

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：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286071

研究課題名(和文)酸化亜鉛微小球ウィスパーリングギャラリーモード紫外レーザーの作製と応用

研究課題名(英文) Fabrication of ZnO Micro-Sphere Whispering-Gallery-Mode Ultraviolet Laser and Their Applications

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) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、直径が数マイクロメートル程度の酸化亜鉛(ZnO)微小球の作製技術を確立し、紫外域においてウィスパーリングギャラリーモード(WGM)で動作する微小球ZnOレーザーを初めて実現した。さらに、不純物元素として燐をドーピングしてZnO微小球の電気特性を制御するとともに、マグネシウムをドーピングしてZnO微小球WGMレーザーの発振波長の短波長化に成功した。また、ZnO微小球WGMレーザーを高感度センサーに応用するため屈折率センサーとしての基礎データを構築した。

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 and a normal-mode Nd:YAG laser, and their optical properties were characterized. In order to realize p-type ZnO micro-spheres, P-doped ZnO micro-spheres were synthesized. When a heterojunction was made with P-doped ZnO micro-sphere and Al-doped n-type ZnO thin film, apparent rectifying I-V characteristics was observed. In order to control the lasing wavelength of ZnO micro-sphere, Mg doped ZnO micro-spheres were synthesized. When 5 wt% of Mg was doped, the lasing wavelength was 370 nm, which was shorter by 25 nm, compared with 395 nm for non-doped micro-spheres. We have obtained the UV EL emission from p-n junction consisting of Mg-doped ZnO micro-sphere and p-type GaN thin film. In order to apply ZnO micro-spheres to sensor system, we have investigated the dependence of the lasing wavelength of ZnO WGM laser on the refractive index of the surrounding material experimentally and theoretically.

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 レーザーアブレーション

1. 研究開始当初の背景

微小球など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 微小球結晶を用いた WGM による紫外レーザー発振を初めて報告していた。ZnO は酸素欠陥などにより自発的に n 型伝導を示し、バンド端発光を阻害するため、ZnO 微小球結晶を用いた実用的な光電子素子の作製には p 型化のための電気特性の制御や発光特性の制御法を微小球結晶でも実現する必要がある。また、紫外域での微小球 WGM レーザーは他に例がないため、センサー応用などのための基礎データの蓄積も重要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、直径が数マイクロメートル程度の酸化亜鉛 (ZnO) 微小球の作製技術を確立し、紫外域においてウィスパリングギャラリモード (WGM) で動作する ZnO 微小球 WGM レーザーを実現するとともに、ZnO 微小球 WGM レーザーを高感度センサーに応用するための基礎データを構築することである。

3. 研究の方法

ZnO 微小球は、照射フルエンス $160\sim 250 \text{ J/cm}^2$ 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気中を飛散する。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。

ZnO 微小球の電気的特性を制御するために、p 型アクセプタ元素である磷 (P) を添加した。また、

バンドギャップエンジニアリングによる ZnO 微小球の発振波長を制御するため、Mg のドーピングを行った。

作製した ZnO ナノ構造体は、SEM による形状観察、EDX による元素分析、マイクロラマン散乱による結合状態の評価を行った。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。n 型 ZnO 薄膜や市販の p 型 GaN 薄膜と ZnO 微小球を接触して電気特性を評価した。

さらに、高感度センサーに応用するための基礎データを構築するため、屈折率を制御した液体中に ZnO 微小球を沈め、YAG レーザーの第 3 高調波で励起して WGM レーザー発振波長と屈折率の関係を実験と理論より検討し、屈折率変化の検出感度を評価した。

4. 研究成果

4.1 P ドープによる p 型 ZnO 微小球の作製

P_2O_5 をそれぞれ 1 wt% , 2 wt% , 5 wt% の割合で混合した ZnO 焼結体ターゲットを用いて ZnO 微小球を作製した。まず EDX による微小球内の P 濃度の評価を行い、P がドープ量程度含まれていることが確認された。また、 P_2O_5 を 1 wt% 添加して作製した微小球のマイクロラマン散乱スペクトルを測定し、P が Zn に置換した際に現れる振動モードが観測されたことから、P が結晶の格子位置に取り込まれていることが期待される。

次に Q スイッチ YAG レーザーの第 3 高調波で微小球を励起して、WGM 発振特性を評価した。図 1 に P_2O_5 を 1 wt% 添加した微小球の発振スペクトルの励起パワー依存性を示す。解析の結果、WGM モードによる発振であることが確認された。

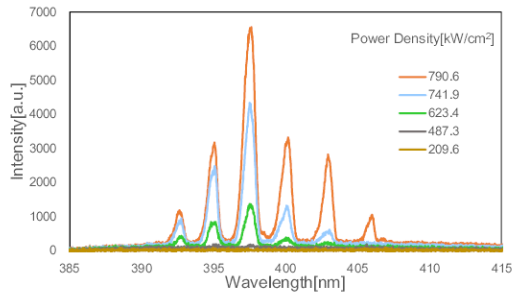


図1 P 添加 ZnO 微小球の WGM レーザー発振スペクトル

次に、P ドープによる電気特性的変化を調べるために、図 2 に示すように n 型伝導を示す Al をドープした ZnO 薄膜上に P ドープ ZnO 微小球を分散し、微小球にプローブを接触させて、I-V 特性を測定した。結果を図 3 に示す。整流特性が得られ、微小球が P ドープにより p 型化していると考えられる。

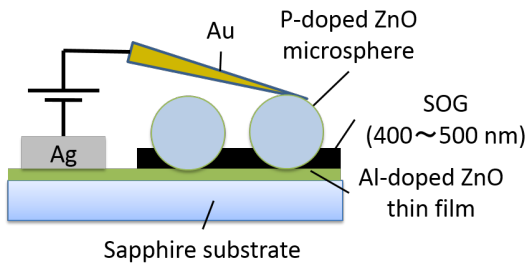


図 2 微小球の電気特性測定配置

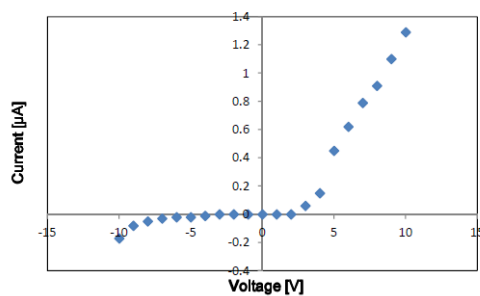


図 3 n 型 ZnO 薄膜と p 型微小球の整流特性

4.2 Mg ドープ ZnO 微小球の WGM 発振特性

微小球の発振波長を制御のために、ZnO のバンドギャップを制御できる Mg をドープした ZnO 微小球を作製した。この微小球を Q スイッチ YAG レーザーの 3 倍波で励起して WGM レーザー発振特性を調べた。図 4 にドープ量が異なる微小球の発

振スペクトル例を示す。Mg ドープ量の増加とともに、発振波長が短波長化することを確認できた。

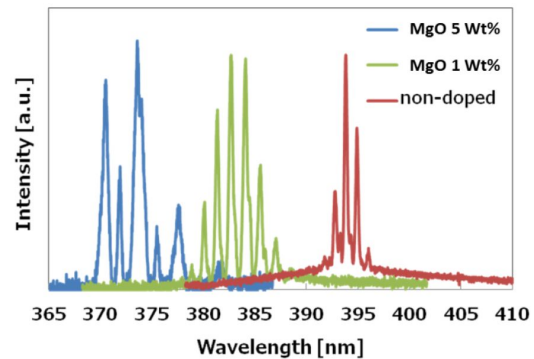


図 4 Mg ドープ ZnO の WGM 発振スペクトル

さらに、p 型導電体に p 型 GaN 薄膜を用い、Mg ドープ ZnO を n 型導電体に用いて、図 2 と同様の構造で電気特性と EL 発光を調査した。その結果、整流特性を観測するとともに図 5 のようにバンド間遷移による紫外 EL 発光を確認した。

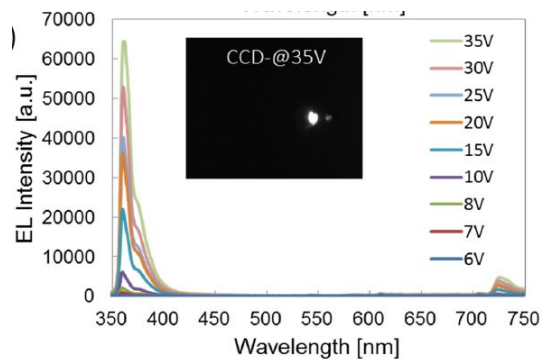


図5 Mg-ZnOとp型GaN薄膜による紫外EL発光

4.3 センサーへの応用

ZnO 微小球の WGM レーザー発振の発振波長は、微小球周囲の屈折率により影響を受けるので、発振波長の変化から微小球周囲の環境をセンシングできる。そこで、微小球周囲の屈折率変化による発振波長の変化を、実験的および理論的に検討した。

まず、エタノールと水の混合溶液に ZnO 微小球を浸し、エタノールと水の混合比率を変えたときの WGM 発振の発振波長の変化を調べた。混合比率を変えたときの WGM レーザーの発振スペクトル

例を図 6 に示す。屈折率の変化により発振波長のピークがシフトしているのが分かる。図 7 は、発振波長のピークのシフト量を屈折率変化量の関数としてプロットしたものである。図中の直線は、WGM モードの共鳴波長をいくつかのモード数に対して理論的に解析したもので、実験との良好一致を示していることが確認された。

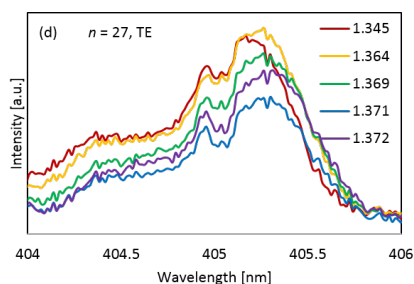


図 6 屈折率を変化したときの WGM 発振スペクトルの変化

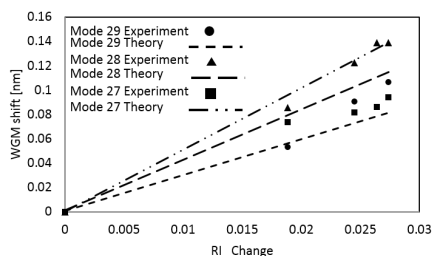


図 7 WGM 発振波長と屈折率変化量の関係

図 8 は横軸が ZnO マイクロスフィアの半径、縦軸が感度である。ZnO マイクロスフィアの周囲媒質の屈折率を 1.3,1.35,1.4 と段階的に変化させた際に波長 400 nm 付近の共振波長のシフト量を元に感度を求めた。周囲媒質の屈折率変化は他に、1.5,1.55,1.6 と 1.8,1.85,1.9 の合計 3 パターン用意し、屈折率の変化量は全て最大で 0.1 となるように合わせた。プロット点は R = 1.5 μ m では 0.5 μ m 刻み、曲線が急峻な R<1.5 μ m ではより細かく打った。これから、より高感度のセンサーを開発するためには、直径の小さく、TM モードの WGM スペクトルを発振する ZnO マイクロスフィアを用いる事が求められる。

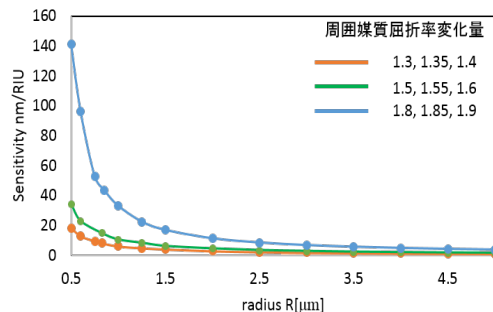


図 8 感度の微小球直径依存性

本研究の ZnO マイクロスフィアの感度は 3 nm/RIU 程度であった。先行研究と比べ 1~2 桁程度低い感度となったが、これは測定に用いた媒質と ZnO の屈折率比が大きく、ZnO マイクロスフィアに光が強く閉じ込められたためである。すなわち、屈折率が 1~1.5 の範囲では低感度であるが、光の閉じ込めが弱くなる屈折率が 1.8 を超えると高感度となる。この様に広範囲の屈折率変化を感知でき、周囲媒質の屈折率が高いと高感度となるセンシングデバイスとして期待できる。

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 17 件)

- (1) D. NAKAMURA, T. SHIMOGAKI, K. OKAZAKI, M. HIGASHIHATA, H. IKENOUE, T. OKADA, "Synthesis of various sized ZnO microspheres by laser ablation and their lasing characteristics", Journal of Laser Micro Nanoengineering, Vol. 8, No. 3, pp. 296-299 (平成 25 年 12 月)(査読あり)
- (2) T. SHIMOGAKI, T. OFUJI, N. TETSYAMA, K. OKAZAKI, M. HIGASHIHATA, D. NAKAMURA, H. IKENOUE, T. ASANO, T. OKADA, "Effect of high repetition pulsed laser annealing on optical properties of phosphorous ion-implanted ZnO nanorods", Advanced Materials Research Vol. 699, pp. 383-386 (平成 25 年)(査読あり)

- (3) D. NAKAMURA, T. SHIMOGAKI, S. NAKAO, K. HARADA, Y. MUROOKA, H. IKENOUE, T. OKADA, “Patterned growth of ZnO nanowalls by nanoparticle assisted pulsed laser deposition”, Journal of Physics D, Vol. 47, No. 3, pp. 034014 (平成 26 年 1 月) (査読あり)
- (4) T. SHIMOGAKI, T. OFUJI, N. TETSUYAMA, K. OKAZAKI, M. HIGASHIHATA, D. NAKAMURA, H. IKENOUE, T. ASANO, T. OKADA, “Effect of laser annealing using high repetition rate pulsed laser on optical properties of phosphorous-ion-implanted ZnO nanorods”, Applied Physics A, Vol. 114, No. 2, pp. 625-629 (平成 26 年 2 月) (査読あり)
- (5) N. TETSUYAMA, K. FUSAZAKI, Y. MIZOKAMI, T. SHIMOGAKI, M. HIGASHIHATA, D. NAKAMURA, T. OKADA, “Ultraviolet electroluminescence from hetero p-n junction between a single ZnO microsphere and p-GaN thin-film”, Optics Express, Vol. 22, No. 8, pp. 10026-11031 (平成 26 年 4 月) (査読あり)
- (6) S. NAKAO, Y. MURAOKA, M. HIGASHIHATA, D. NAKAMURA, Y. NAKATA, T. OKADA, “Position controlled and catalyst-free growth of ZnO by nano-particle assisted pulsed laser deposition”, Applied Physics A, Vol. 117, No. 1, pp. 63-67 (平成 26 年 10 月) (査読あり)
- (7) T. SHIMOGAKI, K. OKAZAKI, K. YAMASAKI, K. FUSAZAKI, Y. MIZOKAMI, N. TETSUYAMA, M. HIGASHIHATA, H. IKENOUE, D. NAKAMURA, T. OKADA, “Fabrication and characterization of spherical micro semiconductor crystals by laser ablation method”, Applied Physics A, Vol. 117, No. 1, pp. 269-273 (平成 26 年 10 月) (査読あり)
- (8) Z. W. QIU, H. B. GONG, X. P. YANG, Z. C. ZHANG, J. HAN, B. Q. CAO, D. NAKAMURA, T. OKADA, “Phosphorous concentration dependent microstructure and optical property of ZnO nanowires grown by high pressure pulsed laser deposition”, Journal of Physical Chemistry C, Vol. 119, No. 8, pp. 4371-4378 (平成 27 年 2 月) (査読あり)
- (9) T. SHIMOGAKI, H. KAWAHARA, S. NAKAO, M. HIGASHIHATA, H. IKENOUE, Y. NAKATA, D. NAKAMURA, T. OKADA, “Controlling ZnO nanowires surface density during its growth by altering morphological properties of a ZnO buffer layer by UV laser irradiation”, Applied Physics A, Vol. 118, No. 4, pp. 1239-1246 (平成 27 年 3 月) (査読あり)
- (10) H. KAWAHARA, T. SHIMOGAKI, M. HIGASHIHATA, H. IKENOUE, D. NAKAMURA, T. OKADA, “Laser doping of Sb into ZnO nanowires in the Sb nanoparticles-dispersed liquid”, Applied Physics B, Vol. 119, No. 3, pp. 463-467 (平成 27 年 6 月) (査読あり)
- (11) K. HARADA, S. NAKAO, M. TAKAHASHI, M. HIGASHIHATA, H. IKENOUE, D. NAKAMURA, Y. NAKATA, T. OKADA, “Ultraviolet lasing action in aligned ZnO nanowall”, Applied Physics B, Vol. 119, No. 3, pp. 469-473 (平成 27 年 6 月) (査読あり)
- 他
- 【学会発表】(計 48 件)
- (1) T. OFUJI, T. SHIMOGAKI, K. OKAZAKI, H. IKENOUE, M. HIGASHIHATA, D. NAKAMURA, T. OKADA, “Optical property evaluation of Sb-doped ZnO nanorods using UV laser doping”, Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Kyoto (平成 25 年 6 月)
- (2) D. NAKAMURA, T. SHIMOGAKI, Y. MURAOKA, S. NAKAO, K. HARADA, M. HIGASHIHATA, Y. NAKATA, T. OKADA,

“Shape controlled ZnO nanocrystals using multi beam interference irradiation”, SPIE Photonic West, San Francisco (平成 26 年 2 月)

- (3) T. SHIMOGAKI, T. OFUJI, N. TETSUYAMA, H. KAWAHARA, M. HIGASHIHATA, H. IKENOUE, D. NAKAMURA, T. OKADA, “Control of optical and electrical properties of ZnO nanocrystals by nanosecond laser annealing”, SPIE Oxide-Based Materials and Devices V, San Francisco (平成 26 年 2 月)
- (4) D. NAKAMURA, T. SHIMOGAKI, N. TETSUYAMA, K. FUSAZAKI, Y. MIZOKAMI, M. HIGASHIHATA, H. IKENOUE, T. OKADA, “Emission characteristics of electrically- and optically-pumped single ZnO micro-spherical crystal”, SPIE Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing XIX, Vol. 8987, pp. 89870B, San Francisco (平成 26 年 2 月)
- (5) D. Nakamura, N. Tetsuyama, T. Shimogaki, Y. Sato, Y. Mizokami, M. Higashihata, T. Okada, “Optical characterization of ZnO microsphere produced by laser ablation in air”, Laser Precision Microfabrication (平成 26 年 6 月)

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所・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所・准教授

研究者番号：40444864

(3) 連携研究者

(なし)