

DBR 型 ZnO バルクマイクロキャビティの作製とその光学特性

川瀬 稔貴、小村 慎吾、宮崎 健一、金 大貴、中山 正昭
大阪市立大学大学院 工学研究科 電子情報系専攻

Optical properties of a ZnO bulk-microcavity with a distributed Bragg reflector

T. Kawase, S. Komura, K. Miyazaki, D. Kim, and M. Nakayama
Department of Applied physics, Osaka City University

We have investigated exciton-photon coupling phenomena in a ZnO bulk microcavity with a distributed Bragg reflector (DBR) consisting of HfO₂ and SiO₂ layers. We adopted rf magnetron sputtering and pulsed laser deposition for the preparation of the DBR and ZnO layer, respectively. Angle-resolved reflectance and photoluminescence spectra demonstrate the formation of the cavity polaritons. From the analysis using a phenomenological Hamiltonian of the cavity-polariton modes originating from the cavity photon and three kinds of fundamental excitons labeled A, B, and C, the vacuum Rabi-splitting energy is estimated to be ~80 meV. The giant Rabi-splitting energy results from the large exciton oscillator strengths of ZnO.

1.はじめに

半導体マイクロキャビティは励起子-光子相互作用の制御という観点から、今日まで様々な研究が行われてきた[1]。半導体マイクロキャビティでは、励起子-光子強結合領域において、新しい量子状態としてキャビティポラリトンが形成される。キャビティポラリトンは、入射角度に依存した分散を示し、 $k_{\parallel} \neq 0$ (垂直入射) 近傍において面内方向の有効質量が非常に小さいという特異な特徴を持つことから、ポラリトンレーザー[2]への応用が期待されている。

これまで、半導体マイクロキャビティの研究は、GaAs系量子井戸を主対象として行われてきた[3]。しかし、GaAs系量子井戸では励起子束縛エネルギーが小さいため、励起子が安定に存在できるのが低温領域に限られ、光子との相互作用も小さいという問題がある。一方、本研究で対象としているZnOはGaAsに比べ、励起子束縛エネルギーが大きく、励起子が室温においても非常に安定に存在することができる。さらにZnOには高い励起子振動子強度を持つという利点がある。そのため、ZnO

を光学活性層に用いた半導体マイクロキャビティでは、より強い励起子-光子相互作用の実現が期待できる。

上記の観点から、我々は、DBR型ZnOバルクマイクロキャビティを作製し、その光学特性からキャビティポラリトンの実証を行った[4]。

2.試料構造と実験方法

本研究で用いた ZnO バルクマイクロキャビティは、設計膜厚が有効 1 波長 [λ (190 nm)] の λ キャビティである。DBR を構成する HfO₂/SiO₂ 多層膜は rf マグネトロンスパッタリング法により作製した。ターゲットには、HfO₂ 焼結体 (純度 99.9%)、SiO₂ 焼結体 (純度 99.99%) を、基板には(0001)Al₂O₃ 基板を用いた。Ar ガス圧を 1×10^{-2} Torr とし、成長温度は室温とした。成長速度は水晶振動子を用いてモニターし、HfO₂ が 0.18 nm/s、SiO₂ が 0.10 nm/s である。なお、上部、下部 DBR の積層周期数はそれぞれ 9.5 周期、8.5 周期とした。この HfO₂/SiO₂ DBR で構成されたキャビティの Q 値は、約 500 である。光学活性層である ZnO 薄膜は、レーザーアブレーション法 (PLD

法)を用いて作製した。ターゲットには、ZnO 焼結体 (99.99%) を用いた。アブレーション前のチャンパー内の真空度は 1×10^{-8} Torr であり、アブレーションは O_2 ガス圧 5×10^{-2} Torr の雰囲気で行った。また、基板温度は $650^\circ C$ とした。アブレーション用レーザーには、Nd:YAG レーザーの 4 倍波 (266 nm) (パワー密度 $3 J/cm^2$ 、繰り返し周波数 10 Hz) を用いた。なお、ZnO 活性層が [0001] 方向に配向成長していることは X 線構造解析から確認している。

試料の光学特性に関しては、10 K での角度分解反射スペクトル及び角度分解発光スペクトルの測定を行った。反射スペクトルの光源には Xe ランプを用い、発光スペクトルの測定には励起光源として He-Cd レーザー (325 nm、パワー密度 $10 mW/cm^2$) を用いた。なお、反射、発光スペクトルは、32cm 分光器 (波長分解能 0.2 nm) と冷却 CCD を用いて検出した。

3. 実験結果と考察

ZnO バルクマイクロキャビティの作製において、問題となるのは HfO_2/SiO_2 DBR の熱的安定性である。ZnO 活性層の作製温度が $650^\circ C$ であるのに対し、 HfO_2/SiO_2 DBR は室温で作製する。そのため、ZnO 活性層の下地となる HfO_2/SiO_2 DBR が熱的に安定でなければ、DBR としての性能が低下し、キャビティポラリトンの観測が困難になってしまう。そこで、DBR の熱的安定性を確認するために、室温で HfO_2/SiO_2 DBR (9.5 周期) を作製後、PLD チャンパー内で基板温度を $650^\circ C$ に設定し、酸素雰囲気下で 1 時間のアニールを行った。図 1 は、 HfO_2/SiO_2 DBR のアニール前後の透過スペクトルである。破線がアニール前、実線がアニール後の結果を示している。アニールによりストップバンドがわずかに高エネルギー側にシフトしている様子が観測されるものの、アニール後においても ZnO の A、B、C 励起子のエネルギー (3.378 eV、3.383 eV、3.422 eV) がストップバンド内に位置していることがわかる。また、アニール後においてもストップバンドの透過率は 2% 以下であり、アニールによる DBR の性能に大きな変化が

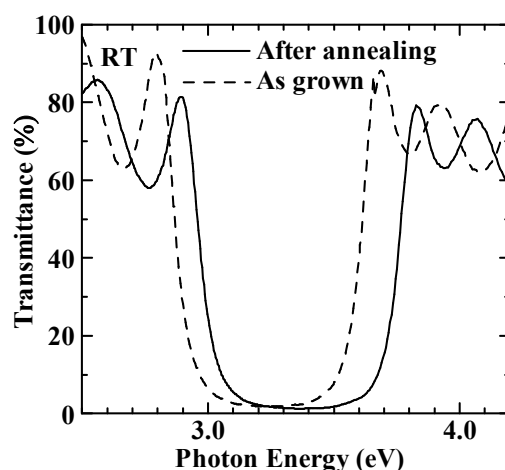


図 1 HfO_2/SiO_2 DBR のアニール前後の透過スペクトル (室温)。実線がアニール前、破線がアニール後の結果を示す。

ないことがわかる。この結果から、 HfO_2/SiO_2 DBR が熱的に安定であると結論づけられる。

図 2 は、10 K での ZnO マイクロキャビティにおける角度分解反射スペクトルである。図中の破線は ZnO バルク結晶における A 励起子エネルギー (3.3768 eV)、B 励起子エネルギー (3.383 eV)、及び C 励起子エネルギー (3.422 eV) を示している。◇で示した dip 構造のエネルギーはストップバンドの両端のエネルギーに対応している。ストップバンド内に、○、△、□及び△で示す複数の dip 構造が観測された。○で示す dip 構造は、角度増加に伴い高エネルギー側にシフトしていく様子がわかる。□で示す dip 構造は ZnO の A 励起子エネルギー近傍に観測され、△で示す dip 構造は B 励起子エネルギーと C 励起子エネルギーの間に観測される。さらに、□及び△で示す dip 構造は入射角度の増加に伴いわずかに高エネルギー側にシフトしている。以上の結果は ZnO バルクマイクロキャビティにおけるキャビティポラリトンの形成を示唆している。

図 3 は入射角度 10° 、 20° 、 30° における角度分解反射スペクトル及び角度分解発光スペクトルを示している。◆で示す発光バンドは、試料入射角度に依存せず、ZnO 薄膜における束縛励起子発光のエネルギーと一致することから、中性ドナーに束縛された励起子状態からの発光であると考えられる。一方、全ての

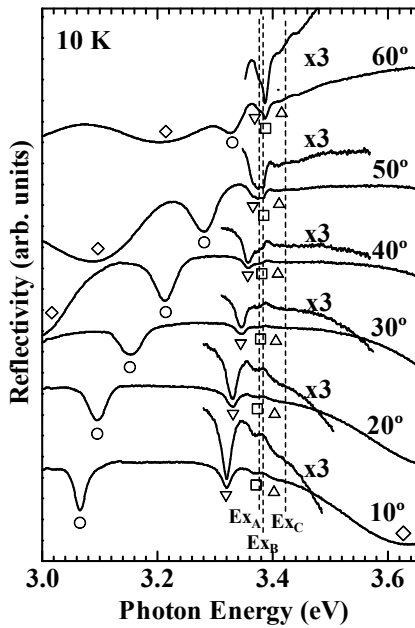


図2 ZnO マイクロキャビティにおける
10 K での角度分解反射スペクトル

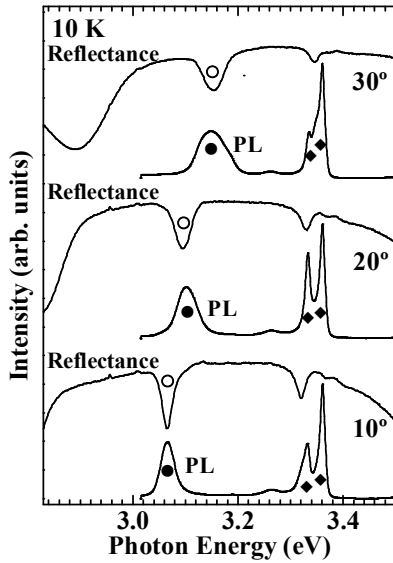


図3 ZnO マイクロキャビティにおける
10 K での角度分解反射、発光スペクトル

角度において最も低エネルギー側に観測される●で示す発光バンドは、角度分解反射スペクトルにおいて観測された○で示す dip 構造と同じ角度依存性を示している。この結果は○で示す dip 構造が lower polariton branch (LPB) に起因した信号であることを明確に

示している。

図4は、○、▽、□、△で示す dip 構造のエネルギーを入射角度に対してプロットした図である。得られた実験結果に対して、現象論的ハミルトニアンを用いて解析を行った。ZnOには分裂した3つの価電子帯に起因する3種類の励起子(A、B、C)が存在するため、ZnO マイクロキャビティでは、それらの3つの励起子とキャビティ中の光子との相互作用を考慮する必要がある。そのため、式(1)で示す4x4行列の現象論的相互作用ハミルトニアンを用いてキャビティポラリトンの角度分散を計算した。

$$H = \begin{pmatrix} E_{ph}(\theta) & \Omega_A/2 & \Omega_B/2 & \Omega_C/2 \\ \Omega_A/2 & E_A & 0 & 0 \\ \Omega_B/2 & 0 & E_B & 0 \\ \Omega_C/2 & 0 & 0 & E_C \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで、 E_A 、 E_B 、 E_C はそれぞれA、B、C励起子のエネルギー、 Ω_A 、 Ω_B 、 Ω_C は3種類の励起子におけるラビ分裂エネルギーである。また、 E_{ph} は励起子光子相互作用を考慮しない場合のキャビティ中の光子のエネルギーであり、式(2)のように与えられる。

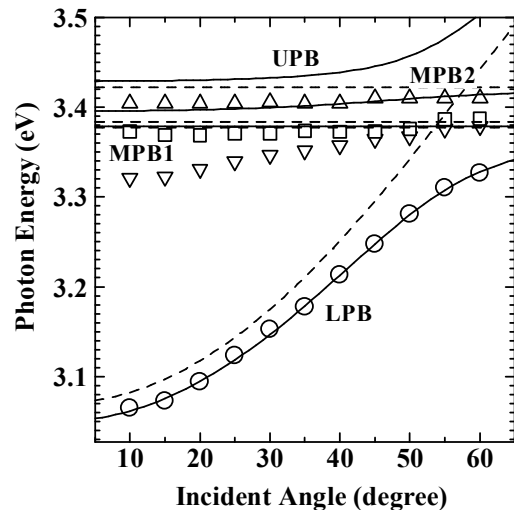


図4 角度分解反射スペクトルにおける dip 構造の入射角度依存性。実線は式(1)を用いた計算結果、破線は励起子光子相互作用がない場合のA、B、C励起子とキャビティ中の光子のエネルギーを示す。

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

ここで、 L_c はキャビティ長、 n_{eff} はキャビティの有効屈折率である。図 4 における実線は、式(1)のハミルトニアンから求めたキャビティポラリトンの角度分散を示しており、低エネルギー側から順に、LPB、middle polariton branch 1 (MPB1)、middle polariton branch 2 (MPB2)、upper polariton branch (UPB) と呼ぶ。計算から得られたキャビティポラリトンの角度分散は、実験結果を良く再現しており、○、□、△で示した dip 構造がそれぞれ LPB、MPB1、MPB2 に起因した構造であると結論づけられる。

次に、計算から得られたパラメータの考察を行う。 E_A 、 E_B 、 E_C は、ZnO バルク結晶における 10 K での A、B、C 励起子のエネルギーとし、 L_c 、 Ω_A 、 Ω_B 、 Ω_C をフィッティングパラメータとした。計算から得られた L_c の値は 209 nm であり、設計膜厚 (190 nm) との差は 10 % 程度である。また、 Ω_A 、 Ω_B 、 Ω_C の値は、それぞれ 80 meV、140 meV、80 meV であった。この値に対し、GaN バルクマイクロキャビティにおける A 励起子のラビ分裂エネルギーの値は 26 meV [5]、31 meV [6]、43 meV [7] と報告されている。ラビ分裂エネルギーの値は、励起子-光子相互作用の大きさを示しており、励起子振動子強度に依存する。また、一般的に励起子振動子強度は LT 分裂エネルギーを反映していることが知られている。GaN と ZnO について A 励起子の LT 分裂エネルギーを比較すると、GaN の $\Delta_{\text{LT}}=1.0$ meV [8] に対して、ZnO では $\Delta_{\text{LT}}=2.0$ meV と 2 倍大きい。従って、80 meV という巨大なラビ分裂エネルギーは、ZnO 特有の大きい励起子振動子強度を反映していると考えられる。

4.まとめ

本研究では、rf マグネトロンスパッタリング法とレーザーアブレーション法を組み合わせ、 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ DBR 型 ZnO バルクマイクロキャビティを作製した。作製した試料における

角度分解反射スペクトル及び角度分解発光スペクトルから、キャビティポラリトンの形成を明確に観測した。さらに、3 種類の励起子 (A、B、C) とキャビティ中の光子との相互作用を考慮した 4x4 行列の現象論的相互作用ハミルトニアンを用いて実験結果の解析を行い、計算から得られたキャビティポラリトンの角度分散と実験結果が良い一致を示した。計算から得られた 80 meV という巨大なラビ分裂エネルギーは ZnO の大きい励起子振動子強度を反映していると結論づけられる。

謝辞：本研究は、科学研究補助金学術創成研究費(No.17GS1204)の補助のもとで行われた。

参考文献

- [1]For a review, A. Kavkin, J. J. Baumberg, G. Malpuech, and F. P. Laussy, *Microcavities*, (Oxford University Press, 2007).
- [2]A. Kavokin, G. Malpuech, and F. P. Laussy, *Phys. Lett. A.* **306**, 187-199 (2003).
- [3]C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3314 (1992).
- [4]M. Nakayama, S. Komura, T. Kawase, and D. Kim, *J. Phys. Soc. Jpn* **77**, 093705 (2008).
- [5]R. Butté, G. Christmann, E. Feltn, J.-F. Carlin, M. Mosca, M. Ilegems, and N. Grandjean, *Phys. Rev. B.* **73**, 033315 (2006).
- [6]I. R. Sellers, F. Semond, M. Leroux, J. Massies, M. Zamfirescu, F. Stokker-Cheregi, M. Gurioli, A. Vinattieri, M. Colocci, A. Tahraoui, and A. A. Khalifa, *Phys. Rev. B.* **74**, 193308 (2006).
- [7]A. Alyamani, D. Sanvitto, A. A. Khalifa, M. S. Skolnick, T. Wang, F. Ranalli, P. J. Parbrook, A. Tahraoui, and R. Airey, *J. Appl. Phys.* **101**, 093110 (2007).
- [8]A. V. Rodina, M. Dietrich, A. Göldner, L. Eckey, A. Hoffmann, Al. L. Efros, M. Rosen, and B. K. Meyer, *Phys. Rev. B.* **64**, 115204 (2001).