されたこと、さらに微小共振器の面内(10x5 mm²)の至る場所で観測されたことは世界初の成果である。電流注入によるポラリトンレーザ発振までは至らなかったが、それを達成するための道筋を立てた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は(1)室温で共振器ポラリトンが存在可能なチップサイズ酸化亜鉛(ZnO)微小共振器の実現および(2)電流注入型ポラリトンレーザ構造の試作と整流特性の確認である。今後ポラリトンレーザ発振まで実現できれば「ポラリトンレーザは既存の半導体レーザと比較して省電力化に寄与するか」という学術的問いに答えられる。本デバイスはワイドギャップ半導体であるZnOの特徴を活かした近紫外線領域の省電力発光素子に適用できると考えられる。演色性に優れた自然な白色照明、高密度光情報記録素子、次世代量子情報通信素子への応用等、電子・環境・情報通信分野に貢献できる可能性があり、産業上のインパクトは計り知れない。

研究成果の概要(英文)：To realize electrically pumped zinc oxide (ZnO) polariton lasers, chip-size planar ZnO microcavities (MCs) were fabricated by a top-down process. The ZnO MCs simultaneously maintained the high radiative performance of a ZnO active layer and high reflectivity of wide-bandwidth distributed Bragg reflectors (DBRs). Angle-resolved photoluminescence spectra of the ZnO MCs measured at different positions with a spot size of 80 μm in diameter exhibited angle-dependent energy shifts in the near-band-edge emission, which arises from the emissions of lower polariton branch of the cavity-polaritons at room temperature. Furthermore, the current-voltage characteristics of p-n diodes fabricated within the ZnO MCs exhibited distinct rectification. The results are a significant milestone toward the realization of room-temperature ZnO-based polariton lasers.

研究分野：結晶工学

キーワード：酸化亜鉛 分布ブラッグ反射鏡 微小共振器 ヘリコン波励起プラズマ 励起子ポラリトン ポラリトンレーザ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

時間的・空間的コヒーレンシーの高いコンパクトな固体光源として半導体レーザーが実現され、照明・ディスプレイ・情報通信等に活用されている。さらに、演色性に優れる白色照明・高密度光情報記録素子・浄水デバイス等への応用に向け、(Al,Ga,In)N系の近紫外・深紫外半導体レーザーの開発が進められている。しかし、半導体レーザーの発振にはキャリアの反転分布が必要なため駆動時の閾値電流密度が数 kA/cm² 程度であり、極めて低いとはいえない。一方、ポラリトンレーザーは半導体レーザーとは動作原理が異なる超低閾値コヒーレント光源であり、省電力化を達成できる可能性がある[Imamoglu 他 Phys. Rev. A **53**, 4250 (1996)]。その動作原理は、共振器モードと強結合させた励起子ポラリトンをポーズ凝縮させることに基づいており、発振に反転分布を必要としない(図 1a,b)。

これまで GaAs[Schneider 他 Nature **497**, 348 (2013)]や GaN[Bhattacharya 他 Phys. Rev. Lett. **112**, 236802 (2014)]を用いた電流注入型ポラリトンレーザーが報告されてきた。ただし、GaAs 系の場合は極低温での実験に限られている。その理由は、GaAs の励起子束縛エネルギーが小さく、励起子が室温で安定に存在できないためである。一方、ZnO の励起子束縛エネルギーは 59 meV と数ある半導体の中でも最大級である(図 1c)。その結果、励起子ポラリトンの安定性の指標であるラビ分裂量が計算値では 191 meV[秩父他 Semicond. Sci. Technol. **20**, S67 (2005)]と報告されており、GaAs 系(6 meV)や GaN 系(32 meV)を大きく上回る。さらに、ZnO の禁制帯幅は 3.37 eV(波長 368 nm)であり近紫外線用途に適する。

このように ZnO は室温動作する近紫外ポラリトンレーザーの活性層となる可能性を有するが未だ電流注入によるポラリトンレーザー発振が達成されていない。その理由は ZnO ポラリトンレーザーに適したワイドギャップ半導体を用いた分布ブラッグ反射鏡(DBR)(Mg_xZn_{1-x}O/Mg_yZn_{1-y}O 超格子等)の p 型電気伝導制御が困難であるためである。一方で光励起による室温でのポラリトンレーザー発振がスイス[Guillet 他 Appl. Phys. Lett. **99**, 161104 (2011)]、フランス[Li 他 Phys. Rev. Lett. **110**, 196406 (2013)]、台湾[Lu 他 Opt. Express **5**, 5530 (2012)]の3つのグループから報告されてきた。しかし理想的なラビ分裂量(191 meV)は未だ達成されておらずポラリトンレーザー発振は数マイクロメートル直径の局所的な実証に留まっている。その理由は ZnO は GaAs および GaN と比較して励起子および光子を長寿命化させる微小共振器の作製が困難であるためである。具体的には、近紫外線波長域において高い反射率および広い反射帯域を有する DBR を実現できる低/高屈折率材料の組み合わせはアモルファスな誘電体に限られており、誘電体 DBR 上に欠陥および不純物が少ない ZnO 活性層を単結晶成長させることは困難である。

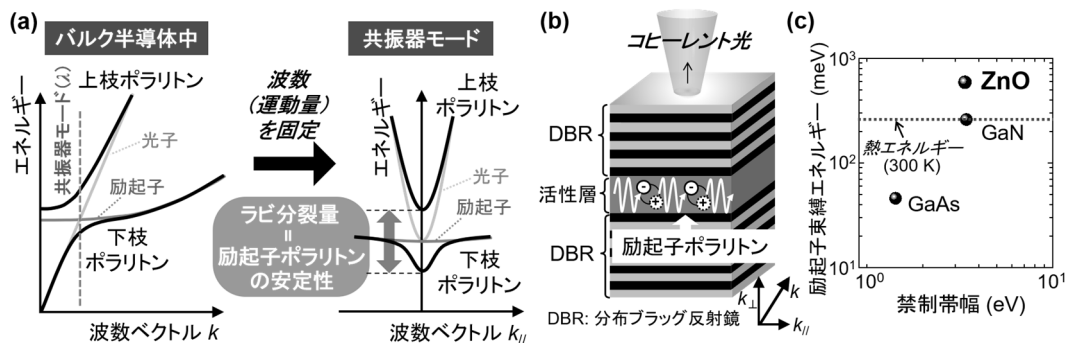


図 1. (a) 励起子ポラリトンの分散関係、(b) ポラリトンレーザーの概念図、(c) 半導体の物性値。

2. 研究の目的

本研究は、電流注入による室温でのポラリトンレーザー発振という未踏領域に挑戦する。それにより、新しい動作原理に基づくポラリトンレーザーの特性を明らかにし、既存の半導体レーザーと比較して省電力化に寄与するかという学術的問いに答えたい。まずは、電流注入デバイス構造の基礎となるチップサイズ(cmスケール)の ZnO 微小共振器を実現し、光励起により室温において共振器モードに結合した励起子ポラリトン(共振器ポラリトン)の観測を目指す。さらに、電流注入に必要な p 型半導体の製膜技術、pn 接合を有する ZnO 微小共振器の作製プロセスを確立し、電流注入駆動を目指す。

3. 研究の方法

チップサイズの ZnO 微小共振器の実現に向け、励起子が比較的長い時間存在できる高品質な ZnO 単結晶を光の波長程度の厚さまで薄くし、それを近紫外線の反射特性に優れる誘電体 DBR により挟みこむトップダウン方式プロセスを開発する(図 2)。活性層は、励起子の寿命を悪化させる非輻射再結合中心(貫通転位、空孔型欠陥、不純物等)[秩父他 J. Appl. Phys. **127**, 215704 (2020)]の濃度が低い水熱合成 ZnO 単結晶基板[前田他 Semicond. Sci. Technol. **20**, S49 (2005)]を研磨薄膜化することにより作製する。DBR は、紫外線波長域で吸収損失が少ないシリカ(SiO₂)と

ジルコニア (ZrO_2) の組み合わせを採用し、反応性ヘリコン波励起プラズマスパッタ (R-HWPS) 法 [秩父他 Appl. Phys. Lett. **88**, 161914 (2006)] により作製する。R-HWPS 法では、通常のスパッタ法よりもイオンエネルギーが低いプラズマをリモートで生成し、スパッタに必要なイオンでターゲットを衝撃するため、製膜表面のプラズマダメージを減らすことができる。作製した ZnO 微小共振器中に、室温において共振器ポラリトンが形成されているかを調べるため、角度分解フォトルミネッセンス (PL) 法 (励起スポット径 $80\ \mu\text{m}$ 、弱励起条件) により発光エネルギーの観測角度依存性を調べる。励起子ポラリトンが微小共振器モードに結合し共振器ポラリトンが形成された場合、発光エネルギーは角度依存性を呈する。さらに電流注入動作に向けて、活性層の n 型 ZnO と TYPE-II ヘテロ接合を形成可能と考えられる p 型 NiO の R-HWPS 製膜と、ZnO 微小共振器への pn 接合実装を行う。

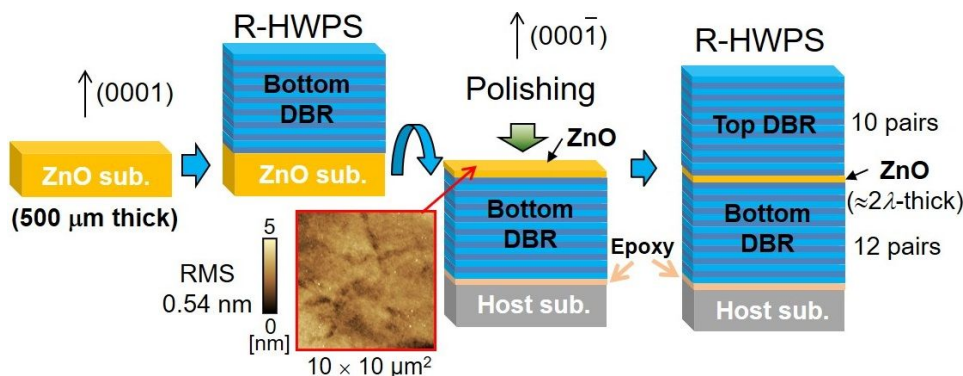


図 2. トップダウン方式による ZnO 微小共振器の作製方法。

4. 研究成果

(1) 誘電体 DBR の形成

微小共振器中の光子の寿命を延ばすために、ZnO の B 励起子の共鳴波長 ($375\ \text{nm}$) において高い反射率と広い反射帯域を有する DBR を形成した。低屈折率材料として SiO_2 膜を、高屈折率材料として ZrO_2 膜を R-HWPS 法により堆積した。図 3 に示す通り、R-HWPS 法により堆積された SiO_2/ZrO_2 DBR は、電子ビーム蒸着法によるものと比較してより平滑な界面を有した。R-HWPS 法により堆積された $200\ \text{nm}$ 厚の SiO_2 膜および ZrO_2 膜の屈折率コントラスト (Δn) は波長 $375\ \text{nm}$ において 0.78 であり (図 3b)、他の手法による誘電体膜の場合 ($\Delta n=0.44$ for an Al_2O_3/YSZ pair deposited by the pulsed laser deposition (PLD) [Sturm *et al.*, N. J. Phys. **14**, 013037 (2012)], $\Delta n = 0.50$ for the EB-evaporated SiO_2/ZrO_2 pair [Chichibu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **88**, 161914 (2006)], and $\Delta n = 0.66$ for the SiO_2/HfO_2 pair deposited by ion plating method [Torchio *et al.*, Appl. Opt. **51**, 3256 (2002)]) よりも大きい屈折率コントラストを得た。結果として、10 ペアの SiO_2/ZrO_2 DBR は共鳴波長において、高い反射率 (R) および広い反射帯域 ($R = 0.98$ ($\Delta\lambda = 84\ \text{nm}$ for $R \geq 0.95$), 透過率 ($T = 0.00$ ($\Delta\lambda = 87$

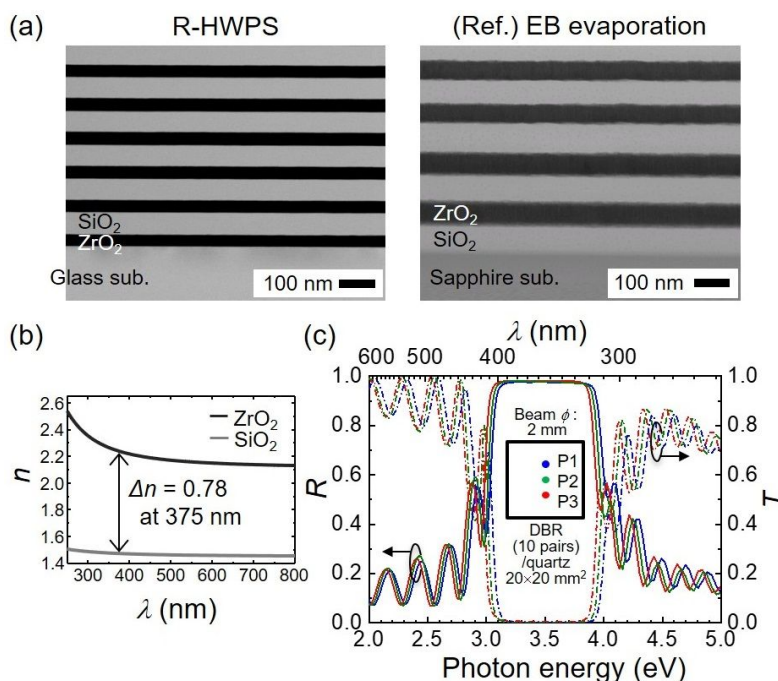


図 3. (a) R-HWPS 法による SiO_2/ZrO_2 DBR の断面透過電子顕微鏡写真、(b) R-HWPS 法による SiO_2 膜および ZrO_2 膜の屈折率分散。(c) R-HWPS 法による DBR の R および T スペクトル。

nm for $T \leq 0.05$) を呈した (図 3c)。さらに反射特性は $20 \times 20 \text{ mm}^2$ の基板面内において均一に分布しており、反射帯域の中心波長のシフトから換算された DBR 膜厚の傾斜は 0.2 nm/mm/pair と推定された。以上のように、R-HWPS 法を用いることにより高い反射率・広い反射帯域・均一な面内膜厚分布を有する誘電体 DBR の形成に成功した。

合成石英基板上に作製した 10 ペアおよび 12 ペアの DBR を機械的に接触させて形成したファブリペロー共振器の Q 値は 700 程度であった。この値はポラリトンレーザ発振を達成するためには十分な値である。過去 ZnO 微小共振器の場合に報告されている Q 値 ($4,250$, $2 \text{ }\mu\text{m}$ 直径 [Li 他 Appl. Phys. Lett. **102**, 191118 (2013)] よりも低い) が、 1 mm 直径という大きいビーム径により計測された Q 値としては決して低くない。なお、 SiO_2 と ZrO_2 の屈折率差 (図 3b) から予測される理想的な Q 値は $10,000$ を超えた。実際に計測された Q 値が理想値より 1 桁以上低い原因として ZrO_2 膜による紫外線波長域における吸収損失、および ファブリペロー共振器形成のための機械的接触の不完全性が挙げられた。共鳴波長における ZrO_2 による吸収係数は 220 cm^{-1} でありファブリペロー共振器における実効的な内部損失は 22 cm^{-1} と見積もられた。一方で、共振器の不完全性に由来する内部損失は 98 cm^{-1} 程度と見積もられた。それぞれの内部損失を低減する方法として、 ZrO_2 に代わる高屈折率材料として紫外線波長域でより透明な HfO_2 等の利用および機械的接触を用いないモノリシックな共振器形成等が考えられる。

(2) ZnO 活性層の形成

ZnO 活性層を形成するために $500 \text{ }\mu\text{m}$ 厚の ZnO 単結晶基板 (O 極性面) を研磨により薄膜化させるプロセスを開発した。本研究では、ZnO 微小共振器の活性層厚みは 375 nm (2λ) を狙った。研磨剤のスラリーサイズを段階的に小さくすることにより光学的に平坦な ZnO 表面が得られた (図 4a)。さらに研磨後の試料を適切な溶液に浸漬させることにより表面ダメージ層を除去した。表面処理後の ZnO は、バンド端発光の室温 PL 寿命が 130 ps であり十分に長い良好な結晶品質を呈した。ZnO 活性層の厚みを 375 nm に制御するために、透過測定を用いて事前に ZnO 研磨レートを精密に計測した。図 4b に、厚みが異なる ZnO 単結晶基板の透過スペクトルを示す。ZnO 膜厚が小さくなるに従い吸収端波長がブルーシフトした。図 4c に示すように、 $T = 0.5$ となる波長と ZnO 膜厚のデータセットに基づき研磨条件を設定した。最終的に、図 2 に示すトップダウンプロセスに基づきチップサイズ ($10 \times 5 \text{ mm}^2$) の ZnO 微小共振器を作製した。従来のボトムアッププロセス (サファイア等の自立基板上に半導体単結晶から成る底部 DBR、活性層、上部 DBR の順に作製) では困難であった「励起子寿命が長い活性層の形成と光子寿命が長い DBR の形成の両立」を達成した。

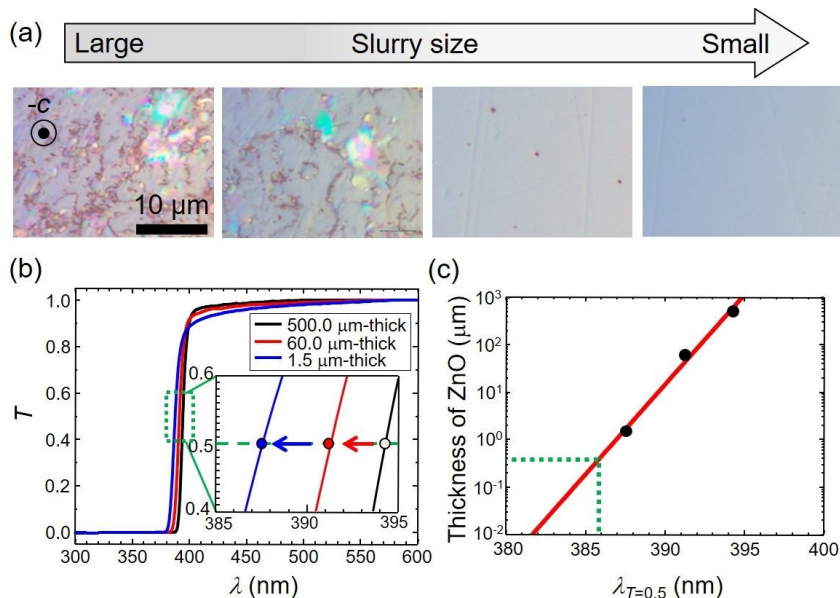


図 4. (a) 研磨後の ZnO 単結晶基板の光学顕微鏡写真。(b) ZnO 単結晶基板の透過スペクトル。
(c) $T = 0.5$ となる波長と ZnO 膜厚の関係

(3) 光励起による共振器ポラリトンの観測

室温における角度分解 PL 法により ZnO 微小共振器の発光エネルギーの観測角度依存性を計測した (図 5a)。励起スポット径は $80 \text{ }\mu\text{m}$ とし弱励起条件を採用した。その結果、 $10 \times 5 \text{ mm}^2$ の広い範囲において ZnO 微小共振器の発光エネルギーは角度依存性を示した (図 5b)。そのエネルギー分散は計算により求められた共振器ポラリトンの下枝のエネルギー分散 [秩父他 Semicond. Sci. Technol. **20**, S67 (2005)] とよく一致した (図 5c)。また、測定場所 (P1, P2, P3) に応じて $-40 \text{ meV} \sim +40 \text{ meV}$ のデチューニングが確認された。これは DBR 膜厚の傾斜 (0.2 nm/mm/pair) ないしは ZnO 活性層の傾斜 ($< 10 \text{ nm/mm}$) に起因するものと考えられる。これまで、室温における共振器ポラリトンの観測例は $2 \text{ }\mu\text{m}$ 径の非常に局所的な領域に留まっており [Li 他 Appl.

Phys. Lett. **102**, 191118 (2013), Phys. Rev. Lett. **110**, 196406 (2013)], チップサイズの広い面積において均一に観測されなかった。本研究で開発したトップダウン式の ZnO 微小共振器において、共振器ポラリトンが励起直径 80 μm という比較的広い領域において観測されたこと、さらに微小共振器の面内 ($10 \times 5 \text{ mm}^2$) の至る場所で観測されたことは世界初の成果であり ZnO ポラリトンレーザ実現に向けた大きな前進となった。

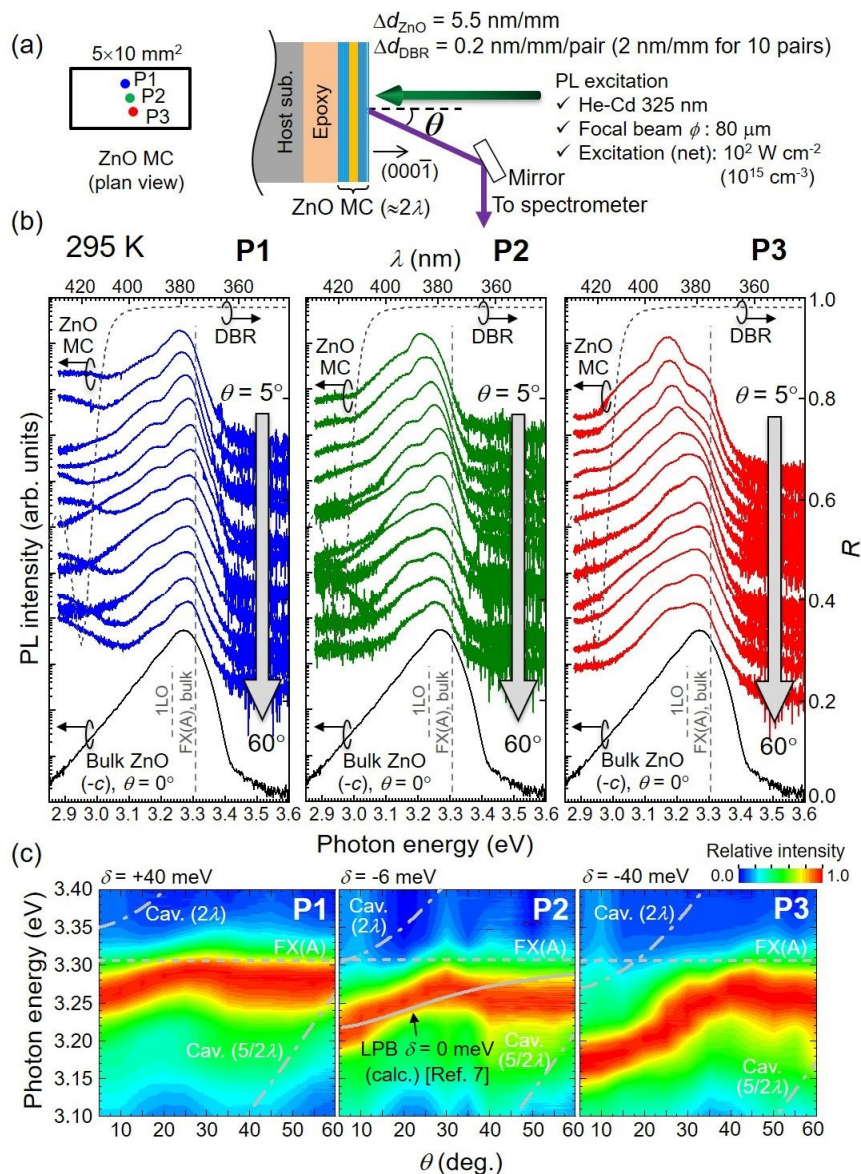


図 5. (a) 角度分解 PL 計測の概要。計測箇所 P1~P3 における ZnO 微小共振器の(b)角度分解 PL スペクトルおよび(c)観測角度に応じた PL 強度のカラーマップ。

(4) 電流注入型 ZnO ポラリトンレーザ構造の形成と動作

n 型 ZnO と TYPE-II ヘテロ構造を形成できる p 型 NiO の R-HWPS 製膜技術および ZnO 微細加工技術を新たに開発した。NiO は禁制帯幅が約 4.0 eV であり未解明な部分が多いが、非加熱 RF スパッタリング法により比較的高い正孔濃度 ($p \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [杉山, 秩父他 JJAP **55**, 088003 (2016)]) が得られている。さらに、NiO/GaN および NiO/ZnO の pn 接合が TYPE-II 型ヘテロ界面 [川出, 秩父他 JAP **116**, 163108 (2014)] を有するため、太陽電池 [藁澤, 秩父他 JJAP **52**, 021102 (2013)] や発光ダイオード [中井, 秩父他 APL **110**, 181102 (2017)] を視野に入れた研究が始まっている。R-HWPS 法により製膜した NiO は光学バンドギャップエネルギーが $\sim 3.6 \text{ eV}$ 、キャリア濃度が最大 10^{20} cm^{-3} 台であった。これらの技術を総合して試作した電流注入型ポラリトンレーザ構造の電流-電圧特性にはダイオードのオンオフを示す整流特性が確認された。

以上のように、超低閾値なコヒーレント光源として期待されるポラリトンレーザの発振を、室温かつ電流注入により実現することを目指した。本研究の成果は、室温で共振器ポラリトンが存在可能なチップサイズ ZnO 微小共振器の実現および電流注入型ポラリトンレーザ構造の試作とダイオードの整流特性の確認である。なかでも共振器ポラリトンが励起直径 80 μm という比較的広い領域において観測されたこと、さらに微小共振器の面内 ($10 \times 5 \text{ mm}^2$) の至る場所で観測されたことは世界初の成果である。電流注入によるポラリトンレーザ発振までは至らなかったが、それを達成するための道筋を立てた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shima K., Furusawa K., Chichibu S. F.	4. 巻 117
2. 論文標題 Room-temperature cavity-polaritons in planar ZnO microcavities fabricated by a top-down process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 071103-1~6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0011662	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 K. Shima, K. Furusawa, K. Kojima, and S. F. Chichibu
2. 発表標題 Characterization of planar ZnO microcavities for the near ultraviolet polariton laser operatable at room temperature
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋紘平、小島一信、秩父重英
2. 発表標題 ZnO微小共振器の作製と室温における共振器ポラリトン形成
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中須大蔵、嶋紘平、小島一信、秩父重英
2. 発表標題 ZnOの反応性イオンエッチングによる損傷とHClによる損傷回復
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Shima, K. Furusawa, K. Kojima, and S. F. Chichibu
2. 発表標題 Fabrication of planar ZnO microcavities for near ultraviolet polariton laser operating at room temperature
3. 学会等名 4th International Workshop on UV Materials and Devices (IWUMD-IV) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秩父重英, 嶋紘平, 小島一信, 古澤健太郎
2. 発表標題 室温動作ポラリトンレーザの実現に向けたZnO微小共振器の形成
3. 学会等名 第4回固体レーザーの高速探索と機能開発に向けたレーザー材料研究会 -新しい機能を持ったレーザとそれに関連した材料(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 嶋紘平, 古澤健太郎, 秩父重英
2. 発表標題 トップダウンプロセスで作製したZnO微小共振器中の共振器ポラリトンの室温における観測
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東北大学 プレスリリース・研究成果 https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2020/08/press20200831-02-reiki.html 物質・デバイス領域共同研究拠点 リサーチハイライト http://five-star.tagen.tohoku.ac.jp/uploads/pdf/20200820_095157_1597884717.pdf 東北大学 多元物質科学研究所 量子光エレクトロニクス研究分野(秩父研究室) http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/chichibu/html/index-j.html</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------