

4P061

酸化亜鉛サブマイクロ球の調製とその線形および非線形光学特性

早大院先進理工

○須田祥功, 香村惟夫, 井村考平

Optical properties of ZnO sub-microspheres prepared by chemical synthesis and laser ablation

○Yoshinori Suda, Yoshio Kamura, Kohei Imura

Graduate school of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

【Abstract】 We report here fabrication method and optical properties of zinc oxide (ZnO) sub-microspheres. ZnO sub-microspheres were synthesized hydrothermally, and then laser ablated to improve particle's shape and size. We examined scattering and photoluminescence (PL) properties of single ZnO sub-microspheres. We found that scattering spectrum showed a strong size-dependency while PL shows a strong UV and a broad visible emission regardless the size of the particle. We also examined the second-harmonic generation (SHG) from the ZnO spheres, and found that the optical image of the particle depended on the substrate used. We performed finite-difference time-domain (FDTD) calculations to obtain the electric field distribution of the sample and also to reveal the physical insight of the observed image. Simulated results indicate that the substrate dependency of the image originate from the optical confinement of the particle.

【序】 酸化亜鉛 (ZnO) はワイドギャップ半導体の一種で、紫外域と可視域に発光を示す。特に ZnO サブマイクロ球は可視光と強く相互作用することから、新規の発光デバイスとして注目されている。しかし、サブマイクロ球の調製手法が十分に確立されていないため、その光学特性は詳しく理解されていない。またサブマイクロサイズの物質の光学特性を本質的に理解するためには、単一粒子レベルの分光計測が必要である[1]。本研究では、ZnO 微粒子を化学合成で調製し、レーザーアブレーション[2]を用いて形状制御した。そして ZnO サブマイクロ球の線形（発光、散乱）および非線形光学特性（第二高調波発生 (SHG)）を単一粒子レベルの測定により評価した。また、時間領域差分 (FDTD) 法を用いた電磁気学計算により、ZnO サブマイクロ球の非線形光学特性の究明した。

【実験】 水熱法を用いて、直径 0.7~1.2 μm の ZnO 微粒子を化学合成で調製した。次に合成した ZnO 微粒子水溶液に対して Nd:YAG パルスレーザー (波長 355 nm, 10 Hz, <60 mJ/pulse) を用いてレーザーアブレーションを施し、ZnO サブマイクロ球を作製した。試料の形状評価には、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。また、試料をガラス基板もしくはシリコン基板上に分散させ、He-Cd レーザー (波長 325 nm) を励起光とした発光特性の評価、ハロゲンランプを光源とした暗視野散乱特性の評価を行った。さらに、モードロック Ti:S レーザー (波長 820 nm) を励起光とした第二高調波発生 (SHG) 測定による非線形光学特性の評価を行った。

【結果・考察】調製した ZnO サブマイクロ球水溶液の消衰スペクトルを Fig. 1 に示す. 波長 380 nm 近傍に ZnO のバンドギャップ由来のピークが観測された. また可視域にもピークが観測された. 消衰スペクトルは Nd:YAG パルスレーザー照射時間とともに, 大きく変化した. この変化はレーザー照射による粒径変化に起因していると考えられる.

Fig. 2 に ZnO サブマイクロ球のアブレーション前後の SEM 像を示す. アブレーション前の ZnO マイクロ微粒子はサイズが 0.7 から 1.2 μm で非球体粒子であることが分かる. 一方, アブレーション後の試料は真球度が高まり, 粒径分布は 150 nm から 600 nm に減少した.

ZnO サブマイクロ球の暗視野散乱測定した結果, 420 nm と 620 nm 近傍に共鳴ピークが観測された. これらの共鳴ピークは ZnO サブマイクロ球の粒径変化に応じたピークシフトを示した. 電磁気学シミュレーションの結果から, これらの共鳴ピークは光学キャビティに起因したピークと示唆される. また, ZnO サブマイクロ球の発光を測定した結果, 380 nm 近傍にバンド端発光に帰属されるピークが観測された. さらに ZnO サブマイクロ球を高温加熱処理することによりバンド端発光が増強し, 処理前に見られなかった欠陥発光のピークが可視域から近赤外域に現れたことが明らかとなった. バンド端発光と欠陥発光の増強は高温加熱処理による ZnO の結晶性向上と, 欠陥発光準位の新たな形成を示唆する結果である.

モードロック Ti:S レーザー励起による発光スペクトルには, 励起波長の半波長である 410 nm にピークが観測された. 発光強度のレーザーパワー依存性から, 発光は第二高調波発生に帰属される. Fig. 3 にシリコン基板およびガラス基板上に分散した ZnO サブマイクロ球の SHG イメージをそれぞれ示す. サブマイクロ球内で発生する SHG が基板によって変化することが分かった. これはサブマイクロ球のシリコン基板やガラス基板に対する相互作用の違いやシリコンとガラスの反射率の違いが原因として推測される.

【参考文献】

- [1] R.S. Moirangthem *et al.*, *Opt. Express* **21**(3), 3010 (2013).
 [2] H. Wang *et al.*, *Adv. Mater.* **23**, 1865 (2011).

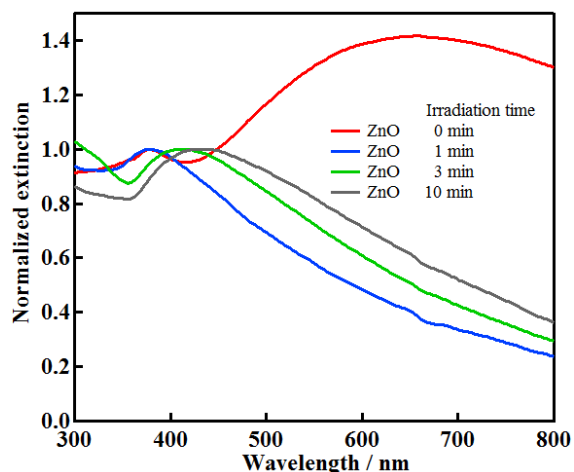


Fig. 1. Extinction spectrum of ZnO sub-microspheres fabricated by laser ablation.

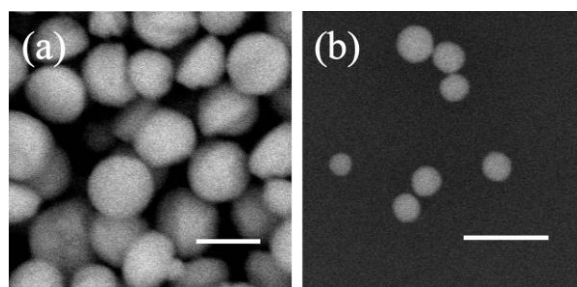


Fig. 2. SEM image of ZnO sub-microspheres (a) before and (b) after the laser ablation. Scale bar : 1 μm .

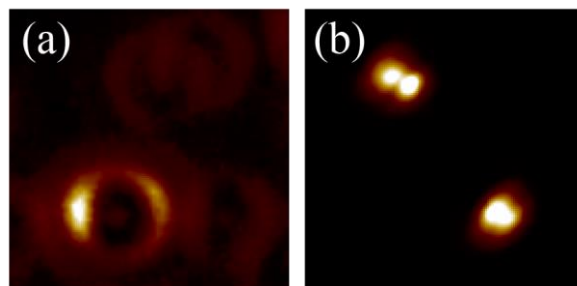


Fig. 3. SHG images of ZnO sub-microspheres on (a) Si and (b) glass substrate. Image size : 6.0 \times 6.0 μm .