

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 4月16日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760036

研究課題名（和文） 干渉光学系を利用したZnOナノワイヤの配列制御

研究課題名（英文） Position Control of ZnO nanowire using interference laser irradiation

研究代表者

中村 大輔（NAKAMUA 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

研究成果の概要（和文）：

次世代の紫外発光デバイスのビルディングブロックとして注目されている酸化亜鉛（ZnO）ナノワイヤについて、レーザー干渉光照射装置を開発し、触媒を必要としない配列 ZnO ナノワイヤの作製に成功した。さらに、2 光束干渉を利用して配列 ZnO ナノウォールを作製し、光学特性評価においてレーザー発振を確認した。

研究成果の概要（英文）：

ZnO nanowires have received considerable attention as building blocks of the optical devices in UV region. We have succeeded in growing the catalyst-free and aligned-ZnO nanowires using interference laser irradiation. Aligned-ZnO nanowalls were also synthesized using two-beam interference, and UV lasing from the ZnO nanowall excited by pulsed-laser beam was obtained.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：ZnO, ナノワイヤ, 干渉光学, ビルディングブロック, 配列制御

1. 研究開始当初の背景

ZnO は、資源的に豊富で、環境にも優しい低環境負荷材料であるとともに、優れた紫外線発光効率を有することから各種光電子デバイスへの応用開発が国内外を問わず活発に行なわれている。中でも、特徴的なナノ結晶の一つである ZnO ナノワイヤは、従来の薄膜では達成し得ない結晶性と光電子デバイスのアセンブリにおける利点を有するため、ナノワイヤの創製と応用に関する研究は世界的に注目されている。本研究代表者が所属する研究グループでは、独自に開発したナノ微粒子支援レーザー堆積（NAPLD: Nanoparticle Assisted Pulsed Laser Deposition）法により様々な ZnO ナノ結晶の

創製に成功してきた。中でも、ナノワイヤに関してはこれまでに触媒を用いずに垂直および水平配向制御を達成している。しかしながら、ZnO ナノワイヤを利用した光電子デバイスの実用化には、ナノワイヤの成長方向制御に加え、成長位置制御が不可欠である。一般に、位置制御には Au などの触媒が用いられるが、触媒のパターニングには煩雑なリソグラフィ工程が必要、デバイス作製時には触媒が不要、といった課題点がある。ZnO は自己組織化特性より自らを核として成長できる特長をもつため無触媒の成長位置制御が期待されるが、現在のところ、自在に成長位置を制御できる作製技術は確立されていない。

2. 研究の目的

本研究では干渉光学系を利用したレーザー照射と NAPLD 法を組み合わせた ZnO ナノワイヤの成長位置制御技術を確立することを目的として研究を行なう。具体的には、次の項目について研究を行なった。

- (1) 干渉光学系を用いたレーザー照射装置の開発
- (2) レーザー照射後の ZnO バッファ層解析と配列 ZnO ナノワイヤの作製
- (3) 配列 ZnO ナノワイヤの構造解析および光学特性の評価

3. 研究の方法

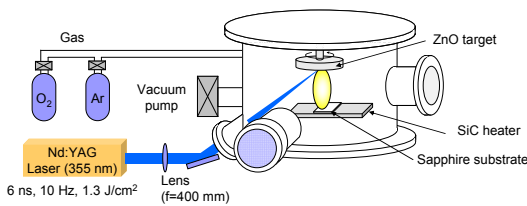


図1 NAPLD 実験装置図.

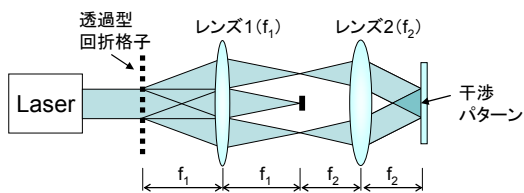


図2 干渉光学系を用いたレーザー照射装置の概略図.

ZnO ナノワイヤの作製は図1に示す NAPLD 実験装置を使用して行なった。真空チャンバー内にて ZnO 焼結体ターゲットを Nd:YAG レーザーの第3高調波 (355 nm) でアブレーションし、加熱したサファイア基板の上に堆積させることで基板の上に ZnO ナノ結晶が作製される。ZnO ナノワイヤの配列制御においては、i) ZnO バッファ層の作製、ii) レーザー干渉光の照射、iii) NAPLD による ZnO ナノ結晶作製の3ステップにて実施した。i と iii のステップは同一の真空チャンバーで行なうため、単一装置で作製することが可能である。まず、ZnO バッファ層の作製では O₂ ガス 3 Pa (ガス流量 5 sccm)、レーザーフルエンス 0.75 ~ 1.5 J/cm²、基板温度 500 ~ 650 °C、堆積時間 1 ~ 20 分間の条件にてサファイア基板の上に堆積を行なった。次に、真空チャンバーからバッファ層を取り出し、図2に示すレーザー干渉光学系を用いてバッファ層に対して4光束干渉パターン照射を行なった。干渉光学系は透過型回折格子と2つのレンズから構成されており、レンズ1

にてコリメートされたビームを空間フィルタで選択することでレンズ2の集光面に任意の多光束干渉パターンを形成することができる。回折格子の格子間隔を d 、レンズの焦点距離を f_1 、 f_2 とすると4光束干渉パターンの干渉ピッチは $(f_2/f_1)d/\sqrt{2}$ と算出される。実験では、4光束以外に2光束干渉光でも実験を行なった。干渉光照射後、サンプルを再び真空チャンバー内に設置し、基板温度 750 °C、Ar ガス 26.7 kPa (ガス流量 20 sccm)、堆積時間 10 ~ 20 分間にて ZnO ナノ結晶を作製した。

4. 研究成果

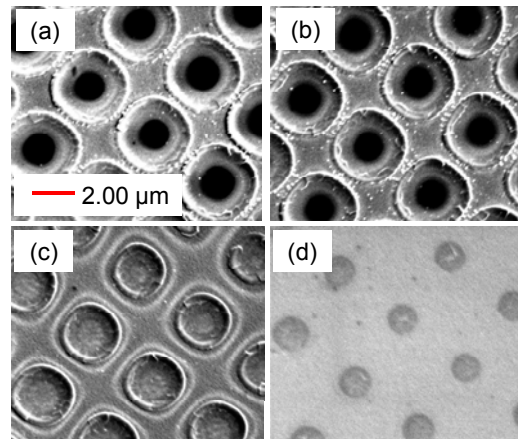


図3 レーザー干渉光を照射した ZnO バッファ層 (膜厚約 130 nm) の SEM 画像, (a) 1.5, (b) 1.0, (c) 0.5, (d) 0.15 J/cm².

図3に4光束レーザー干渉光照射したバッファ層表面の電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 画像を示す。レーザー干渉光の照射フルエンスを 1.5 ~ 0.15 J/cm² と変化させて照射を行なった。このときのバッファ層の堆積時間は10分間であり、堆積膜厚は約 130 nm であった。実験に使用した光学系から算出される干渉パターンに対応したピッチで照射痕が確認され、照射フルエンスが高いほど大きな照射痕であった。フルエンス 1.5, 1.0 J/cm² の照射では照射スポット中央部はアブレーションにより基板表面が露出しており、スポット周辺部は融解、再凝固により隆起した形状となっていた。照射フルエンスが低くなるにつれて、基板表面が露出するような照射痕は確認されず、0.15 J/cm² では照射部と未照射部の違いをわずかに識別できるような表面形状であった。このフルエンス以下の照射では SEM による表面形状変化は確認できなかった。このバッファ層を再度、真空チャンバー内に設置し、ZnO ナノ構造体の作製を行なった。図4に干渉加工を施したバッファ層上に作製した ZnO ナノワイヤの SEM 画像を示す。このときの堆積時間は 10 分間であった。照射

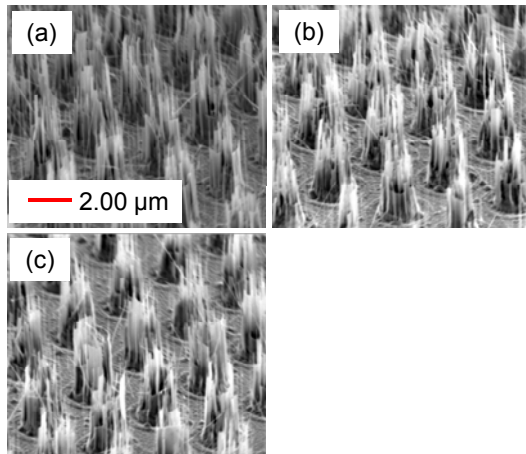


図4 図3の ZnO バッファ層上に作製した ZnO ナノ構造体の SEM 画像. 干渉光照射フルエンス(a) 1.5, (b) 1.0, (c) 0.5 J/cm².

スポット周辺部に垂直配向した直径約 100 nm, 長さ 2 ~ 4 μm の ZnO ナノワイヤが成長しており, 干渉パターンに対応した配列 ZnO ナノ構造体が確認できる. 一部のナノワイヤは互いに融合してウォール形状となっている箇所も見られた. なお, 0.15 J/cm²にて照射した領域ではパターン成長は確認できなかった.

次に, 堆積時間を 60 分間に延ばして作製した結果を図5に示す. 干渉パターンに対応した加工痕の端部に沿って成長した円筒状のナノ結晶が確認できる. 干渉光未照射部からも六角柱の形状を有する垂直 ZnO ナノワイヤの成長が見られるが, 端部のウォール状結晶はワイ

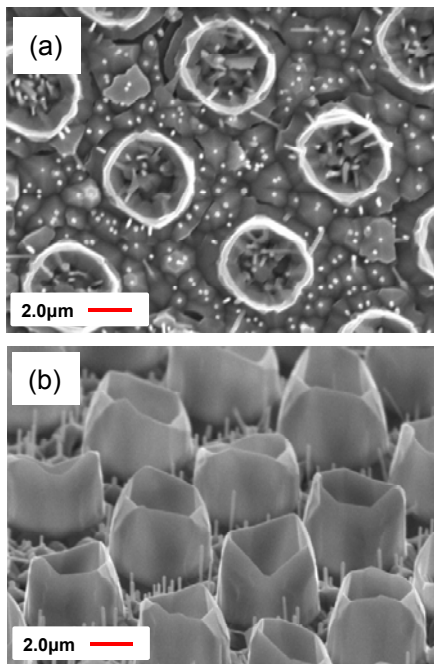


図5 4 光束干渉光を照射したバッファ層上に作製した ZnO ナノ結晶の SEM 画像. (a)真上から, (b)斜めから.

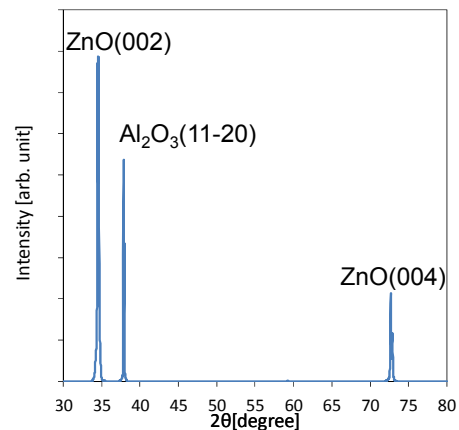


図6 ZnO ナノ結晶の XRD スペクトル.

ヤ長よりも高く成長している. したがって, 干渉光加工端部では堆積する ZnO ナノ微粒子の吸着度や結晶核の成長率が促進されていることが考えられる. 一方, 図5にて見られる円筒状 ZnO ナノ結晶の直径は干渉加工痕の縁径よりも小さなサイズであった. これは, バッファ層の表面形状も結晶核形成に寄与している可能性があることを示唆している. 今後, 成長メカニズムを明らかにするためにレーザー光を照射したバッファ層表面の状態を詳細に分析する必要があるが, 60 分間堆積させることで非常に特徴的な ZnO ナノ結晶の成長に成功した. この周期構造 ZnO ナノ結晶の X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) スペクトルを図6に示す. この結果より ZnO ナノ結晶は高い結晶性を有しており, これまで作製してきた ZnO ナノ結晶と同様に c 軸方向に配向成長していることがわかった.

次に, 干渉光学系の空間フィルタを変更して 2 光束レーザー干渉光を照射した場合の結果を示す. 作製条件は, 図5のサンプルと同じ条件にて行なった. 図7に作製した ZnO ナノ結晶の SEM 画像を示す. 2 光束干渉パターンに対応したピッチで垂直配向した ZnO ナノウォール状結晶が成長していることがわかる. これまでに NAPLD により ZnO ナノウォールやナノシートの作製に成功してきたが, 自己組織的に基板上に成長するため, その成長方向はランダムであった. 本研究にてレーザー干渉光を導入することで配列ナノウォールの成長に初めて成功した. 水平方向に 10 μm 以上の幅を有しており, 高さ方向はばらつきがあるものの, 最高部で約 7 μm であった. なお, 厚さは 100~200 nm と見積もられる. 配列 ZnO ナノウォールの成長メカニズムを詳細に調査する必要があるが, 図7(a)の SEM 画像で観察された ZnO ナノウォールの側壁表面は波打ったような形状に見える. これは, 干渉光による加工痕にそってナノワイヤが楕状に成長し, それらが連結することでウォールを形成したことが考えら

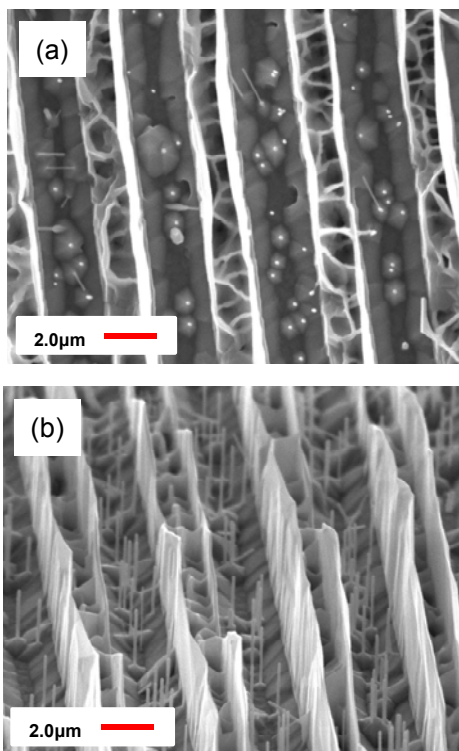


図7 2光束干渉光を照射したバッファ層上に作製した ZnO ナノ結晶の SEM 画像. (a)真上から, (b)斜めから.

れる.

4 光束および 2 光束干渉にて作製した ZnO ナノ結晶について光学特性を調査した. He-Cd レーザー (325nm) にて励起した際の室温 フォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL) を計測した結果を図 8 に示す. 比較のために干渉光未照射部の PL も合わせて示してある. なお, 各 PL スペクトルは波長 380 nm のピーク値にて規格化してある. いずれの ZnO ナノ結晶からも ZnO のバンド端起因と見られる強い紫外発光が計測された. さらに, 530 nm 付近をピークとする弱い発光も見られた. 可視光領域のブロードな発光は ZnO 結晶内の酸素欠陥などの点欠陥によるドナー準位からの発光と見られるが, 紫外ピークに比べて 1/10 程度に低いことから作製された ZnO ナノ結晶は欠陥の少ない高い結晶性を有していることが伺える. なお, 干渉光未照射部の可視光領域発光が最も低くなっている. 図 5, 図 7 からわかるように干渉光未照射部にも低密度な ZnO ナノワイヤが成長しており, このナノワイヤの結晶性が最も高かったことが考えられる. つまり, 周期構造 ZnO ナノ結晶は ZnO ナノワイヤに比べてわずかに結晶欠陥を含んでいる可能性があることを示唆している.

最後に, パルスレーザー励起による PL 特性を測定した. Nd:YAG レーザー ($\Delta t=5$ ns, 20 Hz) の第三高調波(355nm)にて図 7 に示す配列 ZnO ナノウォールを励起した際の PL ス

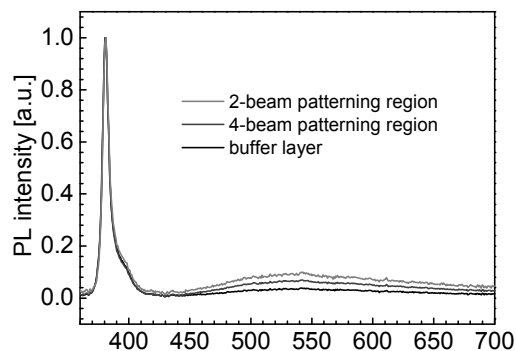


図8 ZnO ナノ結晶,とバッファ層の PL スペクトル.

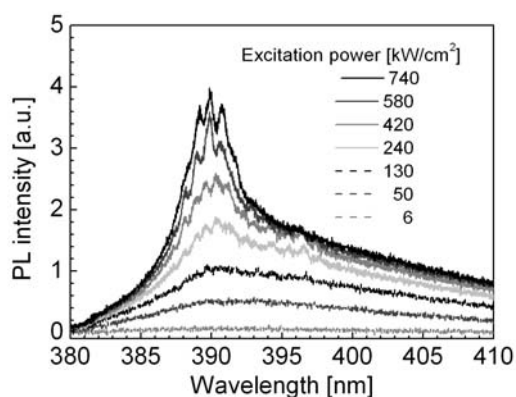


図9 パルス励起時の ZnO ナノ結晶の PL スペクトル.

ペクトルを示す. 励起パワーが上がるにつれてスペクトルが狭帯域化しており 240 kW/cm^2 以上では発振モードと見られる複数のピークが確認できる. これまでの研究で ZnO ナノワイヤや ZnO ナノシートからの発振を確認しており, 今回の配列 ZnO ナノウォールにおいてもレーザー発振可能な光学特性を有していることが確認された. 発振しきい値については, ZnO ナノワイヤが 150 kW/cm^2 程度であったことからナノウォールについてもほぼ同等の値であった. なお, ZnO ナノワイヤではその形状が共振器構造を有しているためファブリペロー型共振器に対応した発振モードが得られるが, 配列 ZnO ナノウォールは高さや長さが均一ではないため結晶内で任意の閉経路を形成して発振していると考えられる. 形状の均一性を高めることで発振経路の特定および形状に対応したモードスペクトルが得られる可能性がある.

以上の結果から, 干渉光学系を利用した簡便かつ触媒を必要としない ZnO ナノワイヤの配列制御の基盤を確立できた. 本手法は, リソグラフィ等を利用した技術に比べて工程数が少ない上, サンプルに対して非接触にパターンニングが行えることが利点と言える. さらに, 光学系を替えることにより光干渉パターンを容易に変更することができること

から、オンデマンドに配列制御が可能であるといえる。

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 8 件)

- (1) D.Nakamura, K.Okazaki, I.A.Palani, M.Higashihata, T.Okada, “Influence of Sb on a controlled-growth of aligned ZnO nanowires in nanoparticle-assisted pulsedlaser deposition”, Applied Physics A 103, 959 (2011)
DOI10.1007/s00339-011-6401-5
- (2) D. Nakamura, T. Simogaki, K. Okazaki, M. Higashihata, Y. Nakata, T. Okada, “Growth of periodic ZnO nano-crystals on buffer layer patterned by interference laser irradiation”, Proc. SPIE, 8607, 860703 (2013)
<http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=1661428>
他

[学会発表] (計 1 9 件)

- (1) D. Nakamura, K. Okazaki, I. A. Palani, M. Higashihata, T. Okada, “Synthesis and Optical Characterization of ZnO Nanocrystals by Nanoparticle-Assisted Pulsed Laser Deposition”, International Conference on ALT 2011 (招待講演) (2011.9.4) Golden Sands, Bulgaria
- (2) D. Nakamura, T. Shimogaki, K. Okazaki, M. Higashihata, T. Okada, “Growth Control of ZnO Nano-Crystals by Multi-Beam Interference Patterning”, Laser Precision Microfabrication 2012, (2012. 6. 12) Washington, DC, USA
他

6. 研究組織

(1) 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院・准教授

研究者番号：40444864