

機関番号：17102

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360142

研究課題名 (和文) ナノ微粒子支援レーザ堆積法による pn 接合を持つ

酸化亜鉛ナノワイヤの創製と応用

研究課題名 (英文) Synthesis of ZnO Nanowires Having pn Junction by NAPLD and Their Applications

研究代表者

岡田 龍雄 (OKADA TATSUO)

九州大学・大学院システム情報科学研究所・教授

研究者番号：90127994

研究成果の概要 (和文)：本研究の目的は、申請者の開発したナノ微粒子支援レーザ堆積法 (NAPLD) を用いた紫外発光素子開発の基礎を確立することである。得られた主要な成果は以下のとおりである。

- (1) P型ZnOナノワイヤの合成を目指して、PをドーピングしたZnOナノワイヤの合成に成功した。n型電導の原因になっている酸素欠陥に起因する可視発光がPやSbをドーピングにより減少、蛍光寿命の増加、低温ホトルミネッセンスによるアクセプタ準位の生成を確認した。
- (2) イオン注入によるPのナノワイヤへのドーピングを行った。イオン注入によりバンド端発光が消失することから、結晶格子構造が破壊されることが分かった。このサンプルの蛍光特性の回復に関して、レーザアニールにより紫外発光のみを示して酸素欠陥による可視発光のない状態に回復し、レーザアニールが大変有用であることを見出した。これはナノワイヤの内部にpn接合を形成するための手法として期待される。
- (3) p型ドーパントの注入法としてSbをドーパントとナノワイヤ成長の触媒として利用する手法を初めて確立した。この手法を利用してAlとSbを共添加しかZnOナノワイヤの合成に成功した。
- (4) NAPLD法と通常のPLD法を組み合わせ、ナノワイヤの半径方向に組成の異なるコアシェル構造の作製法を確立した。これは、ナノワイヤの径方向にpn接合を形成する手法として利用できる。
- (5) p型GaN基板上にn型ZnOナノワイヤを垂直に直接成長する技術を確立してヘテロpn接合の作製に成功するとともに、整流特性と紫外発光を確認した。
- (6) NAPLDによるZnOナノワイヤの作製において、作製条件を制御してナノウォールを作製できる条件を見出した。また、ZnOナノウォールは、ナノワイヤに比べて優れた電界放出特性を示すことを見出した。

研究成果の概要 (英文)：

The results obtained by this project are summarized as follows.

- (1) P-doped ZnO nanowires were successfully synthesized by NAPLD. It was observed by low temperature photoluminescence and the fluorescence lifetime measurement that the acceptor levels were formed and the lifetime was elongated by doping P or Sb. It was also observed that the green fluorescence that is considered to be related to the n-type conduction was weakened by the doping.
- (2) P-doping was also realized by the P ion-injection. The color of the ZnO nanowires injected by high energy P ions turned to be yellowish, indicating that the crystal structure was damaged. It was found that the pulsed-laser annealing is quite effective to recover the damaged ZnO crystals. The ion injection followed by the

laser annealing will be one of the promising method for the realization of p-n junction within a nanowires.

- (3) A new method where the thin Sb layer is used as both catalyst and the dopant has been proposed. Sb-doped ZnO nanowires and nanosheets were successfully synthesized by this method.
- (4) A core-shell structured ZnO nanowires have been successfully synthesized by combining NAPLD and conventional PLD. This method is useful to realize p-n junction along the radial direction of the nanowires.
- (5) It was found that the nanowall-structure of ZnO can be synthesized by properly adjusting the growth condition in NAPLD. The nanowalled ZnO showed an excellent field emission property.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2009年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2010年度	3,200,000	960,000	4,160,000
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：酸化亜鉛, ZnO, ナノワイヤ, LED, p-n 接合, レーザーアブレーション

1. 研究開始当初の背景

ZnO ナノ構造体の創製とそれを利用した各種光電子デバイスの開発は、国内はもとより世界中で現在もっとも活発に研究が行われている分野の一つである。ZnOは、酸素欠陥に起因する準位のために自発的にn型電導を示すため、実用的な素子の作製にはp型ZnOの開発は重要な開発課題である。ナノワイヤなどのナノ結晶についてもp型化の試みがいくつか試みられているが、いまだp型ZnOナノワイヤ作製の技術は確立していない。このように、p型ZnOナノワイヤやpn接合を持つZnOナノワイヤ作製と応用研究は緒についたばかりであり、研究を開始した当時はもとより現在でも大変チャレンジングな課題である。

2. 研究の目的

我々のグループは、ナノ微粒子支援レーザー堆積法（以下 NAPLD : Nano-particle

Assisted Pulsed Laser Deposition）を独自に考案しその成果は国内外の論文に引用されて世界的に広く認知されつつある。

本研究はこれらの成果を発展させて、pn接合を持つZnOナノワイヤの合成に不可欠なp型ZnOナノワイヤの合成を主目的にその光電子特性を明らかにし、ZnOナノワイヤを用いた紫外発光素子開発の基礎を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

石英チャンバー中に置いた ZnO ターゲットを KrF エキシマレーザーでアブレーションし、ターゲット前方に置いた基板上に結晶を成長する。代表的な作製条件は、ターゲットー基板間距離 1.5cm, チャンバー内温度 1000℃, レーザフルエンス 4J/cm², 繰り返し周波数 20Hz, 圧力 260 Torr の流量 27.5sccm の Ar ガス中で行っている。

n型 ZnO ナノワイヤの作製では、ターゲットには純 ZnO ターゲットを用いた。p 型 ZnO の作製法としては、P また Sb をドーピングした ZnO ターゲットを用いた。基板には通常 c-カットサファイア基板を用いた。Sb のドーピングでは、Si 基板に Sb を蒸着して触媒として用いるとともに、ターゲットには純 ZnO か Al ドーピング ZnO を用いて共添加ナノワイヤの作製も行った。

作製した ZnO ナノ構造体は、XRD により結晶方位の確認、SEM による形状観察を行った。また、TEM による構造解析と EDX による組成分析を行った。光特性は、He-Cd レーザ励起によるホトルミネッセンス測定を行った。また、n 型 ZnO 薄膜や市販の p 型 GaN 薄膜と ZnO ナノワイヤを接触して電気特性を評価した。

4. 研究成果

4.1 Pイオンのドーピング

P型ZnOナノワイヤの合成を目指して、PをドーピングしたZnOターゲットを用いてZnOナノワイヤの合成に成功した。n型電導の原因になっている酸素欠陥に起因する可視発光がPのドーピングにより減少し、蛍光寿命が増加すること、低温ホトルミネッセンスによるアクセプタ準位の生成などを確認した。

Pの注入方法として、イオン注入によるPのナノワイヤへのドーピングについて実験的に検討を行った。イオン注入によりバンド端発光が消失することから、結晶格子構造が破壊されることが分かった。このサンプルの蛍光特性の回復に関して、電気炉によるアニールとレーザアニールの効果を比較検討した。その結果、レーザアニールの場合は酸素欠陥による可視発光がなく、強い紫外発光が観測され、レーザアニールが結晶構造の回復に大変有用であることを見出した。これはナノワイヤの内部にp-n接合を形成するための手法として期待される。図1にレーザアニールによる蛍光スペクトルの変化を示す。

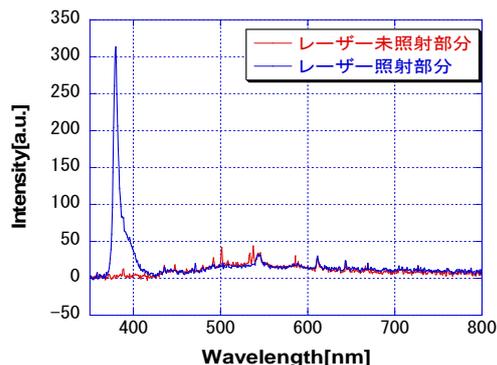


図1 レーザアニールによるPLの回復

4.2 新方式によるSbドーピングとAl, Sbの共ドーピング

p型ドーパントと元素として、Sbのドーピングについて実験的に検討を行った。その際、ターゲットにSbをドーピングするのではなく、基板に数nmのSb薄膜を真空蒸着し、このSbを触媒としてナノワイヤを成長し、同時に成長中の熱拡散によりSbをナノワイヤ中に拡散させる手法を初めて確立した。さらに、AlをドーピングしたZnOターゲットを用いて、Sbを触媒として利用する方法と組み合わせ、AlとSbを共添加したZnOナノワイヤの合成に成功した。2元素同時添加により安定なp型化を実現できるとの報告があり、新しい成長方法として期待される。

4.3 コアシェル構造の作製

NAPLD法と通常のPLD法を組み合わせ、ナノワイヤの半径方向に組成の異なるコアシェル構造の作製法を確立した。すなわち、まずSbをドーピングしたZnOナノワイヤを基板に垂直に成長し、次にターゲットを切り替えて、純ZnOをナノワイヤの周囲に均一に堆積することに成功した。これにより、径方向にpn接合を形成する際に必要な基本技術を確認した。

4.4 ヘテロp-n接合の実現

p型GaN基板上にn型ZnOナノワイヤを垂直に直接成長する技術を確認してヘテロpn接合の作製に成

功するとともに、整流特性と紫外発光を確認した。さらに、機械的に接触させたp型Ga_N基板とn型ZnOナノワイヤの接触部に、ZnOにより吸収される375 nmレーザー光を照射し、ナノワイヤの先端のみ溶解させてGa_N薄膜と融着する手法を確立した。レーザー融着により紫外発光が増加することも確認した。図2にレーザー融着前後のLED発光の変化の様子を撮影したCCD画像を示す。レーザー融着により発光点が増加しているのが分かる。

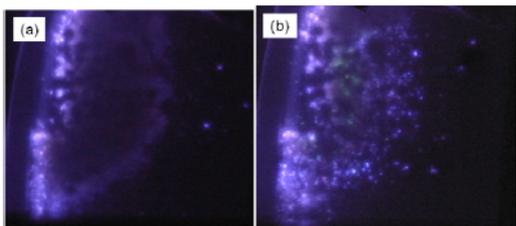


図2 pGa_N/ZnOナノワイヤによるヘテロLEDの紫外発光画像。(a)レーザー融着前、(b)融着後。

4.5 ZnOナノウォールの作製と電界放出特性

NAPLDによるZnOナノワイヤの作製において、作製条件を制御して図3のようなナノウォールを作製できる条件を見出した。このZnOナノウォールは、ZnOナノワイヤに比べて優れた電界放出特性を示すことを見出した。また、カーボンナノチューブなどと比べてもほぼ遜色のない電界放出特性を示すことを確認した。ZnOは酸化物であり、カーボンナノチューブのように残留ガスによる酸化消耗もないと考えられるので、実用的な電界放出素子の開発に適している。

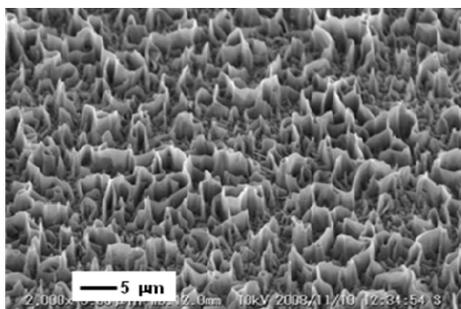


図3 ZnOナノウォールのSEM画像。

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 18 件)

- (1) D. Nakamura, K. Okazaki, I. A. Palani, M. Higashihata and T. Okada, “Influence of Sb on a controlled-growth of aligned ZnO nanowires in nanoparticle-assisted pulsed-laser deposition”, *Appl. Phys. A*(2011) in press (査読あり).
- (2) 中村大輔, 久保佳津輝, 岡崎功太, 東島三洋, 岡田龍雄, “UV-LED作製のためのZnOナノワイヤとGa_N薄膜のレーザー融着”, *レーザー研究*39(2011)188-192). (査読あり)
- (3) B. Q. Cao, K. Sakai, D. Nakamura, I. A. Palani, H. B. Gong, H. Y. Xu, M. Higashihata, and T. Okada, “Stimulated Optical Emission from ZnO Nanobelts Grown with a Simple Carbothermal Evaporation Method”, *J. Phys. Chem. C*115(2011) 1702–1707. (査読あり)
- (4) 岡田龍雄, “レーザーアブレーションを利用した半導体な結晶の作製と応用”, *応用物理* 79(2010) 130~134. (査読なし)
- (5) Ruiqian Guo , Masato Matsumoto , Takafumi Matsumoto , Mitsuhiro Higashihata , Daisuke Nakamura , Tatsuo Okada, “Aligned growth of ZnO nanowires by NAPLD and their optical characterizations”, *Applied Surface Science* 255(2009) 9671–9675. (査読あり)
- (6) B. Q. Cao, T. Matsumoto, M. Matsumoto, M. Higashihata, D. Nakamura and T. Okada, ZnO Nanowalls Grown with High-Pressure PLD and Their Applications as Field Emitters and UV Detectors”, *J. Phys. Chem. C*113(2009) 10975–10980. (査読あり)
- (7) 西村淳, 松本正人, 東島三洋, 郭 蓉青, 岡田龍雄,”ナノ微粒子支援レーザー堆積法によるZnOナノワイヤの作製と単一ZnOナノワイヤの光特性”, *レーザー研究*36(2008)499-504. (査読あり)
- (8) R.Q. Guo , J. Nishimura, M. Matsumoto, D.

Nakamura, and T. Okada, “Catalyst-free synthesis of vertically-aligned ZnO nanowires by nanoparticle- assisted pulsed laser deposition”, Appl Phys A93 (2008) 843–847. (査読あり)

他

[学会発表] (計 48 件)

- (1) D. Nakamura, A. Kumeda, K. Okazaki, M. Higashihata and T. Okada, “Synthesis and characterization of layer structured ZnO nanowire for ultraviolet light emitting diode”, SPIE Photonic West (2011)1月25日 San Francisco (SPIE Green Phonics Award).
- (2) D. Nakamura, K. Sakai, T. Okada, “Synthesis and optical property of nano-structured ZnO crystals by nanoparticle-assisted pulsed laserdeposition”, International Conference Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies, (2010)7月5日, -Sankt Peterburg (Invited).
- (3) T. Okada, “Synthesis and Characterization of ZnO Nano-Crystals by Nanoparticle-Assisted Pld and Their Application to Light Emitting Devices”, 4th Pacific International Conference on Applications of Lasers and Optics (2010)3月23日. Wuhan (Invited).
- (4) T. Okada, “Synthesis and characterization of phosphorous-doped ZnO nanocrystals by nanoparticle-assisted pulsed laser deposition”, Photonic West (2010)1月24日, San Fransisco.
- (5) B. Q. Cao, T. Matsumoto, K. Okazaki, M. Higashihata, K. Sakai, T. Ikari and T. Okada, “Synthesis and Characterization of Phosphorus-Doped ZnO Nanowires and Nanowalls by Nanoparticle-Assisted Pulsed Laser Deposition”, Conference on laser ablation (2009)11月22日, Singapore.
- (6) B. Q. Cao, T. Matsumoto, M. Higashihata, M. Matsumoto, D. Nakamura, T. Okada, “Synthesis

and Characterizations of Phosphorusdoped ZnO Nanostructures by PLD”, The 5th International Congress on Laser Advanced Materials Processing (2009)6月30日, Kobe.

他

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：p 型 ZnO ナノ構造体および該 p 型 ZnO ナノ構造体を備えてなる紫外線センサならびに p 型 ZnO ナノ構造体の製造方法

発明者：岡田龍雄, 曹 丙強

権利者：国立大学法人九州大学

種類：

番号：特開 2011-051868

出願年月日：平成 21 年 9 月 4 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://laserlab.ees.kyushu-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 龍雄 (OKADA TATSUO)

九州大学・大学院システム情報科学研究院・教授

研究者番号：90127994

(2) 研究分担者

(なし)

研究者番号：

(3) 連携研究者

(なし)

研究者番号：