

平成 31 年 4 月 23 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03888

研究課題名(和文) 光渦レーザープロセスによる不純物ドーピングZnO結晶球の創製

研究課題名(英文) Fabrication of doped ZnO spherical crystals by optical vortex laser processing

研究代表者

中村 大輔 (NAKAMURA, DAISUKE)

九州大学・システム情報科学研究所・准教授

研究者番号：40444864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光渦レーザープロセスによる半導体マイクロドロプレットのサイズ制御および飛翔方向制御技術を確立し、紫外ウィスパーリングギャラリーモード(WGM)レーザー発振する酸化亜鉛(ZnO)マイクロ結晶球の合成と制御に成功した。さらに、マグネシウムやホルミウムといった不純物をドーピングしたZnO結晶球合成にも成功し、微小レーザーや高感度センサ等へ応用する上で重要となる紫外WGMレーザー発振波長の制御や、単一結晶球から紫外WGMと可視WGMが得られることを世界に先駆けて実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、光渦レーザーを材料加工に応用する研究が注目されてきている中で、本研究ではマイクロサイズの半導体結晶球を大気中にて合成し、そのサイズおよび飛翔方向を制御可能であることを実験的に明らかにした点において学術的意義がある。合成した不純物ドーピングZnO結晶球は、紫外から可視領域においてWGMスペクトルが得られるため、微小レーザーや高感度センサ応用が期待できる。また、ZnOは生体適合性の高い材料でもあるため、バイオセンサ等へも応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We proposed optical vortex laser processing to fabricate semiconductor microspherical crystals and to control their size and ejection direction. Size- and position-controlled ZnO microspherical crystals were successfully fabricated by optical vortex laser ablation in air, and they showed ultraviolet (UV) whispering gallery mode (WGM) lasing under pulse laser excitation. In order to expand the functionalities of the sphere-based optical micro-cavity, alloy and doped microspherical crystals such as ZnMgO and Ho-doped ZnO were fabricated. The WGM lasing wavelength of ZnMgO microspherical crystal was blue-shifted from 400 nm to 355 nm with increasing concentration of Mg. In addition, we demonstrated that UV and visible WGM from single Ho-doped ZnO microspherical crystal with different laser excitation of 355 nm pulse laser and 488 nm continuous laser.

研究分野：レーザー工学

キーワード：微小共振器 ウィスパーリングギャラリーモード 光渦レーザープロセス

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

酸化亜鉛 (ZnO) は、低環境負荷な紫外発光材料であり、LED やレーザーダイオード等の光電子デバイスに応用する研究開発が国内外を問わず活発に行なわれている。中でも、特徴的な形状の ZnO ナノ・マイクロ結晶を次世代光電子デバイスのビルディングブロックとして利用する研究が世界的に注目されている。この ZnO ナノ・マイクロ結晶を活かした応用の一つが、微小共振器レーザーである。これまでナノワイヤやナノロッドを用いたレーザーが集中的に研究されてきた中、近年、本グループは理想的な 3 次元光閉じ込めが可能な直径数 μm 程度の ZnO 結晶球の作製に成功するとともに、光励起による紫外領域 Whispering gallery mode (WGM) レーザー発振を世界に先駆けて成功している。さらに、ZnO 結晶球に不純物をドーピングすることで発光波長や電気特性を変調可能であり、微小レーザーや高感度センサといった機能的な光電子デバイスへの展開が期待できる。一方で、デバイス応用を目指す上で合成される結晶球のサイズや位置の能動的な制御が非常に重要となる。また、様々な不純物ドーピングによる新たな発光特性や電気特性の発現も期待される。

2. 研究の目的

本研究では、近年注目されている光渦レーザープロセスを導入して ZnO 微結晶球の直径と位置の制御および効率的な不純物ドーピングの実現を狙う。具体的には、(1)光渦レーザーを駆使して直径・位置制御された ZnO 微結晶球を作製し、(2)急速加熱・固化レーザープロセスを利用した高効率な不純物ドーピングを実現し、(3)不純物ドーピング ZnO 微結晶球による WGM レーザー発振の波長制御の実現を目指す。

3. 研究の方法

実験に用いた光渦レーザー照射光学系とドロップレット飛散の様子を捕らえるための高速度カメラの観察概略図を図 1 に示す。Nd:YAG レーザーから出射されるパルス光をガウスビームに成形し、螺旋位相板を用いて直線偏光光渦に変換した。さらに、1/4 波長板を用いて円偏光光渦へと変換し、ターゲットに照射した。レーザー照射されたターゲットは融解して一部がドロップレットとして飛散する。その様子を高速度カメラにて観察し、光渦レーザーによるドロップレットのサイズや飛翔方向の制御の可能性を調査した。さらに飛散過程で結晶化した微結晶球を捕集し、構造および発光特性等々を評価した。発光特性評価では微動ステージを備えた顕微分光システムを用いた。光渦レーザーによるドロップレットの制御性の調査では、まず Si ウェハをターゲットとして用い、その後、ZnO 焼結体をターゲットとして ZnO 結晶球を合成した。不純物ドーピングでは Mg と Ho に注目し、MgO および Ho を混入したターゲットを準備してドーピング ZnO 結晶球を合成した。

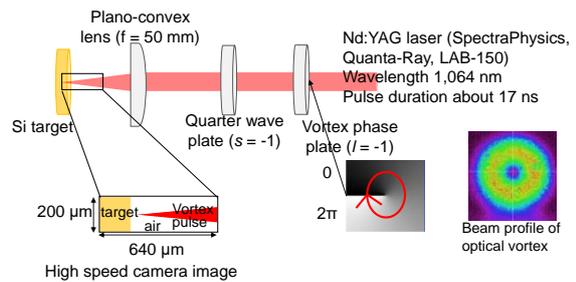


図 1 光渦レーザー照射光学系と高速度カメラ観察の概略図

4. 研究成果

(1)ZnO 結晶球の直径・位置制御

波長 1064 nm の光渦レーザーを Si ウェハに対して出力 0.7 mJ/pulse にて集光照射した際の高速度カメラの画像を図 2 に示す。左側の数字はレーザー照射からの経過時間である。通常の場合には飛散するドロップレットの粒径も飛散方向もランダムであるのに対し、光渦レーザー照射においてドロップレットがターゲット面から垂直方向に直線状に飛翔する様子が確認された。光渦レーザーはドーナツ状のビームプロファイルを有しており、融解したターゲットが光強度のない中心部に集まり、一部がドロップレットとして放出されることで生じていると考えられる。このとき、光渦のもつ角運動量が融解したターゲットに与えられることでドロップレットは自転しながら放出されるために直線性高く飛翔していると推測される。次に、レー

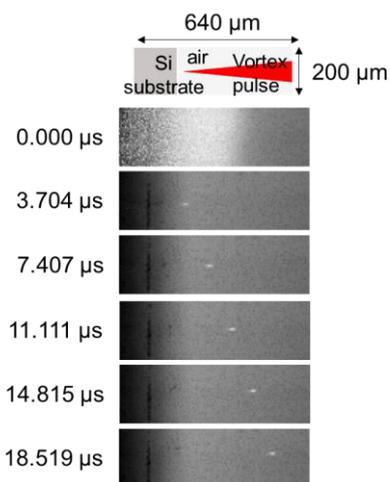


図 2 光渦照射時の Si ドロップレット直線飛翔の高速度カメラ像。

レーザー出力に対する合成される結晶球のサイズの変化を調査した。図 3 にレーザー出力を 0.1~0.7 mJ/pulse と変化した場合の Si 結晶球の直径の変化を示す。レーザー出力に応じてほぼ線形に直径が変化することを確認した。これは、レーザー出力の増加に応じて融解するターゲットの体積が増加し、ドロップレットとして飛散するサイズが変化するためと考えられる。なお、このときのドロップレットの飛翔速度は約 20~26 m/s であった。以上のことからレーザー出力による結晶球のサイズ制御が可能であることを明らかにした。この結果を踏まえて ZnO 焼結体をターゲットとして光渦レーザーを照射した結果を図 4 に示す。ZnO の場合にも同様に照射スポットから垂直方向に直線飛翔するドロップレットを確認した。さらに、透明基板を用いた結晶球の捕集と位置精度の調査を行なったところ、ターゲット表面から 200 μm の位置にて結晶球の捕集に成功し、垂直方向±5.5°の範囲で直線飛翔していることを確認した。このことから、光渦レーザーを用いた垂直飛翔による位置制御の有効性を実証した。

また、光渦レーザー生成用の光学素子を意図的に光軸からわずかに外してドーナツ状の強度分布に偏りをもたせたビームを使用することで、ドロップレットの飛翔方向を約±20°の範囲で変化できることを実験的に明らかにした。以上の結果から光渦レーザーによるターゲット表面垂直方向のみでなく任意の角度方向へ直線飛翔させることが可能であり、結晶球の位置制御において有効であることが示された。

(2)不純物ドーパ ZnO 結晶球の合成

本研究では、ZnO のバンドギャップ変調が可能なドーパントとして Mg に注目し、MgO を混入した ZnO 焼結体ターゲットを用いて Mg ドープ ZnO 結晶球の合成を行なった。実験では MgO 混入量 1, 5, 7, 10, 40, 60, 80 wt.% のターゲットを準備して、大気中レーザーアブレーションを行なった。その結果、図 5 に示すような構造体の生成を確認した。MgO 混入量が 10 wt.% 以下のターゲットにおいては球形の構造体が大量合成されたが、40 wt.% 以上ではいずれも角ばった構造体であった。合成された構造体の X 線回折分析の結果、MgO 10 wt.% までは ZnO のウルツ鉱型構造に起因する回折ピークが確認された。それに対し、40 wt.% 以上では ZnO 起因のピークは消失し、MgO の結晶構造起因のピークが確認された。さらに、ラマン分光分析において MgO 1~10 wt.% において混入量の増加に伴う ZnO の E2(low) ピークのレッドシフトを確認した。また、合成された構造体の元素分析結果からターゲットの混入量の約 2~5 倍の Mg 濃度となっていることを確認した。したがって、MgO 1~10 wt.% のターゲットにおいて合成された結晶球は ZnO と MgO の混晶 (ZnMgO) 構造を有し、混晶の比率もターゲットの混入量に対応していることが分かった。ターゲットよりも高い Mg 濃度の結晶球が合成されたのは ZnO と Zn の蒸気圧が MgO と Mg の蒸気圧に比べて高いためであると推測される。一方、MgO 40 wt.% 以上では ZnO 結晶構造を有しておらず、MgO として析出していると考えられ、本手法では Mg 濃度 15 wt.% 程度が混入量の上限と推測される。

次に、希土類元素の一つである Ho に注目し、Ho ドープ ZnO 結晶球の合成を試みた。研究協力者であるインド工科大学マドラスの Rao 教授提供の Ho ドープ ZnO 焼結体 (Ho 1 wt.%) をターゲットとして用いて大気中レーザーアブレーションにより結晶球を合成した。その結果、球体形状を有する構造体の合成を確認し、ラマン分光分析や元素分析の結果、ZnO 結晶構造を有する結晶球で有り、一様に Ho が分布していることを確認した。

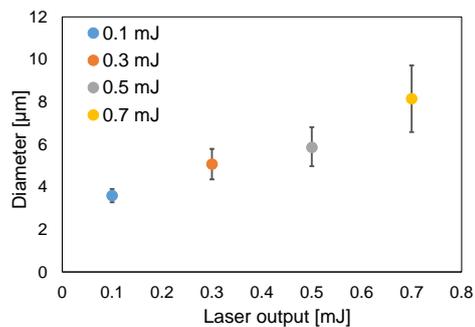


図 3 光渦レーザー出力に対する Si 結晶球のサイズ変化。

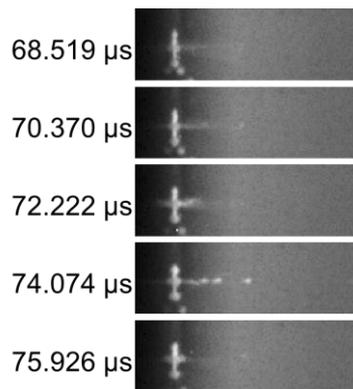


図 4 光渦照射時の ZnO ドロップレット直線飛翔の高速度カメラ像。

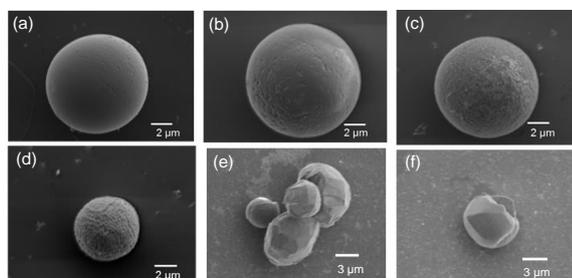


図 5 ZnMgO 結晶球の電子顕微鏡像。ターゲットの MgO 混入量 (a)1, (b)5, (c)7, (d)10, (e)40, (f)80 wt.%。

(3) 不純物ドーパ ZnO 微結晶球の発光特性評価

合成したドーパ ZnO 結晶球について顕微分光システムを用いて発光特性を評価した。波長 266 nm レーザーを用いた光励起において ZnMgO 結晶球からの WGM レーザー発振を確認した。図 6 にはターゲットに含まれる MgO 混入量に対する WGM レーザー発振波長の変化を示す。Mg 濃度に応じて短波長化することを確認し、最大で約 45 nm のブルーシフトを達成した。この結果は Mg 濃度によって紫外領域における WGM レーザー発振波長帯を連続的に制御できることを示しており、微小レーザーとして利用する際に有効となると考えられる。

次に、Ho ドーパ ZnO 結晶球の発光特性の測定結果を示す。図 7 に直径 3.1 μm の結晶球に対して波長 355 nm パルスレーザーを用いて光励起した際の発光スペクトルを示す。ZnO のバンド端に起因する 400 nm 付近に鋭いモードピークが得られた。このピークは励起光強度に対して明らかなしきい値特性をもって現れ、モード間隔 (4.3 nm) が WGM の理論計算にほぼ一致していることから WGM レーザー発振であることを確認した。また、可視光領域には全く発光がないことを確認した。この発光特性はドーパなし ZnO 結晶球と同等であり、Ho ドーピングによる変化は確認されなかった。一方、波長 488 nm 連続波レーザーによる光励起の場合、図 8

に示すように波長 640~670 nm 帯に発光が見られた。この波長帯の発光はドーパなし ZnO 結晶球からは得られない発光であることから Ho 特有の発光であるといえる。また、励起光強度の増加に伴って図 8(b)に示すような鋭いピークの立ち上がりが見られ、このモード間隔も WGM 理論値に対応していることから WGM 共鳴であることを確認した。

また、そのしきい値は波長 355 nm レーザーによる紫外 WGM レーザー発振のしきい値に比べて 10 分の 1 以下であることがわかった。以上のことから、Ho ドーパ ZnO 結晶球では励起波長に応じて同一結晶球から紫外光領域と可視光領域の WGM スペクトルが得られることを世界に先駆けて実証した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① 中村大輔, ボトムアップ/トップダウンレーザー加工による半導体ナノ・マイクロ結晶合成, 光アライアンス, Vol.30, 2019, pp.38-42 査読なし
https://www.nikko-pb.co.jp/products/detail.php?product_id=4498
- ② Fabitha, F. Nagasaki, Y. Fujiwara, Y. Wakiyama, D. Nakamura, M. S. Ramachandra Rao, Room temperature WGM resonances in the red spectral range from Ho³⁺ activated ZnO microspherical cavities, Applied Physics Letters, Vol.112, 2018, 262102 査読有り DOI: 10.1063/1.5031838
- ③ R. Tasaki, M. Higashihata, A. Suwa, H. Ikenoue, D. Nakamura, High-speed observation of semiconductor microsphere generation by laser ablation in the air, Applied Physics A,

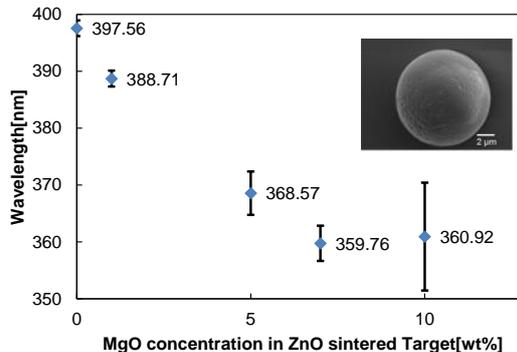


図 6 ZnMgO 結晶球の Mg 濃度に対する WGM レーザー発振波長の変化。

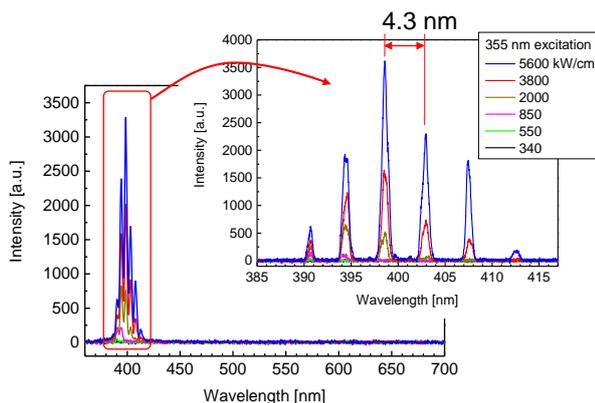


図 7 355 nm パルスレーザー励起による Ho ドーパ ZnO 結晶球の PL スペクトル。

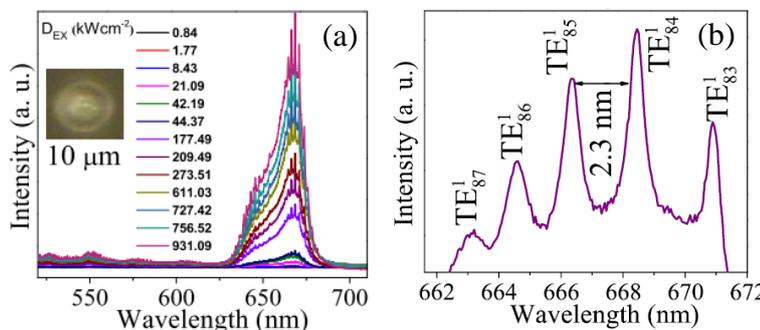


図 8 488 nm 連続波レーザー励起による Ho ドーパ ZnO 結晶球の PL スペクトル。(a)500~700 nm 帯。(b)660~670 nm 帯。

Vol.124:161, 2018, pp.1-6 査読有

DOI: 10.1007/s00339-018-1596-3

- ④ Parvathy Anitha Sukkurji, Yuki Fujiwara, Nilesh Jayantilal Vasa, M. S. Ramachandra Rao, Mitsuhiro Higashihata, Daisuke Nakamura, Optical and magnetic characterization of transition metal ion doped ZnO microspheres synthesized via laser ablation in air, Proc. SPIE, Vol.10090, 2017, 100901X 査読有
DOI: 10.1117/12.2253560
- ⑤ Daisuke Nakamura, Toshinobu Tanaka, Tatsuya Ikebuchi, Takeshi Ueyama, Mitsuhiro Higashihata, Tatsuo Okada, Synthesis of Spherical ZnO Microcrystals by Laser Ablation in Air, Electronics and Communications in Japan, Vol.99(10), 2016, pp.58-63 査読有
DOI: 10.1002/ecj.11874
- ⑥ Daisuke Nakamura, Toshinobu Tanaka, Takeshi Ueyama, Tatsuya Ikebuchi, Yuki Fujiwara, Fumiaki Nagasaki, Shuhei Takao, Mitsuhiro Higashihata, Hiroshi Ikenoue, Tatsuo Okada, Fabrication of P-, Sb-, and Mg-Doped ZnO Spherical Microcrystals by Laser Ablation in Air, Journal of Laser Micro / Nanoengineering Vol.11, 2016, pp.337-340 査読有
DOI: 10.2961/jlmn.2016.03.0010
- ⑦ Fumiaki Nagasaki, Tatsuya Shimogaki, Toshinobu Tanaka, Tatsuya Ikebuchi, Takeshi Ueyama, Yuki Fujiwara, Mitsuhiro Higashihata, Daisuke Nakamura, Tatsuo Okada, Synthesis and characterization of Sb-doped ZnO microspheres by pulsed laser ablation, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.55, No.8S3, 2016, 08RE07 査読有
DOI: 10.7567/JJAP.55.08RE07

〔学会発表〕 (計 27 件)

- ① 大島 広暉, 脇山 祐一朗, 川本 実季, 東畠 三洋, 池上 浩, 中村 大輔, 光渦パルスによる Si ドロップレット飛翔の挙動観察, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019
- ② D. Nakamura, Y. Wakiyama, K. Fabitha, H. Oshima, M. Higashihata, H. Ikenoue, N. J. Vasa, M. S. R. Rao, Fabrication of Oxide Semiconductor Nano/Micro Crystals for Optoelectronic Application, The 30th Annual General Meeting of MRSI and the First Indian Materials Conclave, 2018, 招待講演
- ③ Daisuke Nakamura, Yuichiro Wakiyama, Hiroki Oshima, Mitsuhiro Higashihata, Hiroshi Ikenoue, Nilesh J. Vasa, M. S. R. Rao, Fabrication of multicomponent semiconductor microspheres by laser ablation in air, Photonics West 2019, 2019
- ④ 中村 大輔, 脇山 祐一朗, 大島 広暉, 東畠 三洋, 池上 浩, N. J. Vasa, M. S. R. Rao, レーザーを用いた Ho ドープ ZnO マイクロ結晶球の合成, レーザー学会第 39 回年次大会, 2019
- ⑤ 脇山 祐一朗, 東畠 三洋, 諏訪 輝, 池上 浩, Nilesh J. Vasa, M. S. Ramachandra Rao, 中村 大輔, 不純物添加による ZnO マイクロ結晶球のレーザー発振波長制御, 応用物理学会九州支部学術講演会, 2018
- ⑥ Daisuke Nakamura, Ryohei Tasaki, Yuichiro Wakiyama, Sho Kawagoe, Hiroki Oshima, Mitsuhiro Higashihata, Hiroshi Ikenoue, Nilesh J. Vasa, M. S. R. Rao, Semiconductor Microspherical Crystal Whispering Gallery Mode Lasers, The International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics, 2018
- ⑦ 大島 広暉, 脇山 祐一朗, 川本 実季, 東畠 三洋, 中村 大輔, 光渦を利用した ZnO マイクロドロップレットの飛翔制御, 第 71 回電気・情報関係学会九州支部連合大会, 2018
- ⑧ 脇山 祐一朗, 東畠 三洋, 諏訪 輝, 池上 浩, Nilesh J. Vasa, M. S. Ramachandra Rao, 中村 大輔, Blueshift of whispering-gallery-mode lasing peaks from ZnMgO spheres, 第 71 回電気・情報関係学会九州支部連合大会 (国際セッション), 2018
- ⑨ D. Nakamura, Y. Wakiyama, M. Higashihata, H. Ikenoue, I. A. Palani, N. J. Vasa, M. S. R. Rao, Fabrication of ZnO nano/micro crystals by laser ablation-based technique, Indo-Japan Bilateral Symposium in Futuristic Materials and Manufacturing, 2018
- ⑩ D. Nakamura, "On-Demand Fabrication of Semiconductor Microspherical Crystal by Laser Ablation", International Workshop on Frontiers in Lasers and Applications, 2018, 招待講演

他 17 件

〔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]
ホームページ等
<http://laserlab.ees.kyushu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：岡田 龍雄

ローマ字氏名：OKADA Tatsuo

研究協力者氏名：池上 浩

ローマ字氏名：IKENOUE Hiroshi

研究協力者氏名：尾松 孝茂

ローマ字氏名：OMATSU Takashige

研究協力者氏名：Ramachandra Rao MAMIDANNA SRI RAMACHANDRA

ローマ字氏名：Ramachandra Rao MAMIDANNA SRI RAMACHANDRA

※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、研究者個人に帰属されます。