

ZnO ナノ微粒子・熱可塑性高分子複合体における
ランダムレーザー発光の高強度化

平成 22 年度

三重大学大学院地域イノベーション学研究科

博士前期課程地域イノベーション学専攻

青山 裕樹

第1章	序論	1
1-1	はじめに	1
1-2	ランダムレーザー	4
1-3	研究の目的	7
第2章	ZnO含有濃度のランダムレーザー発光特性への影響	9
2-1	使用機器	9
2-2	試料の作製	12
2-3	測定方法	15
2-4	測定結果と考察	17
第3章	延伸によるランダムレーザー発光特性への影響	23
3-1	使用機器	23
3-2	試料の作製	24
3-3	測定方法	26
3-4	測定結果と考察	29
第4章	結論	45
	参考文献	46
	謝辞	47

第1章 序論

1-1 はじめに

近年、マイクロフォトニクス分野ではマイクロキャビティレーザーやフォトニック結晶光源などの研究がなされているが、その中にランダムレーザーというものがある。

レーザーは特徴として単色性・コヒーレンス・高指向性といったものがある。レーザー光は誘導放出をキャビティという増幅装置により増幅したものである。分子をエネルギーバンドギャップを超えるエネルギーで励起する。そして、高いエネルギー準位の分子の数の方が高い反転分布の状態となる。この反転分布状態の時に特定の光により刺激を受けるとその光と全く同じ波長の光を同じ方向へ同じ位相で放出する。これを誘導放出と言う(図1-1)。

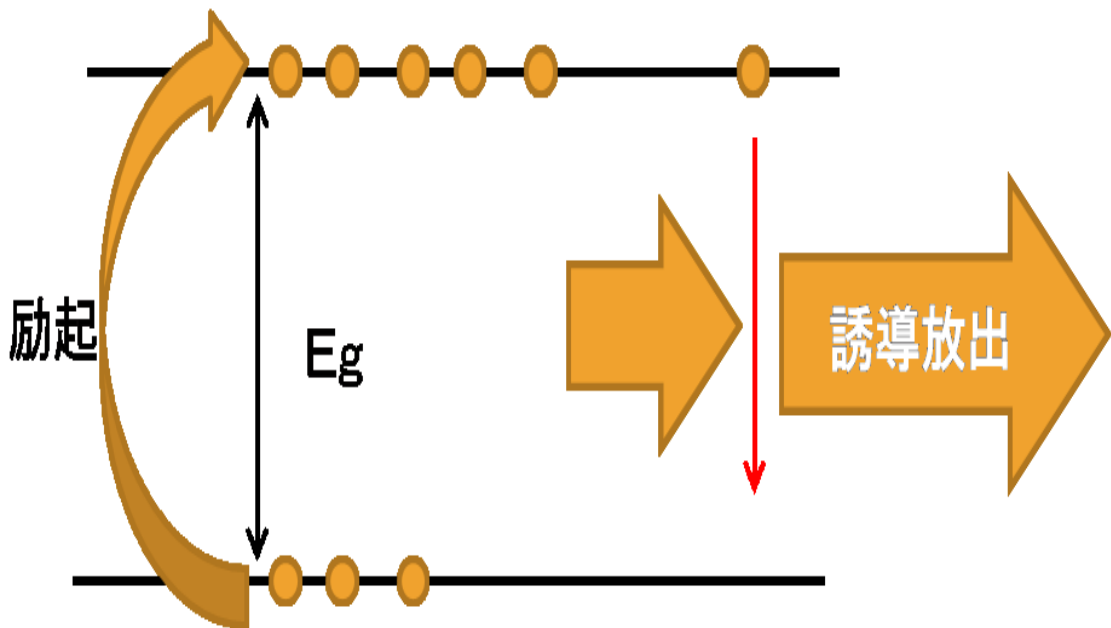


図1-1 誘導放出

一般的なレーザーはキャビティとして鏡を2枚向い合せにしてその間で誘導放出を起こし、それを往復させることにより増幅する。この誘導放出による光をレーザーという。

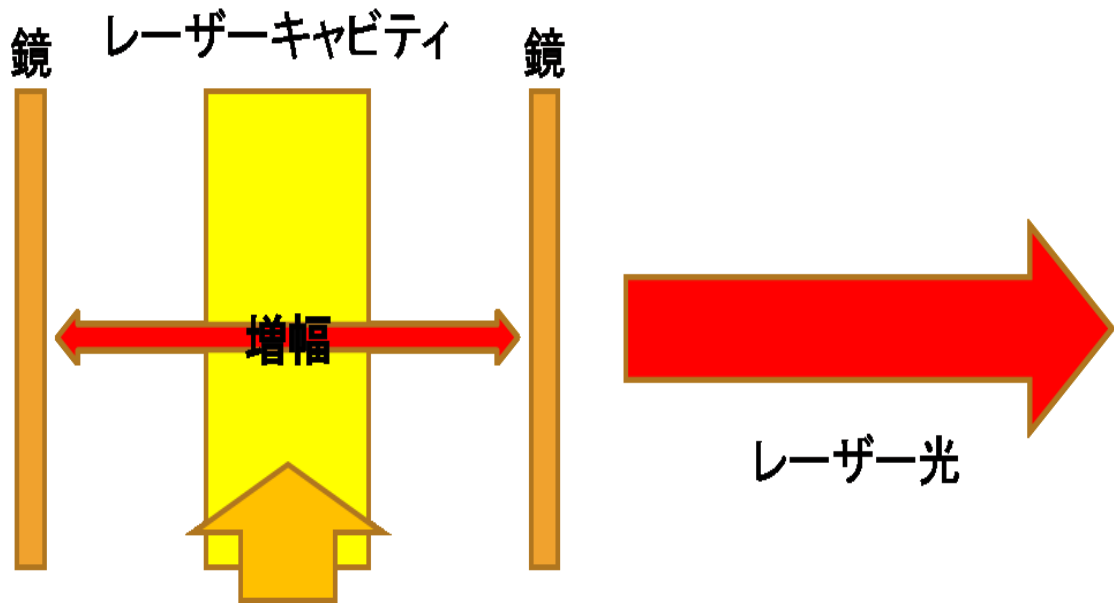


図 1 - 2 一般的なレーザー発振

一方、ランダムレーザーでは誘導放出を起こす微粒子が分散しているところに励起光を入射する。すると多重散乱を起こし散乱した光が元の位置に戻って閉ループを作りそれがキャビティとなりレーザー発振を起こす。励起光強度を上げると放出光強度が上がりキャビティの数が増える。異なるキャビティが異なる周波数・しきい値・損失・優先方向を持っている。しかし、ランダムレーザーは制御性が低く卒業研究ではランダムレーザーの制御性の付与ということを目的として実験を行った。散乱体・発光体として酸化亜鉛、分散マトリクスとして熱可塑性高分子を使用した。拡散方程式の近似により低次元では光の局在が起こりやすいことが示される。そこで酸化亜鉛の分散した熱可塑性高分子の薄膜に対し機械的延伸を行い疑似的な低次元化を作り出すことより、制御性の付与を試みる実験をした。

このレーザーは通常のレーザーほど波形が整った光は出さないが、蛍光灯や LED よりは波長や位相の整った光を出す。また一般的なレーザーに比べランダムレーザーの大きな長所は生産コストが安くて、比較的単純な技術で生産することができるということである。出射光は一般的なレーザーのようにビーム状ではなく、通常の照明光のように出力の角度配布は非常に広くて、 4π の完全な立体角に分布することができる。また一般的なレーザー光に見られるスペックルパターンと呼ばれる斑点模様のノイズがでない。

	特徴	用途
一般的なレーザー	<ul style="list-style-type: none"> ・単色性（全ての光子のエネルギーが等しい） ・コヒーレンス（位相がそろっている） ・高指向性（進行方向がそろっている） 	CD・DVD等（MO・MD）光学ドライブや レコードの読み取り（或いは書き込み） レーザーポインター レーザー加工（切断、穴あけ、溶接）
ランダムレーザー	<ul style="list-style-type: none"> ・多重散乱により増幅 ・高輝度の発光ができる ・広角に発光する 	LEDや蛍光灯に代わる発光体 ディスプレイのバックライト 測定用の光源

表 1-1 各レーザーの特徴と主な用途

このレーザーの研究は始まってまだ間がなく、まだ解決する課題が多く実用化に向けて基礎研究が行われているが、スペクトルが狭い、高輝度の発光を広角に行うことができる。このことからランダムレーザーが実用化できるようになればディスプレイのバックライトやビデオのプロジェクターや顕微鏡の光源などへの応用が考えられる。

1-2 ランダムレーザー

レーザーは通常 2 つの基本的な要素から造られる。光学的ゲインを与え誘導放出をさせる物質と部分的に光を閉じ込める光学キャビティである。キャビティでの損失より全ゲインが大きくなると、しきい値に達しレーザー発振を始める。これはレーザーのモードを決めるキャビティで出力の指向性と周波数を決定する。ランダムレーザーにおいても同じ原理である。しかし、キャビティは多重散乱により作られる。多重散乱は不透明なほとんどすべての光学材料で生じる一般的な現象である。これらの材料を通過する光線はランダムに数千回も多重散乱を行う。この伝搬は、ちょうど液体中の粒子のブラウン運動のようにランダムウォークである (図 1-3)。

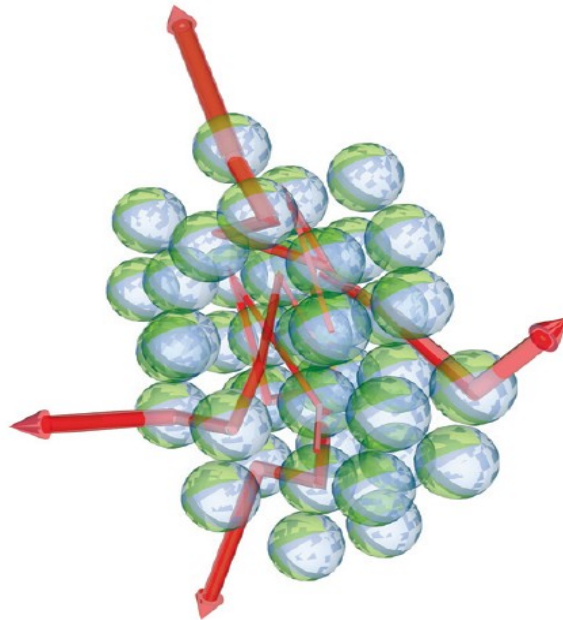


図 1-3 多重散乱によるランダムウォーク

このランダムウォークを記述するための基本的パラメータは、平均自由行程 (ランダムウォークの平均ステップサイズ) と散乱定数である。ランダムな光学材料での散乱は複雑であるが完全な可干渉性である。これはランダムウォークを経ている光の各々の位相がはっきりしていることを意味する。そして、材料がとても乱雑であるとしても干渉効果を起こすことができる。

ZnO パウダーの誘導放出は 1981 年に V.A.Nikitenko, A.I.Tereschenko, I.P.Kuz'mina, A.N.Lobachev によって最初に報告された。そして、ZnO パウダーの紫外線誘導放出の詳細な研究は Cao 等によって行われた。

Cao 等はアブレーションによって粒径 50 から 150 nm の粒子からなる厚さ 300 から 350 nm の ZnO フィルムの研究がおこなわれた。堆積された多結晶粒子の面内方向がかなり乱雑

だったのでフィルムの強い光散乱が起こった。コヒーレント後方散乱測定の結果、散乱自由行程は $0.4 \mu\text{m}$ であった。サンプルは Nd:YAG レーザーの第三高調波の 335 nm で 15ps パルスで光学的に励起した。

低い励起光強度で発光ピーク波長 387 nm で半値全幅 10 nm の 1 つの自然放出バンドが観測された (図 1-4 a.)。励起エネルギーがあるしきい値を超えたとき、鋭い輝線が 0.4 nm より狭い半値全幅で現れた (図 1-4 b.)。励起エネルギーをさらに増加させることにより発光スペクトルの鋭い輝線の数は増加した (図 1-4 c.)。励起エネルギーと総合の放出強度の依存性は通常のレーザーで知られている典型的な入出力カーブに似ていた (図 1-4 b 挿入)。しきい値以上で励起した発光は強く偏光していた (図 1-4 c 挿入)。発光スペクトルはサンプルの測定角度または励起点の位置によって異なる。類似したレーザー効果は約 100 nm の粒径の GaN パウダーでも観測された。

強い散乱のため放出された光子が生じた位置にもどり、それにより閉ループ経路を作る。そのようなループは誘導放出を起こすレーザー光を放出させるためのリングキャビティとして用いられる。異なるキャビティが異なる損失・振動周波数を持つので異なるしきい値を持つ。また異なるリングキャビティ誘導放出は異なる方向で出力される。これは観測角度の変化での発光スペクトルの変化を説明する。

今回の研究では散乱体・発光体として粒径 100 nm の酸化亜鉛パウダーを使用した。また機械的な延伸を行うため弾力性のある熱可塑性高分子を分散マトリクスとして使用した。熱可塑性高分子は常温では、ゴムの特色を持っているが、高温では、軟化して圧縮、押し出し、射出などで容易に成形することが可能である。そこで高温で熱可塑性高分子と酸化亜鉛を混合した薄膜を作製する。

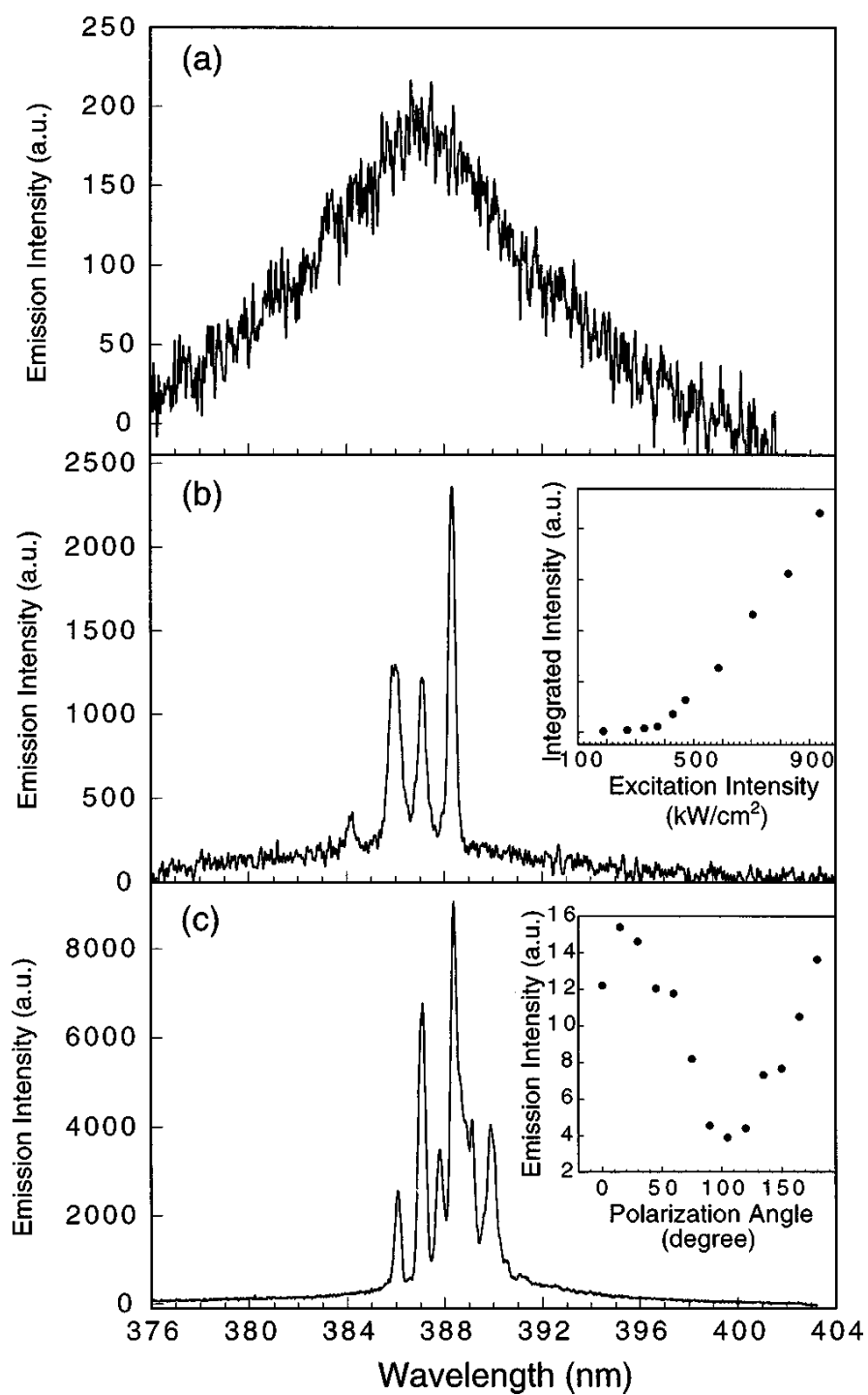


図1-4 ZnO フィルムの発光スペクトル
 励起強度(a)330kW/cm²、(b)388 kW/cm²、(c)600 kW/cm²
 [参考文献[4]]

1-4 研究目的

本研究では光強散乱体を熱可塑性高分子に導入したサンプルを作製した。このサンプルによりランダムレーザー発振を行い発光強度の高強度化を目的として実験を行う。

まず、光散乱体と熱可塑性高分子の混合比率による発光特性を調査した。

そして、サンプルの機械的延伸により系の疑似的な低次元化を行う。この低次元化を行う根拠を以下に示す。

$$U_d(R, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp\left(-\frac{R^2}{4Dt}\right) \quad (1.1)$$

式(1.1)は拡散方程式よりランダムウォークでの確率密度である。Dは拡散定数、Rは散乱半径、tは散乱時間、dは次元(1次元から3次元)である。式(1.1)より光が物質に当たり散乱し、その光が最初の位置に戻ってくる確率は式(1.2)となる。

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t U_d(0, t) dt = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} dt \quad (1.2)$$

式(1.2)より1次元での場合は式(1.3)、2次元の場合は式(1.4)、3次元の場合は式(1.5)となる。ただし



$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_{\tau}^{\tau_p} U_d(0, t) dt = \frac{1}{\pi^{1/2} D} (L_p - l) \quad (1.3)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_{\tau}^{\tau_p} U_d(0, t) dt = \frac{1}{2\pi D} \ln\left(\frac{L_p}{l}\right) \quad (1.4)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_{\tau}^{\tau_p} U_d(0, t) dt = \frac{1}{4\pi^{3/2} D} \left(\frac{1}{l} - \frac{1}{L_p}\right) \quad (1.5)$$

$$\tau_p = \frac{L_p^2}{D} \quad (1.6)$$

$$\tau = \frac{l^2}{D} \quad (1.7)$$

式(1.6)は干渉性がなくなる時間、式(1.7)は平均移動時間である。ここで $L_p \rightarrow \infty$ とした時、1, 2次元の場合の式(1.3)と式(1.4)は発散する。そして、3次元の場合の式(1.5)では常に有限の値となる。これにより1, 2次元の場合では光の局在が起りやすく3次元では局在が起りにくいことが分かる。すなわち、ランダムレーザーにおいて1, 2次元のほうが3次元よりもより強い発光をするのではないかと考えられる。

このような理由から機械的の延伸を行い擬似的な二次元化を作り発光特性の調査を目的とした研究を行った。

第2章 ZnO含有濃度のランダムレーザー発光特性への影響

2-1 使用機器

薄膜の作製を行うために図2-1の加熱、加圧を同時にできる加圧プレス機 (MH-30Y Digimatic Micrometer IP65 Mitutoyo) を使用した。



図2-1 加圧プレス機

図2-2に示した透明なフィルムがペットシートである。このペットシートの淵を囲うように張ってあるのがカプトンテープ(耐熱180℃、厚さ100 μm)である。カプトンテープは厚さの均一な薄膜を作製するために使用した。そして、中央にある球状の透明な物質が今回使用した熱可塑性高分子である。



図 2-2 ペットシートとカプトンテープ

励起光源として使用した小型 YAG レーザー (ULTRA 100 Quantel) を図 2-3 に示す。
この小型 YAG レーザーのスペックは表 2-1 に示す。

繰り返しレート	20Hz
パルス幅	7ns
発振波長	355nm (THG)
ビーム径	4mm

表 2-1 小型 YAG レーザー



図 2-3 小型パルス YAG レーザー

励起光のビーム径の調節には焦点距離 100mm の平凸レンズ(LA4380)を使用した。

励起光強度の調節には金属 ND フィルターを使い励起光の減衰を行った。使用した金属 ND フィルターを表 2-2 に示す。

金属 ND フィルター

型番	光学濃度	公称透過率 (%)
ND01B	D=0.1	79.0
ND03B	D=0.3	50.0
ND05B	D=0.5	32.0
ND10B	D=1.0	10.0
ND20B	D=2.0	1.0
ND30B	D=3.0	0.1

表 2-2 金属 ND フィルター

試料からの発光スペクトルの測定には図 2-4 の超小型高分解能ファイバマルチチャンネル分光器 (USB4000 オプトシリウス) を使用した。超小型高分解能ファイバマルチチャンネル分光器のスペックを表 2-3 に示す。

測定範囲	300~430nm
スリット幅	10 μ m
波長分解能	0.19nm

表 2-3 超小型高分解能ファイバマルチチャンネル分光器



図 2-4 超小型高分解能ファイバマルチチャンネル分光器

2-2 試料作製

本実験では粒径 100nm の酸化亜鉛 Aldrich(544906))(以下 ZnO) を散乱体として使用した。この ZnO を励起することによりランダムレーザー発振をさせる。ZnO のバンドギャップは 3.3eV であるので、励起光エネルギーはこのバンドギャップ以上のエネルギーで励起しなければならない。

$$\begin{aligned} E &= \frac{hc}{\lambda} [J] \\ &= \frac{hc}{e\lambda} [eV] \end{aligned} \quad (2.1)$$

式 (2.1) で E はエネルギー、h はプランク定数で $h=6.6 \times 10^{-34}$ Js、c は光の速さで $c=3.0 \times 10^8$ m/s、e は素電荷で $e=1.6 \times 10^{-19}$ C、 λ は波長である。この式に ZnO のバンドギャップである 3.3eV を代入し波長を求めると約 375nm となり、この波長より長いランダムレーザー光が出てくると推測される。

次に分散マトリクスとして熱可塑性高分子を使用した。この熱可塑性高分子は熱を加えることにより柔らかくなり ZnO との混合が容易にできる。また、弾力性があるので延伸による発光特性の評価を行える。そして、光の屈折率に対しての異方性がないという特徴がある。

まず、試料作製にあたり最適な作製条件を決定した。ペットシートに厚さ 100 μ m のテープで枠を作りその中に熱可塑性高分子を置きペットシートで挟んだ後プレス機で加熱成形し薄膜を作製した。作製条件を変えて薄膜の作製をした。条件は温度・厚さ・プレスする圧力・プレスしている時間を変化させた。温度について 150 $^{\circ}$ C から 200 $^{\circ}$ C の間で作製した結果 190 $^{\circ}$ C を超えるとペットシートに高分子が張り付いてしまい剥離の時に薄膜が損傷してしまったので 150 $^{\circ}$ C で作製することにした。

厚さ・圧力・時間に関してはそれほど影響が出なかったので厚さ 300 μ m、圧力 2MPa で作製することにした。作製方法を以下に示す。

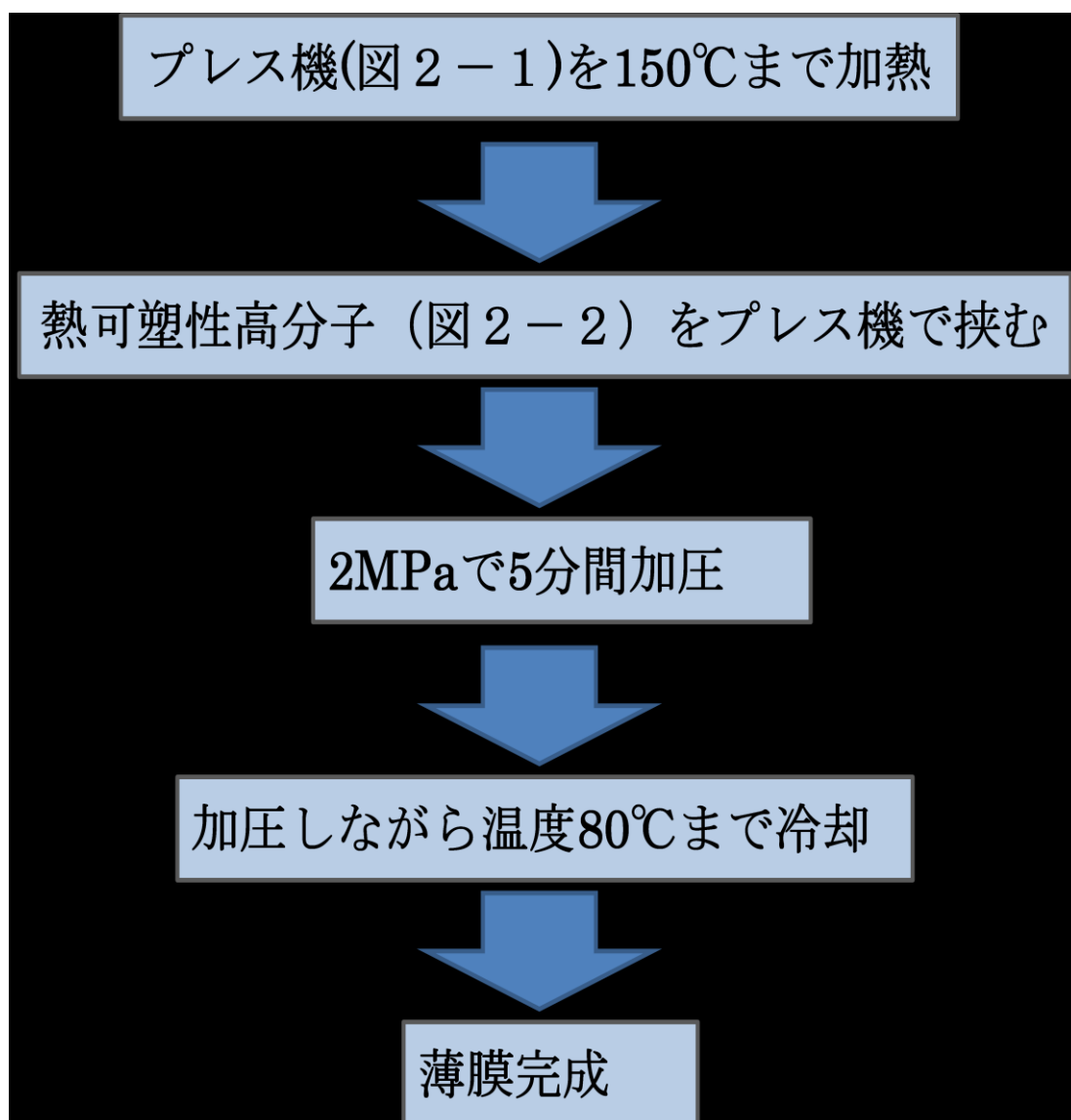


図 2 - 5 薄膜作製方法フローチャート

次に作製した熱可塑性高分子フィルムにZnOナノ微粒子を混合することで試料を作製した。

熱可塑性高分子の比重を体積と質量から求めた結果、比重は 1.04 であった。また ZnO の比重は 5.606 である。この比重を用い ZnO と熱可塑性高分子の体積比の違う薄膜の作製を行った。

	熱可塑性高分子の質量 (g)	ZnOの質量 (g)	熱可塑性高分子の体積 (cm ³)	ZnOの体積 (cm ³)	体積混合率 (%)
試料①	1.119	0.673	1.079	0.120	10.0
試料②	0.903	0.866	0.871	0.154	15.2
試料③	0.707	0.960	0.682	0.171	20.1
試料④	0.689	1.239	0.664	0.221	25.0
試料⑤	0.578	1.323	0.557	0.236	29.7
試料⑥	0.275	0.801	0.265	0.143	35.3
試料⑦	0.277	1.003	0.267	0.179	40.1

表 2 - 4 混合薄膜の作製

表 2 の比率で熱可塑性高分子と ZnO を混合しながらプレス機で加熱加圧を繰り返すことにより、7 枚の薄膜を作成した。図 2 - 6 に作製した薄膜を示す。



図 2 - 6 混合率別薄膜

2-3 測定方法

図2-7のような配置で実験を行った。波長 355nm、ビーム径 4mm で出力を行える小型パルス YAG レーザーを励起光として用いた。また試料への励起光は集光レンズを使ってスポットサイズを調節した。集光レンズの焦点距離は 100mm で試料はレンズから 275mm の位置に配置した。これにより、試料へ励起レーザー光のビーム径は 7.0mm となりエネルギーは $9.39\text{J}/\text{cm}^2$ となった。そして、試料から垂直方向に出る発光を図2-4の超小型高分解能ファイバマルチチャンネル分光器により測定した。

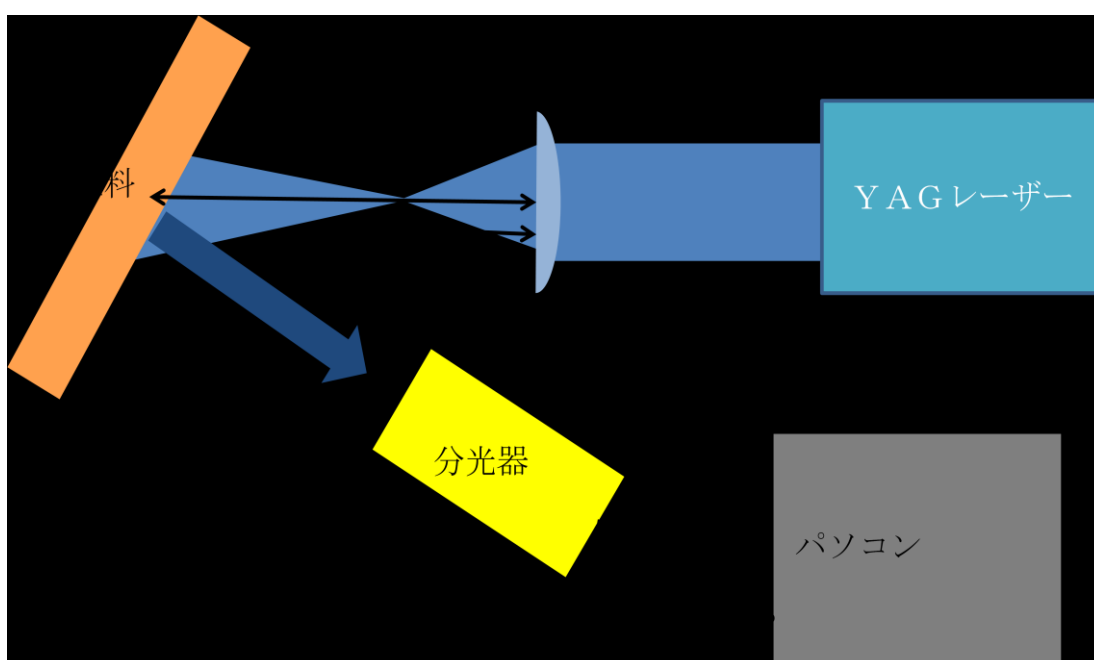


図2-7 測定系

試料の固定には、図2-8のような装置を作り固定し測定を行った。
また、各混合率の薄膜について励起光の強度を変化させ測定を行った。

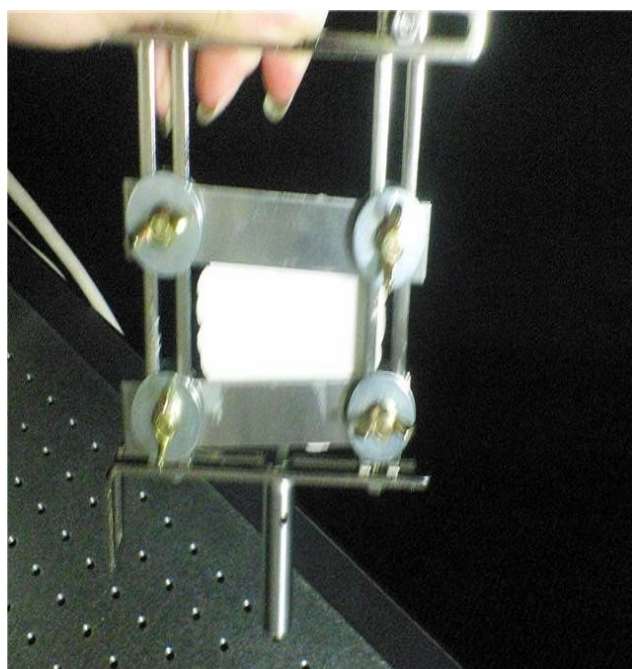


图 2 - 8 固定装置

2-4 測定結果

試料①～⑦での励起光強度を変化させて測定した。励起光強度は金属 ND フィルターを使用し 9.39 J/cm^2 、 7.41 J/cm^2 、 4.69 J/cm^2 、 3.00 J/cm^2 、 0.939 J/cm^2 、 0.469 J/cm^2 、 0.300 J/cm^2 、 0.0939 J/cm^2 、 0.0741 J/cm^2 、 0.0469 J/cm^2 、 0.0300 J/cm^2 で励起を行った。各測定結果を図 2-9～図 2-15 に示す。そして、発光強度の励起光強度依存性を見るため励起光強度を横軸にとり各ピーク強度をプロットした。その結果のグラフを図 2-16 に示す。また、混合率の異なる薄膜でのスペクトルの比較のため励起光強度を 100% で励起した時の各薄膜の発光スペクトルを図 2-17 に示す。そして、発光強度の混合率依存性を見るため横軸を混合率にして、励起光強度 100% での薄膜のピーク発光強度のプロットを行った。その結果のグラフを図 2-18 に示す。

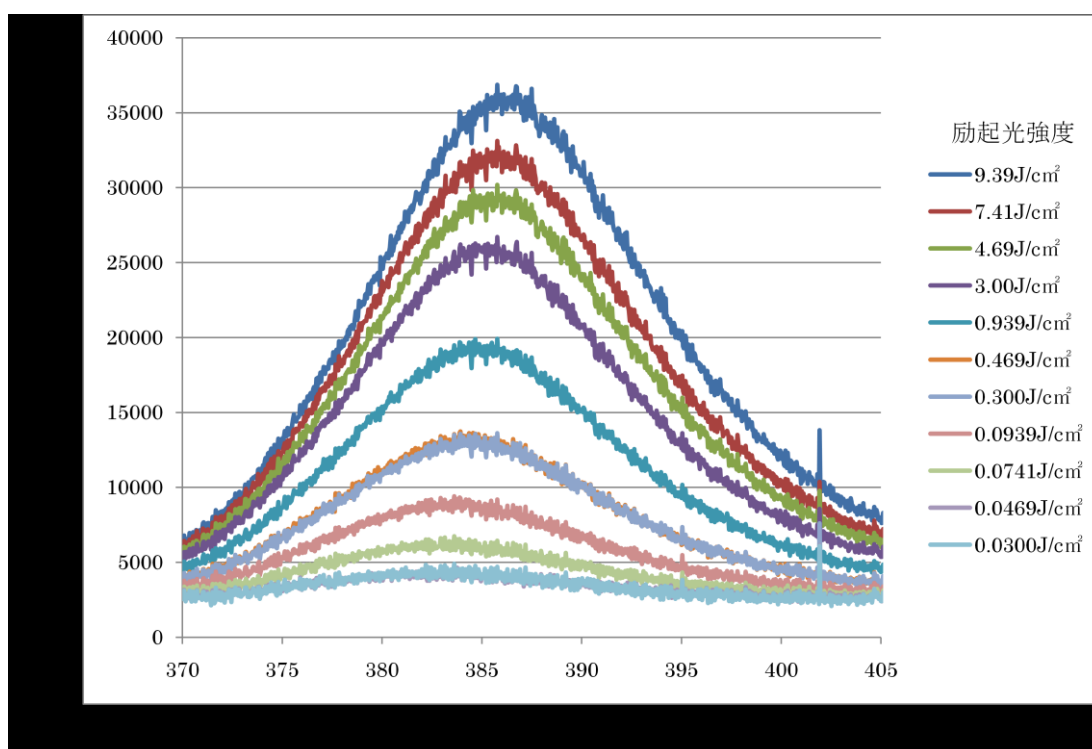


図 2-9 10.0%薄膜の発光スペクトル

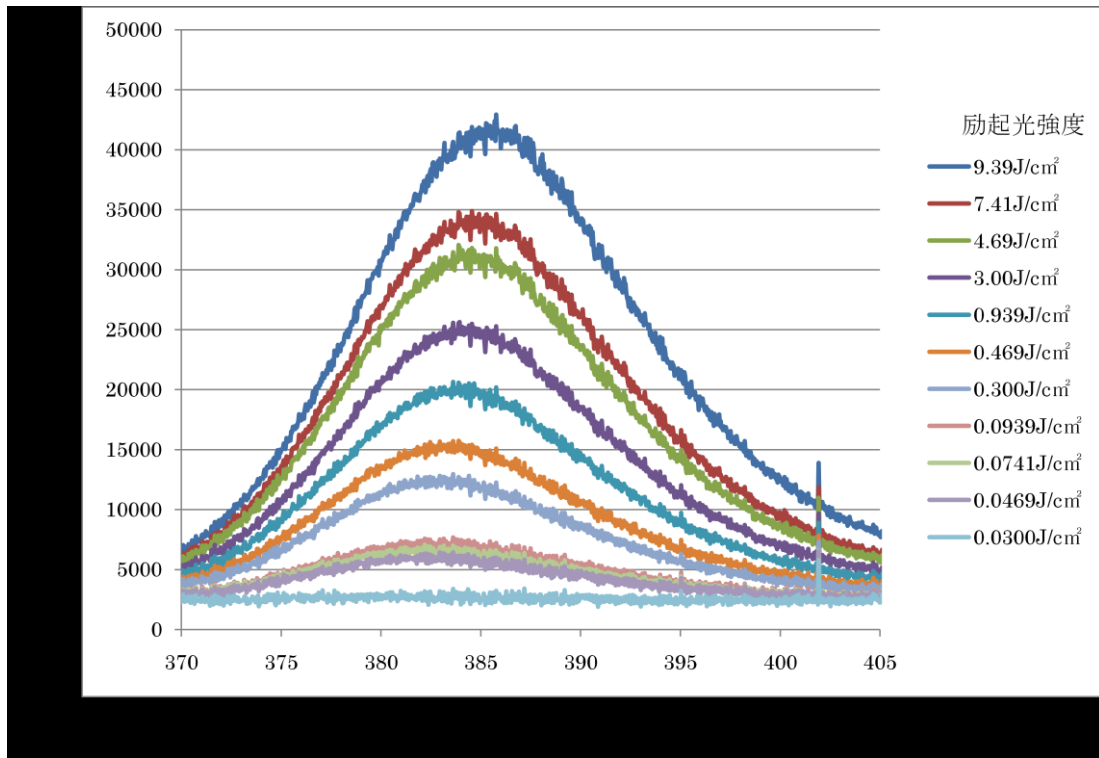


図 2 - 1 0 15.1%薄膜の発光スペクトル

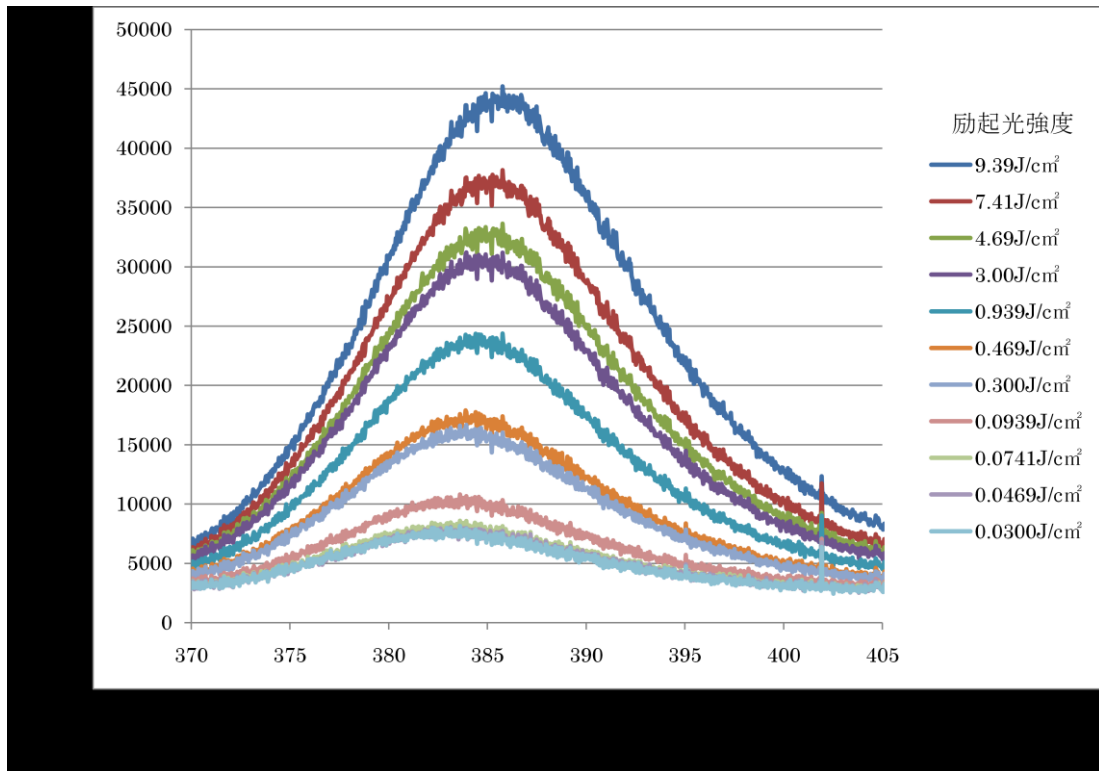


図 2 - 1 1 20.1%薄膜の発光スペクトル

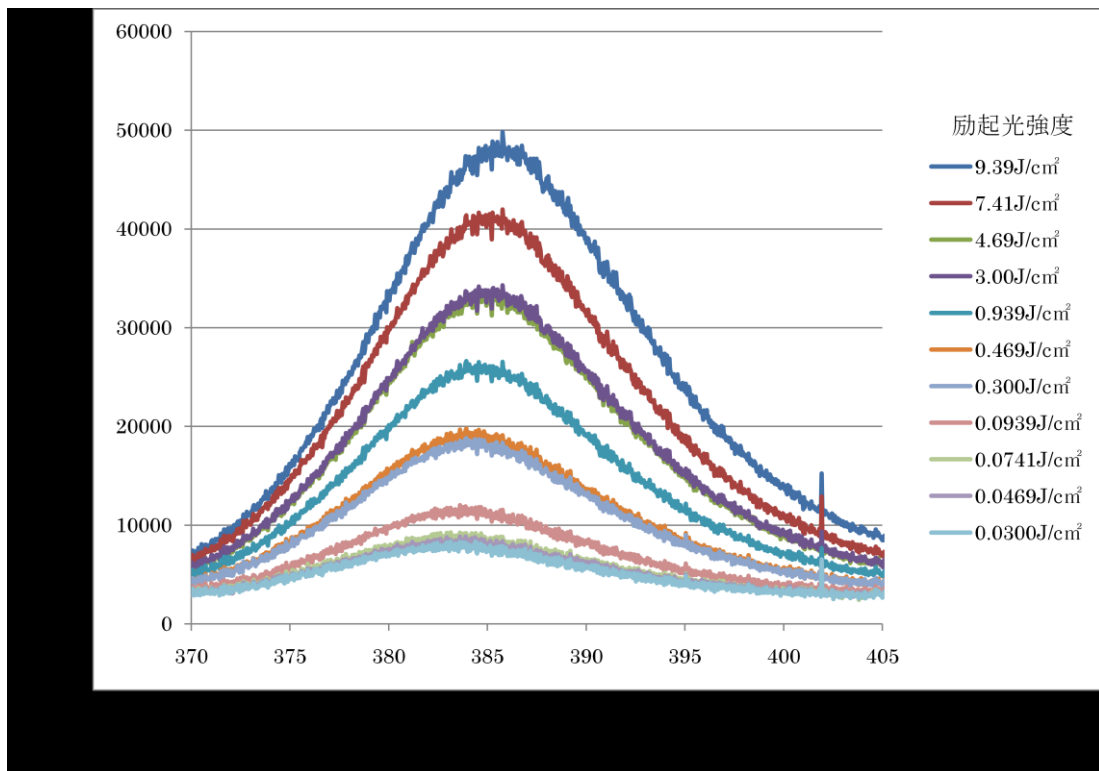


図 2 - 1 2 25.0%薄膜の発光スペクトル

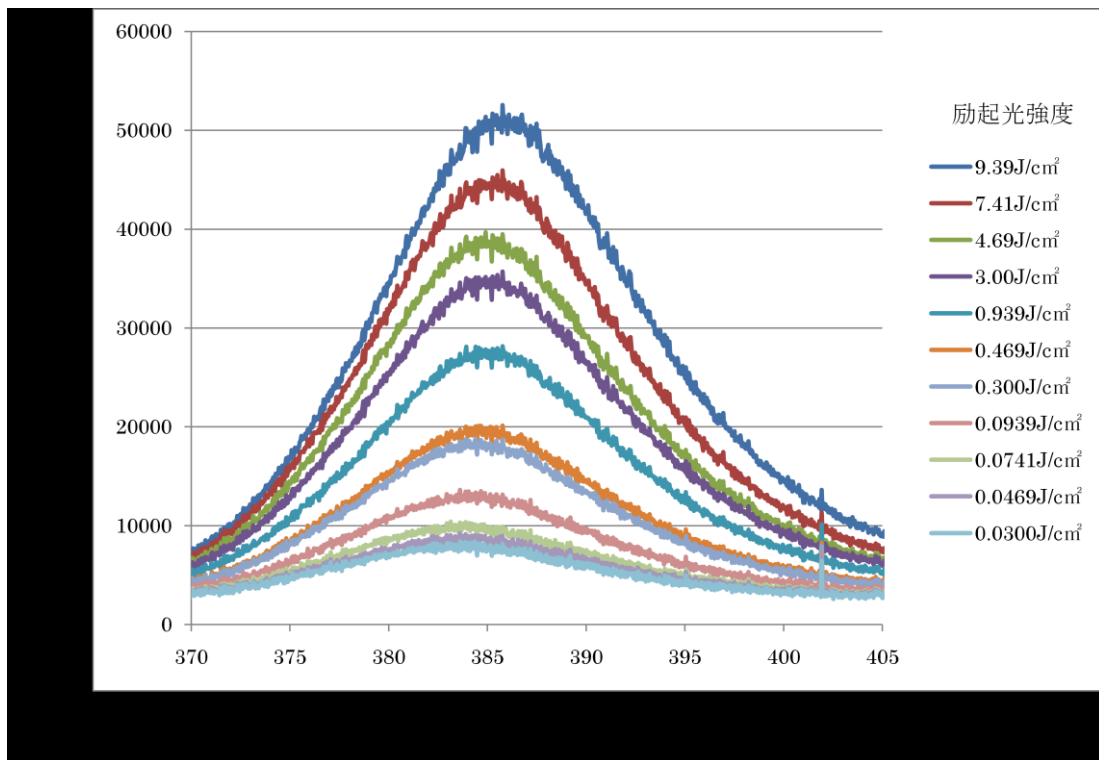


図 2 - 1 3 29.7%薄膜の発光スペクトル

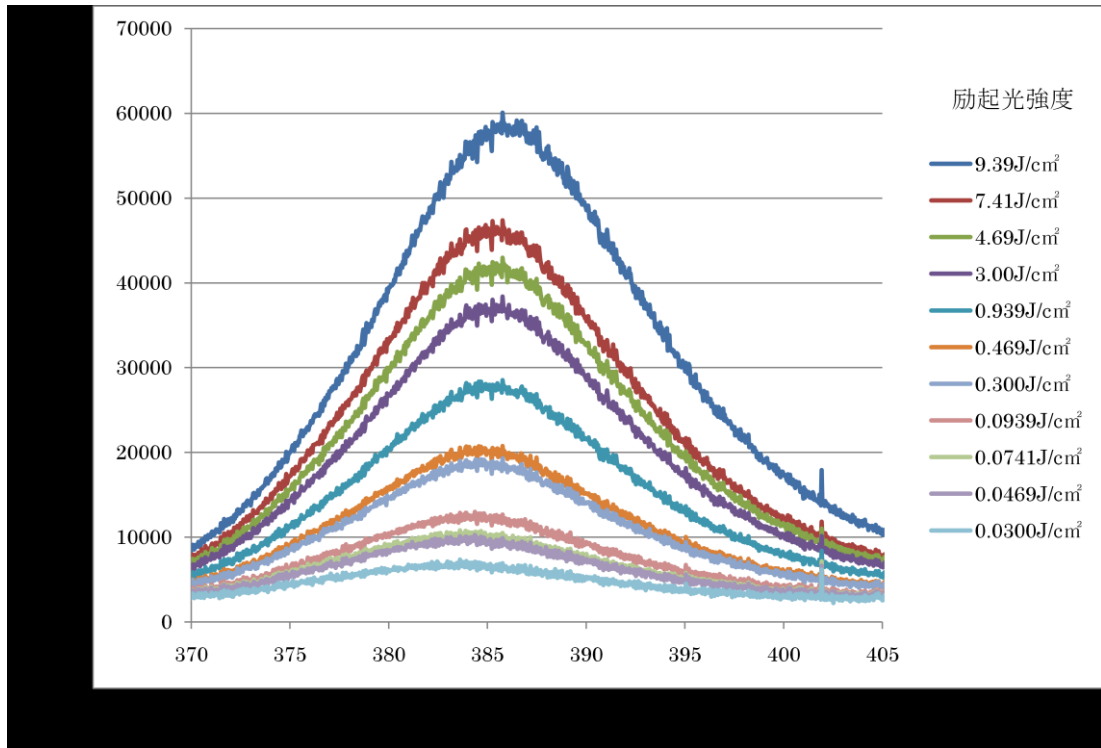


図 2 - 1 4 35.0%薄膜の発光スペクトル

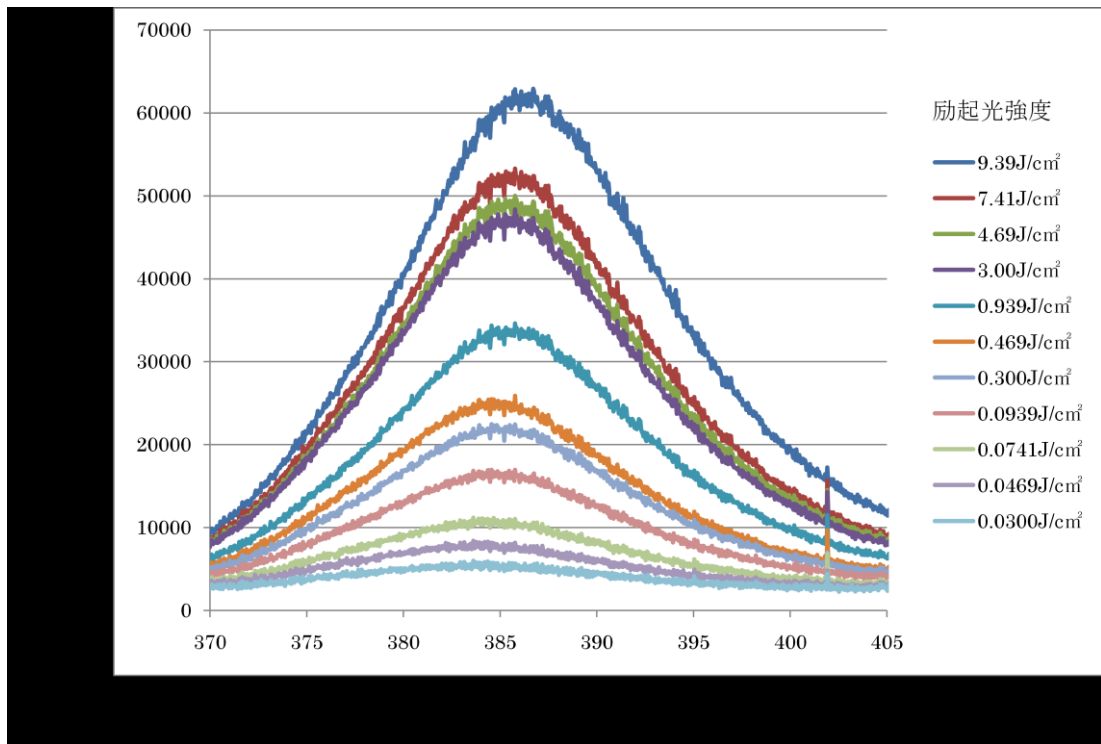


図 2 - 1 5 40.1%薄膜の発光スペクトル

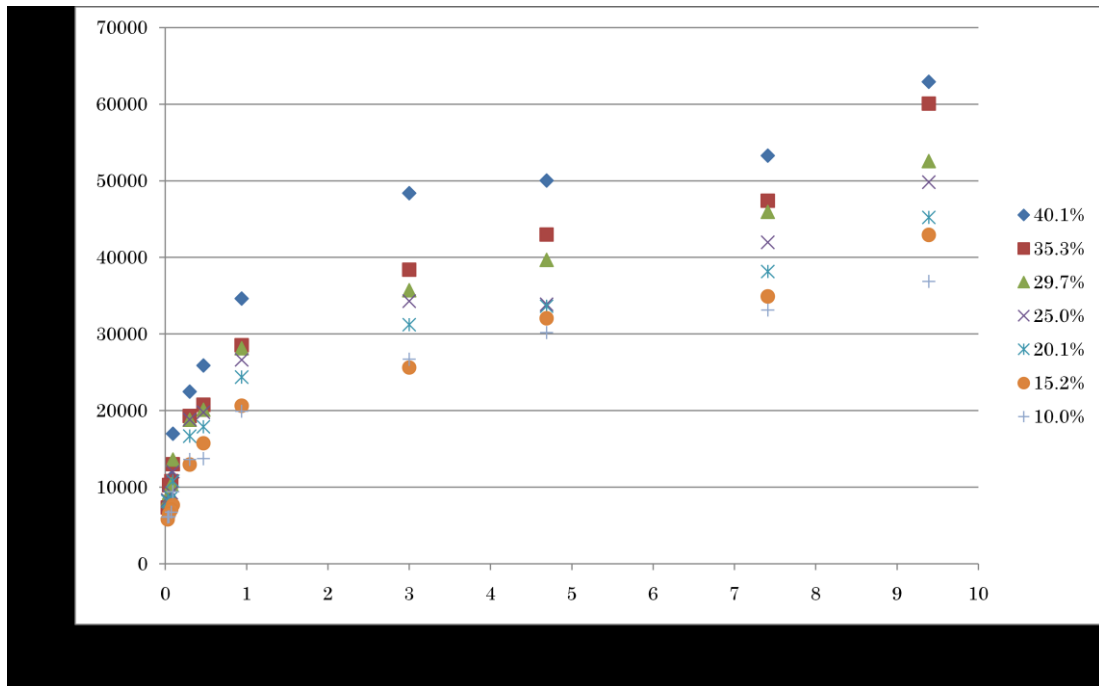


図 2 - 1 6 発光強度の励起光強度依存性

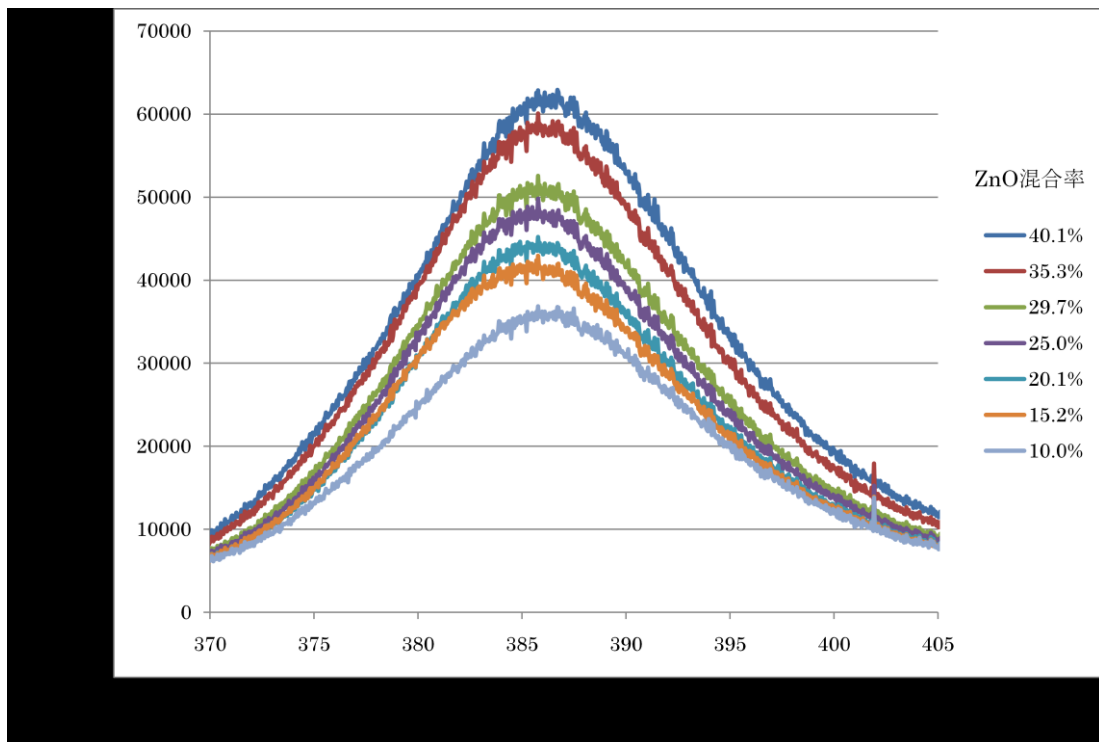


図 2 - 1 7 各薄膜での発光スペクトル
励起光強度 9.39 J/c m²

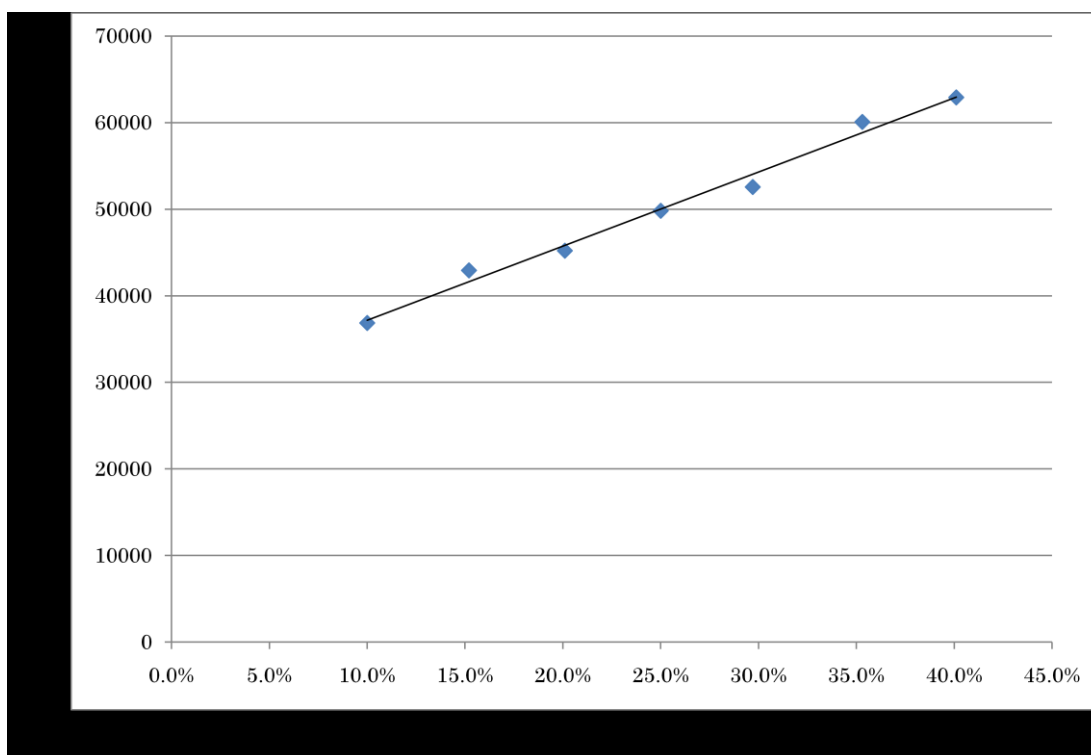


図 2 - 1 8 発光強度の ZnO 混合率依存性

図 2 - 9 ~ 図 2 - 1 5 までの各薄膜で励起光強度を変えた時の発光スペクトルでは、どの混合率の薄膜の発光スペクトルでも約 386nm をピークとした山なりのスペクトルが観測できた。このピーク波長は第 2 章で ZnO のバンドギャップ 3.3eV から求めた 375nm よりも少し大きく、386nm エネルギー量を計算すると 3.21eV になった。また、励起光強度の変化に対しては発光する波長の範囲は変わらないが励起光強度が低くなっていくにつれ発光強度が全体的に減少することが分かった。また励起光強度 0.0300 J / c m² になるとほとんど発光が見られなかった。

次に図 2 - 1 6 の発光強度の励起光強度依存性のグラフについて、混合率の違いによる励起光強度依存性の違いはなかった。また励起光強度 1J/c m²、3J/c m²、8J/c m² のあたりで発光強度の急激な増加がみられる。このことから 1J/c m²、3J/c m²、8J/c m² にしきい値があると考えられる。

そして、図 2 - 1 7 の各混合率での発光スペクトルについて、ZnO の混合率が大きくなるにつれ全体的に発光強度が増加することが分かった。また、混合率による発光波長の変化はなかった。

最後に図 2 - 1 8 の励起光強度 9.39J/c m² で励起した時の各発光でのピーク強度をとった ZnO 混合率依存性のグラフについて、混合率増加に伴い発光強度がほぼ直線的に増加していることが分かった。また最小二乗法を用い近似した近似直線を入れた。

第3章 延伸によるランダムレーザー発光特性への影響

3-1 使用機器

薄膜の作製を行うために図2-1の加熱、加圧を同時にできる加圧プレス機（MH-30Y Digimatic Micrometer IP65 Mitutoyo）を使用した。

図2-2のペットシート、カプトンテープ(耐熱 180°C、厚さ 100 μm)、熱可塑性高分子を使用した。

励起光と使用した小型 YAG レーザー（ULTRA 100 Quantel）を図2-3に示す。この小型 YAG レーザーのスペックは表3-1に示す。

繰り返しレート	20Hz
パルス幅	7ns
発振波長	355 nm (THG)
ビーム径	4mm

表3-1 小型 YAG レーザー

励起光のビーム径の調節には焦点距離 100mm の平凸レンズ(LA4380)を使用した。

励起光強度の調節には金属 ND フィルターを使い励起光の減衰を行った。使用した金属 ND フィルターを表3-2に示す。

金属 ND フィルター

型番	光学濃度	公称透過率 (%)
ND01B	D=0.1	79.0
ND03B	D=0.3	50.0
ND05B	D=0.5	32.0
ND10B	D=1.0	10.0
ND20B	D=2.0	1.0
ND30B	D=3.0	0.1

表3-2 金属 ND フィルター

測定には図2-4の超小型高分解能ファイバマルチチャンネル分光器（USB4000 オプトシリウス）を使用した。超小型高分解能ファイバマルチチャンネル分光器のスペックを表3-3に示す。

測定範囲	300~430nm
スリット幅	10 μm
波長分解能	0.19nm

表3-3 超小型高分解能ファイバマルチチャンネル分光器

3-2 試料の作製

第2章で作製した薄膜での延伸を試みたが、ZnOの混合率が増加するにつれ薄膜が固くなり十分な延伸ができなかったため延伸測定用の薄膜を作成した。発光体と分散マトリクスには第2章同様、ZnOと熱可塑性高分子を使用した。

延伸用の薄膜の作製方法の説明をする(図3-1)。まず、厚さ $100\mu\text{m}$ の熱可塑性高分子の薄膜を3枚作製した。そして、2枚目の薄膜に円形の穴を空け、その中にZnOを入れ3枚の薄膜を重ね図2-1のプレス機を用い $300\mu\text{m}$ に加熱加圧する。そして、1枚の薄膜を作製した。これによりZnOの部分が厚さ $100\mu\text{m}$ の薄膜を作製することができた。この薄膜の断面図を図2-2に示す。また、2枚目の厚さを $300\mu\text{m}$ にして1枚目と3枚目の厚さを $100\mu\text{m}$ にして作製した厚さが $500\mu\text{m}$ の薄膜も作製した。これによりZnOの部分が厚さ $300\mu\text{m}$ の薄膜を作製することができた。この薄膜の断面図も図2-2に示す。そして、プレス機の温度、圧力については第2章同様に温度は 150°C 、圧力は 2MPa で作製した。

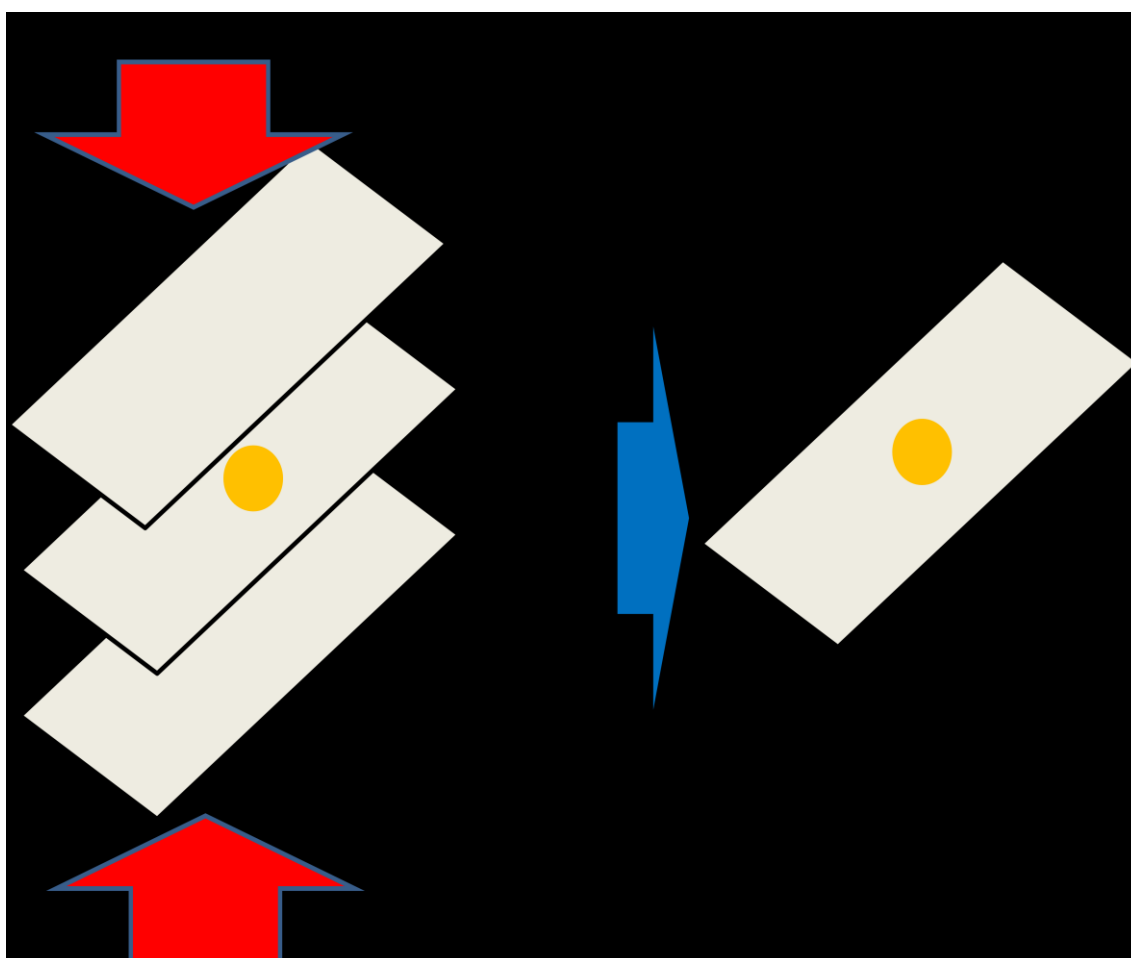


図3-1 延伸用試料作製方法

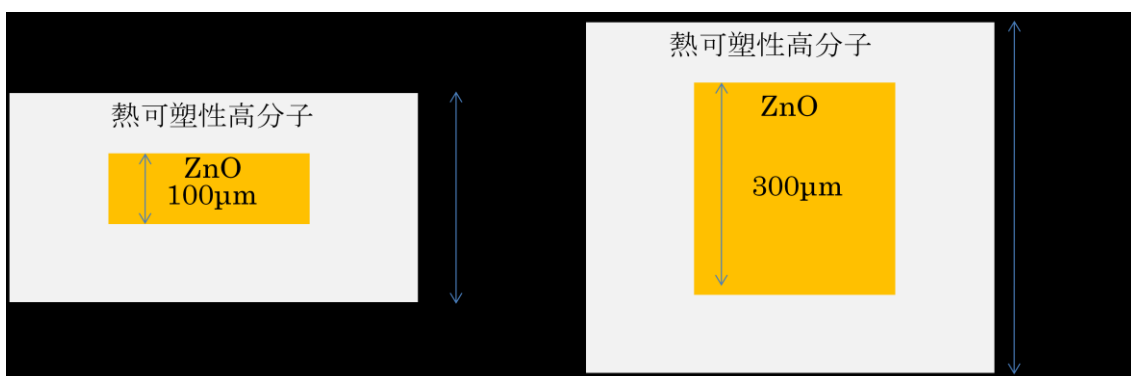


図 3 - 2 延伸用薄膜の断面図

作製した薄膜の写真を図 3 - 3 に示す。

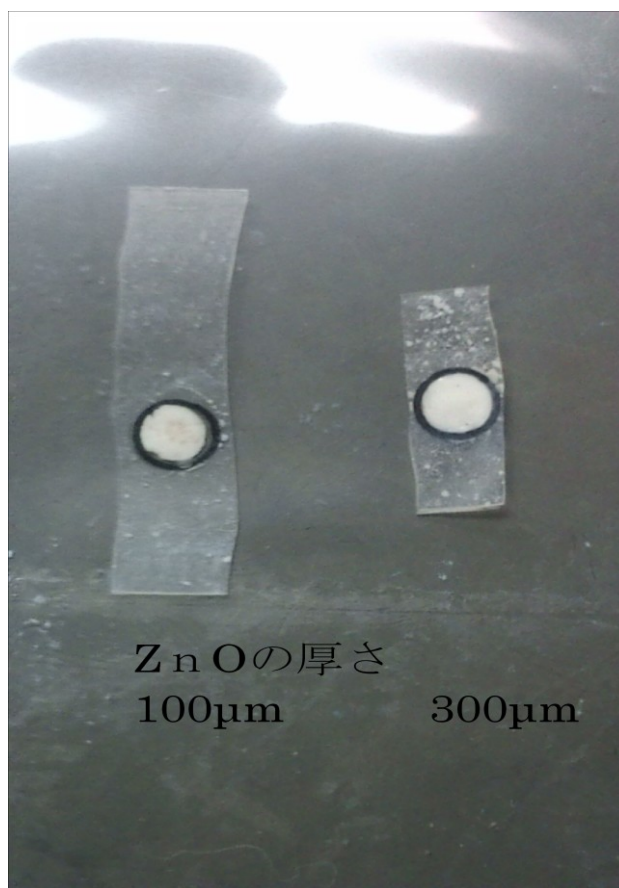


図 3 - 3 延伸用薄膜

3-3 測定方法

測定は第2章と同様に小型パルス YAG レーザーを励起光として使用した。今回の測定では励起光のビーム径が ZnO の面積よりも小さくなければならないので集光レンズから試料までの距離を 143mm にして測定を行った。これにより励起光のビーム径は 1.7 mm となった。ビーム径を小さくしたことにより励起光強度が大きくなり過ぎて試料が焼けてしまったため ND フィルタを間に入れることにより励起光強度を 10% に減衰させた。今回での実験の配置を図 3-4 に示す。

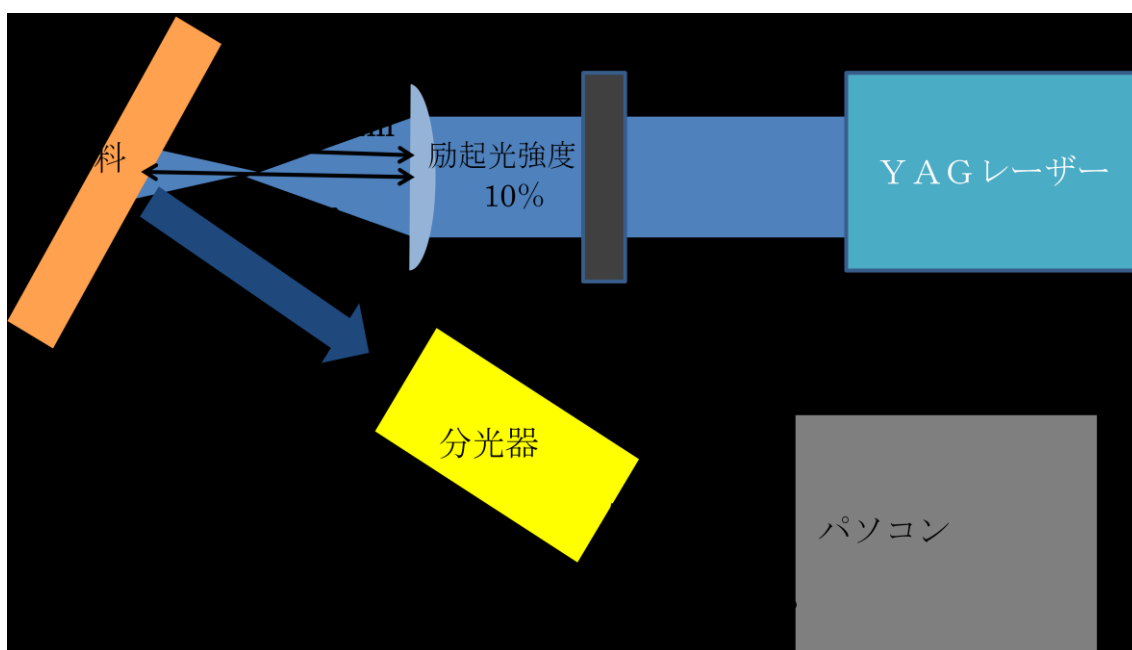


図 3-4 測定系

図 3-5 のような固定装置を作製した。2 枚の金属板に薄膜を挟み金属板を上下に広げることにより一軸延伸を行った。



図 3 - 5 延伸固定装置

また、この方法で薄膜の延伸を行った時、薄膜の個所により延伸率が一樣ではないので、円形の ZnO の楕円率において延伸率を評価した。

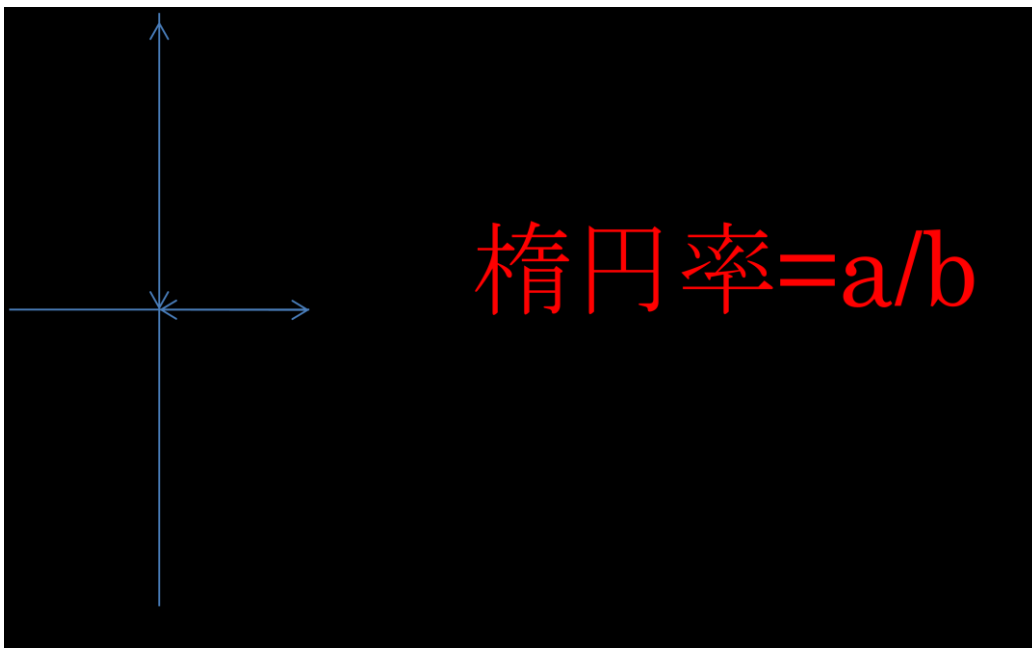


図 3 - 6 楕円率

図3-6のようにaを楕円の短径、bを長径として楕円率をa/bで表した。

測定は図3-7のように1枚の薄膜について1回目は延伸を行わずに測定をし、2回目、3回目は徐々に延伸させ測定、4回目、5回目は元に戻しながら測定を行った。

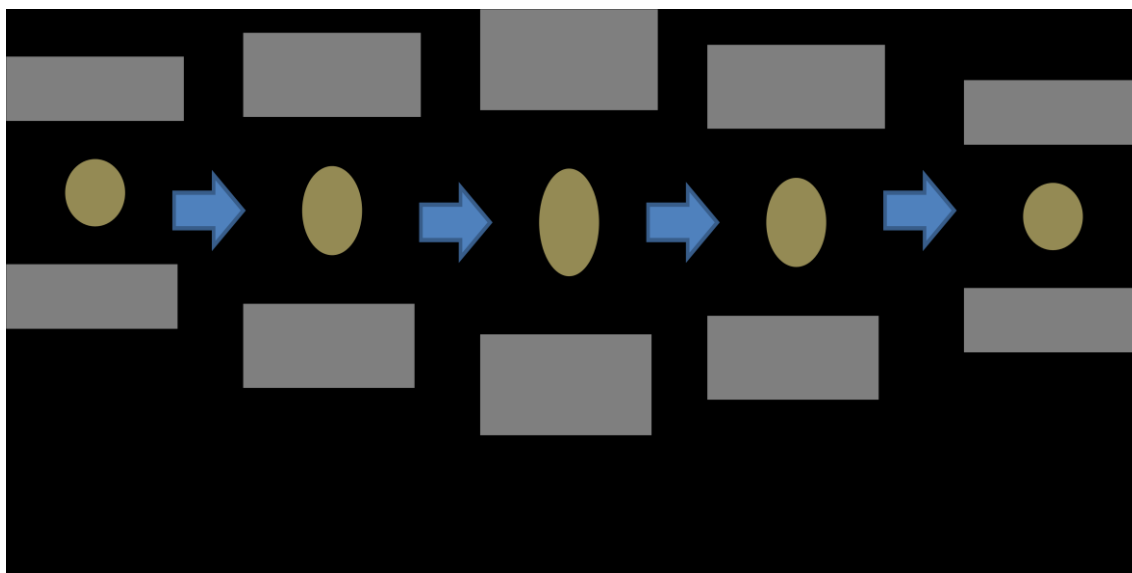


図3-7 各段階での延伸の様子

3-4 測定結果

図3-3の各薄膜において徐々に延伸を行い発光特性の測定を行った。また延伸させた後に戻しながらの測定も行った。励起光強度は $15.4\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $12.2\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $7.70\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $6.08\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $1.54\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $7.70\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $0.0154\text{J}/\text{cm}^2$ で各延伸状態において励起を行った。 $300\mu\text{m}$ での測定時の薄膜の写真を図3-8～図3-12に示す。

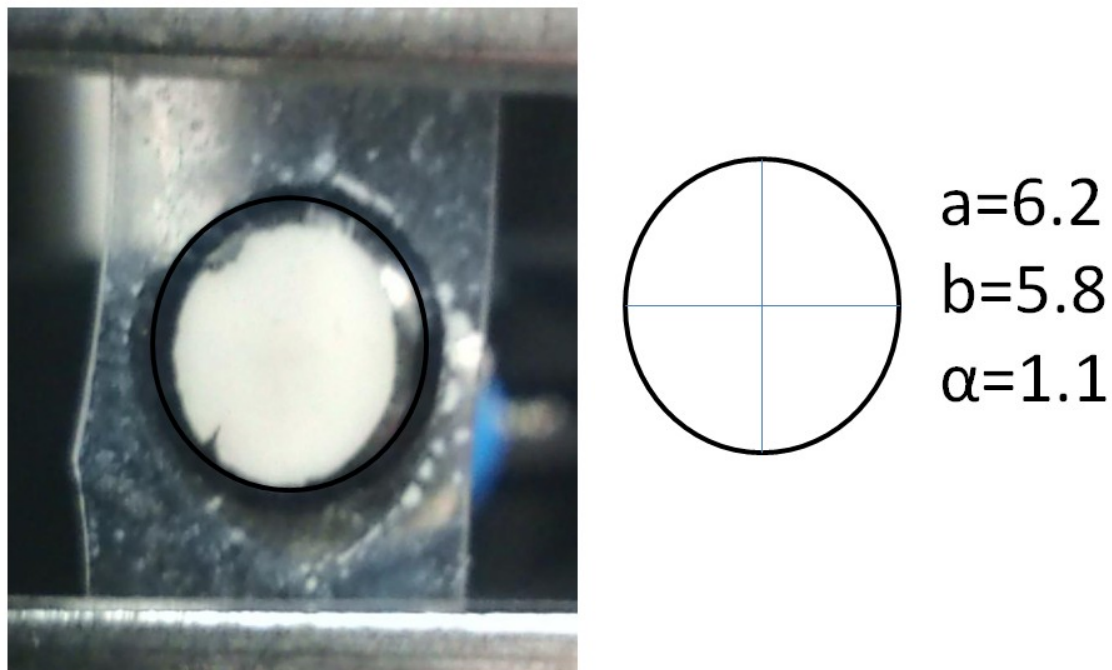
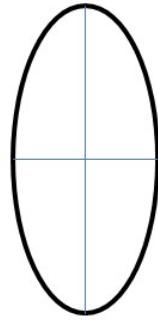


図3-8 $300\mu\text{m}$ 薄膜測定1回目



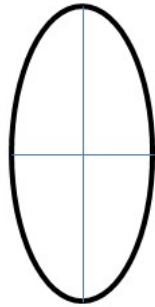
$a=6.8$
 $b=3.2$
 $\alpha=2.1$

图 3-9 300 μm 薄膜测定 2 回目



$a=5.4$
 $b=1.6$
 $\alpha=3.4$

图 3-10 300 μm 薄膜测定 3 回目

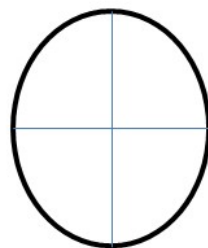


$$a=5.8$$

$$b=2.8$$

$$\alpha=2.1$$

图 3-1-1 300 μm 薄膜测定 4 回目



$$a=4.6$$

$$b=4.0$$

$$\alpha=1.2$$

图 3-1-2 100 μm 薄膜测定 5 回目

図3-8～図3-12の楕円率を表3-4に示す。

薄膜の種類	楕円率
図3-8 1回目	1.1
図3-9 2回目	2.1
図3-10 3回目	3.4
図3-11 4回目	2.1
図3-12 5回目	1.2

表3-4 300 μm 薄膜での各測定での楕円率

次に図3-8～図3-12の300 μm での各延伸状態での発光スペクトルのグラフを図3-13～図3-17に示す。また、発光強度の励起光強度依存性を見るため励起光強度を横軸にとり各ピーク強度をプロットした。その結果のグラフを図3-18に示す。また楕円率による依存性を示したグラフを図3-19に示す。これは励起光強度15.4J/c m^2 での発光のピーク強度をプロットした。そして、楕円率の違いによるスペクトルの比較のため励起光強度を9.39J/c m^2 で励起した時の各薄膜の発光スペクトルを図3-20に示す。

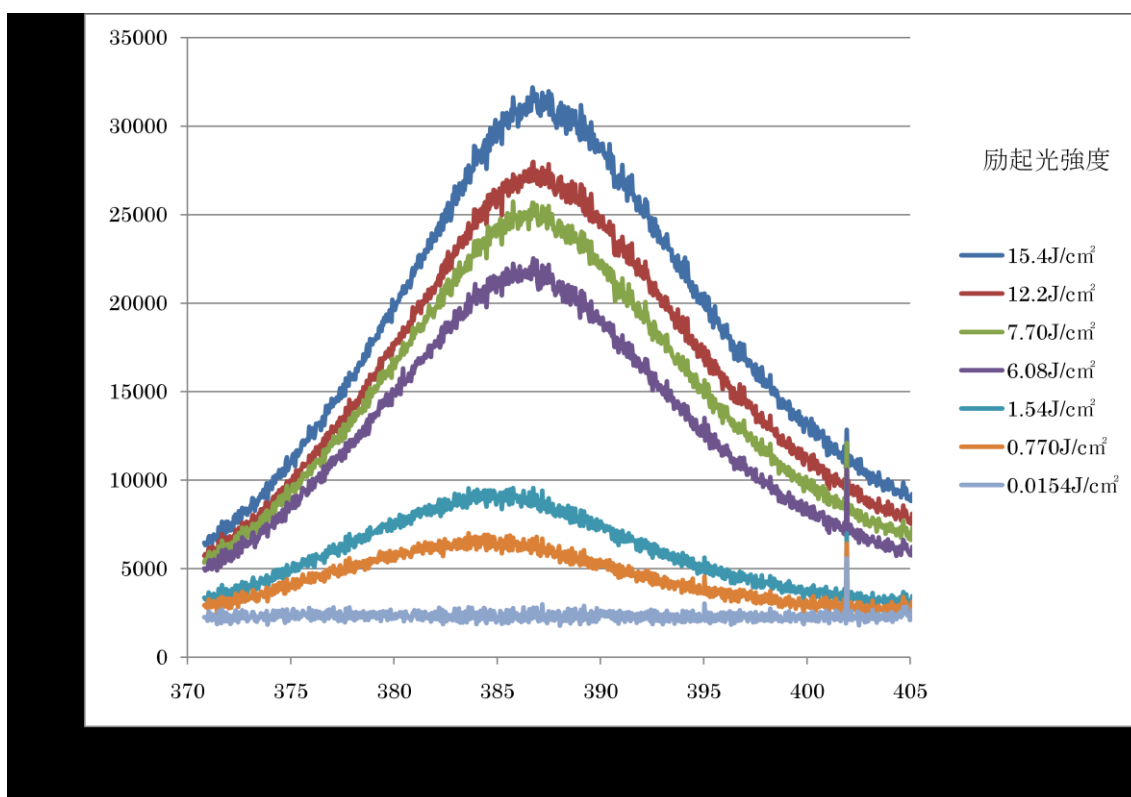


図3-13 300 μm 薄膜測定1回目(楕円率1.1)

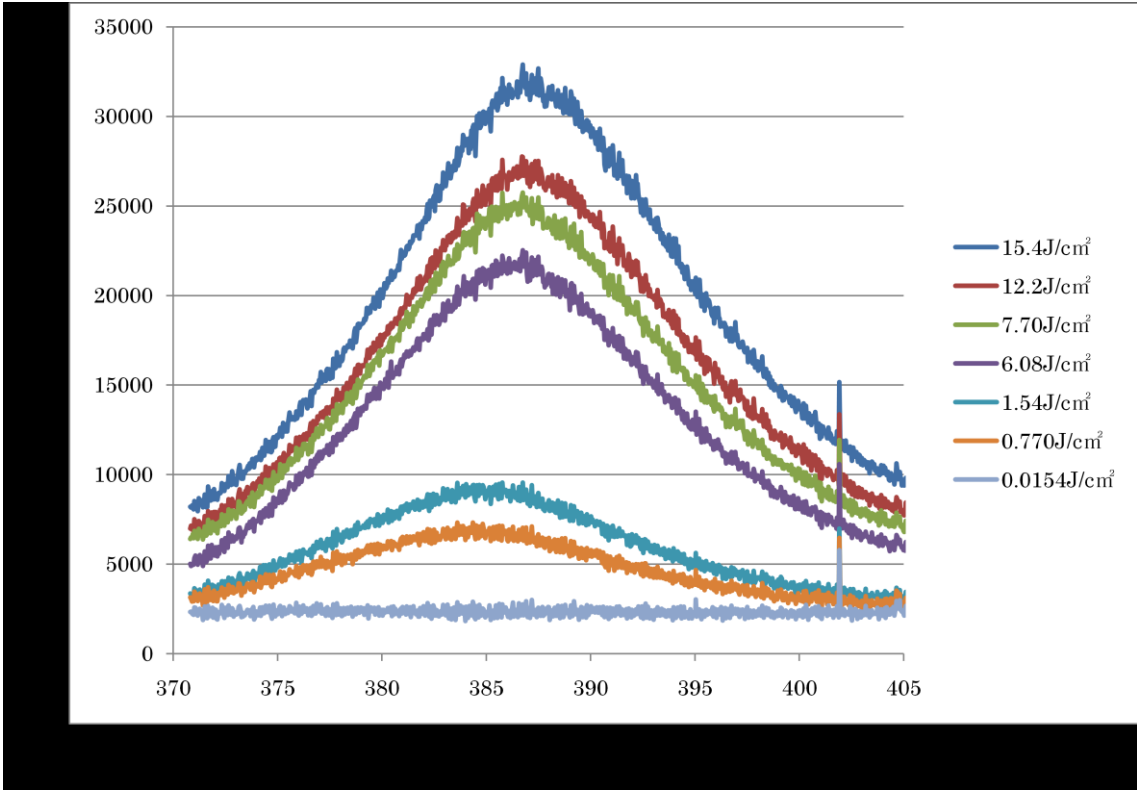


图 3-14 300 μm 薄膜测定 2 回目 (橢円率 2.1)

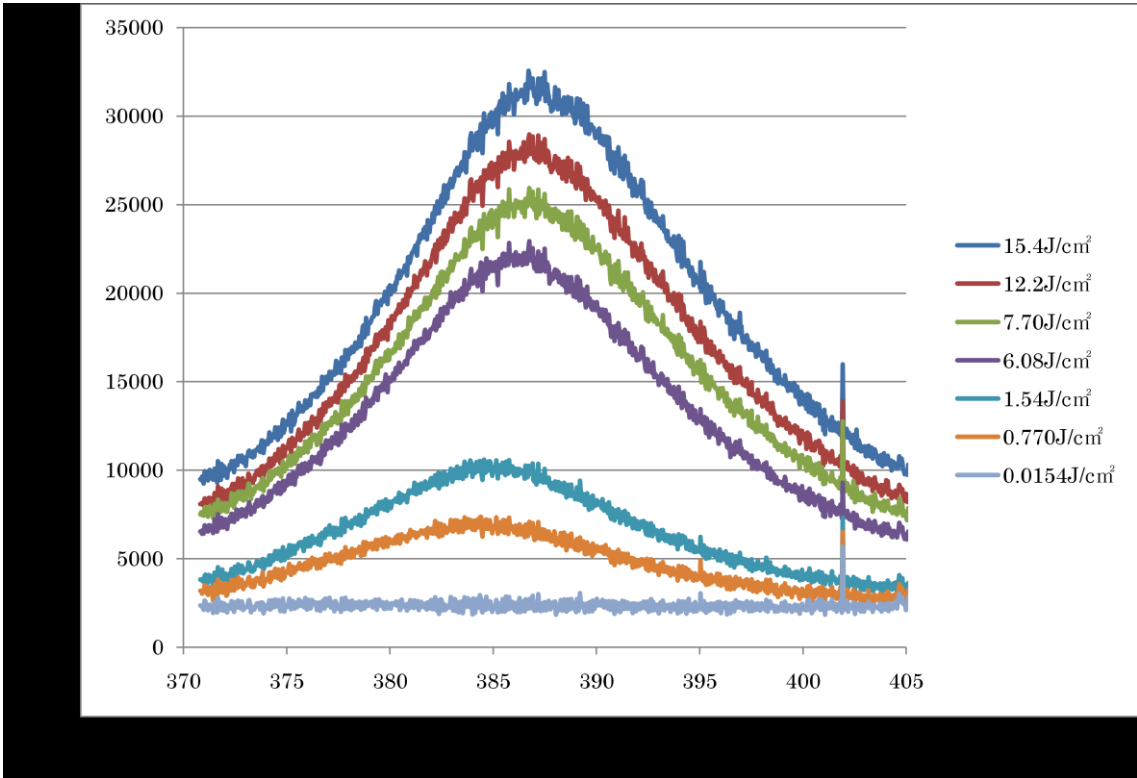


图 3-15 300 μm 薄膜测定 3 回目 (橢円率 3.4)

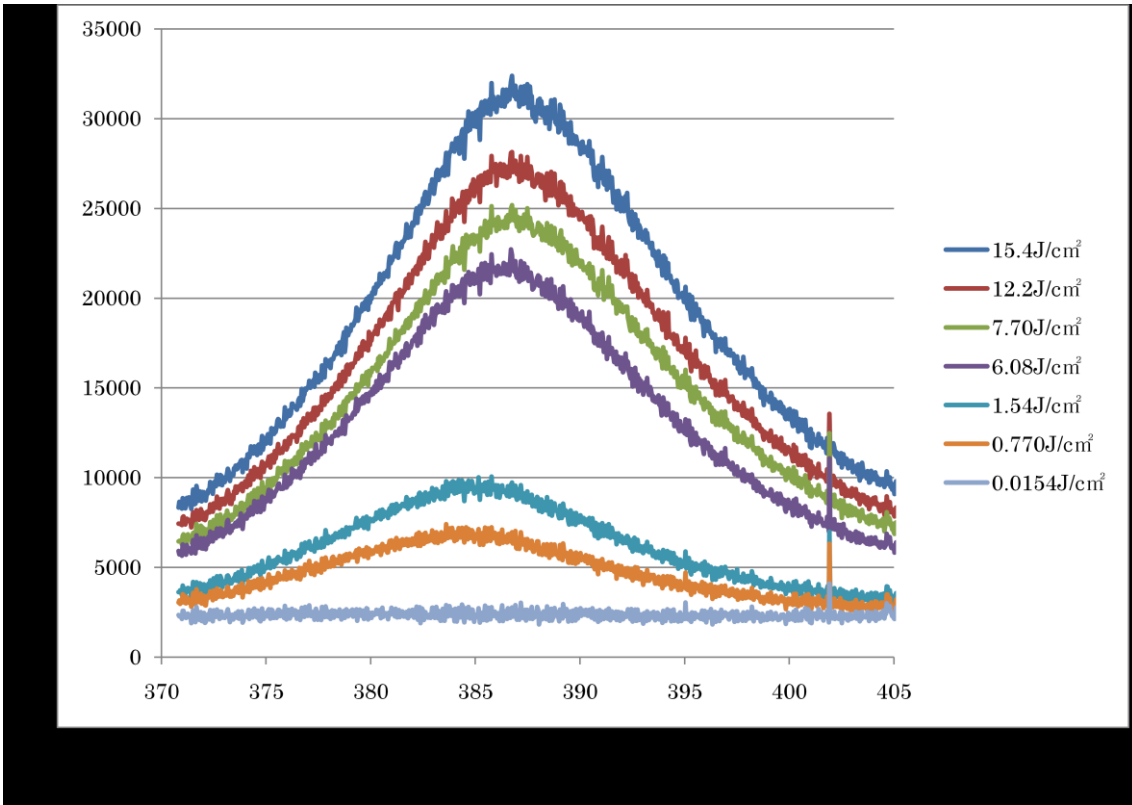


图 3-16 300 μm 薄膜测定 4 回目 (楕円率 2.1)

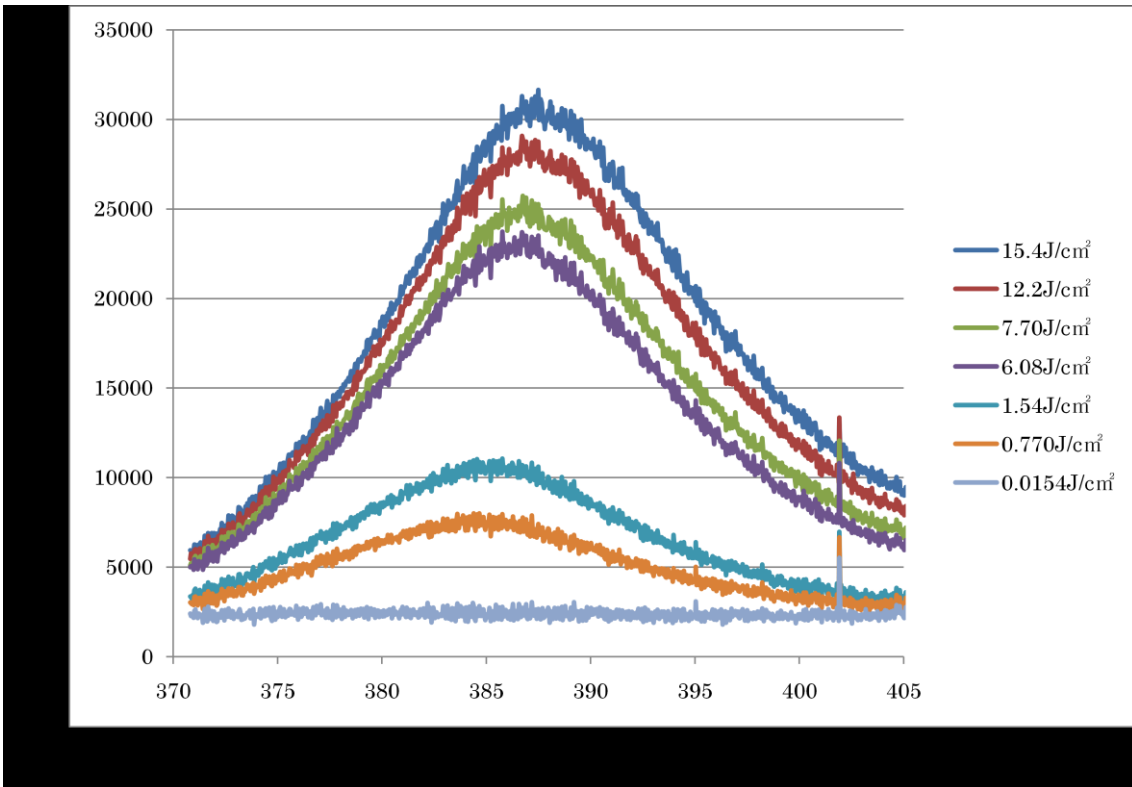


图 3-17 300 μm 薄膜测定 5 回目 (楕円率 1.2)

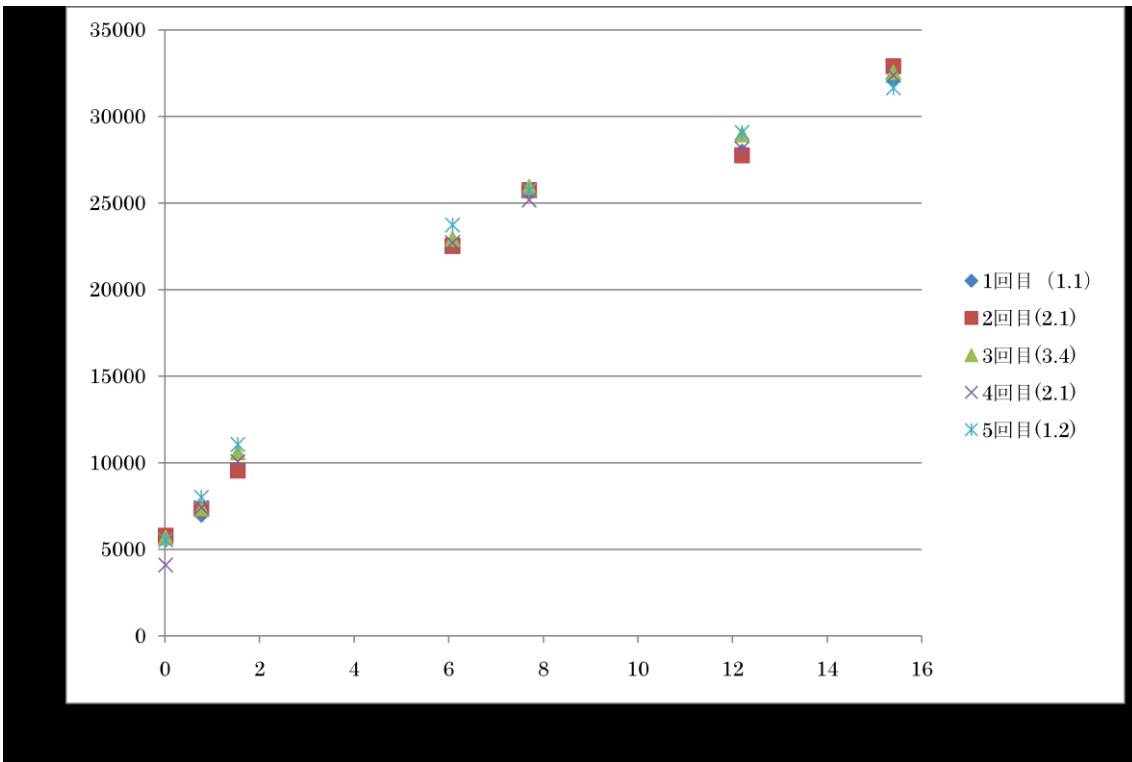


図 3 - 1 8 発光強度の励起光強度依存性

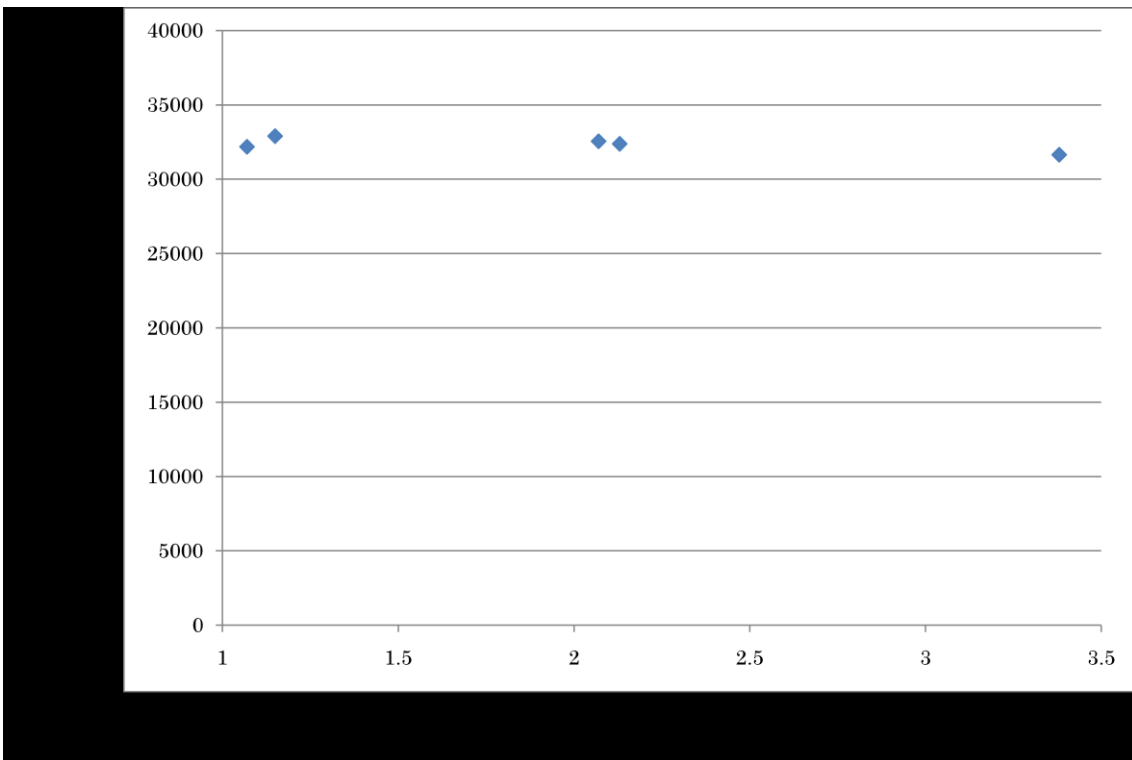


図 3 - 1 9 発光強度の楕円率依存性

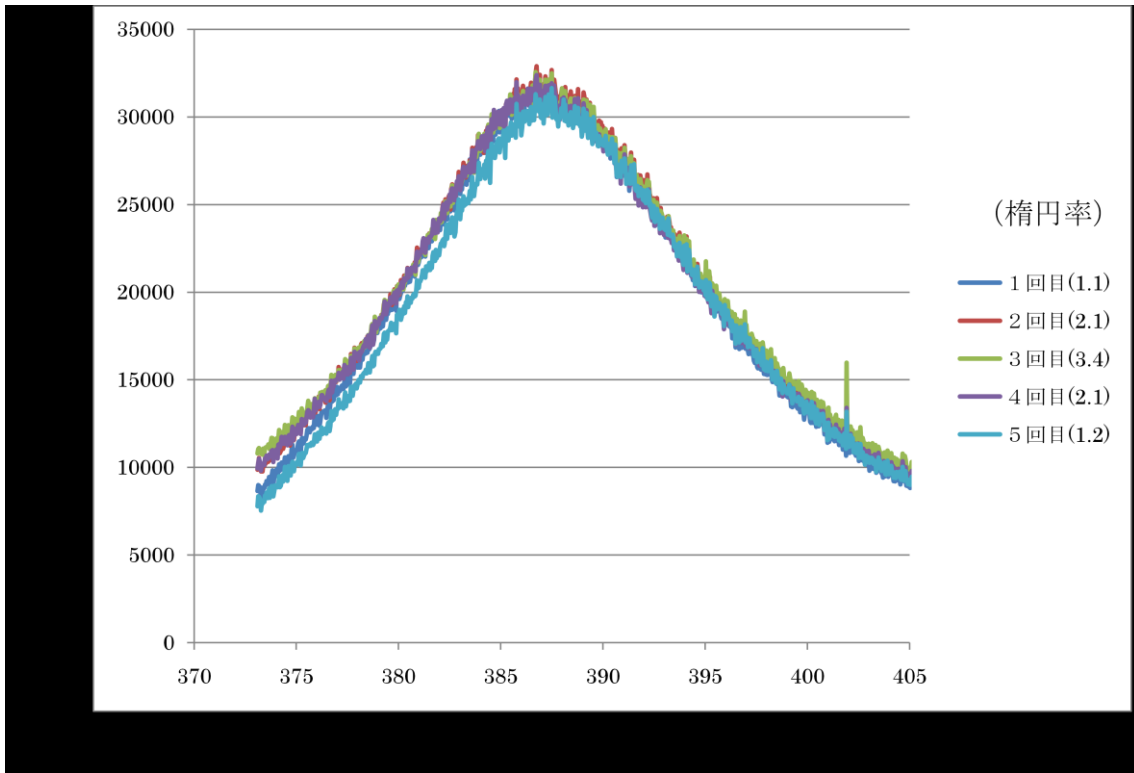


図 3 - 2 0 各楕円率による発光スペクトル

次に $100\ \mu\text{m}$ での測定時の薄膜の写真を図 3 - 2 1 ~ 図 3 - 2 5 に示す。

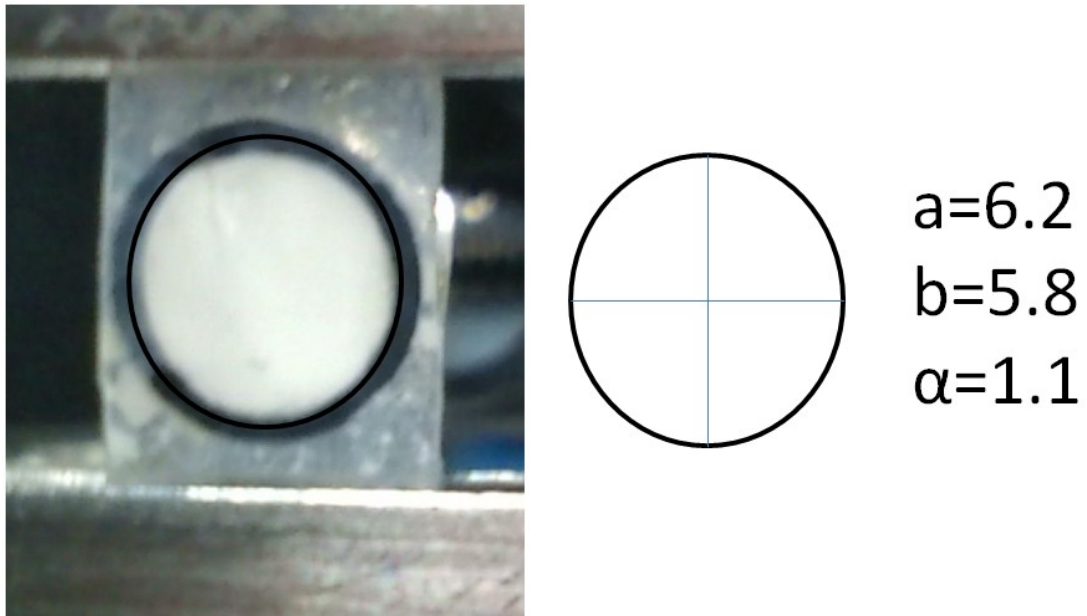
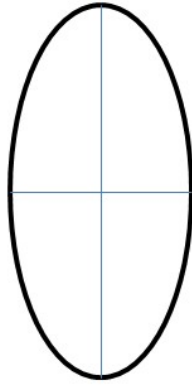
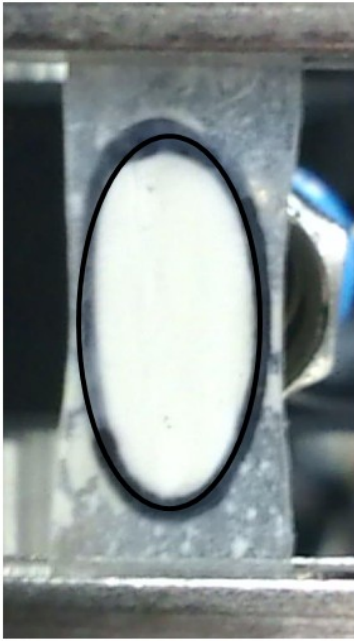
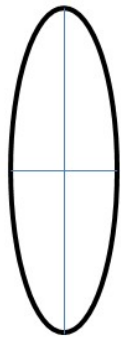


図 3 - 2 1 $100\ \mu\text{m}$ 薄膜測定 1 回目



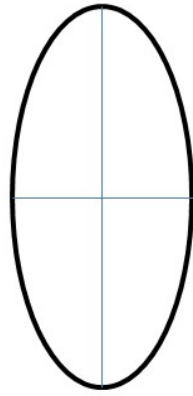
$a=7.8$
 $b=3.8$
 $\alpha=2.1$

图 3-2-2 100 μm 薄膜测定 2 回目



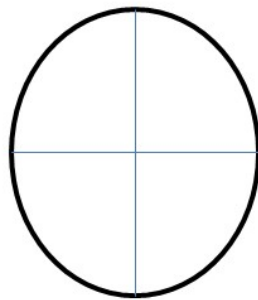
$a=7.8$
 $b=2.8$
 $\alpha=2.8$

图 3-2-3 100 μm 薄膜测定 3 回目



$a=8.0$
 $b=3.8$
 $\alpha=2.1$

图 3-2-4 100 μm 薄膜测定 4 回目



$a=6.0$
 $b=5.2$
 $\alpha=1.2$

图 3-2-5 100 μm 薄膜测定 5 回目

図3-21～図3-25の楕円率を表3-5に示す。

薄膜の種類	楕円率
図43 1回目	1.1
図44 2回目	2.1
図45 3回目	2.8
図46 4回目	2.1
図47 5回目	1.2

表3-5 100 μm 薄膜での各測定での楕円率

次に図3-21～図3-25の100 μm での各延伸状態での発光スペクトルのグラフを図3-26～図3-30に示す。また、発光強度の励起光強度依存性を見るため励起光強度を横軸にとり各ピーク強度をプロットした。その結果のグラフを図3-31に示す。また楕円率による依存性を示したグラフを図3-32に示す。これは励起光強度15.4J/c m^2 での発光のピーク強度をプロットした。そして、楕円率の違いによるスペクトルの比較のため励起光強度を9.39 J/c m^2 で励起した時の各薄膜の発光スペクトルを図3-33に示す。

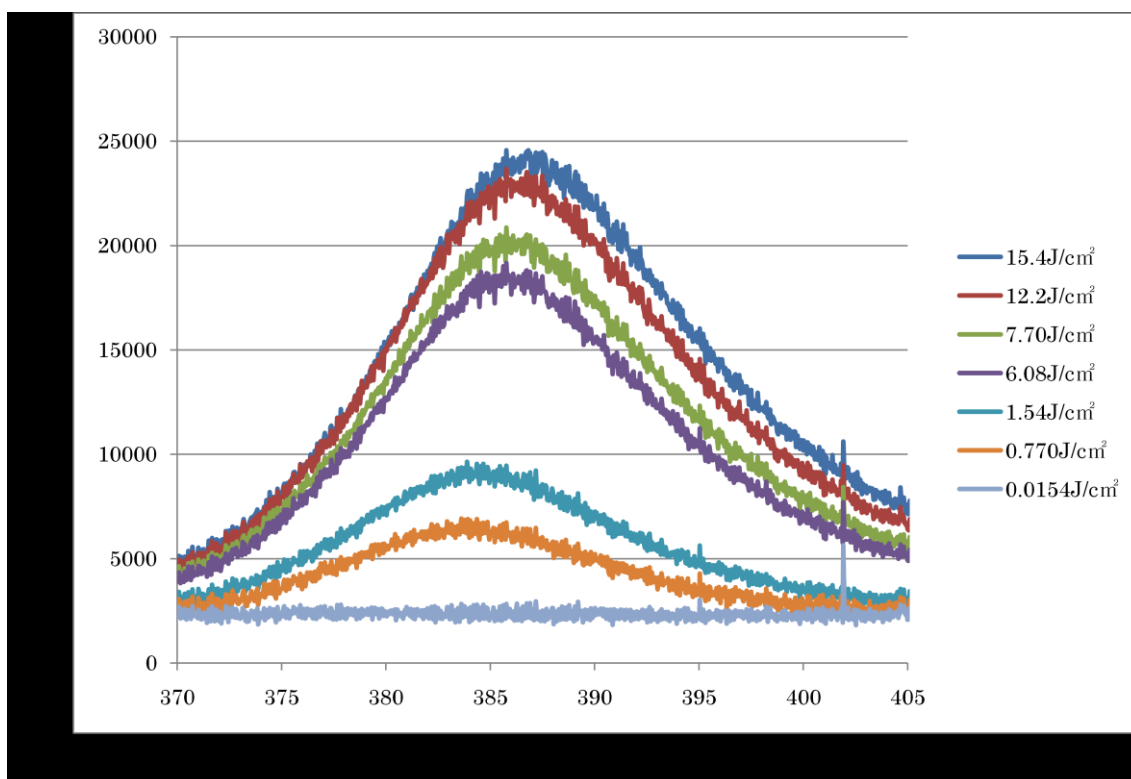


図3-26 100 μm 薄膜測定1回目 (楕円率1.1)

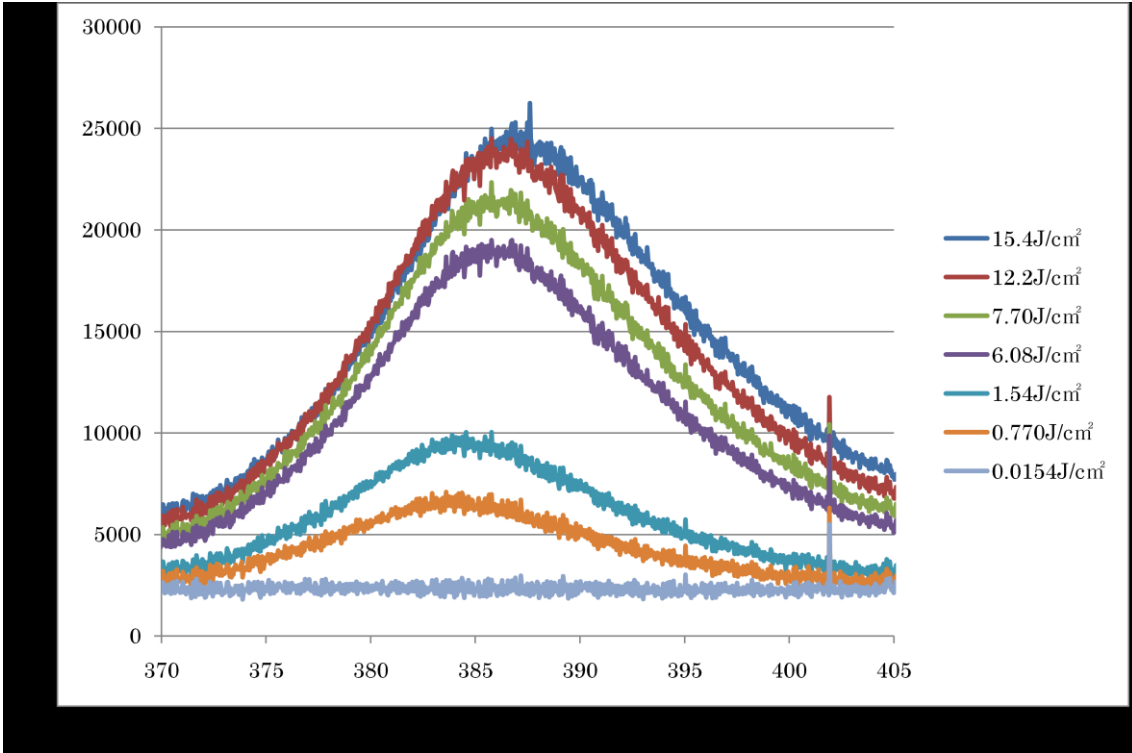


图 3-27 100 μm 薄膜测定 2 回目 (橢円率 2.1)

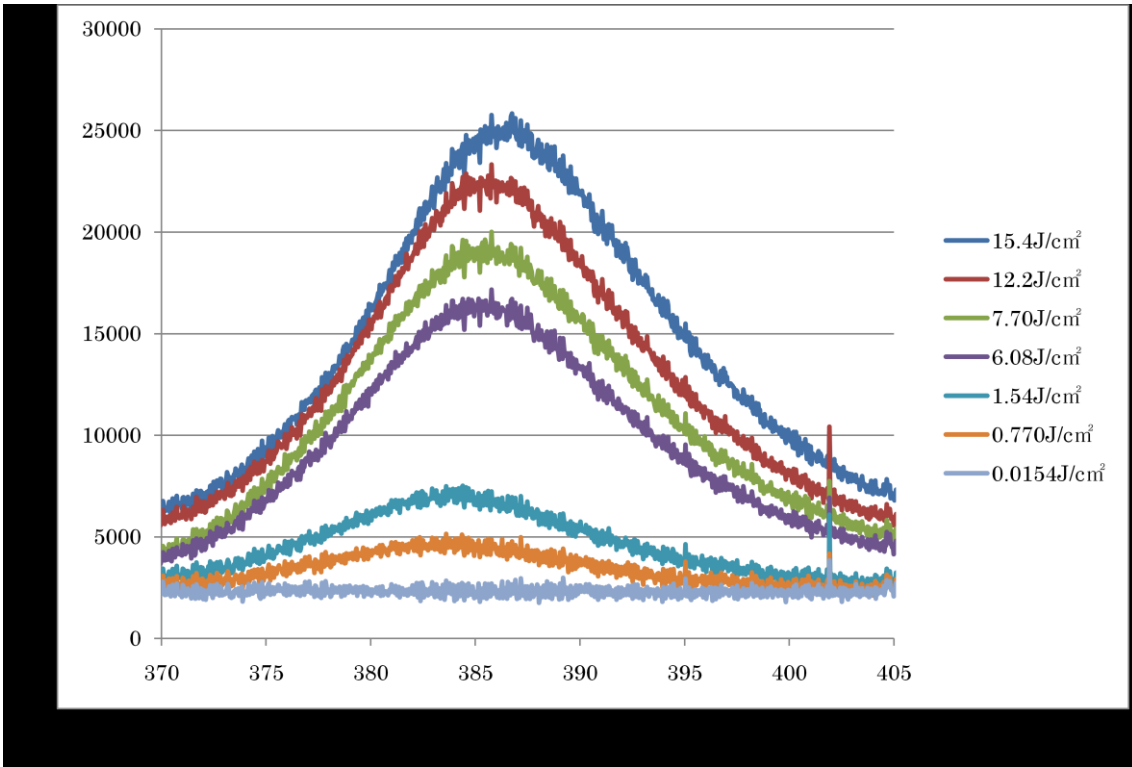


图 3-28 100 μm 薄膜测定 3 回目 (橢円率 2.8)

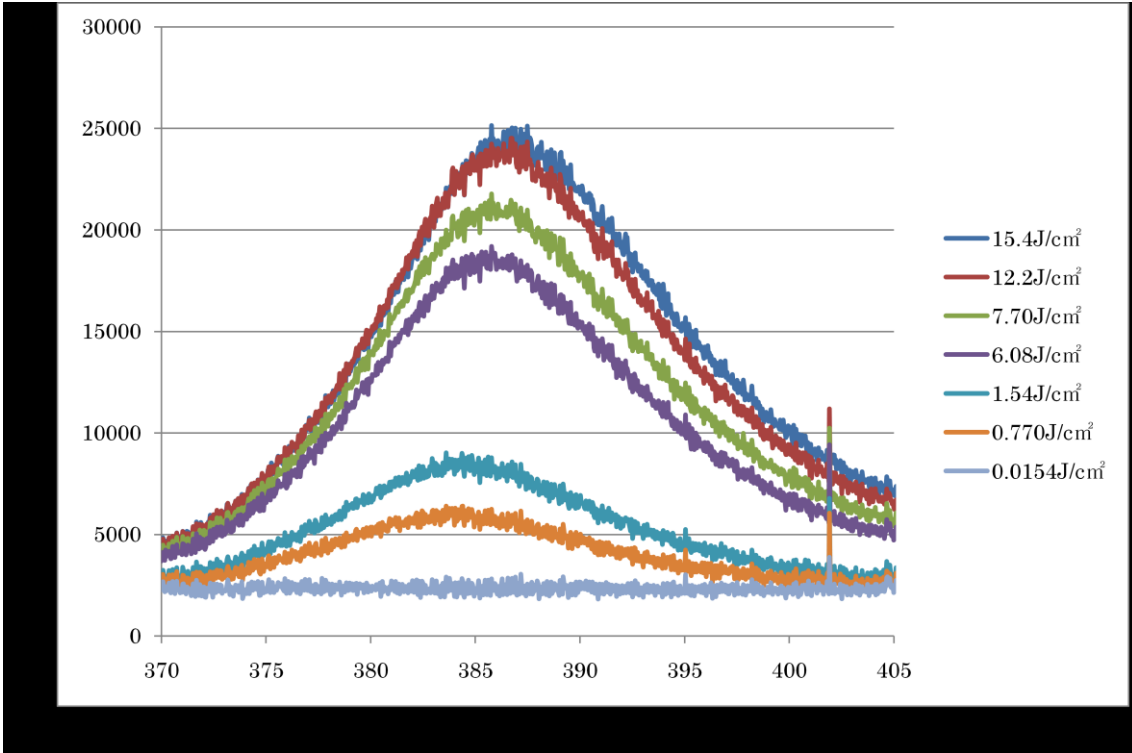


图 3-29 100 μm 薄膜測定 4 回目 (楕円率 2.1)

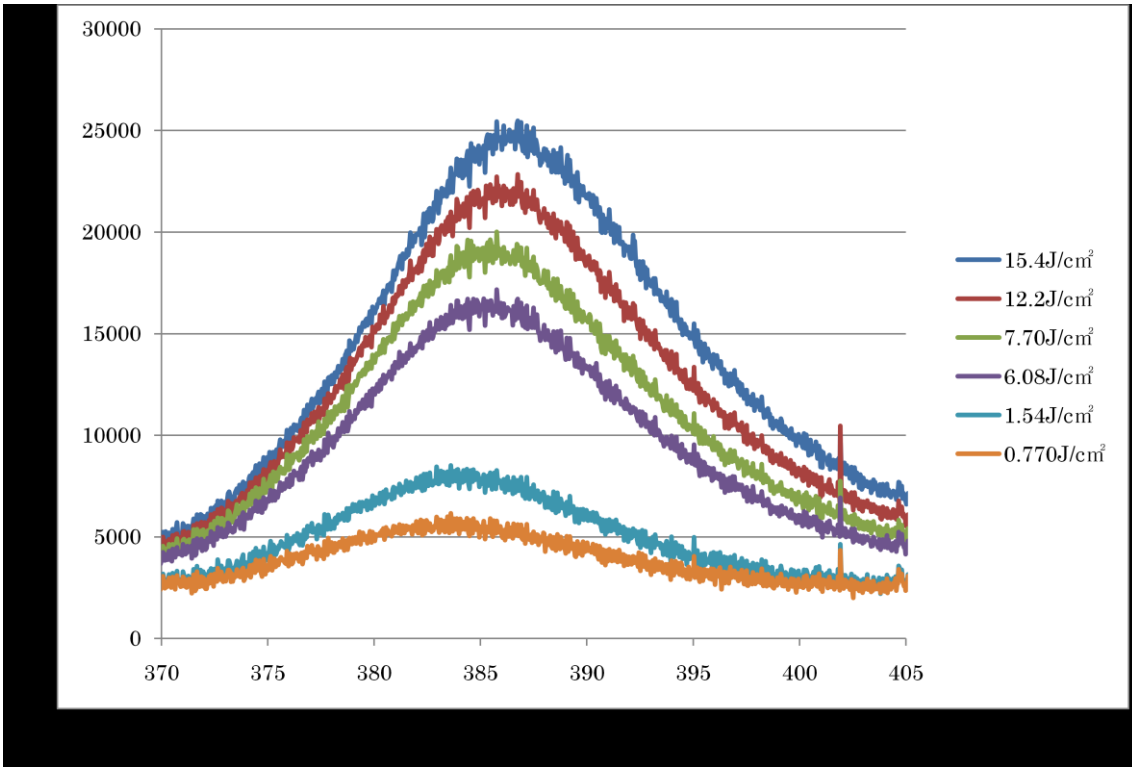


图 3-30 100 μm 薄膜測定 5 回目 (楕円率 1.2)

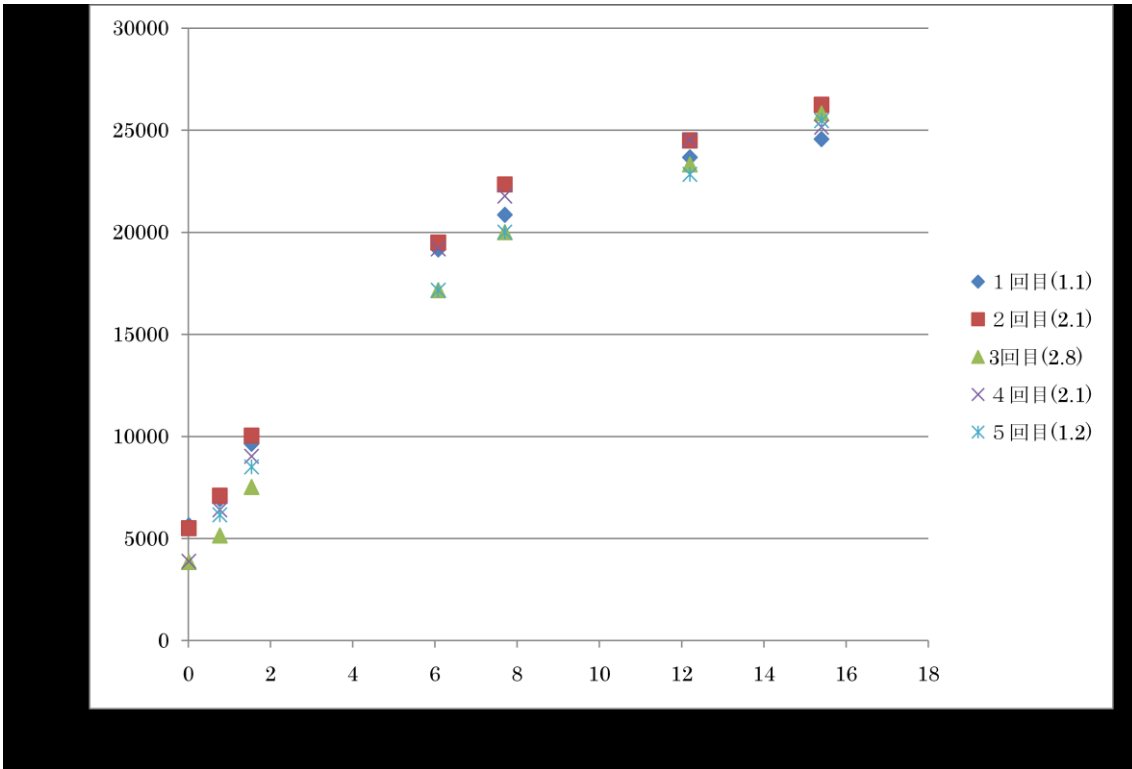


図 3 - 3 1 発光強度の励起光強度依存性

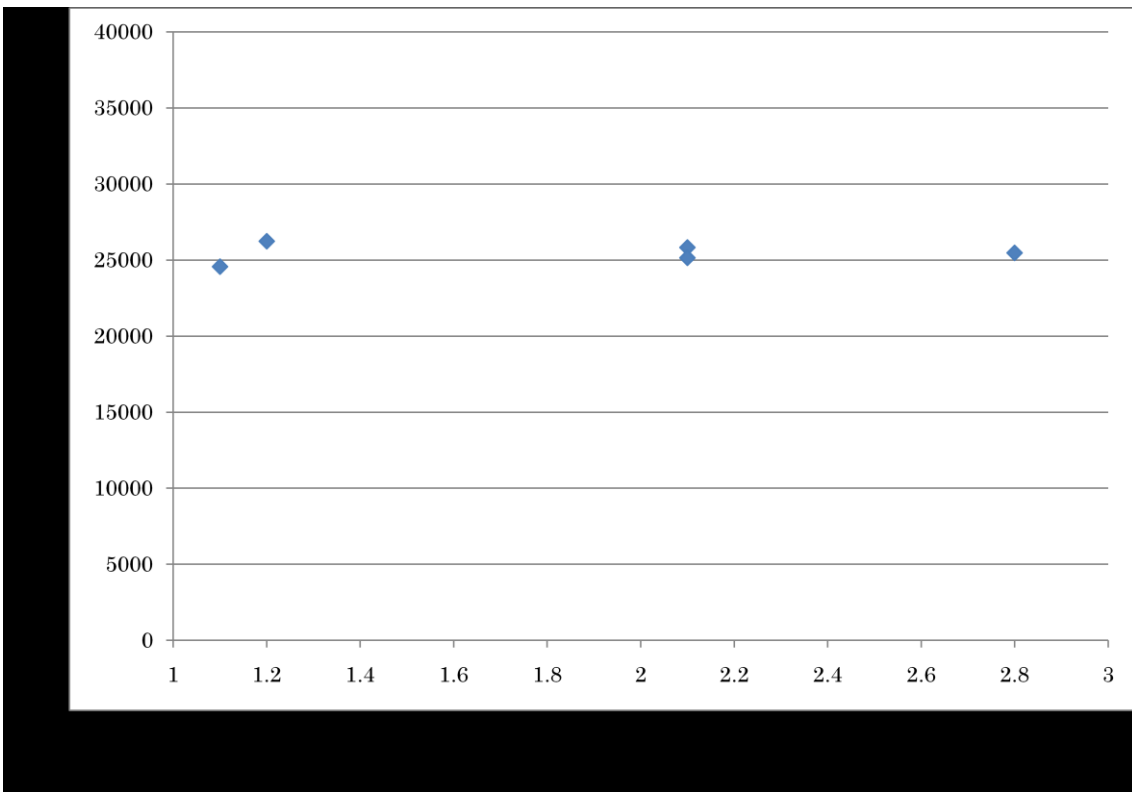


図 3 - 3 2 発光強度の楕円率依存性

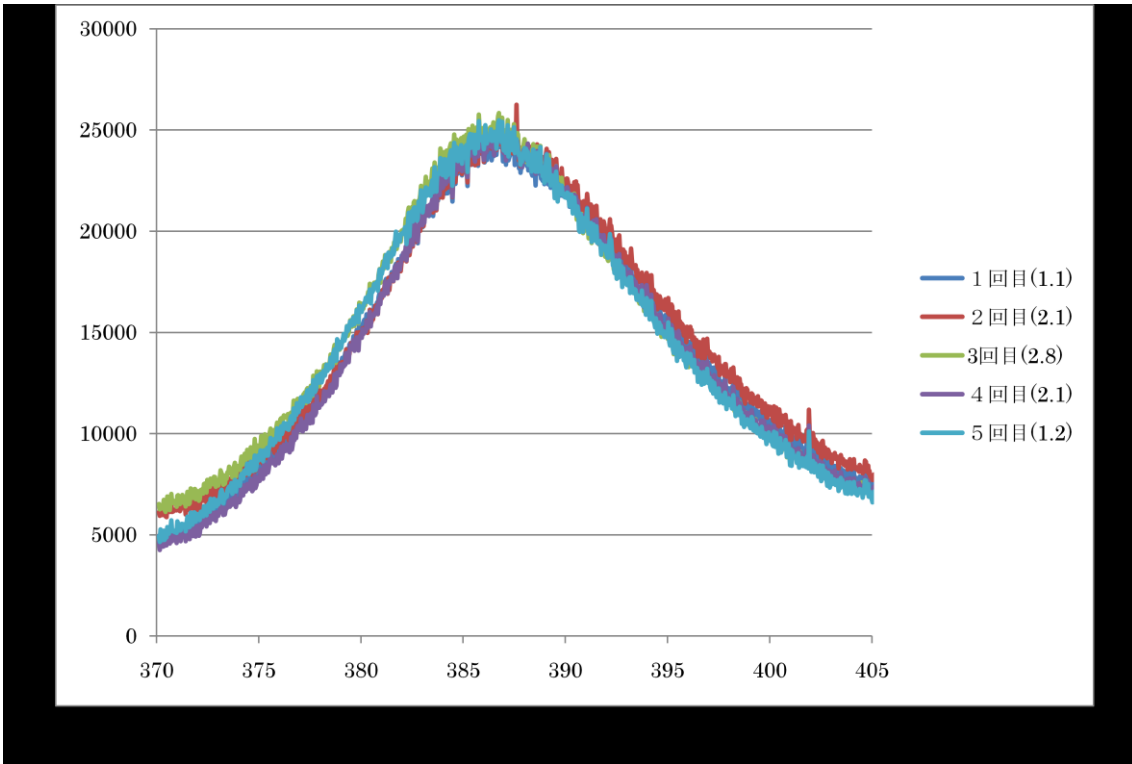


図 3 - 3 3 各楕円率による発光スペクトル

発光強度の楕円率依存性の $300\mu\text{m}$ と $100\mu\text{m}$ の薄膜グラフを図 3 - 3 4 に示す。

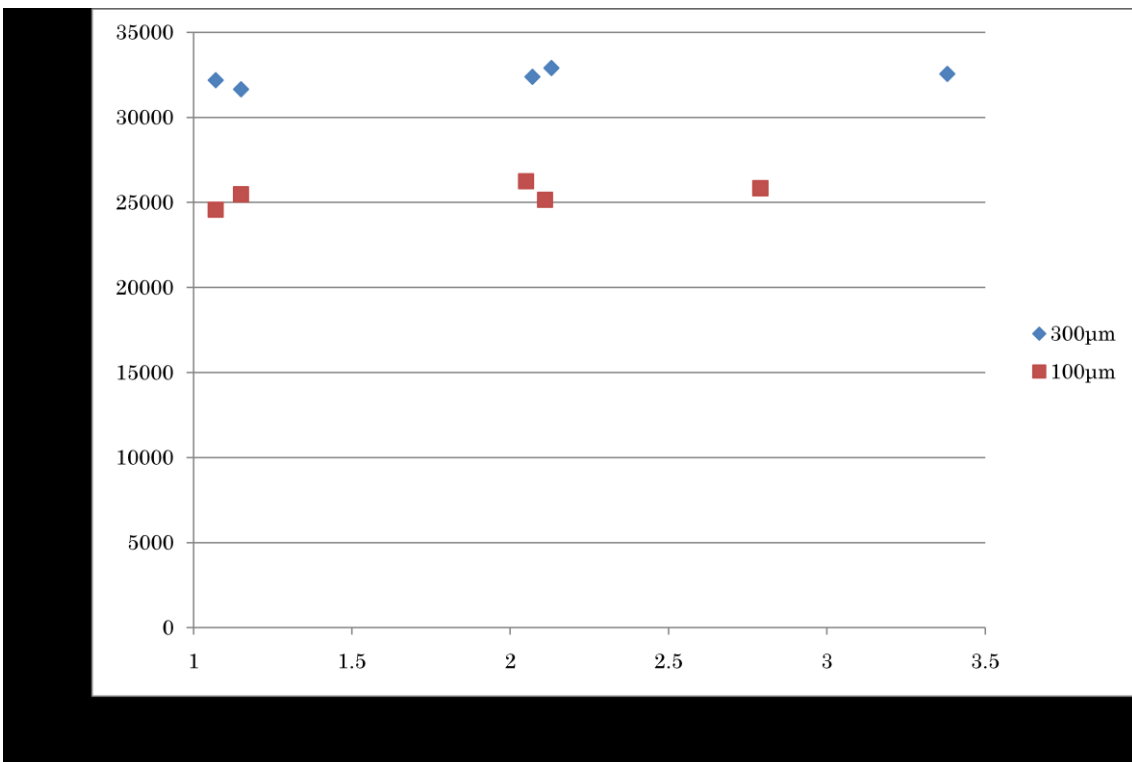


図 3 - 3 4 $100\mu\text{m}$ と $300\mu\text{m}$ 薄膜での延伸依存性

ZnO の厚さが $300\ \mu\text{m}$ の薄膜による図 3-13～図 3-17 までの各延伸状態での励起光強度を変えた時の発光スペクトルでは、どの混合率の薄膜の発光スペクトルでも第二章と同様に約 386nm をピーク強度とした山なりの発光スペクトルが観測できた。ZnO の厚さが $100\ \mu\text{m}$ の薄膜による図 3-26～図 3-30 での発光スペクトルでも同じ特徴がみられた。

次に ZnO の厚さが $100\ \mu\text{m}$ と $300\ \mu\text{m}$ の薄膜での励起光強度依存性のグラフである図 3-18 と図 3-31 について $3\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $12\text{J}/\text{cm}^2$ での励起光強度のあたりで発光強度の急激な増加がみられる。このことから $3\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $12\text{J}/\text{cm}^2$ にしきい値があると考えられる。

そして、図 3-19 と図 3-32 の発光強度の楕円率依存性のグラフについては ZnO の厚さが $100\ \mu\text{m}$ と $300\ \mu\text{m}$ の両薄膜において延伸での楕円率の変化による発光強度の変化はほとんど見られなかった。

また図 3-20 と図 3-33 での楕円率の変化による発光スペクトルの変化はほとんどなく、ほぼ同じ発光スペクトルが観測された。

図 3-34 での ZnO の厚さが $100\ \mu\text{m}$ と $300\ \mu\text{m}$ の薄膜での発光強度の比較のグラフについては $300\ \mu\text{m}$ の薄膜の方が $100\ \mu\text{m}$ の薄膜よりも約 30% ほど発光強度が高い測定結果が得られた。

第4章 結論

ZnOでのランダムレーザー発振の発光特性を測定するため熱可塑性高分子とZnOの複合体を作製した。まずZnOの体積混合率の違いによる発光特性の変化の測定を行うため5%間隔で10%~40%の混合薄膜を7枚作製した。この薄膜を発振波長355nmの小型パルスYAGレーザーでの励起することによる発光特性を測定した。この結果混合率の違いによる発振波長の変化なく、ZnOの密度の増加に伴い発光強度が増加することが分かった。この発光強度の増加率はほぼ混合率に比例し、この測定条件での混合率10%~40%の間であれば混合率に比例した発光強度になる。

次に機械的な延伸によりZnO微粒子の空間分布の擬似的な低次元化を行い発光特性の測定をするため図3-3のZnOの厚さが100 μm と300 μm の2種類の薄膜を作製した。この実験では延伸による発光スペクトルの変化は見られなかった。またZnOの厚さが100 μm の薄膜よりも300 μm の薄膜のほうがより発光強度の高い発光をすることが分かった。

参考文献

- [1] 青山裕樹, ZnO ナノ微粒子・熱可塑性高分子複合体のランダムレーザー発振に関する研究, 1-4, 2009
- [2] DIEDERIK S. WIERSMA, The physics and applications of random lasers, nature physics VOL 4, pp.359-363, 2008
- [3] DIEDERIK S. WIERSMA, Not so random, nature photonics, VOL 2, pp.446, 2008
- [4] H. Cao, Y. G. Zhao, H. C. Ong, S. T. Ho, J. Y. Dai, J. Y. Wu, and R. P. H. Chang, Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films, APPLIED PHYSICS LETTERS, vol73, 3636-3658, 1998
- [5] H. Cao and Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang, and R. P. H. Chang, Random Laser Action in Semiconductor Powder, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2278-2281, 1999
- [6] P. Sheng, Introduction to Wave Scattering, Localization and Mesoscopic Phenomena, 8-11

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、多くの助言と様々な知識で適切な指導をしてくださった、三重大学工学研究科 松井龍之介准教授に謹んで感謝いたします。実験を進めるにあたって適切な指導と助言をしてくださった三重大学地域イノベーション学研究科 坂内正明教授と久保雅敬教授と鶴岡信治教授と矢野竹男教授と奥村晴彦教授と三島隆准教授には大変感謝いたします。

また、お互い励ましあった有機エレクトロニクス講座と地域イノベーション学部の仲間たちにも感謝いたし、今後の発展を願っております。

最後になりましたが、影ながら支えてくださった両親に深く感謝いたします。