

令和 3 年 3 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06514

研究課題名（和文）電流注入により室温発振するZnOポラリトンレーザの創製

研究課題名（英文）Fabrication of electrically pumped ZnO 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） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：室温で電流注入動作するポラリトンレーザの創製を目指し、ZnO微小共振器の形成およびpn接合の要素技術を開拓した。励起子ポラリトンの寿命を延ばすために、高い反射率と広いストップバンド幅を有する誘電体分布ブラッグ反射鏡を、反応性ヘリコン波励起プラズマスパッタ（R-HWPS）法により形成した。貫通転位や点欠陥性の非輻射再結合中心が極力排除され130 psの室温バンド端発光寿命を呈するZnO活性層を、単結晶ZnO基板の薄膜化プロセスにより形成した。また、n型ZnOとのTYPE-II型ヘテロ界面形成が期待され高いキャリア濃度を有するp型NiOをR-HWPS法により製膜した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、未だ達成されていないポラリトンレーザの室温での電流注入駆動に必要な要素技術を開拓した点にある。今後、室温での電流注入動作を実現できれば、「新しい動作原理に基づくポラリトンレーザは実用化の観点で半導体レーザよりも省電力化に寄与するか」という学術的問いに答えられると考えている。また、本デバイスは超低閾値な新型光源として省エネに貢献できる可能性がある。なかでも、ワイドギャップ半導体であるZnOの特徴を活かした近～深紫外線領域のポラリトンレーザが実現されれば、演色性に優れた自然な白色照明、殺菌・浄水デバイス、高密度光情報記録素子などを実現でき、電子・環境・情報通信分野に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：To realize electrically pumped polariton lasers operatable at room temperature, ZnO microcavities (MCs) were developed and p-type semiconductors applicable to the ZnO MCs was studied. Planar ZnO MCs were demonstrated capable of both high crystalline-quality of the ZnO active layer and high photonic-quality of the distributed Bragg reflectors (DBRs). The former was achieved by thinning a ZnO single-crystal grown by the hydrothermal method, while the latter was achieved with dielectric DBRs formed by reactive helicon-wave-excited-plasma sputtering (R-HWPS) method. The surface of ZnO after the final etching step exhibited sufficiently long photoluminescence lifetime of 130 ps for the near-band-edge emission at room temperature. The DBRs exhibited sufficiently high reflectivity (98%) and wide stopband width. In addition, p-type NiO films with optical bandgap of 3.6 eV and carrier concentration of $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ were obtained by R-HWPS method.

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 励起子ポラリトン ヘリコン波励起プラズマ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

半導体レーザー (LD) は、時間的・空間的コヒーレンシーの高い固体光源として情報通信や光ディスクなどに広く使用されている。しかし、LD 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高い (数 kA/cm^2) という課題が残されている。ポラリトンレーザーは、LD とは動作原理の異なる超低閾値コヒーレント光源として注目されている [Imamoglu *et al.*, *Phys. Rev. A* **53**, 4250 (1996)]。その動作原理は、励起子と光子の連成波である励起子ポラリトン、光の波長程度の厚みを有する微小共振器の光モードと強結合させることに基づいている。励起子ポラリトンは、励起子と光子の状態を行き来する上枝と下枝にエネルギー分裂する。その共鳴エネルギー (波長) の厚さをもつ共振器と結合させれば、波数は固定されエネルギー分散関係は折り返される。これにより形成されるエネルギーのポケットに、励起子ポラリトンをポーズ凝縮させることができれば、反転分布を必要としないコヒーレント光源となる。ポラリトンレーザーの基本構造は、励起子ポラリトン形成する活性層と、光子を閉じ込める鏡である分布ブラッグ反射鏡 (DBR) から成る。

ポラリトンレーザー発振を安定化させるためには、共振器モードにおける励起子ポラリトンの上枝と下枝のエネルギー差 (有効ラビ分裂量) を増加させる必要がある。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大きいため、室温における有効ラビ分裂量を 191 meV まで高められると計算されている [Chichibu *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S67 (2005)]。従って、ZnO を活性層に用いれば室温動作ポラリトンレーザーを実現できる可能性がある。通常は、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 の順にボトムアップ方式で作製される。ここで、励起子ポラリトンが安定に存在するためには、励起子寿命が長い活性層の形成と光子寿命が長い DBR の形成を両立させることが不可欠である。しかし、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 活性層を単結晶成長させることは極めて困難である。その結果、室温における共振器ポラリトンの観測例は $2 \mu\text{m}$ 径の非常に局所的な領域に留まっており [Li *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 191118 (2013)]、チップサイズの広い面積において均一に観測できていない。

2010 年代に入り、GaAs [Schneider *et al.*, *Nature* **497**, 348 (2013)]、GaN [Bhattacharya *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 236802 (2014)]、ZnO [Chen *et al.*, *Opt. Express* **19**, 4101 (2011)] を活性層に用いたポラリトンレーザーの発振が実証され始めた。しかし、実用化に不可欠な室温かつ電流注入の条件においてレーザー発振が確認された確かな報告例は無い。

2. 研究の目的

ZnO ポラリトンレーザーを室温動作させるためには、光子および励起子の挙動を妨げない高品質な微小共振器構造を形成する必要がある。具体的には、DBR 形成においては反射率を高めるため、屈折率差を大きくし界面の急峻性を高めること、活性層形成においては励起子の非輻射再結合中心 (NRC) となる格子欠陥・不純物を減らす必要がある。また、ZnO ポラリトンレーザーを電流注入により動作させるために、広禁制帯幅の p 型半導体の形成が必須である。これらの製膜・加工技術の開発と、ポラリトンレーザー構造体の形成を目指した。

3. 研究の方法

3 - 1. 高反射率 DBR の形成

励起子ポラリトンを効率よく閉じ込めるための微小共振器形成条件を確立する。まず、高反射率の誘電体 DBR を形成する。(DBR の目標反射率は 97% 程度 [Chen *et al.*, *Opt. Express* **19**, 4101 (2011)]) DBR の形成には、プラズマ損傷が少ない反応性ヘリコン波励起プラズマスパッタ法 (R-HWPS 法) [Chichibu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 161914 (2006)] (Fig.1) を使用する。

3 - 2. NRC 濃度の低い高品質 ZnO 活性層の形成

次に、水熱合成単結晶 ZnO 基板と同等の非輻射再結合寿命を呈する ZnO 活性層を形成する。貫通転位や点欠陥性の NRCs を極力排除するため、単結晶 ZnO 基板の薄膜化プロセスを検討する [Li *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 191118 (2013)]。

3 - 3. 光励起による室温での共振器ポラリトンの観測

1, 2 の技術を組み合わせて ZnO 微小共振器を形成し、角度分解反射測定および角度分解フォトルミネッセンス測定により、室温における共振器ポラリトンの観測を目指す。

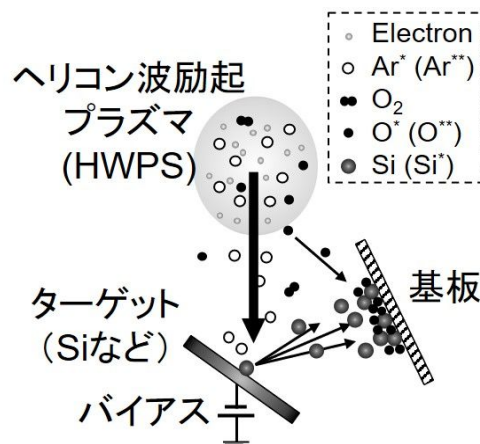


Fig. 1. A schematic image of R-HWPS method for preparing the dielectric DBRs.

3 - 4 . 微小共振器への pn 接合の組み込み

微小共振器内の活性層に正孔を注入するため、p 型半導体を形成する技術を開発する。(目標として、300 K における励起子密度: $1 \times 10^{12} \sim 7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ [Chichibu *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S67 (2005)])

4 . 研究成果

4 - 1 . 高反射率 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 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 SiO₂ 膜を、高屈折率材料として ZrO₂ 膜を R-HWPS 法により堆積した。Fig.2a に示す通り、R-HWPS 法により堆積された SiO₂/ZrO₂ 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 SiO₂ 膜および ZrO₂ 膜の屈折率コントラストは波長 375 nm において 0.78 であり(Fig.2b)、他の手法による誘電体膜の場合 ($\Delta n=0.44$ for an Al₂O₃/YSZ pair deposited by the pulsed laser deposition (PLD) [Sturn *et al.*, *N. J. Phys.* **14**, 013037 (2012)], $\Delta n = 0.50$ for the EB-evaporated SiO₂/ZrO₂ pair [Chichibu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 161914 (2006)], and $\Delta n = 0.66$ for the SiO₂/HfO₂ 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 SiO₂/ZrO₂ DBR は共鳴波長(375 nm)において、高い反射率および広い反射帯域 (R of 0.98 ($\Delta\lambda = 84 \text{ nm}$ for $R \geq 0.95$) and T of 0.00 ($\Delta\lambda=87 \text{ nm}$ for $T \leq 0.05$)) を呈した(Fig.2c)。さらに反射特性は 20×20 mm² 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。

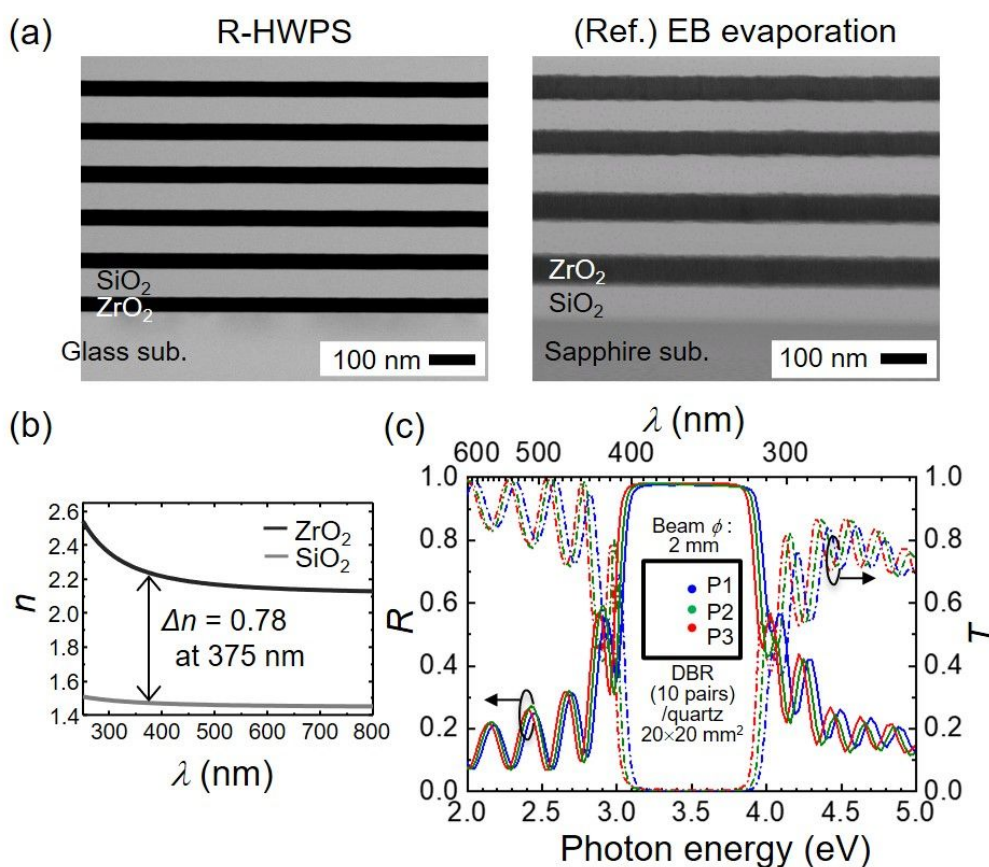


Fig. 2. (a) Cross-sectional bright-field TEM images of SiO₂/ZrO₂ DBRs prepared by R-HWPS and EB evaporation. (b) The dispersion curves for n of the 200-nm-thick SiO₂ and ZrO₂ films prepared by R-HWPS. (c) The R and T spectra of our 10-pair SiO₂/ZrO₂ DBR deposited by R-HWPS on a quartz substrate were measured at three different positions (P1-P3) located across a 20 × 20 mm² area.

4 - 2 . NRC 濃度の低い高品質 ZnO 活性層の形成

励起子の寿命を延ばすために、貫通転位や点欠陥性の NRCs を極力排除することを目指した。水熱合成法による単結晶バルク ZnO 基板(500 μm 厚)の O 極性面を化学機械研磨(CMP)し、ZnO 層を薄膜化した。10 mm \times 5 mm の領域内で ZnO 層のオフ角は 0.049 $^\circ$ であり、Li らのプロセス[Li, et al., *Appl. Phys. Lett.* **102**, 191118 (2013)]と比較してより均一な層厚分布を実現した。Fig. 3 に、CMP 後のバンド端発光の室温における PL 強度減衰曲線を示す。CMP による薄膜化後も ZnO の室温 PL 寿命が 130 ps と比較的長いことから、新たな貫通転位または NRC 濃度(Zn 空孔および O 空孔の複空孔: $V_{\text{Zn}}V_{\text{O}}$ 等[Chichibu et al., *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S67 (2005)])の発生を抑えた研磨プロセスを実現することができた。(Fig. 3)

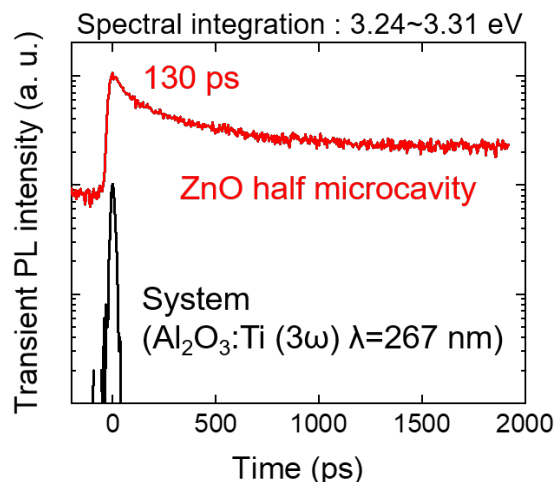


Fig. 3. Time-resolved PL decay curve for the near-band-edge emission of the ZnO half microcavity at 293 K.

4 - 3 . 光励起による室温での共振器ポラリトンの観測

室温における角度分解反射スペクトルおよび角度分解フォトルミネッセンススペクトルに、反射ディップおよび発光の角度依存性が現れた。反射測定に用いた白色光とフォトルミネッセンス測定に用いた He-Cd レーザのスポットサイズはいずれも sub mm スケールであり、以前の報告(スポットサイズ: 2 $\mu\text{m}\phi$) [Li et al., *Appl. Phys. Lett.* **102**, 191118 (2013)]と比較してより広い面積において共振器ポラリトンが形成されたと考えられる。

4 - 4 . 微小共振器への pn 接合の組み込み

n 型 ZnO との pn 接合を実装するために、p 型 NiO の製膜を試みた。NiO は禁制帯幅が約 4 eV の半導体であり、p-NiO/n-ZnO の TYPE-II 型ヘテロ界面を形成できる可能性がある。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 eV、キャリア濃度が 10^{20} cm^{-3} 台であった。以上より、室温で電流注入動作するポラリトンレーザのデバイス動作に向けた要素技術および重要な知見を蓄積することができた。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 8 件)

嶋紘平, 小島一信, 秩父重英, “水熱合成単結晶 ZnO 基板の薄膜化プロセスと微小共振器構造への応用”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年.

嶋紘平, 小島一信, 秩父重英, “反応性ヘリコン波励起プラズマスパッタ法による p 型 NiO 薄膜の堆積”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年.

粕谷拓生, 嶋紘平, 小島一信, 秩父重英, “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の評価”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018 年.

嶋紘平, 粕谷拓生, 小島一信, 秩父重英, “反応性ヘリコン波励起プラズマスパッタ法による SiO₂/HfO₂ 誘電体分布ブラッグ反射鏡の作製”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018 年.

T. Kasuya, K. Shima, K. Kojima, K. Furusawa, and S. F. Chichibu, “Fabrication of a ZnO-based microcavity using the reactive helicon-wave-excited-plasma sputtering method”, The 10th International Workshop on ZnO and Other Oxide Semiconductors (IWZnO2018), 2018.

K. Shima, T. Kasuya, K. Furusawa, K. Kojima, and S. F. Chichibu, “A comparative study on SiO₂/ZrO₂ and SiO₂/HfO₂ distributed Bragg reflectors for ZnO-based microcavities”, The 10th International Workshop on ZnO and Other Oxide Semiconductors (IWZnO2018), 2018.

嶋紘平, 粕谷拓生, 菊地清, 小島一信, 秩父重英, “反応性ヘリコン波励起プラズマスパッタ法による誘電体分布ブラッグ反射鏡の形成 (2)”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年.

粕谷拓生, 嶋紘平, 菊地清, 小島一信, 秩父重英, “反応性ヘリコン波励起プラズマスパッタ法による誘電体分布ブラッグ反射鏡の形成 (1)”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

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

秩父研究室ホームページ

<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/chichibu/html/index-j.html>