

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600118

研究課題名(和文)有機無機ハイブリッドヘテロ接合による電気励起酸化亜鉛微小球レーザの実現

研究課題名(英文) Realization of ZnO Micro-Sphere Laser electrically excited through organic and inorganic hybrid hetero-junction

研究代表者

岡田 龍雄 (OKADA, TATSUO)

九州大学・システム情報科学研究科(研究院・教授)

研究者番号：90127994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：レーザアブレーション法によりZnO微小球を作製し、p型有機導電体としてpoly(3,4-ethylene-dioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (通称 PEDOT/PSS)を使用し、n型ZnO微小球とでヘテロp-n接合する手法を確立した。作製したヘテロ接合について光・電気特性を調べた。その結果、整流性を確認するとともに、エレクトロルミネッセンス(EL)を観測することに初めて成功した。さらに、一部の試料からは、ELスペクトルにおいてWGMモードによる共鳴効果も観察された。

研究成果の概要(英文)：ZnO micro-spheres were synthesized by laser ablation in air using a Q-switched Nd:YAG laser. The p-n junction was fabricated with 3,4-ethylene-dioxythiophene: poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) film as a p-type organic conductor and a n-type ZnO sphere. The electrical and optical characteristics of the fabricated junction was examined. As the results, the rectifying characteristics and the EL emission were successfully observed. In some samples, the WGM mode structure was observed in the EL spectrum.

研究分野：総合理工

キーワード：酸化亜鉛 ZnO 微小球 WGM p-n接合 有機-無機ハイブリッド

## 1. 研究開始当初の背景

微小球などのWGMを用いたマイクロレーザーは微小光源やセンサーへの応用が期待されており、各所で活発な研究がおこなわれていた。微小球のウィスパーリングギャラリモード(WGM)を利用したレーザー発振は、これまではガラスやプラスチック微小球に、半導体ナノ微粒子や色素をドープしたものがほとんどで、発振も可視から近赤外の波長域に限られていた。これに対して本グループでは、ZnO微小球結晶の簡便な作製方法を開発し、ZnO微小球結晶を用いて光励起によるWGMでの紫外レーザー発振を初めて報告していた。

実用的な観点からは電気励起による発振を実現することが望まれるが、そのためには*p*型ZnOの実現が不可欠であるが、ZnOでは安定な*p*型ZnOの作製技術は確立されていない。そこで、我々は*p*型GaNとZnO微小球でヘテロ*p-n*接合を実現してEL発光の観測に成功している。しかし、*p*型GaN薄膜と微小球の接合は点接触となるため励起領域が微小でレーザー発振に至っていない。

## 2. 研究の目的

本研究は、微小球のなるべく広範な表面に*p-n*接合を作製するため*p*型有機導電体を用いて微小球の表面をコーティングする方法で*p-n*接合を実現して、将来の電気励起によるレーザー発振の基礎を確立することである。

## 3. 研究の方法

ZnO微小球は、照射フルエンス160~250 J/cm<sup>2</sup>程度で焼結ZnOターゲットに大気中でNd:YAGレーザー光を集光照射して作製した。アブレーションによって融解したZnOターゲットの一部はドロップレットとして空气中を飛散する。液状のドロップレットは飛散過程で表面張力により自ら球体形状となり、さらに再凝固することでZnO微小球が作製される。

作製したZnO微小球は、SEMにより形状観察を、カソードルミネッセンスによる蛍光特性評価を行った。また、光特性はHe-Cdレーザー励起によるホトルミネッセンス測定を行うとともに、パルスYAGレーザーの第3高調波で励起してWGM発振特性を評価した。

## 4. 研究成果

### 4.1 ZnO微小球の作製と評価

ZnO微小球の作製は、大気中でZnO焼結体ターゲットにNd:YAGレーザーを集光照射し、アブレーションにより飛散した熔融ドロップレットをターゲットの下部に設置している基板上に補修して作製した。作製したZnO微小球は走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope:SEM、KEYENCE VE-7800)で観察した。典型的なZnO微小球のSEM像を、図1に示す。球形状の滑らかな表面を持つZnO微小球が得られていることが確認された。

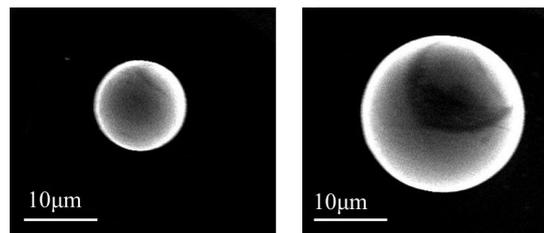


図1 作製したZnO微小球のSEM画像例

図2に微小球のカソードルミネッセンス(CL)像とCLスペクトルを示す。CL像には溝のような暗線が確認できる。また、CLスペクトルから発光波長はZnOのバンド端に起因する370nmであることが分かった。したがって、CL像におけるマイクロスフィア上の暗線は結晶粒界を示しているものと考えられる。つまり、このマイクロスフィアは多結晶体であると推測される。

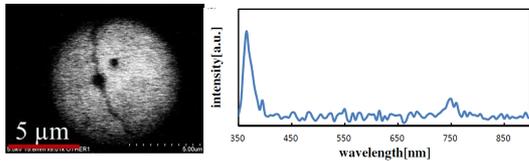


図2 CL像とCLスペクトル

#### 4.2 PEDOT:PSSの導電率向上

本研究では、*p*型有機導電体として PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))を用いた。PEDOT:PSSの導電率は、製品により違いはあるが、正孔注入用に用いられる PEDOT:PSS の導電率は 1 Ωcm 未満と低い。極性分子であるエチレングリコールを添加すると PEDOT:PSS の導電率が向上するとの報告がある。そこで本研究でもエチレングリコール添加による導電率向上を試みた。表 1 にホール効果測定の結果を示す。エチレングリコールの添加により導電率を大きく向上させることに成功した。

表 1 PEDOT:PSS の導電率

	キャリア濃度 [cm <sup>-3</sup> ]	移動度 [cm <sup>2</sup> /Vs]	抵抗率 [Ωcm]	導電率 [Ωcm]
560596	1.07×10 <sup>20</sup>	1.88×10 <sup>-1</sup>	2.17	4.19×10 <sup>-3</sup>
560596(仕様)			1.00×10 <sup>5</sup>	1.00×10 <sup>-5</sup>
AI4083	1.31×10 <sup>20</sup>	5.41	9.29	4.56
AI4083(仕様)			500-5000	2*10 <sup>-4</sup> ~2*10 <sup>-3</sup>

#### 4.3 有機-無機ハイブリッドpn接合の形成と評価

有機-無機ハイブリッド pn 接合の形成では PEDOT:PSS をスピコートによって製膜する場合がある。ITO 基板、SOG(Spin-on-Glass)に対して PEDOT:PSS を 1 滴滴下した際の接触角を図 3 に示す。接触角が大きく濡れ性が悪いことが分かる。

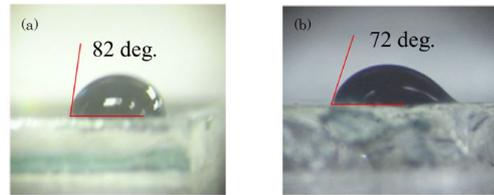


図 3 ITO (a) 基板と SOG (b) 上の PEDOT:PSS の液滴

そこで、基板の濡れ性改善を図るため、エキシマランプ(MS-A100、UER20-172)を用いて波長 172 nm の紫外線を基板に照射した。エキシマランプ照射後の接触角を図 4 に示す。エキシマランプ照射によって基板の濡れ性が大幅に向上したことが分かる。

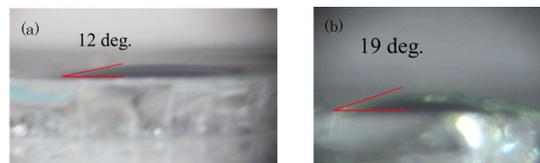


図4 172 nm光照射後のITO (a) 基板、SOG (b) 上の PEDOT:PSSの液滴。

次に、図 5 に示すように ZnO マイクロスフィアの上に *p* 型有機材料を製膜してデバイスを作製するトップコンタクト型と、図 6 に示すように *p* 型有機膜を製膜した後に ZnO マイクロスフィアを作製し ZnO マイクロスフィアの底面が *p* 型有機膜と接触しているボトムコンタクト型のデバイスを作製した。

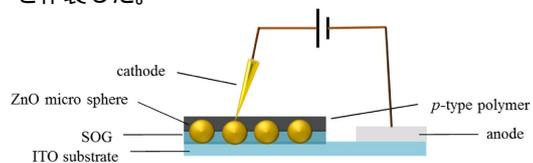


図 5 トップコンタクト型接合

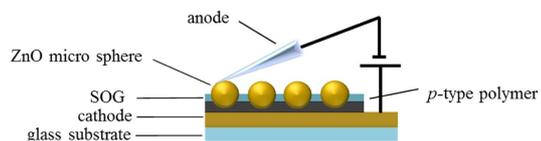


図 6 ボトムコンタクト型接合

次に、デバイスの作製について述べる。ITO 基板上に ZnO 微小球を設置し、SOG 処理を施し、その後エキシマランプを 30 分間照射し、さらに PEDOT:PSS を 1  $\mu$ L 滴下し、*p-n* 接合を作製した。図 7 にデバイスの顕像と *I-V* 特性を示す。発光の確認はできていないが、約 4 V での立ち上がりを確認でき、整流性を確認した。

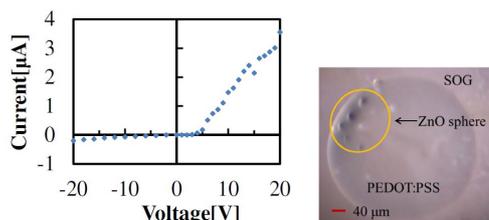


図 7 試料の光学顕微鏡像 (右) と *I-V* 特性 (左)

次に、ボトムアップ型のデバイスを作製した。金をガラス基板上に製膜し、30 分間エキシマランプを照射した後にスピコートによって PEDOT:PSS を製膜し、乾燥させた後に ZnO マイクロスフィアを作製した。そこに SOG 処理を行った後に電極を作製した。図 8 (a) に *I-V* 特性を示す。順バイアス時には約 3 V 程度での立ち上がりを確認し、微弱ではあるが 680 nm をピークとした可視から赤外領域におよぶブロードな発光を確認した。図 8 (b), (c) に発光の様子を、(d) に発光スペクトルを示す。逆バイアスでも電流が流れており、100  $\mu$ A を超える電流量を記録し、かつ発光を確認した。この発光スペクトルは、微弱ではあるが 390 nm にピークがあり順バイアスの時と同様の波長域での発光が観測された。また、この可視から赤外にかけての発光に関しては WGM による共鳴モードが確認された。逆バイアス時の駆動ではあるものの、十分な発光強度を有する場合光閉じ込めを実現できることが確認できた。

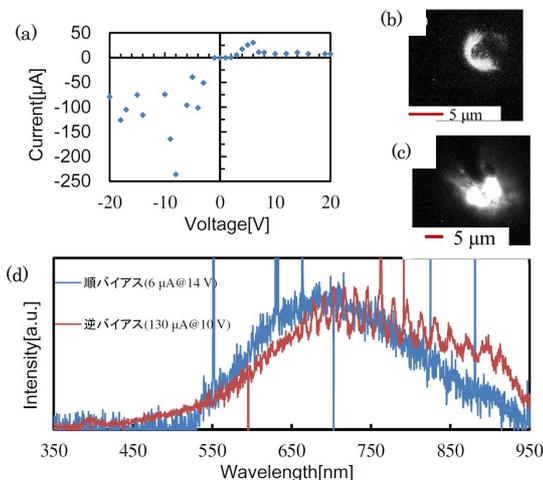


図 8 (a) *I-V* 特性、(b)と(c) 発光の CCD 画像、(d) 発光スペクトル

## 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 1 件)

- (1) T. Ikebuchi, N. Tetsuyama, M. Higashihata, H. Ikenoue, D. Nakamura, T. Okada, “Hybrid hetero *p-n* Junction Between ZnO Microspheres and *p*-type Materials”, Proc. International Conference on Key Engineering Materials, KEM0010, (平成 27 年 3 月) (査読あり)

〔学会発表〕(計 1 件)

- (1) 池淵達也, 東畠 三洋, 中村 大輔, 岡田 龍雄, “ZnO マイクロスフィアを用いた無機・有機ハイブリッド *p-n* 接合”, 照明学会全国大会 (平成 26 年 3 月) 福井市。

他

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

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

中村 大輔 (Nakamura Daisuke)  
九州大学・大学院システム情報科学研究院・  
准教授

研究者番号：40444864

##### (3)連携研究者

(なし)

研究者番号：