

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月1日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22340084

研究課題名（和文）マイクロ構造による励起子安定物質の光学応答制御

研究課題名（英文）Control of optical responses of exciton-stable materials by microstructures

研究代表者

中山 正昭 (NAKAYAMA MASAOKI)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30172480

研究成果の概要（和文）：励起子状態が極めて安定な銅ハライドと ZnO を活性層として、薄膜型マイクロキャビティ（微小共振器）を作製し、励起子-光子強結合によるキャビティポラリトンの制御を行った。励起子-光子相互作用を反映するラビ分裂エネルギーを活性層厚と光子場形状によって系統的に制御することに成功し、室温においてもキャビティポラリトンが安定に存在することを実証した。さらに、ポラリトン凝縮に起因するポラリトンレーザー発振を確認した。また、ZnO マイクロピラミッドの自己組織化成長を確立し、発光増強効果を確認した。

研究成果の概要（英文）：We prepared thin-film-type microcavities with active layers of copper halides and ZnO, the excitonic states of which are extremely stable, and controlled the cavity polaritons due to the exciton-photon strong coupling. It was succeeded that the Rabi splitting energies reflecting the exciton-photon interaction were systematically controlled by changing the active-layer thicknesses and photon-field shapes, and it was verified that the cavity polaritons are fully stable at room temperature. Furthermore, we confirmed the polariton condensation leading to polariton lasing. In addition, we established a self-organized growth of ZnO micropylramids and confirmed the enhancement effect on the photoluminescence efficiency.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2011年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2012年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：マイクロキャビティ、銅ハライド、酸化亜鉛、励起子、キャビティポラリトン、ラビ分裂エネルギー、ポラリトン凝縮、マイクロピラミッド

1. 研究開始当初の背景

これまで、励起子光学応答の制御は、超格子・量子井戸構造や量子ドットなどのナノ構造を対象として、量子サイズ効果の観点から盛んに研究がされてきた。しかしながら、励

起子と光の相互作用の観点に立てば、光の波長オーダーのマイクロ構造において、光と励起子の混成状態である励起子ポラリトンの制御と多様な励起子光機能性が実現できる。その代表的なものがマイクロキャビティで

あり、励起子と光の強結合モード（キャビティポラリトン）が生じ、ポラリトン凝縮とそれに起因するポラリトンレーザー発振が注目を集めている。従来のマイクロキャビティの研究では、分子線エピタキシー法などの結晶成長法が確立されているということから GaAs 系が主体であったが、その励起子の安定性（GaAs の励起子束縛エネルギー： $E_b=4.2$ meV）は脆弱なものであり、極低温でしか機能性を利用できない。さらに、励起子と光との相互作用が小さい。本研究では、励起子束縛エネルギーが極めて大きい励起子安定物質である銅ハライド系（CuCl, CuBr, CuI: CuCl で $E_b=195$ meV）と ZnO ($E_b=60$ meV) を活性層としたマイクロキャビティを対象とする。また、マイクロキャビティ以外のマイクロ構造として、これまでの独自の研究から、ZnO の成長過程において六角錘型マイクロピラミッド構造が自己組織化成長することを先駆けて見出している。このような励起子安定物質をベースとしたマイクロ構造の研究は、世界的に見て萌芽的かつ独創的なものである。また、物質研究において最も重要な試料作製方法が未だ確立されていない。

2. 研究の目的

励起子束縛エネルギーが通常の半導体と比較して極めて大きい励起子安定物質である銅ハライド系（CuCl, CuBr, CuI）、及び、ZnO を活性層とした多様な構造の分布ブラッグ反射鏡（distributed Bragg reflector: DBR）型マイクロキャビティと、自己組織化成長 ZnO 六角錘型マイクロピラミッドを対象として、励起子光学応答の制御に関する研究を行う。具体的な目的は次の通りである。

- (1) DBR 型励起子安定物質マイクロキャビティの作製方法の確立。
- (2) マイクロキャビティによるキャビティポラリトンの分散と真空ラビ分裂の制御。
- (3) DBR 型マイクロキャビティにおけるポラリトンレーザー発振の探求。
- (4) 自己組織化 ZnO マイクロピラミッド構造の作製方法の確立。
- (5) 自己組織化成長 ZnO マイクロピラミッド特有の光閉じ込め効果による励起子発光増強効果の検証。

3. 研究の方法

(1) 試料作製：マイクロキャビティの DBR として、HfO₂/SiO₂ 多層膜を採用し、2 元 rf マグネトロンスパッタリング法を用いて作製を行った。銅ハライド活性層は、真空蒸着法により、ZnO 活性層はパルスレーザー堆積法により作製した。基板には、(0001)面 Al₂O₃ を用いた。試料構造は、下部 DBR/励起子活性層/上部 DBR という構成である。ZnO マイクロピラミッドは、rf マグネトロンスパッタリ

ング法により作製し、安定に自己組織化成長する条件を探索した。

(2) 光学応答の測定と解析：マイクロキャビティにおけるキャビティポラリトン分散関係は、角度分解反射スペクトルの系統的な測定から実験的に決定した。ラビ分裂エネルギーは、励起子-光子強結合の現象論的ハミルトニアンに基づくキャビティポラリトン分散関係の解析によって求めた。さらに、キャビティポラリトンの緩和過程に関する知見を得るために、角度分解発光スペクトルの系統的な測定を行った。ポラリトン凝縮に起因するポラリトンレーザー発振に関しては、励起効率の観点から、パルス幅 100fs の再生増幅 Ti:sapphire レーザーの光パラメトリック増幅器により波長変換された光の第 4 高調波を光源として、角度分解発光スペクトルを測定した。ZnO マイクロピラミッドの空間分解発光特性は、カソードルミネッセンス法により測定した。

4. 研究成果

(1) マイクロキャビティにおけるキャビティポラリトン分散関係とラビ分裂エネルギーの制御

銅ハライドと ZnO を活性層とした DBR 型マイクロキャビティの作製法を確立し、キャビティポラリトン分散とラビ分裂エネルギーの制御に関する系統的な研究を行った。図 1(a)は、活性層厚が $\lambda/5$ の CuCl マイクロキャビティの 10K における角度分解反射スペクトルを示している。ここで、 λ は対象とする励起子の有効共鳴波長である ($\lambda=\lambda_{EX}/n$: λ_{EX} は励起子共鳴波長、 n は媒質の屈折率)。CuCl は、 Z_3 と $Z_{1,2}$ と呼ばれる 2 種類の Γ 点励起子状態を有している。この 2 種類の励起子とキャビティ光子が強結合すると、3 つのキャビティポラリトンが形成されることが期待される。したがって、角度分解反射スペクトルにおいて観測される 3 つの反射率ディップは、低エネルギー側からキャビティポラリトンの下分枝 (LPB: lower polariton branch)、中分枝 (MPB: middle polariton branch)、及び、上分枝 (UPB: upper polariton branch) のモードに帰属することができる。

キャビティポラリトンのエネルギー分散関係を解析するために、励起子-光子強結合に関する次式の 3x3 現象論的ハミルトニアンを用いた。

$$\begin{pmatrix} E_{ph}(\theta) & \Omega_3/2 & \Omega_{1,2}/2 \\ \Omega_3/2 & E_{Z(3)} & 0 \\ \Omega_{1,2}/2 & 0 & E_{Z(1,2)} \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで、 $E_{ph}(\theta)$ がキャビティ光子のエネルギー分散関係 (θ は外部入射角)、 $E_{Z(3)}$ と $E_{Z(1,2)}$ はそれぞれ Z_3 励起子と $Z_{1,2}$ 励起子のエネルギー、 Ω_3 と $\Omega_{1,2}$ はそれぞれ Z_3 励起子と $Z_{1,2}$ 励起子に

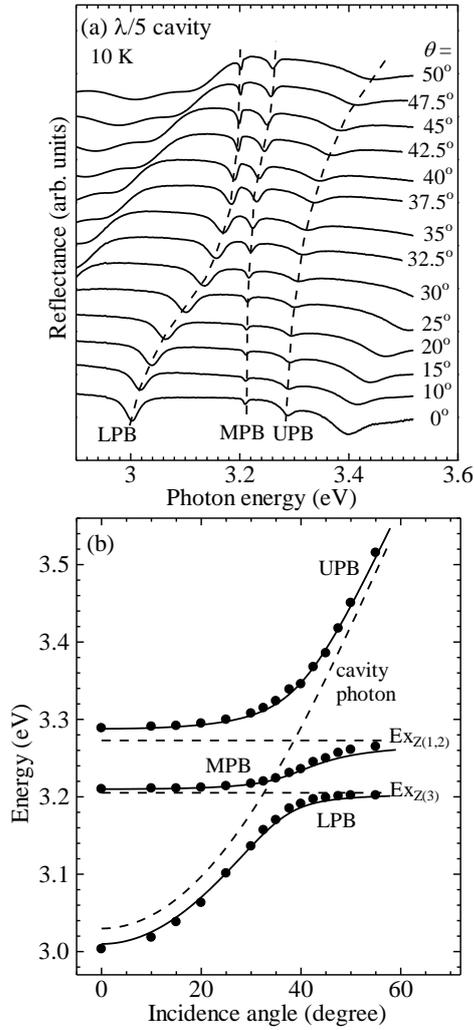


図 1: (a) 活性層厚 $\lambda/5$ の CuCl マイクロキャビティの 10K での角度分解反射スペクトル。(b) 角度分解反射スペクトルから求めたキャビティポラリトン分散 (●) と現象論的ハミルトニアンに基づく解析結果 (実線)。

に対するラビ分裂エネルギーである。キャビティ光子のエネルギー分散関係は、外部入射角 θ の関数で表すと次式となる。

$$E_{\text{ph}}(\theta) = E_0 \left(1 - \frac{\sin^2 \theta}{n_{\text{eff}}^2} \right)^{-1/2} \quad (2)$$

ここで、 n_{eff} は有効屈折率であり、DBR への光の浸み出し効果を考慮したパラメータとして取り扱う。図 1(b)は、図 1(a)の角度分解反射スペクトルから求めた $\lambda/5$ キャビティの LPB、MPB、及び、UPB モードのエネルギーの入射角依存性の実験結果 (●) と、式(1)を用いて実験結果をフィッティングして得られたキャビティポラリトン分散関係 (実線) を示している。また、破線は、CuCl 薄膜の吸収スペクトルから実験的に求めた Z_3 励起子と $Z_{1,2}$ 励起子のエネルギー、及び、キャビティ光子の分散関係の計算結果を示して

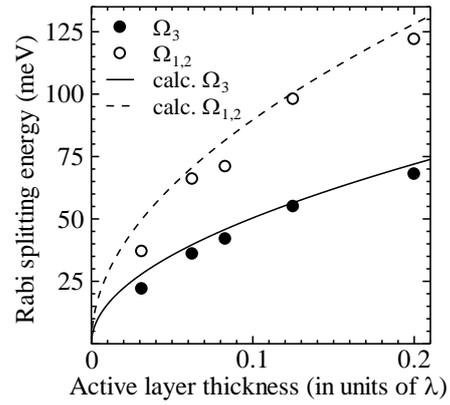


図 2: CuCl マイクロキャビティにおけるラビ分裂エネルギーの活性層厚依存性。実線と破線は、式(3)に基づく計算結果を示している。

いる。図 1(b)から、式(1)を用いることによってキャビティポラリトン分散を精密にフィッティングできることが明らかである。フィッティングから得られたラビ分裂エネルギーは、 Z_3 励起子と $Z_{1,2}$ 励起子に関して、それぞれ $\Omega_3=68\text{meV}$ と $\Omega_{1,2}=122\text{meV}$ である。このように、CuCl マイクロキャビティでは、励起子振動子強度が大きいことを反映して、巨大ラビ分裂が実現できる (GaAs マイクロキャビティの場合は、5~10meV)。

ラビ分裂エネルギーの活性層厚依存性は、マイクロキャビティにおける励起子-光子相互作用の制御において最も重要な観点である。角度分解反射スペクトルの解析から得られた CuCl マイクロキャビティのラビ分裂エネルギーの活性層厚依存性を図 2 に示している (●が Ω_3 、○が $\Omega_{1,2}$)。尚、全ての試料において、キャビティ長は $\lambda/2$ に固定している。ラビ分裂エネルギーは、活性層の増大に伴って系統的に大きくなる傾向を示している。このことを直感的に説明すれば、活性層の増大によって光子場と励起子波動関数の重なりが大きくなり、その相互作用エネルギー (ラビ分裂エネルギー) が大きくなるためであると言える。対象とした試料は、キャビティ長 ($\lambda/2$) よりも CuCl 活性層の層厚が十分に薄いので、量子井戸系マイクロキャビティの理論 [V. Savona *et al.*, *Solid State Commun.* **93**, 733 (1995)] に基づいて、上記の活性層厚依存性を定量的に解析する。量子井戸系マイクロキャビティのラビ分裂エネルギーは、以下の式で与えられる。

$$\Omega = 2 \sqrt{\frac{E_{\text{EX}} \Delta_{\text{LT}} d}{L_c + L_{\text{DBR}}}} \quad (3)$$

ここで、 E_{EX} は励起子エネルギー、 Δ_{LT} は縦励起子と横励起子の分裂エネルギー、 d は活性層厚、 L_c はキャビティ長、 L_{DBR} は分布ブラッグ反射鏡への光の浸み出し長を意味している。 L_{DBR} は、単純化のために垂直入射を仮定

すると次式で与えられる [G. Panzarini *et al.*, Phys. Solid Stat. **41**, 1223 (1999)].

$$L_{\text{DBR}} = \lambda_{\text{EX}} / [2(n_1 - n_2)] \quad (4)$$

n_1 と n_2 は、それぞれ HfO_2 と SiO_2 の屈折率であり、式(4)から、 L_{DBR} の値は 352nm となる。図 2 の実線と破線は、式(3)に基づいて計算したラビ分裂エネルギー Ω_3 と $\Omega_{1,2}$ の活性層厚依存性を示している。計算においては、フィッティングパラメータを何も用いていないが、計算結果は実験結果を良く説明している。以上の結果は、CuCl マイクロキャビティの構造制御によってラビ分裂エネルギーを精密に制御できることを実証している。上記の詳細は、論文⑥と⑨で報告している。同様なラビ分裂エネルギーの制御は、CuI マイクロキャビティ (論文②)、ZnO マイクロキャビティ (論文⑤) においても実現している。

ラビ分裂エネルギーの制御に関しては、さらに、これまで明確に実証されていなかったキャビティ光子の光子場形状とラビ分裂エネルギーの関係について、CuCl マイクロキャビティを試料として検討した。具体的には、DBRを構成する HfO_2 と SiO_2 の積層順序を制御することにより、光子場形状がキャビティの両端で節となる node 型と腹となる anti-node 型を作製し、角度分解反射スペクトルから求めたキャビティポラリトン分散の解析を行い、ラビ分裂エネルギーを評価した。その結果、光子場形状関数と励起子波動関数の重なり積分が node 型と anti-node 型で異なることにより、node 型のラビ分裂エネルギーが anti-node 型よりも顕著に大きくなることを明らかにした (論文①)。

応用の観点において重要な室温でのキャビティポラリトンの安定性に関しては、対象とした全てのマイクロキャビティ (CuCl、CuBr、CuI、ZnO) において、角度分解反射スペクトルによるキャビティポラリトン分散の測定とその解析から実証している (論文③、④、⑦、⑨)。

(2) キャビティポラリトン凝縮

キャビティポラリトン凝縮を実現するための実験的な要因として、キャビティ光子の寿命が長くなければならない。そのためには、光閉じ込めファクター (Q 値) が大きい (目安として: $Q > 1000$) 試料が必要である。 Q 値が高いマイクロキャビティの作製を系統的に検討し、本研究では、CuBr マイクロキャビティが適しているという結果を得た。

図 3 は、100fs のパルスレーザー (3.701eV) で励起した活性層厚 λ の CuBr マイクロキャビティ ($Q=1200$) の 230K における角度分解発光スペクトルをイメージマップとして示しており、励起強度が(a)では $58\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、(b)では $73\mu\text{J}/\text{cm}^2$ である。発光強度は、カラースケールで示している。図 3(a)の場合、LPB 分

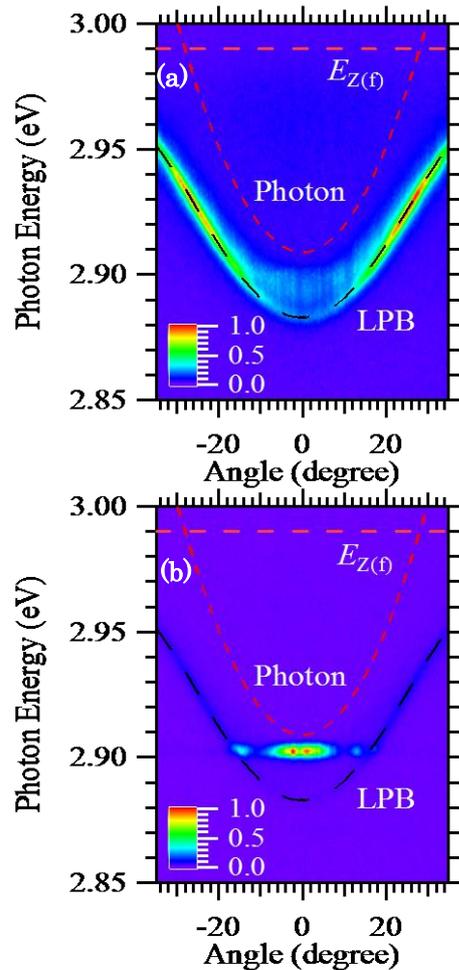


図 3 : 活性層厚 λ の CuBr マイクロキャビティの 230K での角度分解発光スペクトルのイメージマップ。(a) 励起強度 $58\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、(b) 励起強度 $73\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。

散に沿って、全角度領域でポラリトン発光が生じている。一方、励起強度が僅かに高くなった図 3(b)では、 $\theta=0^\circ$ 、即ち、基底状態近傍にポラリトン発光が集中している。即ち、閾値特性を示してキャビティポラリトンが基底状態に集中する現象が明確に生じており、閾値近傍において発光スペクトル幅が明確に狭線化している。基底状態のエネルギーがブルーシフトしているのは、ポラリトン-ポラリトン相互作用によるものである。また、発光エネルギーが角度 (波数ベクトル) に対してフラット (非分散性) になっているのは、理論的に示唆されている非平衡凝縮状態特有の diffusive Goldstone mode を反映していると考えられる [M. Wouters and I. Carusotto, Phys. Rev. Lett. **99**, 140402 (2007)]。以上のことから、キャビティポラリトンの非平衡凝縮によるポラリトンレーザー発振が生じていると結論できる。

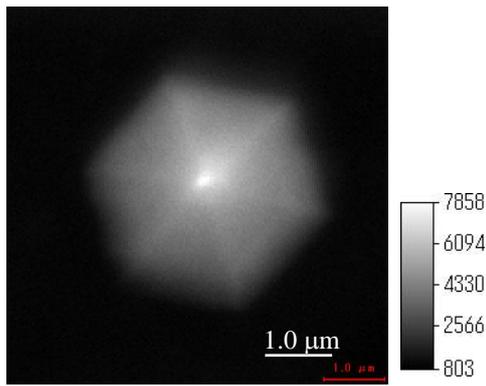


図 4: ZnO マイクロピラミッドの室温におけるカソードルミネッセンスの空間パターン。検出エネルギーは、3.245eV。

(3) ZnO マイクロピラミッドの発光特性

rf マグネトロンスパッタリング法により数 μm の厚さの ZnO 薄膜を作製することにより、6 角錐型マイクロピラミッドが自己組織化成長する条件を探索し、その最適条件を確立した。

図 4 は、ZnO マイクロピラミッドの室温におけるカソードルミネッセンスの空間イメージ図を示しており、検出エネルギーは、励起子に対応する 3.245eV である。発光強度はグレイスケールで示しており、下地（薄膜表面）と比較して、マイクロピラミッドにおける発光強度が 7~10 倍に増強されていることがわかる。この励起子発光の増強効果は、マイクロピラミッドがキャビティとして作用していることを反映している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① T. Kawase, K. Miyazaki, D. Kim, and M. Nakayama, “Photon-field-shape effects on Rabi splitting energies in CuCl microcavities”: *Eur. Phys. J. B* **86**, pp. 69-1--69-6 (2013). 査読有り
DOI: 10.1140/epjb/e2012-30505-4
- ② M. Nakayama, M. Kameda, T. Kawase, and D. Kim, “Control of Rabi-splitting energies of exciton polaritons in CuI microcavities”: *Eur. Phys. J. B* **86**, pp. 32-1--32-5 (2013). 査読有り
DOI: 10.1140/epjb/e2012-30503-6
- ③ Y. Kanatani, T. Kawase, D. Kim, and M. Nakayama, “Characteristics of cavity polaritons in a CuBr microcavity”: *Eur. Phys. J. B* **85**, pp. 390-1--390-6 (2012). 査読有り
DOI: 10.1140/epjb/e2012-30523-2
- ④ T. Kawase, K. Miyazaki, D. Kim, and M. Nakayama, “Temperature dependence of

cavity-polariton energies in ZnO and CuCl microcavities”: *J. Appl. Phys.* **112**, pp.093512-1--093512-6 (2012). 査読有り
DOI: 10.1063/1.4764327

- ⑤ T. Kawase, D. Kim, and M. Nakayama, “Active-layer-thickness dependence of Rabi splitting energies in ZnO microcavities”: *Phys. Status Solidi C* **9**, pp.1797-1800 (2012). 査読有り
DOI: 10.1002/pssc.201100583
- ⑥ M. Nakayama, K. Miyazaki, T. Kawase, and D. Kim, “Control of Rabi splitting energies in CuCl microcavities with $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ distributed Bragg reflectors”: *Phys. Procedia* **29**, pp.6-11 (2012). 査読有り
DOI: 10.1016/j.phpro.2012.03.683
- ⑦ M. Nakayama, Y. Kanatani, T. Kawase, and D. Kim, “Exciton polaritons in a CuBr microcavity with $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ distributed Bragg reflectors”: *Phys. Rev. B* **85**, pp.205320-1--205320-5 (2012). 査読有り
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.205320
- ⑧ M. Nakayama, M. Kameda, T. Kawase, and D. Kim, “Cavity polaritons of heavy-hole and light-hole excitons in a CuI microcavity”: *Phys. Rev. B* **83**, pp. 235325-1--235325-5 (2011). 査読有り
DOI: 10.1103/PhysRevB.83.235325
- ⑨ M. Nakayama, K. Miyazaki, T. Kawase, and D. Kim, “Control of exciton-photon interactions in CuCl microcavities”: *Phys. Rev. B* **83**, pp.075318-1--075318-5 (2011). 査読有り
DOI: 10.1103/PhysRevB.83.075318
- ⑩ T. Kawase, D. Kim, K. Miyazaki, and M. Nakayama, “Exciton polaritons in ZnO microcavities with different active layer thicknesses: *Phys. Status Solidi B* **248**, pp. 460-463 (2011). 査読有り
DOI: 10.1002/pssb.201000620

[学会発表] (計 21 件)

- ① 川上将輝、宮崎健一、川瀬稔貴、金大貴、中山正昭：CuCl マイクロキャビティにおけるラビ分裂エネルギーに対する光子場形状の効果 (物理学会、2013 年 3 月 28 日、広島大学)
- ② 川上将輝、川瀬稔喜、宮崎健一、金大貴、中山正昭：CuCl マイクロキャビティにおけるラビ分裂エネルギーに対する光子場形状の効果 (第 23 回光物性研究会、2012 年 12 月 7 日、大阪市立大学)
- ③ 川瀬稔貴、金谷侑佳、市田秀樹、若生周治、金大貴、兼松泰男、中山正昭：CuBr マイクロキャビティにおけるポラリトンレーザー発振 (物理学会、2012 年 9 月 18 日、横浜国立大学)

- ④ 金谷侑佳、川瀬稔貴、金大貴、中山正昭 : CuBr マイクロキャビティにおけるラビ分裂エネルギーの制御 (物理学会、2012年9月18日、横浜国立大学)
- ⑤ M. Nakayama, M. Kameda, T. Kawase, and D. Kim: Control of Rabi-splitting energies of exciton polaritons in CuI microcavities (10th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials, 4 July 2012, Groningen, Netherlands)
- ⑥ T. Kawase, K. Miyazaki, D. Kim, and M. Nakayama: Photon-field-shape effects on Rabi splitting energies in CuCl microcavities (10th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials, 3 July 2012, Groningen, Netherlands)
- ⑦ Y. Kanatani, T. Kawase, D. Kim, and M. Nakayama: Characteristics of cavity polaritons in a CuBr microcavity (10th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials, 3 July 2012, Groningen, Netherlands)
- ⑧ 金谷侑佳、川瀬稔貴、金大貴、中山正昭 : CuBr マイクロキャビティにおけるポラリトン発光特性 (物理学会、2012年3月25日、関西学院大学)
- ⑨ 金谷侑佳、川瀬稔貴、金大貴、中山正昭 : CuBr マイクロキャビティの作製とその光学特性 (物理学会、2011年9月23日、富山大学)
- ⑩ T. Kawase, D. Kim, K. Miyazaki, and M. Nakayama: Exciton polaritons in ZnO microcavities with different active layer thicknesses (15th International Conference on II-VI Compounds, 22 August 2011, Mayan Riviera, Mexico)
- ⑪ M. Nakayama, K. Miyazaki, T. Kawase, and D. Kim: Control of Rabi splitting energies in CuCl microcavities with HfO₂/SiO₂ distributed Bragg reflectors (16th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 29 June 2011, Ann Arbor, USA)
- ⑫ 亀田正信、川瀬稔貴、金大貴、中山正昭 : CuI マイクロキャビティにおけるラビ分裂エネルギーの制御 (物理学会、2011年3月26日、新潟大学)
- ⑬ 川瀬稔貴、金大貴、中山正昭 : ZnO マイクロキャビティにおけるキャビティポラリトンに対する 2s 励起子状態の寄与 (物理学会、2011年3月25日、新潟大学)
- ⑭ 川瀬稔貴、金大貴、中山正昭 : ZnO マイクロキャビティにおける励起子-光子相互作用の制御 (第 21 回光物性研究会、2010年12月10日、大阪市立大学)
- ⑮ 亀田正信、川瀬稔樹、金大貴、中山正昭 : HfO₂/SiO₂ DBR 型 CuI マイクロキャビティの光学特性 (物理学会、2010年9月25日、大阪府立大学)
- ⑯ 川瀬稔貴、金大貴、中山正昭 : ZnO マイクロキャビティにおけるラビ分裂エネルギーの制御 (物理学会、2010年9月23日、大阪府立大学)
- ⑰ T. Kawase, D. Kim, K. Miyazaki, and M. Nakayama: Exciton polaritons in ZnO microcavities with different active layer thicknesses (9th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano Materials, 14 July 2010, Brisbane, Australia)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中山 正昭 (NAKAYAMA MASAOKI)
 大阪市立大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：30172480

(2) 研究分担者

金 大貴 (KIM TEGI)
 大阪市立大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：00295685

(3) 連携研究者

なし。