

金属ナノ微粒子を用いた酸化亜鉛ナノ結晶への水中レーザードーピング

九州大学 電気システム工学部門

教授 岡田龍雄

(平成 24 年度一般研究開発助成 AF-2012209)

キーワード: 液中レーザーアブレーション, レーザドーピング, ナノ微粒子, 酸化亜鉛

1. 研究の目的と背景

酸化亜鉛 (ZnO) は, 3.2 eV の広いバンドギャップと室温の熱エネルギーを超える 60 meV の励起子束縛エネルギーを持つ半導体であり, さらに資源的にも豊富で, 化粧品にも使われるように生体にも優しい材料として, GaN に代わる新しい紫外発光材料として注目されている. また, さまざまなナノ結晶構造の合成が容易と言う特徴もある. 例えば, ナノワイヤ構造では, リソグラフィなどの高価なプロセスを使うことなく, 光導波路の機能を持つ素子を自己組織的に作製できる. このような特徴から, ZnO ナノ結晶は環境に優しい次世代光デバイス用のビルディングブロックとして期待されている¹⁾.

このように優れた特徴を持つ ZnO であるが, 大きな課題は実用的な光電子素子を作る際に必要な *p* 型 ZnO の作製技術が確立していないことである. ZnO は, 通常酸素欠陥に起因する *n* 型電導特性を自発的に示す. *p* 型 ZnO ナノ結晶の作製技術の確立は, 今大変チャレンジングな技術課題の一つである.

本研究の目的は, ZnO を *p* 型化するため水中レーザープロセスによるドーピング技術を開発することである. ここでは, *p* 型ドーパントとしてアンチモン (Sb) に着目して, レーザドーピングを実現する. すなわち, 水中レーザーアブレーションで生成した Sb ナノ微粒子を分散した溶液中に ZnO ナノワイヤなどの ZnO ナノ結晶を配置し, これに適度なフルエンスの紫外レーザー光を照射して ZnO 結晶表面に吸着している Sb ナノ微粒子を利用して ZnO 結晶中へのレーザードーピングを実現する.

以下, 液中レーザーアブレーションによる Sb ナノ微粒子の作製, ZnO ナノワイヤ結晶への液中レーザードーピングとその結果について述べる.

2. Sb ナノ微粒子の作製

図 1 に示すように, エタノールを満たした溶液中に原料ターゲットとなる Sb パウダーを分散し, これに Nd:YAG レーザの第 3 高調波光を照射し, レーザアブレーションにより Sb ナノ微粒子の合成を行った. 溶液はマグネティックスターラを用いて攪拌した. 作製した Sb ナノ微粒子の寸法, 結晶構造などは, 学内共同利用施設の高電圧透過電子顕微鏡 (TEM) により評価した.

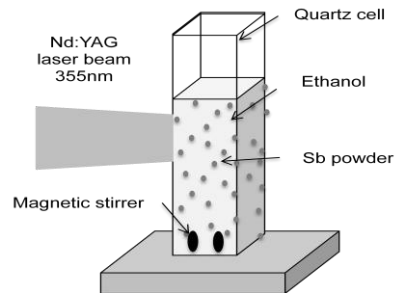


図 1 Sb ナノ微粒子作製装置図

図 2 は, レーザ照射後の溶液の様子を示している. 照射時間が 10 分, 15 分と長くなるとともに, 溶液の色は濃茶褐色に変化する. 15 分照射した溶液を, 攪拌を止めて 1 時間安置した後の溶液の様子が図 2 の右端のものである. 大きな粒子は沈殿して, Sb ナノ微粒子が分散した溶液が得られる.

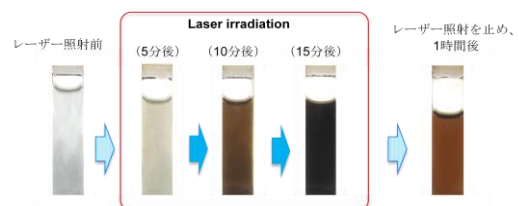


図 2 レーザ照射による Sb 分散溶液の変化

図3は、図2で15分レーザを照射した後、大きな粒子が沈殿した後の上澄み液を取り出し、光散乱法により粒径分布を測定した例を示している。図には、比較のため原料として使用した市販のSbパウダーの粒径分布も示している。原料Sbパウダーは直径30 μm 程度の粒径を持っているが、15分間のレーザ照射により30nm程度の直径を持つSbナノ微粒子が生成しているのが分かる。図4は、ナノ微粒子をTEMにより直接観察したものである。15分の照射では、30nm程度のSbナノ微粒子が観測され、30分照射した試料では10nm程度のSbナノ微粒子が観察された²⁾。

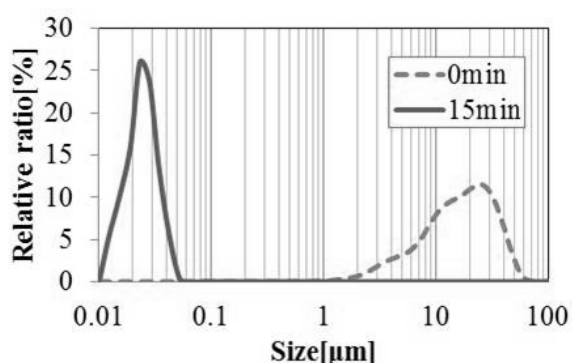


図3 作製したSbナノ微粒子のサイズ分布。参考のため原料Sbパウダーのサイズ分布も示している。

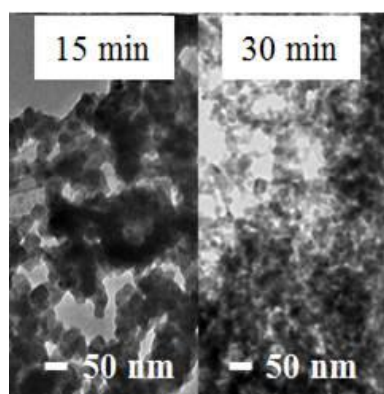


図4 15分(左)および30分(右)レーザ照射して作製したSbナノ微粒子のTEM画像例。

3. ZnO ナノワイヤへのレーザドーピング

3.1 ZnO ナノワイヤの作製

ZnO ナノワイヤは、ナノ微粒子支援レーザ堆積法により作製した。基本的な装置構成は、薄膜作製に用いられ

るパルスレーザ堆積(PLD)装置と同様である。容器内に設置したZnO焼結体ターゲットに紫外パルスレーザ光を照射し、ターゲットをレーザアブレーションする。この時容器内の雰囲気圧力を20kPa程度に高くしておくと、アブレーションにより蒸散した原子分子が凝縮してZnOナノ微粒子が生成され、このナノ微粒子が加熱された基板に運ばれ、基板上にZnOナノワイヤが生成する。この過程では、アブレーションで生成されたナノ微粒子が結晶成長に重要な役割を果たすのでナノ微粒子支援レーザ堆積法(NAPLD: Nanoparticle-Assisted Pulsed-Laser Deposition)と呼んでいる³⁾。

図5に、作製したZnOナノワイヤのSEM画像例を示す。作製条件は次の通りである。アブレーションレーザは、Nd:YAGレーザの第3高調波で、照射フルエンスは1.5 J/cm²、基板は α -カットサファイアである。まず、雰囲気ガスを3.0 Paの酸素として、基板温度500 $^{\circ}\text{C}$ で10分間パッファ層となるZnO薄膜を作製する。次に、雰囲気ガスを圧力27kPaのアルゴンガスとして、基板温度750 $^{\circ}\text{C}$ で10分間堆積を行った。六角錘形状の結晶の頂上から、直径が100nm程度で長さが2 μm 程度のナノワイヤが基板に垂直に成長しているのが分かる。

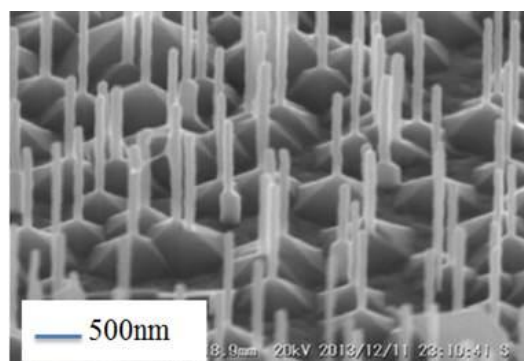


図5 ZnO ナノワイヤのSEM画像例。

図6は、作製したZnOナノワイヤ試料を波長325nmのHe-Cdレーザで励起したときの室温ホトルミネッセンス(PL)スペクトルである。ZnO結晶のバンド端発光に起因する385nm近傍の紫外発光と、酸素欠陥に由来する550nm付近の可視発光が観測された。

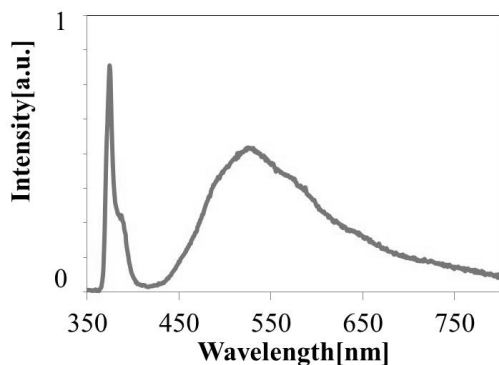


図 6 ZnO ナノワイヤの室温 PL スペクトル.

3.2 液中レーザードーピング

ZnO ナノワイヤへの液中レーザードーピングのイメージ図を図 7 に示す. まず, ZnO ナノワイヤの先端部のみにドーピングを行うために, ナノワイヤの下部をスピノングラス (SOG) 処理によりガラスで埋めた. その後, この試料を図 7 のように Sb ナノ微粒子を分散した溶液中に浸し, 一部分に Nd:YAG レーザの第 3 高調波光を照射してワイヤを熔融・再結晶化した. この時, ワイヤに吸着している Sb ナノ微粒子が ZnO 中にドーピングされると考えられる. 溶液には, 精製水およびエタノールを用いたが, 以下の実験は ZnO への影響が小さいエタノールを用いて行った.

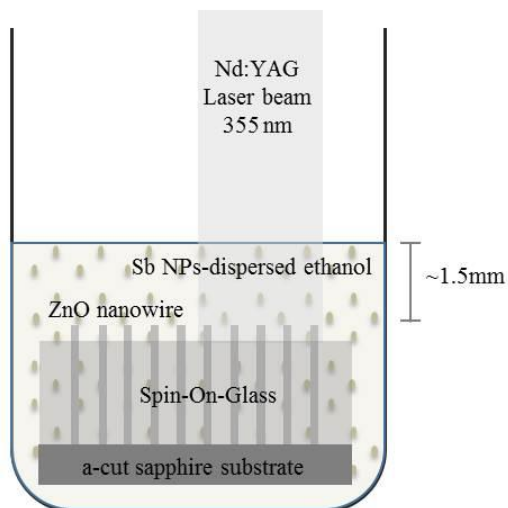


図 7 レーザドーピング実験のイメージ図.

図 8 は, レーザドーピングを行った ZnO ナノワイヤ試料の SEM 画像である. 図 8 (a) は SOG 処理前のナノワイヤ試料である. 図 8 (b) は, SOG 処理後の SEM 像であ

り, ナノワイヤの先端部のみが露出しており, 基板側の残りの部分は SOG により覆われているのが分かる. 図 8 (c) は, 100 mJ/cm^2 の照射フルエンスでレーザードーピングされた後の ZnO ナノワイヤの SEM 画像である. また, 図 8 (c) の図中には, 拡大した SEM 画像も示されている. レーザ照射後は, ナノワイヤの先端が球状に変化しており, 熔融して再固化したことが推定される. 我々は, 別の実験で熔融再固化した球状の部分が結晶化していることを確認している⁴⁾.

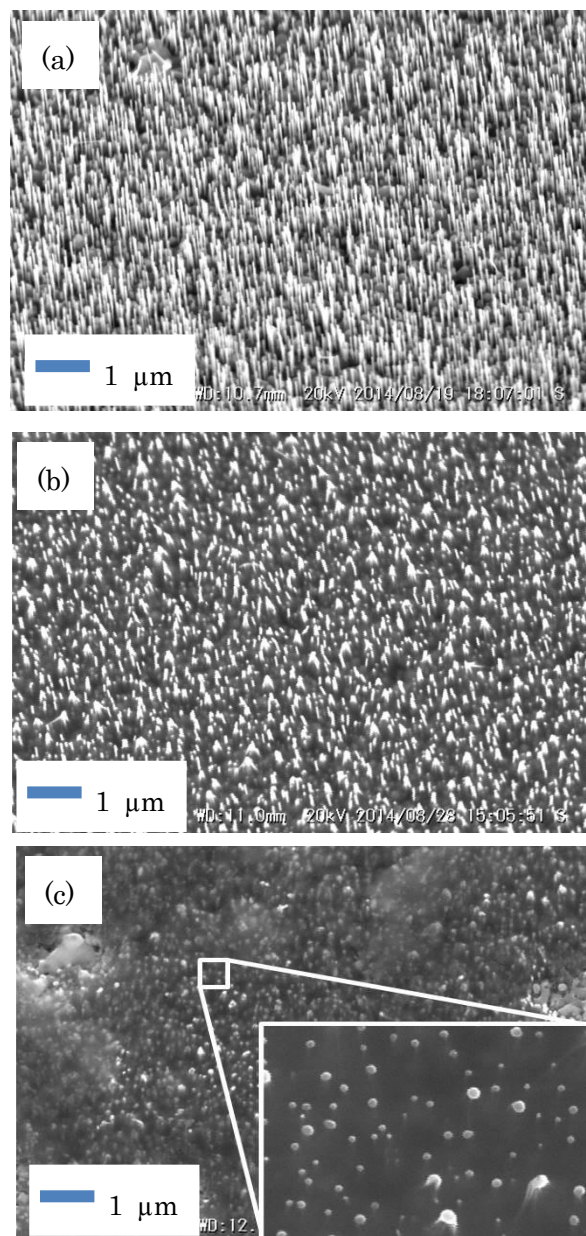


図 8 ZnO ナノワイヤ試料の SEM 画像. (a) SOG 処理前のオリジナル試料. (b) SOG 処理後の SEM 画像. (c) レーザドーピング後の SEM 画像.

4. ドーピングされた ZnO の特性評価

4.1 光特性

図 9 に、処理前の ZnO ナノワイヤ (as grown), SOG 処理後の ZnO ナノワイヤ, およびレーザードーピング後の試料の PL 特性の変化を示す. 未処理のものは, PL の強度が弱い, SOG 処理をすることにより, バンド端由来の紫外発光と欠陥由来の可視発光ともに増加する. これは, SOG コーティングによりナノワイヤ表面のダングリングボンドなどの非発光欠陥が補償されるためと考えられる. レーザドーピング処理を行うと, バンド端由来の紫外発光が大幅に増加し, 欠陥由来の可視発光が減少する. これは, レーザドーピング時のアニール効果による結晶の高品位化によるものと考えられる²⁾.

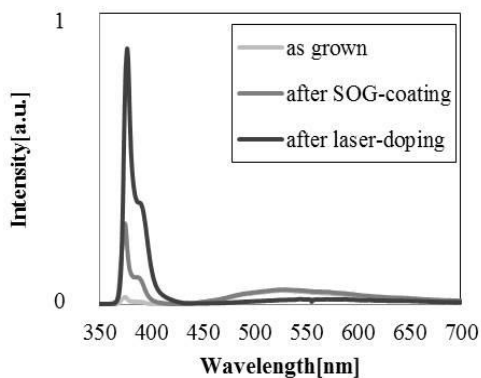


図 9 処理前(as grown), SOG 処理後, およびレーザードーピング後の ZnO ナノワイヤの PL 特性の変化.

図 10 にドーピングしていない ZnO ナノワイヤと Sb をドーピングした ZnO ナノワイヤの 81 K における低温 PL スペクトルを示す. ドーピングにより PL のスペクトルに顕著な変化が認められた. Sb がドーピングされたナノワイヤのスペクトルは, Sb によるアクセプター準位に起因するとする論文⁵⁾の報告と一致しており, Sb のドーピングが確認された. さらに, 温度を 10 K から 100 K の間で変化したときの図中の DAP 遷移の中心波長のシフトを測定し, アクセプター準位として 131 meV を得たが, これは理論値 160 meV⁶⁾に近い値であった.

4.2 電気特性

次に, 電気プローブ対でドーピングした領域とドーピングしていない領域間のナノワイヤの電気特性を測定した. 図 11

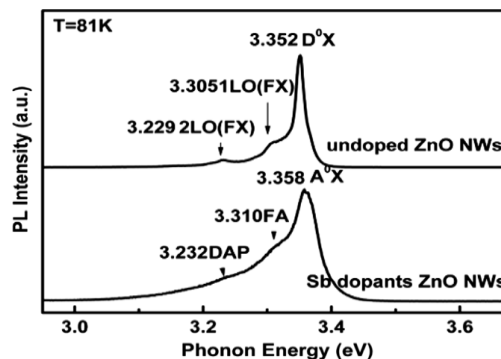


図 10 Sb ドーピングによる 81 K での PL スペクトルの変化.

に結果を示す. 図中には, ドープしていない領域間 ($n-n$) とドーピングした領域間 ($p-p$) の電気特性も比較のため示してある. ドープした領域とドーピングしていない領域間では $p-n$ 接合によると思われる整流特性が観測された. ドープされていない ZnO ナノワイヤは, n 型伝導特性を示すことから, Sb のドーピングにより p 型化が達成されたと考えられる²⁾.

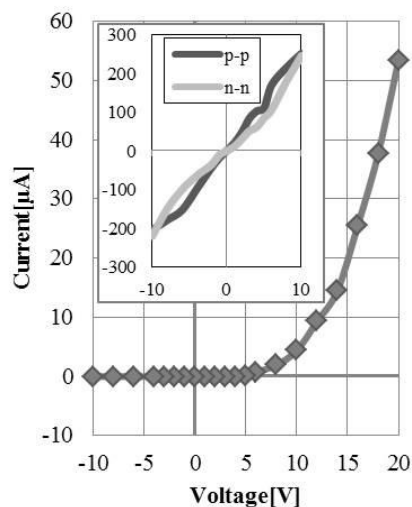


図 11 Sb をドーピングされた領域とドーピングしていない領域間の電気特性.

5. まとめ

ナノ微粒子を分散した液中で ZnO ナノワイヤにレーザー光を照射してレーザードーピングを行う手法を提案し, その有用性を実験により検証した. まず, 液中レーザーアブレーションにより粒径が 10~30 nm の Sb ナノ微粒子

を作製した。この Sb ナノ微粒子を分散した液中に ZnO ナノワイヤを浸し、Nd:YAG レーザの第 3 高調波光を照射してレーザドーピングを行った。この時、ナノワイヤの先端のみが熔融、再結晶化することを確認した。ドーピングされた ZnO ナノワイヤの特性を評価したところ、低温 PL 測定よりアクセプタ準位の生成によるスペクトルの変化を観測した。また、電気特性の測定では $p-n$ 接合の形成によると思われる整流特性を観測し、本手法が ZnO ナノワイヤの p 型化に有効であることが示された。

謝辞

今研究の実施に当たりご支援いただいた公益財団法人天田財団と関係者の皆さまに感謝いたします。また、本研究に協力いただいた本学修士課程川原裕貴君（現九州電力）、中村大輔准教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Willander, O. Nur, Q. X. Zhao, L. L. Yang, M. Lorez, B. Q. Cao, J. Zuniga Oerez, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, A. Bakin, A. Behrends, M. Al-Suleiman, A. El-Shaer, A. Che Mofor, B. Postels, A. Waag, N. Boukos, A. Travlos, H. S. Kwack, J. Guinard and D Le Si Gang: Nanotechnology 20(2009)332001.
- 2) Hirotaka Kawahara, Tetsuya Shimogaki, Mitsuhiro Higashihata, Hiroshi Ikenoue, Daisuke Nakamura, and Tatsuo Okada: Applied Physics B (2015) to be published.
- 3) A. B. Hartant, A. Ning, Y. Nakata, T. Okada: Applied Physics A78(2004)299.
- 4) 中村大輔, 久保佳津輝, 岡崎功太, 東島三洋, 岡田龍雄: レーザー研究 39(2011)188.
- 5) M. Ahmad, C. Pan, J. Zhu, J. Mater. Chem. 20 (2010) 7169.
- 6) S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S. H. Wei, C. H. Park, Phys. Rev. Lett. 92 (2004)155504.