

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14544

研究課題名（和文）ZnO微小共振器への電流注入による室温ポラリトンレーザ発振

研究課題名（英文）Room temperature polariton lasing by current injection into ZnO microcavities

研究代表者

嶋 紘平（Shima, Kohei）

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：40805173

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000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室温電流注入発振を目指した。水熱合成バルク酸化亜鉛単結晶を機械的・化学的方法により光の波長程度の厚さまで薄膜化し、かつ長い励起子寿命を確保するプロセスを確立した。光励起型の微小共振器を作製し、角度分解反射測定により共振器ポラリトンの上枝・下枝のエネルギー分散を測定し、共振器ポラリトンの安定性指標であるラビ分裂量が従来の実験報告値（130 meV、低温）よりも数十 meV高いことを確認した。電流注入型素子を作製し整流特性を確認した。これらの成果は、ポラリトンレーザの安定室温動作に繋がる重要な成果であると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で実現されたZnO微小共振器は、励起子ポラリトンの安定性を制限する要因である欠陥および不純物の濃度が従来よりも低いと考えられる。その結果、ポラリトンレーザ発振の閾値励起キャリア密度が低減されると考えられ、最終的には電流注入によるポラリトンレーザ発振に繋がると期待される。ZnOポラリトンレーザは、近紫外線波長域において従来の半導体レーザよりも低い閾値電流密度でコヒーレント光を呈する可能性がある。省エネルギー固体光源として、高演色性白色光源、高密度光情報記録素子、樹脂硬化、スキンセラピー、血液センシングなど、環境・情報・医療などの分野に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：We aimed to achieve room-temperature electrical pumping in polariton lasers, which are expected to serve as ultra-low-threshold coherent light sources. Firstly, we developed a process to thin down bulk zinc oxide single crystals synthesized via hydrothermal methods to thicknesses on the order of the light wavelength, while ensuring a long exciton lifetime. Secondly, we fabricated optically pumped microcavities and measured the energy dispersion of cavity polaritons' upper and lower branches via angle-resolved reflectance spectroscopy. We confirmed that the Rabi splitting energy, a stability indicator of cavity polaritons, was tens of meV higher than the conventional experimental value (130 meV, low temperature). Thirdly, we manufactured current-injection devices and verified their rectifying characteristics. These achievements are considered significant steps toward stable room-temperature operation of polariton lasers.

研究分野：半導体光物性

キーワード：酸化亜鉛 励起子ポラリトン ポラリトンレーザ

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/cm^2 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(励起子と光子の連成波)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 1(a),1(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 4.2 meV と非常に小さく、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 1(c))。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[Chichibu 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。以上のように、ZnOポラリトンレーザーは室温動作する超低閾値紫外コヒーレント光源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誘電体分布ブラッグ反射鏡(DBR)を実現できる低/高屈折率材料の組み合わせは限られており、そのDBR上に欠陥および不純物が少ないZnO活性層をエピタキシャル成長させることは極めて困難である。

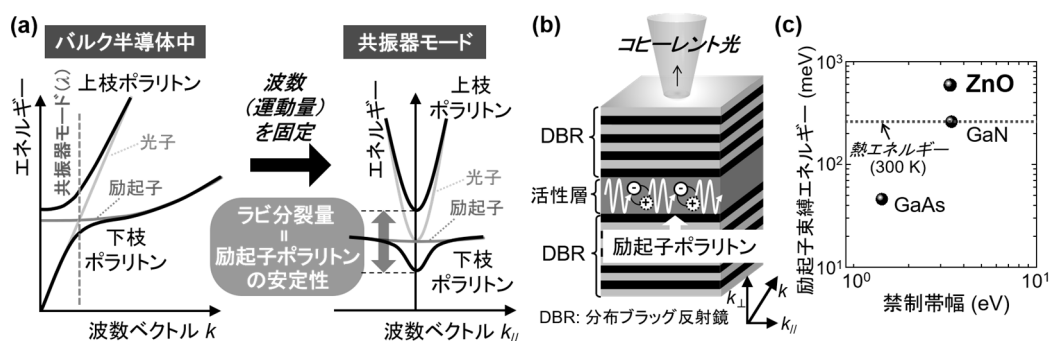


図 1. (a) 励起子ポラリトンの分散関係、(b) ポラリトンレーザーの概念図、(c) GaAs, GaN, および ZnO の励起子束縛エネルギー。

研究の目的・方法

代表者は励起子および光子が比較的長寿命に存在できる ZnO 微小共振器を作製し、室温で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)を観測した[Shima, Furusawa, and Chichibu, Appl. Phys. Lett. **117**, 071103 (2020)]。本手法においては、欠陥および不純物が少ないバルク ZnO 単結晶を出発材料とし、研磨により薄膜化された ZnO を活性層に用いた(図 2)。さらに、プラズマダメージが少ない反応性ヘリコン波励起プラズマスパッタ(R-HWPS)法により堆積された誘電体 DBR を用いて微小共振器を作製した。本研究では ZnO 微小共振器における励起子および光子の挙動を妨げる要因を減らし、共振器ポラリトンの安定化に取り組んだ。さらに共振器ポラリトンの分散関係を角度分解反射測定により測定し、理論値に近いラビ分裂量を測定することを旨とした。最終的に電流注入により室温においてポラリトンレーザー発振を目指した。

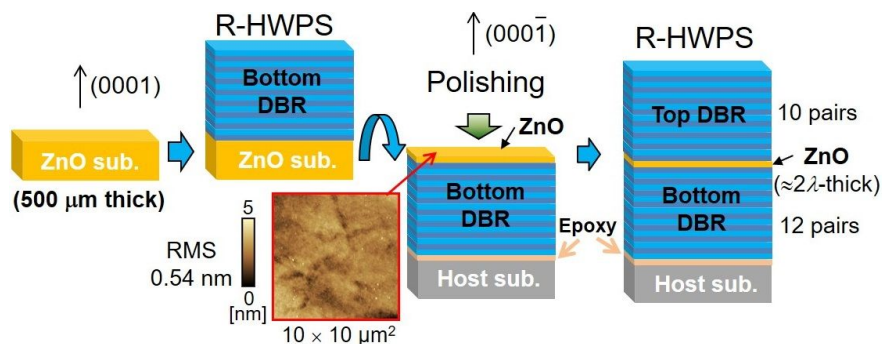


図 2. トップダウン方式による ZnO 微小共振器の作製方法。

代表的な研究成果

(1) 高速研磨による薄膜化が ZnO 活性層に与える影響

水熱合成 ZnO 単結晶の O 極性面をアルミナスラリー(粒径: 3, 1, 0.3 μm)を用いた高速研磨により薄膜化した。薄膜化後の表面モフォロジーを図 3(a)に示す。スラリー粒径の減少に従い表面 RMS 粗さが減少した。図 3(b)に as-received 試料と薄膜化試料(スラリー粒径 0.3 μm)の 10 $\bar{1}$ 1 および 0002 反射の X 線ロックアップカーブ(XRC)を示す。高速研磨により、10 $\bar{1}$ 1 および 0002 反射の XRC ピーク半値全幅が共に増加した。従って、試料表面近傍にツイストおよびチルトの結晶モゼイクが導入されたと考えられる。時間分解フォトルミネッセンス(PL)法により ZnO の室温バンド端発光寿命を計測した結果、as-received 試料と高速研磨後の試料の寿命値はそれぞれ 2 ns と数 ps と定量化された。高速研磨により構造欠陥だけではなく、高濃度の非輻射再結合中心が導入されたと考えられる。なお、n 型 ZnO における主要な内因性非輻射再結合中心は Zn 空孔と O 空孔の複空孔(V_{Zn}V_O)であるため[Chichibu 他 J. Appl. Phys. **127**, 215704 (2020)], 研磨により類似の複合点欠陥が導入された可能性が高い。

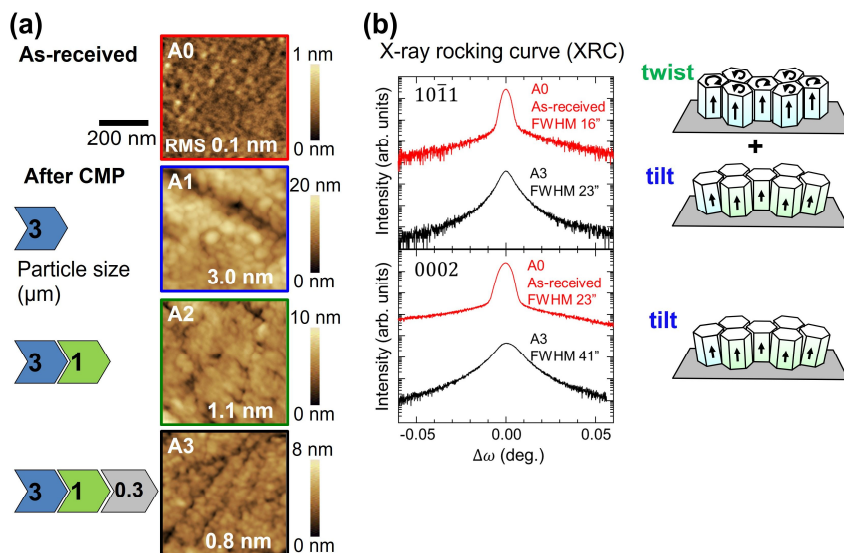


図 3.アルミナスラリーを用いて高速研磨した後の水熱合成 ZnO 単結晶の(b)表面モフォロジーおよび(b)X 線ロックアップカーブ[Kasuya, Shima, and Chichibu, J. Appl. Phys. **134**, 025302 (2023)].

(2) 塩酸浸漬による高速研磨誘起損傷層の除去

ZnO 微小共振器において室温で共振器ポラリトンが安定に存在するためには、高速研磨により導入された損傷層を除去する必要がある。損傷層を除去する方法の1つとして、塩酸(pH = 3)によるウェットエッチングを検討した。図 4 に高速研磨後に塩酸浸漬を行った ZnO の室温時間分解 PL の減衰曲線および寿命値の浸漬時間依存性を示す。研磨直後には数 ps と極めて短かった PL 寿命が塩酸浸漬時間の増加に従い回復し、1500 浸漬後には 600 ps に達した。この値は as-received 試料の PL 寿命(2 ns)には達しておらず、損傷層の深さは 1500 s の塩酸浸漬エッチング深さである約 340 nm より深いと考えられた。他方、塩酸浸漬時間の増加に従い、ZnO の表面

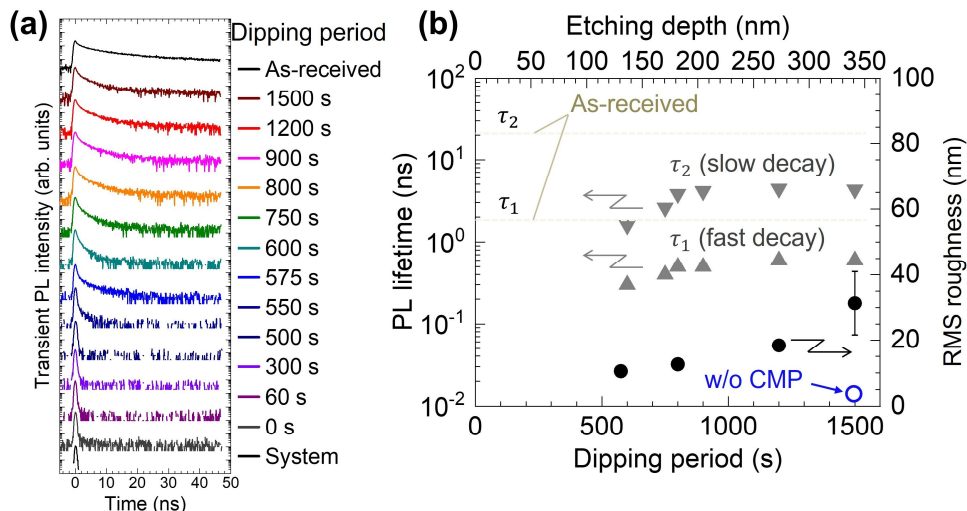


図 4. 高速研磨後に塩酸(pH = 3)浸漬を行った ZnO の室温時間分解 PL の(a)減衰曲線および(b)PL 寿命の浸漬時間依存性 [Kasuya, Shima, and Chichibu, J. Appl. Phys. **134**, 025302 (2023)].

RMS 粗さも約 30 nm まで増加した。損傷層が塩酸により不均一にエッチングされたと考えられる。損傷層を完全に除去するためにはさらなる長時間浸漬が必要であるものの、塩酸浸漬は損傷層を除去する方法として一定の効果があると考えられる。

(3) 反応性イオンエッチング(RIE)による高速研磨誘起損傷層の除去

高速研磨により導入された損傷層を除去する他の方法として、Ar および CH₄ ガスを使用する RIE を検討した。図 5 に高速研磨後に RIE を行った ZnO の室温時間分解 PL の(a)減衰曲線および(b)PL 寿命の RIE 出力依存性を示す。RIE により PL 寿命が 1 ns 近くまで回復し、RMS 表面粗さは 0.6 nm 以下に抑えることができた。従って、RIE 法は長い PL 寿命(励起子寿命)と平坦なエッチング表面を両立させるのに有効な手法であるといえる。

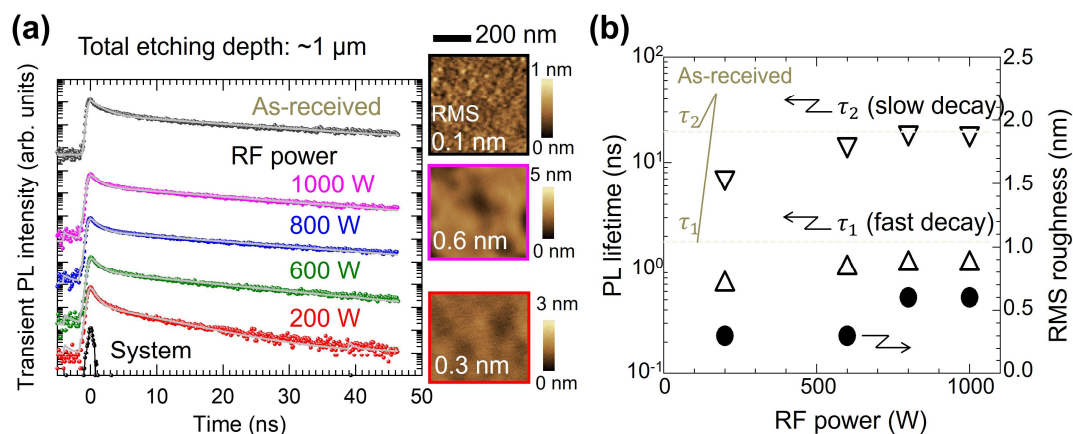


図 5. 高速研磨後に RIE を行った ZnO の室温時間分解 PL の(a)減衰曲線および(b)PL 寿命の RIE 出力依存性 [Kasuya, Shima, and Chichibu, J. Appl. Phys. **134**, 025302 (2023)].

当該 RIE プロセスにおいては、CH_x ラジカル等が ZnO 表面に化学吸着して ZnO の結合を弱め、Ar イオンが衝突することにより物理的にエッチングが進行すると考えられる。従って、RIE 出力の増加に従いエッチングレートが増加する一方で、表面への RIE 誘起欠陥が増加する(PL 寿命が減少する)と予想された。しかしながら、実際には RIE 出力増加に従い PL 寿命が増加するという興味深い結果が得られた。この原因を調べるために、RIE 処理後の ZnO 表面に対して X 線光電子分光を実施し、表面の化学結合状態を実施した。その結果、RIE 処理後の表面には SiO_x 層が残留しており、その量が RIE 出力増加とともに増加することを見出した。Si の供給源として RIE チャンバーの天窓に使用されている石英板が考えられた。RIE 出力増加とともに、Si が意図せず ZnO 表面に供給され RIE 誘起ダメージを軽減させる保護層のような働きをした可能性がある[Kasuya, Shima, and Chichibu, J. Appl. Phys. **134**, 025302 (2023)].

(4) ポラリトンレーザ構造の作製と評価

上述の ZnO 活性層形成技術と R-HWPS 法による誘電体 DBR 形成技術を融合し、光励起型の ZnO 微小共振器を作製した。角度分解反射測定により共振器ポラリトンの上枝・下枝のエネルギー分散を測定した。構造の不完全性により一部の観測角度におけるエネルギー計測には至っていないが、共振器ポラリトンの安定性指標であるラビ分裂量は、これまで報告されている実験値の最大値(130meV、低温)よりも数十 meV 高いことを確認した。pn 接合を有する電流注入型ポラリトンレーザ構造を作製し、整流特性を確認した。

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 T. Kasuya, K. Shima, S. F. Chichibu	4. 巻 134
2. 論文標題 Polishing and etching damages of ZnO single crystals studied using time-resolved photoluminescence spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 025302-1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0149404	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7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 粕谷拓生, 嶋紘平, 秩父重英
2. 発表標題 反応性イオンエッチングを行ったZnO表面の時間分解フォトルミネッセンス及びX線光電子分光評価
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会 [15a-E102-9]
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 粕谷拓生, 嶋紘平, 秩父重英
2. 発表標題 時間分解フォトルミネッセンス法によるZnOのプロセス誘起欠陥評価
3. 学会等名 応用物理学会結晶工学分科会, 電子材料若手交流会 (ISYSE) [P-10]
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 粕谷拓生, 嶋紘平, 秩父重英
2. 発表標題 時間分解フォトルミネッセンスによるZnOのプロセス誘起欠陥評価
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会 [21p-B203-11]
4. 発表年 2022年

1 . 発表者名 K. Shima, K. Furusawa, S. F. Chichibu
2 . 発表標題 Observation of room-temperature cavity-polaritons in ZnO microcavities fabricated by a top-down process
3 . 学会等名 2022 Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS) [N.15.5] (国際学会)
4 . 発表年 2022年

1 . 発表者名 T. Kasuya, K. Shima, and S. F. Chichibu
2 . 発表標題 Reduction of polishing-induced surface recombination centers of ZnO single crystals grown by the hydrothermal method
3 . 学会等名 5th International Workshop on UV Materials and Devices (IWUMD-V) [ThB4-4] (国際学会)
4 . 発表年 2022年

1 . 発表者名 K. Shima, K. Furusawa, and S. F. Chichibu
2 . 発表標題 Room-temperature cavity-polaritons in planar ZnO microcavities fabricated by a top-down process
3 . 学会等名 The 3rd International Workshop on Materials Science and Advanced Electronics Created by Singularity (IWSingularity 2022) (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2022年

1 . 発表者名 K. Shima, T. Kasuya, S. F. Chichibu
2 . 発表標題 Polishing and etching damages of hydrothermally grown ZnO single crystals studied using time-resolved photoluminescence spectroscopy
3 . 学会等名 Materials Research Meeting 2023
4 . 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東北大学 多元物質科学研究所 秩父研HP
<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/chichibu/html/index-j.html>

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
研究協力者	秩父 重英 (Chichibu Shigefusa) (80266907)	東北大学・多元物質科学研究所・教授 (11301)	

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
---------	---------