



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ランダムレーザーの発振モード制御に関する研究
Author(s)	煮雪, 亮
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12631号
Issue Date	2017-03-23
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12631
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65535
Type	doctoral thesis
File Information	Ryo_Niyuki.pdf



博士論文

ランダムレーザーの発振モード制御に関する研究

Mode Control of Random Lasers

北海道大学大学院情報科学研究科

煮 雪 亮

RYO NIYUKI

2017

目次

第1章 序論.....	1
1-1 研究背景.....	1
1-2 本研究の目的.....	3
1-3 本論文の構成.....	4
第2章 ランダムレーザーの発振モード制御.....	6
2-1 緒言.....	6
2-2 ランダムレーザー.....	6
2-2-1 非共鳴（インコヒーレント）型.....	7
2-2-2 共鳴（コヒーレント）型.....	8
2-2-3 ランダムレーザーの特徴.....	10
2-2-4 ランダムレーザーのデバイス応用.....	11
2-3 アンダーソン局在とスケーリング理論.....	14
2-4 ランダムレーザーの発振モード制御方法.....	18
2-4-1 先行研究における様々な制御方法.....	18
2-4-2 等方分布円柱群（UDPS）によるフォトリックギャップ.....	21
2-4-3 共鳴散乱体と欠陥領域を用いた発振モード制御.....	23
第3章 共鳴散乱体と欠陥領域を用いたランダムレーザーの発振モード制御.....	26
3-1 緒言.....	26
3-2 サンプル作製及び実験装置.....	27
3-2-1 サンプル作製.....	27
3-2-2 実験装置.....	30

3-3 一般的な ZnO ランダムレーザーの発振特性.....	31
3-4 共鳴特性を制御した ZnO ランダムレーザーの発振特性.....	33
3-4-1 欠陥領域以外の場所におけるレーザー発振特性	34
3-4-2 欠陥領域におけるレーザー発振特性	36
3-5 構造パラメータ調節による発振モード制御	42
3-5-1 レーザー発振特性の散乱体サイズ依存性	42
3-5-2 レーザー発振特性の欠陥サイズ依存性	46
3-6 まとめ	54
 第 4 章 共鳴特性を制御した ZnO ランダムレーザーの発振状態解析.....	 55
4-1 緒言	55
4-2 サンプル作製及び実験装置	57
4-3 レーザー発振特性の温度依存性	57
4-4 2 段階しきい値挙動	67
4-5 まとめ	74
 第 5 章 レーザー誘起水熱合成法により作製した ZnO ナノロッドアレイ構造における ランダムレーザー発振.....	 75
5-1 緒言	75
5-2 水熱合成法とレーザー誘起水熱合成法	76
5-2-1 水熱合成法	76
5-2-2 レーザー誘起水熱合成法	78
5-3 レーザー誘起水熱合成法によるナノロッドアレイ構造の作製	80
5-4 ZnO ナノロッドアレイ構造におけるランダムレーザー発振.....	82
5-5 サンプルの成長時間に対するレーザー発振特性	84
5-6 まとめ	87

第 6 章 ダイヤモンドナノ粒子フィルムにおけるランダムレーザー発振	88
6-1 緒言	88
6-2 紫外域におけるランダムレーザー発振	89
6-3 アニール処理による発光効率の改善	94
6-4 まとめ	98
第 7 章 グラフェンを利用したランダムレーザーの発振モード制御	99
7-1 緒言	99
7-2 サンプル作製及び実験装置	101
7-3 グラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルム中のレーザー発振特性	102
7-4 制御光の波長依存性	109
7-5 レーザー発振特性の白色光強度依存性	111
7-6 まとめ	114
第 8 章 総括	115
8-1 緒言	115
8-2 本研究の成果	115
8-3 今後の展望	117
参考文献	119
謝辞	124
研究業績	126

第1章 序論

1-1 研究背景

レーザーは、今日、工業製品や医療分野、情報通信など幅広い分野において重要な役割を担っている。私たちの日常生活においてレーザーの存在を意識することはほとんどないかもしれないが、例えば、CD や DVD、ブルーレイディスクプレイヤーや、プリンター、テレビ等のディスプレイ、レジのバーコードリーダー、イベントの演出など意外と身近なところで使われている。そもそもレーザー (Laser) とは、「Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation」の頭文字をとった造語であり、日本語では「放射の誘導放出による光増幅」を意味する。つまりレーザーには、発生した光を閉じ込め、増幅させる光共振器が備わっており、高性能なレーザーの実現には光共振器の性能が鍵を握っていると言っても過言ではない。特に近年では、光の波長程度の極めて小さなサイズの微小光共振器に関する研究が盛んになされており、ナノ・マイクロといった微小領域に光を長時間閉じ込めることが出来れば、微小電流で動作可能なナノサイズのレーザーや、光を一個一個放出可能な次世代量子通信用光源、光をそのままの状態で記録することのできる光メモリー、光を制御可能な光チップ等様々な魅力的、かつ新しい応用の道が開けることが期待される。

微小光共振器の代表的なものとして、Fabry-Perot 共振器、リング型共振器、微小球共振器、マイクロ・ナノピラー共振器、トロイド共振器、フォトニック結晶等が挙げられる。これらは、波長オーダーの周期性や対称性をもつ“規則的な”光共振器であり、高度なナノ加工技術を用いてその規則性を厳密に制御することで、波長やモード体積、Q 値の制御が可能となる。中でも、フォトニック結晶に関する技術はここ 10 年ほどで著しく発展し、2 次元/3 次元フォトニック結晶の規則性をナノスケールの高精度で制御することにより、光を自在に操る共振器として注目されている。一方、このような規則的な共振器は、構造の規則性が命であるため、構造への欠陥や不純物等の混入は、周期性や対称性を乱し、光の散乱による損失を招く原因となるので、作製誤差を最小にして設計通りに作製する必要がある。

一方、これらとは対照的に“不規則な”構造中における光の散乱を積極的に利用した光閉じ込め構造がある。この構造は、ランダム構造と呼ばれ、不規則な屈折率分布を持った構造であり、例えば光の波長程度の誘電体微粒子が高密度、かつ無秩序に分

散した媒質である。この様なランダム構造に光を入射すると、光は散乱体である誘電体微粒子を中心として様々な方向へ散乱され、ランダム構造中から出てくるまでに、何度も繰り返し散乱（多重散乱）される。さらに、多重散乱した光は互いに干渉し合い、結果としてランダム構造中の微小領域に光が閉じ込められる光局在現象が誘起される。この様にランダム構造内では、光の多重散乱と干渉効果に基づく光増幅や光局在現象が誘起されるため、ランダム構造はこれまでの“規則的な”共振器とは異なる“不規則な”共振器として注目を集めている[1]-[5]。

ランダム構造を共振器として取り扱う研究の発端の1つとして、1994年に Lawandy 等[6]による実験がある。彼らは、色素レーザーに使われる色素溶液に波長程度の大きさを持った散乱体を高濃度に分散させた試料において、励起入射光強度を強くするに従って発光スペクトルの線幅が狭くなり、かつ、発光寿命が短くなる挙動を観測し、このような現象をランダムレーザーと名付けた。この報告以来、ランダム媒質を微小光共振器として捉えたレーザー発振現象であるランダムレーザーの研究が活発になされてきた。例えば、H.Cao 等によって、散乱体として酸化亜鉛微粒子を用いたランダム媒質でのレーザー発振の観測[7]、ランダムレーザーの二光子励起[8]、コヒーレントフィードバック機構を持つランダムレーザー等の研究[9]が盛んに行われており、これらをまとめた論文[10]も発表されている。一般的にランダムレーザーは、構造としてナノ粒子の凝集体や基板表面のラフネス等のランダム構造を利用できるため、材料や形状の自由度が高く、簡便・安価に作製可能なレーザー素子である。また、構造中の多重散乱に基づく光増幅を利用しているため、放射されるレーザー光は広角であり、空間コヒーレンスが低いという特徴がある。このようにランダムレーザーは、LEDに近い特性を持ちながら、レーザーであるため、LEDより高輝度を実現できることから、従来のレーザーやLEDの特徴を併せ持つ新たな光源として期待されている。例えば、ランダムレーザーは空間コヒーレンスが低いことから、従来のレーザーに比べスペckルと呼ばれるノイズの少ないイメージングが実現可能であるため、イメージング光源への応用が期待されている。また、ランダム構造は広角な光吸収特性を持ち、大面積化も容易なことから、フォトニック結晶とは異なる特徴を持つ光捕集構造として太陽電池や光触媒への応用が提案されている。その他にもランダム構造を利用したデバイスとして、高輝度かつ高色純度のレーザーディスプレイやセンサー等の新規光源として様々な応用が期待されている。

一方、これまでランダムレーザーの様々な理論的・実験的検証により、この現象に関する理論が構築されてきたが、未だ完全解明には至っていない。これは、ランダムレーザーが非線形性を有したランダム構造中での光の増幅や多重散乱、干渉効果等が複雑に絡み合った現象に基づくものであるためと考えられる。このようなランダムレーザーの研究が本格的に始まってからまだ20年ほどであるが、その発端となる現象はLetokhovにより1968年に既に報告されている[11]。従来のレーザーが1960年代に発明されてから既に約50年の歴史を経て、様々なデバイス応用がなされているのに対して、ランダムレーザーの応用についてはここ最近になり漸く提案され始めてきた。このため今後、上述のランダムレーザーの特有のデバイス応用に向けた研究の一環として、例えば、従来のレーザーがレーザー発振モード制御を実現することで実用化への道が開けたように、ランダムレーザーにおいても従来のレーザー同様その発振モード制御を、ランダムレーザーの利点を活かしつつ実現する手法を探索することが重要だと考えられる。

1-2 本研究の目的

以上の研究背景を踏まえ、本研究では、ランダムレーザーの発振モード制御方法の提案、及びその実験的検証による制御手法の有効性の確認を目的とする。ランダムレーザーは、構造の不規則さのため、多モードで発振し、バックグラウンドの蛍光強度や発振しきい値が高く、発振波長や発振位置がランダムに決定されるといった特徴を持つ。これまでこの様な特徴を持つランダムレーザーの発振モード制御に関する研究が多数報告されており、温度や構造サイズ、励起光源プロファイル等の最適化や、Fabry-Perot 共振器の共鳴モードの利用など様々な発振モード制御方法が提案されている。これに対して、本研究では、フォトニック結晶における欠陥モードのランダム構造版とも言える、ランダム構造に共鳴散乱体と散乱体の無い欠陥領域を導入する制御手法を提案した。この制御手法を用いることで、欠陥領域に限定して光を閉じ込めることができ、尚且つその光りの波長やモード数を制御できることが、これまで2次元のFDTD解析により明らかになっている。そこで本研究では、上記制御方法の検証ができるランダム構造を3次元的に作製する手法を提案し、その構造を用いて制御手法の有効性を実験的に検証した。実際には、欠陥領域を導入した球状酸化亜鉛ナノ粒子から成るランダム構造中に誘起されるレーザー発振特性の測定を行い、散乱体や欠

陥領域のサイズといった構造パラメータの変化に対するレーザー発振挙動の変化を観測することで、制御手法の有効性を検証した。また、制御手法を用いて発振特性を制御した結果、ランダム構造中において報告例のない新規なレーザー発振特性を観測したため、その現象を解明すべく、発振状態解析を行った。さらに、提案制御手法の応用展開の一環として、ランダムレーザーの材料として、酸化亜鉛だけでなく、ダイヤモンドやグラフェンを採用する事で、材料固有の特性を活かしたランダムレーザーの発振モード制御の検討を行った。

1-3 本論文の構成

本論文は、序論及び結論を含む8章と謝辞、研究業績から構成されている。以下に各章の概要を述べる。

第1章では、一般的なレーザーに対して、ランダムレーザーの仕組みや特徴を説明し、それを踏まえて本研究の目的について述べた。

第2章では、ランダムレーザーの発振機構や期待される応用について先行研究を交えて紹介する。また、本研究の基幹となるランダムレーザーの発振モード制御について、ランダム構造における諸現象についても解説する。その上で、従来の制御方法とは異なる、共鳴散乱体と欠陥領域を用いることによる発振モード制御方法を提案する。

第3章では、共鳴特性を制御したランダムレーザーの発振特性解析を行った結果を記述する。さらに、散乱体や欠陥サイズといった構造パラメータを変化させた場合の発振特性変化を観測することで、提案制御手法の有効性の検証を行った結果について記述する。

第4章では、共鳴特性を制御したランダムレーザーにおいて、発振特性の温度依存性の測定を行うことで、発振状態解析を行った結果について記述する。

第5章では、提案制御手法の2次元ランダム構造での検証を目指し、ZnO ナノロッドアレイ構造の作製、及びその構造におけるレーザー発振特性を測定した結果について記述する。

第6章では、提案制御手法の応用展開として、ZnO 以外の他材料（他波長）への拡張の検討を行った結果について記述する。具体的には、ランダム構造の材料として、ダイヤモンドナノ粒子を採用し、実際にダイヤモンドナノ粒子フィルムにおいてランダムレーザー発振を観測したことについて説明する。

第 7 章では、提案制御手法のもう一つの応用展開の試みとして、グラフェンの伸縮性を用いたランダムレーザー発振特性制御について記述する。実際には、ZnO ナノ粒子フィルム中にグラフェンを混入したサンプルにおいて、グラフェンの伸縮性に由来した発振モード変化を観測した結果について説明する。

第 8 章は、総括となっている。

第2章 ランダムレーザーの発振モード制御

2-1 緒言

ここ20年ほどでランダムレーザーに関する研究が盛んに行われてきたことにより、様々な種類のレーザー発振機構について提案、及びその理論的・実験的検証がなされてきた。本章では、ランダムレーザーの全体像の把握のため、これまでの様々な先行研究を事例に挙げ、ランダムレーザーの発振機構や種類、期待されるデバイス応用について説明する。さらに本章後半では、ランダムレーザーの最近の研究動向の一つであるレーザー発振モード制御について取り上げ、本研究で検証する提案制御方法の理論についても、それに関わる重要な諸現象と共に説明する。

2-2 ランダムレーザー

一般的に、ランダムレーザーは、光学利得、及び空間的に不規則な屈折率分布を有するレーザー媒質であり、その多くは光利得媒質と散乱体から構成されている(図 2-1)。この様なレーザー媒質は大きく次の2つの種類に大別できる。1つは、レーザー媒質が1種類の材料から構成される場合で、この時、その材料は光利得媒質と散乱媒質の両方の役割を担う。例えば、その代表的な材料として酸化亜鉛(ZnO)などの半導体微粒子粉末が挙げられる。2つ目は、レーザー媒質が、光利得媒質と散乱媒質がそれぞれ異なる材料から構成される場合であり、代表的なものとして、ローダミン(色素、光利得媒質)と酸化チタン(TiO₂, 散乱体)の組み合わせがある。上記2種類のランダムレーザーはどちらもレーザー発光の仕組みは同じであり、例えば、光学利得と散乱の影響を分けて議論したい場合は、光利得媒質と散乱媒質を異なる材料にするといった様に、それぞれ研究の用途によって使い分けられている[12]。

ランダムレーザーの発振機構を説明するにあたり、光の干渉効果を考慮した仕組み(共鳴、コヒーレント型)と考慮していない仕組み(非共鳴、インコヒーレント型)の2通りが考えられる。以下にそれぞれのランダムレーザーの仕組みについて述べる。

2-2-1 非共鳴（インコヒーレント）型

図 2-1(a)に示した様なランダムレーザー媒質に励起光を照射すると、多重散乱しながら励起光が内部へと浸透し、光利得媒質は励起状態となる。励起状態となった光利得媒質から自然放出光が生じると、その自然放出光は多重散乱しながら励起状態の媒質内を通過することで誘導放出を引き起こし、発光強度が増加していく。誘導放出光は、多重散乱を経て励起領域外において吸収される、あるいは媒質外へと放出されることで光が損失される場合だけでなく、中には励起領域内で増幅を繰り返す（利得を増す）場合もある。一般に、散乱強度が高いほど励起領域に滞在する、あるいは引き戻される確率が高いため、散乱体には高屈折率の媒質が用いられることが望ましい。基本的には、多重散乱に依る損失が大きい、励起光強度を増大させることで利得が損失と等しくなるしきい値に達し、それ以降、さらなる励起光強度の増大により、放出光の強度は大幅に増大し、ランダムレーザー発振が誘起される。この様にランダムレーザーは、構造内の偶発的な散乱過程に基づく光増幅による現象であり、一般的なレーザーが有す明確な共振器構造を持たないため、レーザー発振波長は光利得媒質の特性に依存する。つまり、共鳴波長といった概念はなく、最も利得の高い波長の光からしきい値に達することから、利得の最大となる波長付近においてマルチモードのレーザー光が放出されることになる。この様な仕組みを持つランダムレーザーを非共鳴（インコヒーレント）型（Random lasers with non-resonant (incoherent) feedback）と呼び、その代表的なスペクトルを図 2-1(b)に示す。

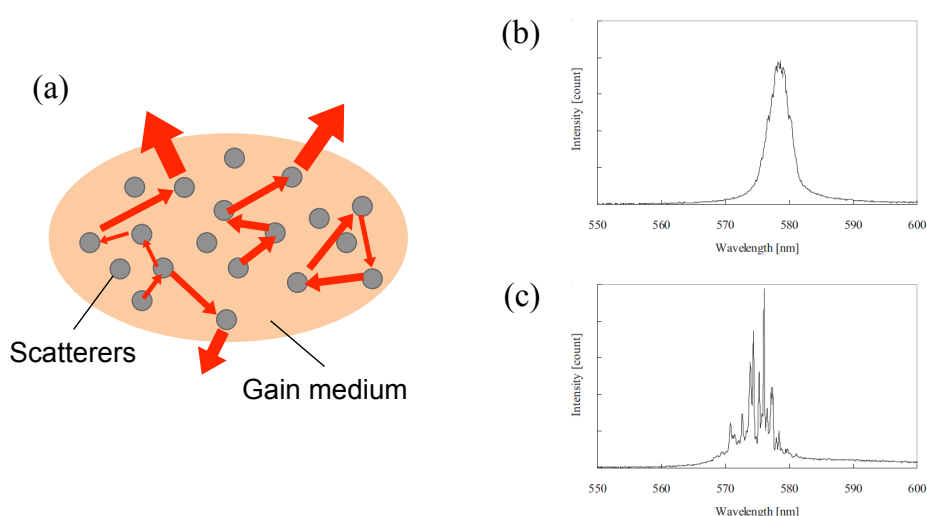


図 2-1 (a)ランダムレーザーの模式図。一般的な(b)非共鳴型、(c)共鳴型のランダムレーザー発振スペクトル[12].

2-2-2 共鳴（コヒーレント）型

上述の非共鳴型に対して、光の干渉効果を考慮したランダムレーザーを共鳴型（Random lasers with resonant (coherent) feedback）と呼び、レーザー光には、光の干渉効果に基づく多数のスパイク状の狭帯域スペクトルが現れるという特徴がある（図 2-1(c)）。この様な共鳴型ランダムレーザーは、強散乱及び弱散乱媒質の両方において観測されており、発振機構にはいくつかの解釈があるため、以下にそれぞれ説明する。

様々な研究者が発振機構の解明を試みる中で、最初に考えられたのが光のアンダーソン局在に起因したレーザー発振メカニズムである。アンダーソン局在の詳細については次節で述べる。光の散乱が強くなり、光子の平均輸送自由行程 l （光子が散乱を受けてその進行方向が完全にランダムになるまでに進む距離）が Ioffe-Regel の条件 $kl \sim 1$ （ $k = \lambda/2$, λ : 波長）[13]を満たすと、光はその領域に局在する。局在した光は互いに干渉し合うことで定在波を形成し、それはコヒーレントなフィードバックを得られることを意味する。つまり、この局在領域に光増幅媒質が存在すれば、光が増幅されレーザー光を放出するという仕組みである。一例として、2次元ランダム構造の散乱体分布とそのレーザーモードパターンを図 2-2(a,b)に示す。図 2-2(b)から構造内部に光が局在している様子が確認でき、特にこれを局在モード（Localized Mode）と呼ぶ。

一方、この様な局在条件は、媒質が十分大きい場合一次元、二次元系では満たすことができるものの、三次元系において実現することは難しい。そこで、前述のアンダーソン局在とは別の発振機構として、ランダム構造内におけるリング共振器の形成が提案されてきた。そのひとつは個々の散乱体による一連の散乱過程により光が出発点に戻ってくるような再帰経路を形成するリング共振器モデルであるが、この閉ループはあまりにも損失が大きいためあまり現実的な発振機構ではないという指摘もされている[14]。一方で Apalkov らは、前述のような個々の散乱体の散乱に基づく単純なリング共振器モデルではなく、もう少し構造をマクロに見たときに、構造の屈折率分布が導波路的な役割を果たし（具体的には、構造の一部に平均的に誘電率の高い領域が偶発的に生じ、その部分が光導波路的に振る舞うことによる）、その導波路が偶発的に閉ループを形成することで、内部で広がったリング共振器を形成する発振機構を理論的に提唱している[15]。この理論による共振器が偶発的に形成される確率も極めて低いですが、光が媒質内で拡散する条件 $L \gg l > \lambda$ （ L は媒質の大きさ）における発振機構としては妥当だと考えられている。

これまでに記述した発振機構とは全く異なるモデルが Mujumdar らにより提案され

ている[16]。ランダム構造中において多重散乱される光のうち、幸運にも長い散乱過程を経て選択的な誘導放出により増幅された一部の光がスパイク状のスペクトルを作り出すというモデルである。この散乱経路は拡散的であり、構造全体にわたって広がっているため広がりモード (Extended Mode) と呼ばれ、散乱が極めて弱い条件下 $L \geq 1 \gg \lambda$ においても観測されることがわかっている。

これまで様々な発振機構に関するモデルについて述べたが、最後に、共鳴型の発振機構として最近の多くの研究で採用されているモデルについて紹介する。ランダム構造内部で多重散乱された光が互いに干渉することで、図 2-2(c)の様に構造内に干渉パターンが生じる。この干渉パターンは、ある構造に対して一意に決まっており、決してランダムではない。つまり、内部の散乱光同士がある特定の位相関係を持って干渉し合うことで、構造内に図 2-2(c)の干渉パターン (という擬似的な共振器) に基づく光増幅が生じ、レーザー発振が誘起されるというモデルである。このモデルは、図 2-2(c)に見られるように、構造全体に広がったモード (Extended Mode) であり、光は外部へ放出されていくため損失が大きい、Vanneste らにより、上記のメカニズムによりレーザー発振が誘起されることが数値解析的に示されている。

これらの局在モードと拡散モードは共存できることが、Fallert らにより実験的に確かめられている[17]。

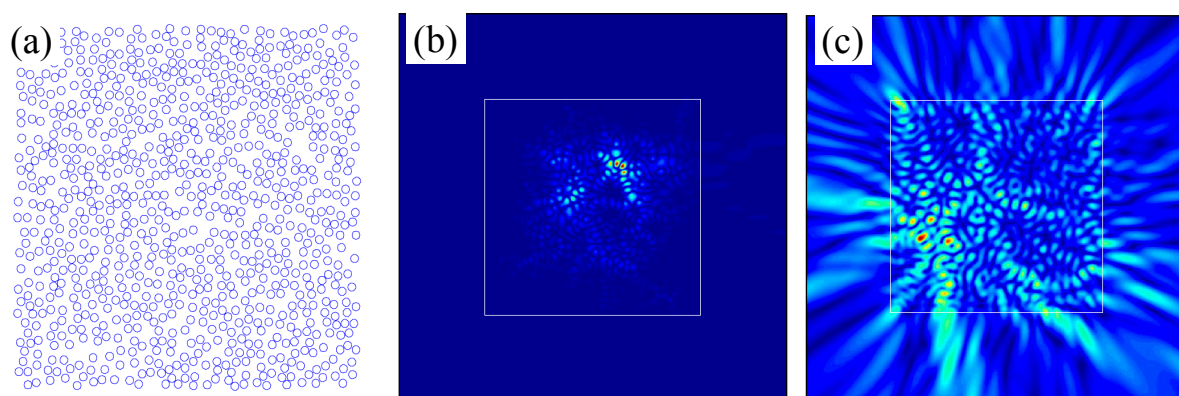


図 2-2 (a) 2次元計算モデルと(b,c)レーザー発振モードの光振幅の空間分布(b)局在型, (c)拡散型[18]. (b,c)の白線の内側にランダム構造が存在.

2-2-3 ランダムレーザーの特徴

ランダムレーザーは、先にも述べたように、光利得媒質と散乱体から構成されており、その組み合わせは様々である。更に、ランダム構造自身はナノ粒子の凝集体や基板表面のラフネス、植物や生体細胞も利用できることから簡便・安価に作製可能であるだけでなく、材料や形状の自由度が高いといった特徴を有す。また、図 2-2(c)の構造内部からの放射モードパターンを見ても明らかなように、多重散乱により外部へ放出される光は様々であり、指向性の無い、一般的な照明光のような光を放出する。以下では、ランダムレーザー光の特徴を時間的・空間的コヒーレンス（可干渉性）の側面から説明する。

図 2-3 は、Redding らがランダムレーザーを含む様々な光源について、時間・空間コヒーレンス別に大別した模式図である[19]。通常のレーザーは時間的・空間的コヒーレンスがともに高く、白熱光はその逆で、時間的・空間的コヒーレンスがともに低い。一方、ランダムレーザーの時間的コヒーレンスは比較的高いとされており、一般的な単色 LED よりは長くなるが、通常のシングルモードレーザーよりは短いと言われている。尚、スパイク状の狭帯域スペクトルを有す共鳴型ランダムレーザーにおいては、非共鳴型よりもコヒーレンスは長く、そのスペクトル形状やモードの広がり次第（例えば図 2-2(b,c)の様な違い）で時間的コヒーレンスが大きく変わる。

一方、ランダムレーザーは、前述の通り指向性がなく、様々な方向にレーザー光を放出することから空間コヒーレンスは低い。図 2-2(c)からもわかるように、構造内部には多くのモードが存在し、各々のモードが独立して発光している、つまり構造内部に多くのレーザー光源が存在するような状況であるため、放出される光の空間コヒーレンスが低くなるという仕組みである。一方で、励起領域を限定するといった励起光のプロファイルを制御することにより比較的高いコヒーレンスを得ることも可能である。以上がランダムレーザー光の特徴であるが、時間的・空間的コヒーレンス共に、構造の散乱特性や利得特性、外部からの励起条件等により制御することが可能であることもまた一つの特徴であると言える。

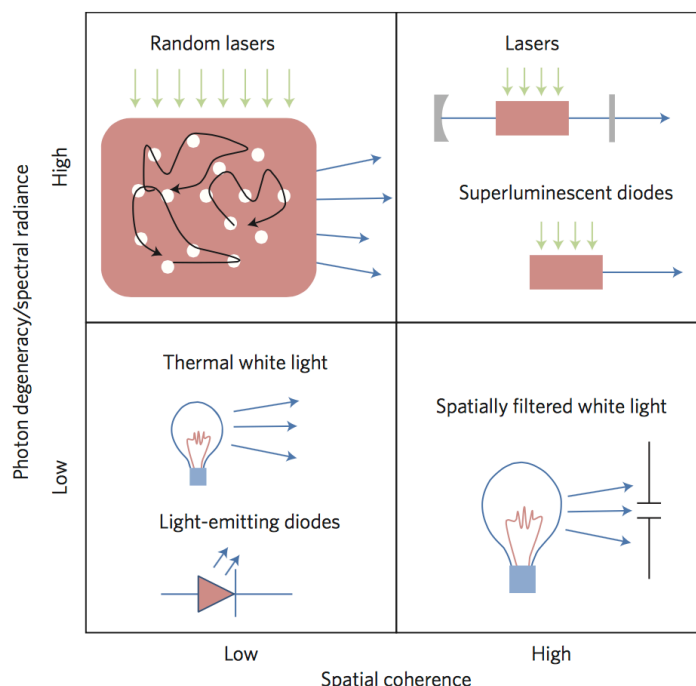


図 2-3 ランダムレーザーを含む様々な光源のコヒーレンス[19].

2-2-4 ランダムレーザーのデバイス応用

ランダムレーザーは、前述の様な特徴から、高輝度かつ高色純度のレーザーディスプレイやスペックルフリーなイメージング光源、温度やひずみセンサー、スペクトル形上の一意性に基づいた物体識別や腫瘍検出マーカー、敵味方識別タグ、光メモリーなど様々な応用が考えられている[20]。本項では特に、インコヒーレント光源、腫瘍検出マーカー、光触媒としての3つの応用について取り挙げる。

例えば、空間コヒーレンスが低いという特徴から、スペックルフリーな光源としての応用が期待されている。一般的なレーザーは空間コヒーレンスが高いため、物体表面に照射した際、特定方向に強め合う干渉が生じ、その結果スペックルという輝点によるノイズが生じる。つまり、空間コヒーレンスの高いレーザー光はイメージング光源やディスプレイの光源として利用するのに不向きである。これに対して空間コヒーレンスを低いランダムレーザーはスペックルフリーなイメージング光源やディスプレイの光源として期待されており、実際に Redding らによって、その有用性を検証する実験が行われている[19]。図 2-4 はその結果を示しており、照明光として狭帯域レーザーを利用した際は、スペックルノイズにより、明確な画像が取得できていないの

に対して、ランダムレーザーを光源とした場合には、スペックルは確認されず、はっきりとした画像を取得できていることが確認でき、イメージング光源としての有用性を示している。従来のレーザーのイメージング光源として用いている例もあるが、その場合、スペックルを低減化するような動的拡散版などの光学素子が別途必要になるため、ランダムレーザーを利用すれば、そのような光学素子は不要となると期待されている。

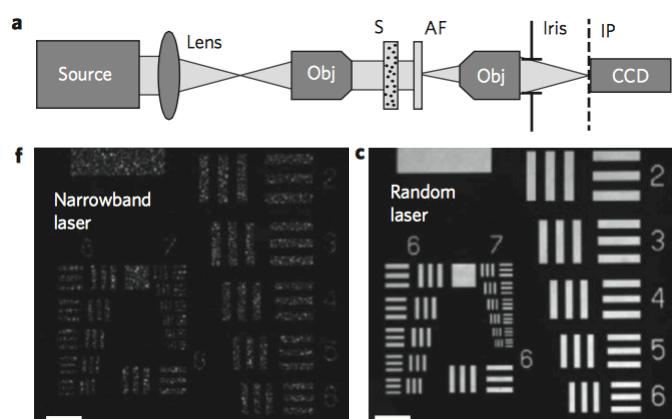


図 2-4 ランダムレーザーの照明光としての利用．狭帯域レーザーとの比較[19].

ランダムレーザーのスペクトル形状は、構造に対して一意性を有している。つまり、構造と一対一の関係となっているため、そのスペクトルは構造の指紋とも呼べるものである。この特性を利用した応用を目指した先行研究として、Polson らの人の細胞を利用したランダムレーザー発振の観測がある[21]。図 2-5 は人の細胞の写真とその場所におけるランダムレーザー発振スペクトルを示しており、(a,b)が健康的な細胞、(c,d)がガン細胞（悪性腫瘍）のデータを示している。実験はそれぞれの細胞に色素としてローダミンを含浸させたものを用いている。細胞写真から、健康な細胞とガン細胞では細胞状態が異なるのが確認でき、それをレーザー発振スペクトルが反映していることがわかる。つまり、細胞からのレーザー発振スペクトルを測定することで、ガン細胞ならガン細胞由来の形状のスペクトルが検出されることとなることを利用すれば、悪性腫瘍であるガン細胞が存在していること検出することができるという提案である。この現象は、ランダムレーザーのスペクトルの一意性に基づくものであり、確かに識別が可能である。しかしながら、人の細胞に有毒となる色素を含浸する必要がある等、実用化にはいくつかの課題があると思われる。

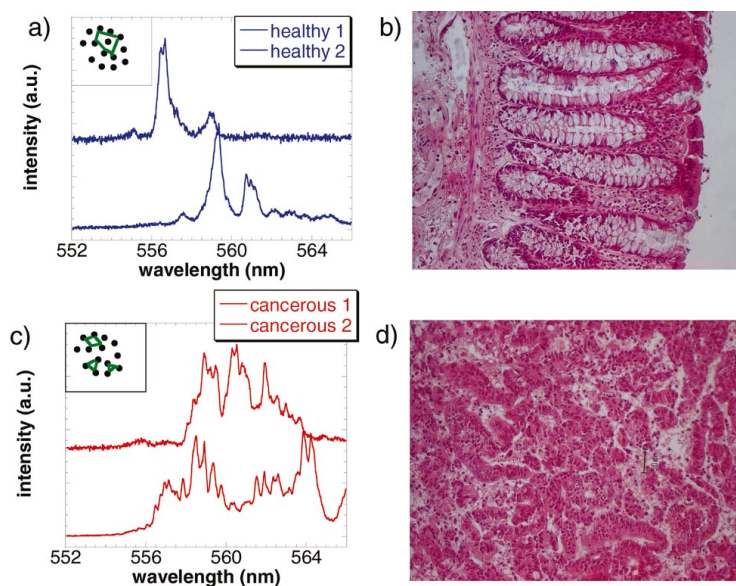


図 2-5 (a,b)健康的な細胞と(c,d)ガン細胞におけるレーザー発振スペクトルとその細胞の写真[21].

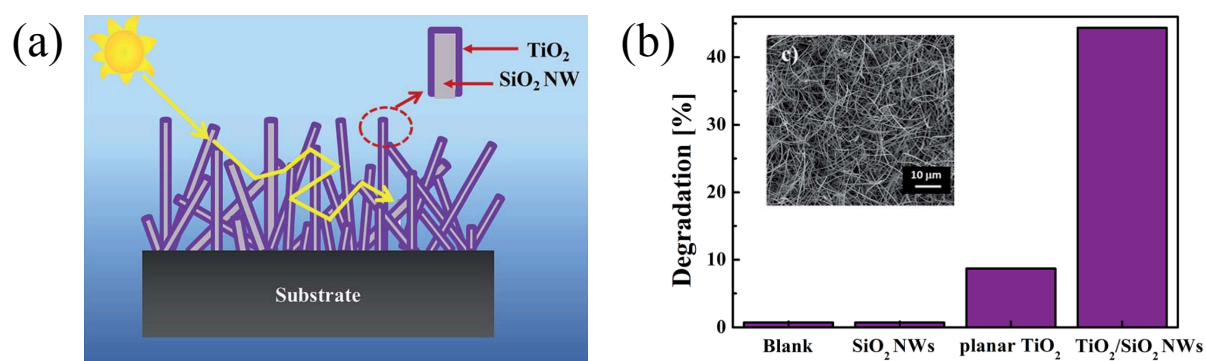


図 2-6 ナノワイヤーランダム構造を用いた光触媒反応. (a)模式図. (b)フェノール分解効率[22].

また、最近では、光触媒反応へのランダム構造の応用が検討され始めている[22][23]。例えば、Convertino らの報告[22]では、光触媒反応を誘起する構造として TiO₂ ナノワイヤーランダム構造を用いることで、TiO₂ の平面膜を用いた場合よりも反応表面積が増大し、反応を誘起する励起光が多重散乱効果により構造内に長く留まることから、効率的に光触媒反応が誘起されることが明らかになっている。このような光触媒は、空気浄化や外壁防汚、抗菌・消臭効果が期待できることから、既存の建物であるビル

や病院、また個人宅の内壁や外壁、または道路等へ塗布する形での応用が期待されている。その中でも既に、光触媒を混入した塗料を外壁へ塗布することで防汚効果を確認した例や、部屋の壁紙に光触媒微粒子を塗布するスプレーなども市販されている。このため、光触媒には、既存のモノに大面積かつ簡便安価にプラスする形での応用が理想的であるため、微細加工を用いて作製する共振器構造よりも、ランダム構造を利用することが、高効率な反応を誘起させる光捕集構造として適していると考えられる。

2-3 アンダーソン局在とスケーリング理論

ランダム媒質を微小共振器として用いる場合、アンダーソン局在とスケーリング理論がその根本にある。本節では、その理論について説明する。

アンダーソン局在とは、無秩序系における電子物性に関する理論であり、金属や半導体中の電子が、物質中の不規則なポテンシャルの影響を受けて運動する場合、その電子の波動関数が空間的に局在する現象のことである。そのため、完全に規則的な結晶に対し、欠陥や不純物のある不規則な結晶では電子の波は散乱され、入射波と散乱波の干渉によって電子が局在化し、欠陥や不純物濃度がある条件を超えると伝導体が絶縁体に転移することも明らかにされている。これらの現象は、1958年に Anderson が理論的に提唱し、その後、Mott がこの考えに基づいて半導体中における不純物伝導などさまざまな物理的な考えを提出し、その多くが実験的にも実証され、現在では無秩序系における電子物性の基本的な性質として考えられている。

そもそも、不規則ポテンシャル中における電子の波動関数の局在を考える前に、不規則でないポテンシャルにおける電子状態について考えてみる。例えば、完全結晶中の規則的な周期ポテンシャル中の電子は、特定の波数ベクトルを持つブロッホ状態となり、結晶全体に広がった状態となる。そのため、電子は結晶内を自由に伝搬することができ、電気抵抗はほぼゼロと考えることができる。

これに対して、結晶中に欠陥や不純物が存在する場合、ポテンシャルのみだれにより電気抵抗をもつこととなる。例えば、金属の電気伝導度 σ は下記の Drude の式により与えられる。

$$\sigma_0 = ne^2\tau/m \quad (2.1)$$

ここで n は電子密度、 m, e は電子の質量と電荷、 τ は緩和時間である。電子の散乱確率 $1/\tau$ は不純物濃度 n_i が薄い場合、散乱をボルン近似で扱うことにより $1/\tau \propto n_i$ という関係が得られる。つまり、抵抗率 $\rho (= 1/\sigma_0)$ は不純物濃度 n_i に比例することになる [24]。このことから、不純物濃度 n_i が大きいほど抵抗率が大きくなり、電子が自由に移動できなくなることがわかる。しかし、不純物濃度の増大に対して、この関係がいつまでも成り立つわけでない、つまり、抵抗値は無限大にはならずある有限な値をとると考えられてきました。これに対して、Anderson は、不純物濃度がある条件まで増大し、電子に働く不規則ポテンシャルが強くなると、電子の波動関数が局在すると主張したのである。この局在した状態と局在していない状態は、エネルギー的にはっきりと分かれており、エネルギーの低い局在した状態とエネルギーの高い局在していない状態の境界エネルギーは、移動度端 E_c と呼ばれる。フェルミ準位 E_F が E_c の上か下かで電氣的性質は大きく変わるが、状態密度は E_c においても有限な値を持つため、フェルミエネルギーが $E_F < E_c$ の局在した領域にあっても、電子比熱には温度に比例する寄与が存在する。このような局在領域での、低温における電気伝導は可変領域ホッピングと呼ばれる独特の機構に基づき特徴的な温度依存性を示す。絶対零度で E_F が増して $E_F < E_c$ の局在領域より $E_F > E_c$ の金属領域に移るとき、Mott は電気伝導率 σ の値が 0 から不連続的に最小金属伝導率と呼ばれる有限な値をとると主張したが、1979 年に Abrahams らのスケーリング理論が出るに及んで否定された。

このスケーリング理論は、局在を正面から問題にするのではなく具体的な物理現象に繋げようと考えられており、物質中の電子の波動関数の広がりや試料サイズとの関係性に注目し、その物質が伝導体となるか、絶縁体となるかを考察している。局在した電子の波動関数の広がり ξ が原子スケールより十分に大きいとすれば、試料サイズ L が $L \ll \xi$ のとき試料には電流が流れ、コンダクタンスは普通の金属と同じように振舞うはずである。一方、 $L \gg \xi$ で試料は絶縁体になる。スケーリング理論はこれらの条件に対して、 $L \ll \xi$ と $L \gg \xi$ のどちらにも当てはまらない場合はどのようなか、各パラメータ L, ξ に注目し議論がなされている。スケーリング理論から得られた結論は、次のようなものであった。

- (1) 3次元系では、不規則ポテンシャルを強くしていくと、金属状態から絶縁体への局在-非局在転移が起こる。
- (2) 1、2次元系では、電子状態は不規則ポテンシャルの強さに関わりなく、常に局

在する。

(3) 2次元系では、試料サイズ L が大きくなると、伝導率 σ には $\log L$ に比例する項が現れる。すなわち

$$\sigma = \sigma_0 - a \log L \quad (2.2)$$

ここまでは、電子の輸送のみを問題として扱ってきたが、実際の物質中では、電子はフォノンや他の電子とも相互作用する。電子が相互作用によって散乱されると、不純物による散乱とは異なり、注目する電子のエネルギーは保存されない非弾性散乱を起こす。非弾性散乱が起こることで波動関数の位相が乱されるから、電子波が干渉しうる広がりはそれによって制限される。その長さを L_e とすれば L_e は不純物に衝突しながら拡散的に運動する電子が非弾性散乱の緩和時間 τ_e の間に移動する距離とみなせるため、拡散係数 D は、

$$L_e = \sqrt{D\tau_e} \quad (2.3)$$

と見積もることができる。また、この時の拡散定数 D は媒質中の速度 v と散乱の平均自由行程 l_e に対して次の関係を満たす。

$$vl_e = 3D \quad (2.4)$$

この時の電子の平均自由行程 l_e は非弾性散乱の緩和時間 τ_e を用いて以下のように表される。

$$l_e = v\tau_e \quad (2.5)$$

以上のように、局在状態が、乱れたポテンシャルによって散乱された電子波の間の干渉によって引き起こされるものであるということが Abrahams らの研究によって明らかとなった。このように電子の局在状態の微視的な理解が深まるにつれ、この局在現象の本質が波動関数の局在と考えられることから、電子のみならず、あらゆる波動に共通した現象と認識されるようになり。このような理論は光に対しても有効である

ことが注目されてきた。

光のアンダーソン局在に関して、現実的な形での問題が議論されるようになったのは、1984 年の John による報告[25]である。この報告では、図 2-7 を用いて光の局在領域を示している。この図で、長波長領域の光散乱では、散乱断面積が波長の四乗に反比例することで知られるレイリー散乱が起き、波長が長くなると平均自由行程も長くなり光局在は起きない。逆に散乱体の構造に比べて極端に波長の短い領域では、散乱が波動的な特性の代わりに古典幾何光学で記述され、平均自由行程が散乱体構造以上には短くなり得えず、光は広がった状態となり光局在は起きない。また図中の波線は、散乱体濃度もしくは散乱断面積が小さい弱く乱れた系の場合を示しており、この場合では光局在は起きることはない。この結果、図中の斜線で示した局在領域においてのみ光は局在を起こし、Ioffe-Regel の条件、すなわち平均自由行程が波長程度である条件が必要とされることが分かる。以上が、アンダーソン局在の概要であり、メゾスコピック系の物理[27]として広く用いられている。

また、散乱媒質による光の平均自由行程の評価は、散乱過程の散乱断面積 σ と散乱体の密度 ρ とで、

$$l_s = 1/(\sigma\rho) \quad (2.6)$$

と表される。この式(2.6)は、散乱の影響が強いと平均自由行程 l_s は短くなり、逆に散乱強度が弱いと入射光の波動的性質が長く保たれることを意味する。式(2.1.4)と式(2.1.5)で得られた平均自由行程は、スケーリング理論による平均自由行程 l_e が散乱過程から得られる平均自由行程 l_s より長い ($l_e > l_s$) と、光は局在領域を超えて広がっているものと考えられる。逆 ($l_e < l_s$) であれば、光は微小領域に閉じ込められ局在しているものと考えられる。

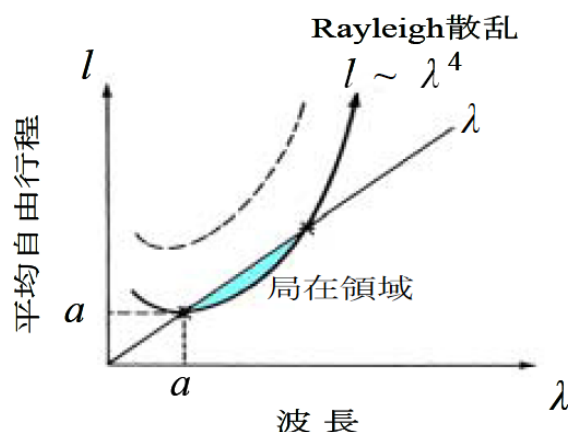


図 2-7 波長の関数としての平均自由行程の振舞[25].

(a : 散乱体の粒径、 l : 平均自由行程)

2-4 ランダムレーザーの発振モード制御方法

ランダムレーザーに関する近年の研究動向の一つとして、レーザー発振モード制御に関する研究が盛んに行われている。本節では、これまで提案されてきたランダムレーザーの様々な発振モード制御手法について紹介する。また、本節後半では、本研究において検証を行った提案制御手法について、それに関する重要な先行研究と共に説明する。

2-4-1 先行研究における様々な制御方法

これまで、ランダムレーザーの発振モード制御に関する研究が多数報告されている。例えば、温度[28]や構造サイズ[29]-[30]、励起光源プロファイル[3],[31]-[32]等の最適化や共鳴散乱体の利用など、様々なモード制御方法が提案されている。その中でも、共鳴散乱体を利用する Wiersma らの報告[2]では、利得媒質として蛍光色素 (DCM) と図 2-8 に示したように散乱体としてサイズ単分散のポリスチレンナノ粒子からなるランダム構造を用いている。このようにサイズ単分散散乱体の Mie 共鳴散乱を利用することで、構造全体としての反射・透過特性に、個々の散乱体の共鳴特性に応じたバンドギャップの様な透過率の低い波長帯が現れ、その波長帯に応じた波長の光が構造内に閉じ込められると報告している。その他は、散乱体を凝集させ作製したマイクロオーダーの凝集体をランダム構造とすると少数モードのレーザー発振が誘起され

ることが報告されている[29]。この現象は、構造サイズを制限することで利得領域が制限される結果、レーザー発振するモード数が限定されることに由来する。また、ランダム温度を調節することで、利得媒質の発光特性の変化に起因した波長制御[28]や、ランダム構造に金や銀粒子の混入などによるプラズモン共鳴を利用した波長制御[33][34]、ランダム構造中への微小球の混入による Whispering Gallery Mode(WGM)共鳴を利用した制御方法[35]、Fabry-Perot 共振器と組み合わせた制御方法なども提案されている[36]。図 2-9 は、ランダム構造に対して励起光をストライプ状にすることで、特定の方向にモードが形成される研究[3]を示しており、この様に励起光源に特徴を持たせることによって制御する研究も行われている。

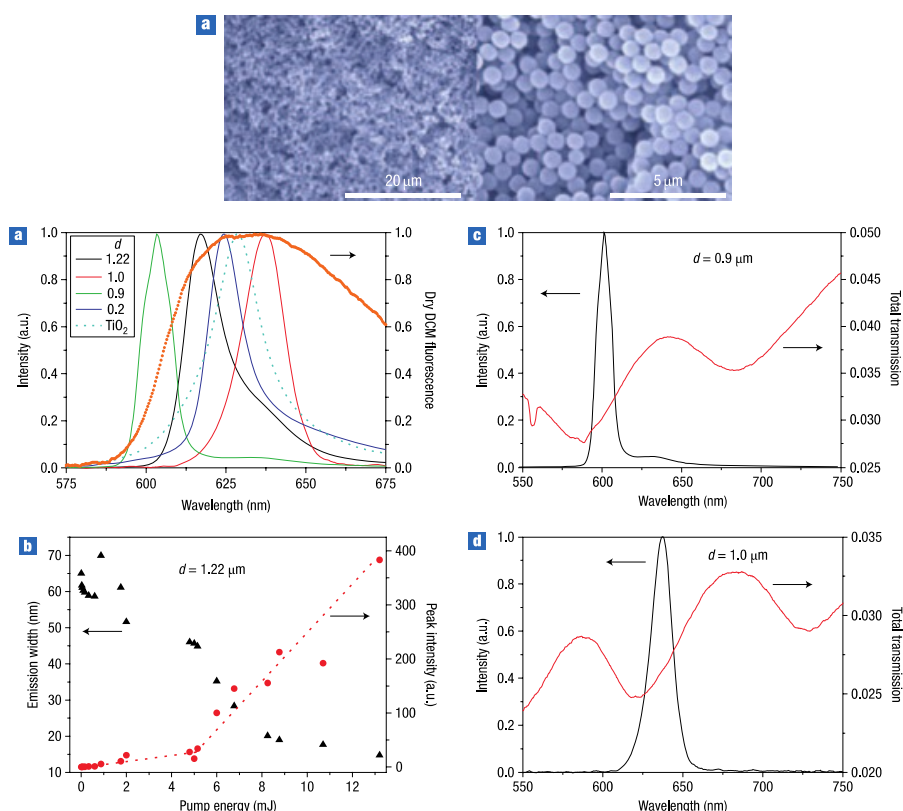


図 2-8 共鳴散乱体で構成されるランダム構造中の増強自然放出光[2].

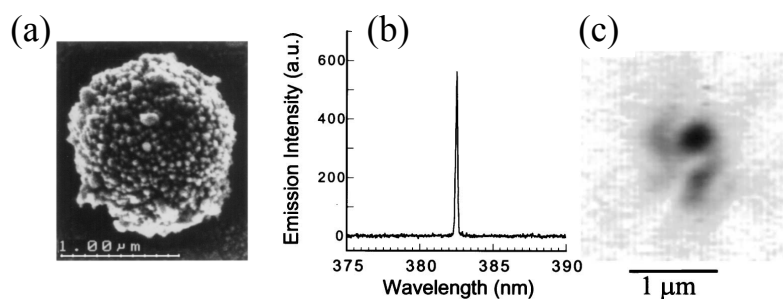


図 2-9 (a)ZnO ナノクラスターの SEM 像とその構造における (b)発振スペクトルと (c)強度分布[29].

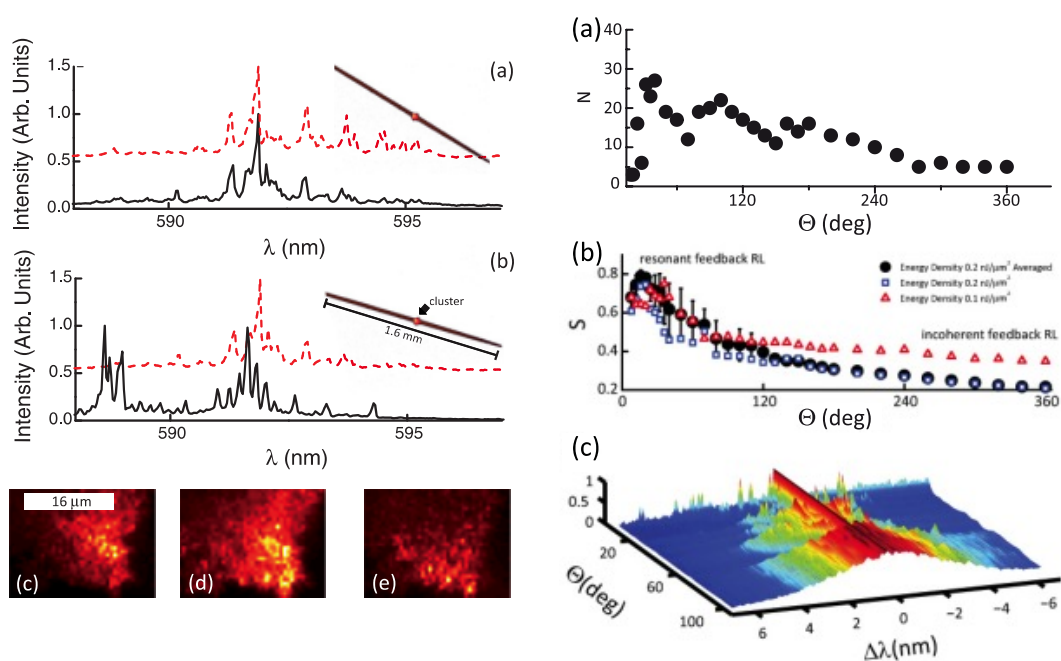


図 2-10 励起光源プロファイル調節による発振モード制御[3].

2-4-2 等方分布円柱群 (UDPS) によるフォトニックギャップ

UDPS とは Uniformly distributed photonic scatterers の略であり、均一なサイズの互いに平行な誘電体円柱を、その円柱間距離をある一定値 $D_{\min}$ 以上であるという制約を設けてランダムに敷き詰めることによって得られた構造であり、東北大学の宮寄らによって報告されている[37]。この UDPS は透過率にその誘電体円柱のサイズと $D_{\min}$ に対応したフォトニックバンドギャップを持つ事が報告されている。

図 2-11 に示すように、円柱の円周と波長で表されるサイズパラメータ ($X = \pi d/\lambda$) に対し、 $X = 0.4$ 付近において約 10^{-5} 程度の透過率のディップを確認できる。

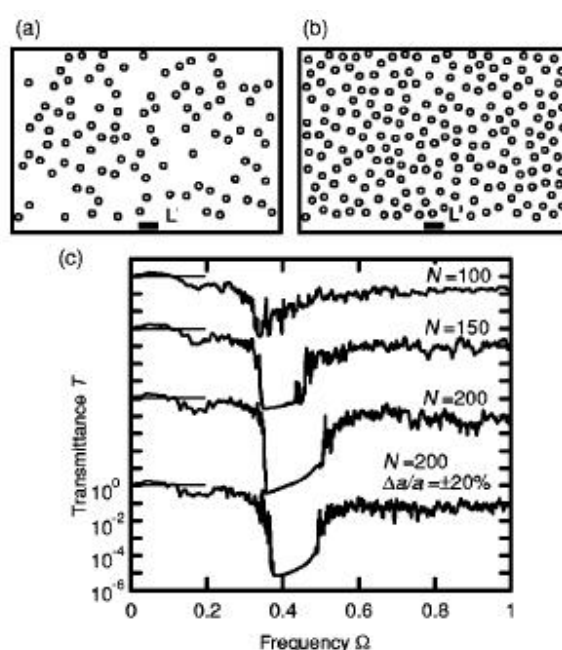


図 2-11 UDPS 構造図 (上) ((a) $N=100$, (b) $N=200$) と透過率 (下) [37],
円柱半径 a , 比誘電率 ϵ , $D_{\min} = 4a$.

この現象は散乱体間の Mie 散乱の共鳴状態の結合・半結合状態によって説明される [37]。例えば、中心間隔 d の平行な 2 円柱 (半径 a 、比誘電率 ϵ) の TM モードの結合・反結合状態の共鳴位置をサイズパラメータで表したものを図 2-12 に示す。○ (×) は入射光が 2 円柱の中心を結ぶ線に平行 (垂直) に入射する場合を表している。このように、ある間隔で配置された 2 つの微粒子に光が垂直に入射した場合、2 粒子間の結合・反結合状態に起因して共鳴ピークが分裂し、その間隔は 2 粒子間の距離に応じて変化する。そして十分に距離が開くと、単独の Mie 散乱共鳴ピークに収束する。

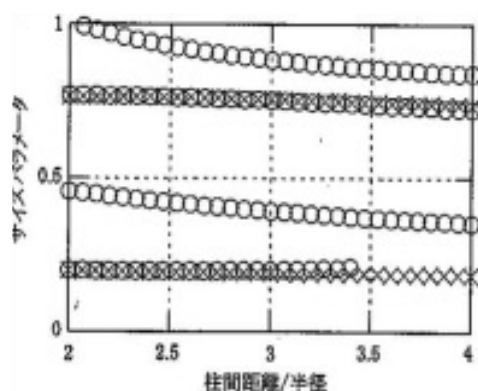


図 2-12 2円柱間の Mie 散乱共鳴ピーク位置の距離依存性[38].

ランダムに配置された UDPS では、無限遠から最小間隔 $D_{\min}$ までの範囲での様々な分裂した共鳴モードが存在する事になる。よって、光はこの共鳴モードに結合する場合には UDPS 内を伝搬し、結合・反結合状態のモードの存在しない部分がフォトニックギャップ（周波数窓）となると報告されている。例えば、先の図 2-11 に示している構造の場合、 $D_{\min}$ を $4a$ としており、このときには、 $X=0.4$ 近傍で透過率が急激に落ち込むフォトニックギャップが現れていることが確認できる。

また、図 2-13(a)にも示したように Rockstuhl らにより 3 次元においても均一な散乱体により構成されたランダム構造の共鳴特性について計算がなされている[39]。この計算においても、個々の散乱体の Mie 共鳴による、共鳴波長付近での透過率の減少が確認でき、ここでは共鳴波長付近で局所状態密度(LDOS: Local Density Of State)が減少しているのが確認できるとされている。

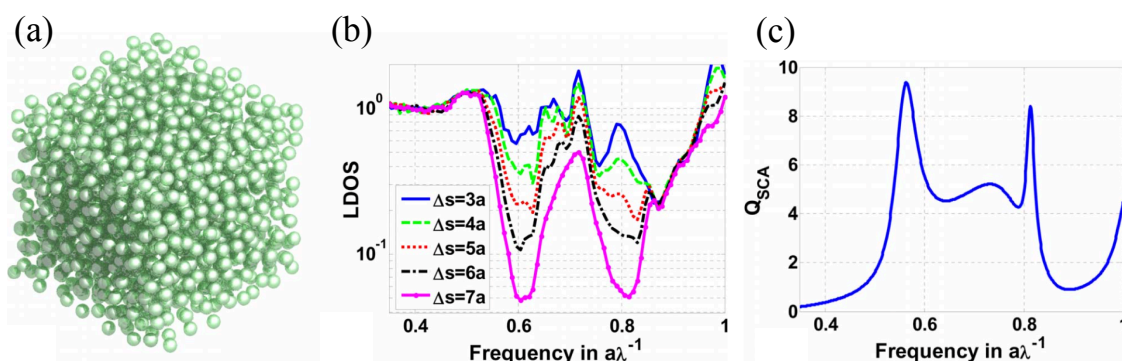


図 2-13 (a)均一な散乱体により構成された 3 次元ランダム構造計算モデル。その構造における (b)局所状態密度と (c)個々の散乱体の Mie 散乱特性[39].

2-4-3 共鳴散乱体と欠陥領域を用いた発振モード制御

ランダム構造では最大の特徴である無秩序さゆえに、偶発的に発生した光局在スポットに局所的な周辺環境の条件に応じた波長の光が閉じ込められるため、多波長で発振する、バックグラウンドの蛍光強度が大きい、発振しきい値が高い、発振波長・位置の制御が難しい等の局在モード制御が困難であるといった問題がある。このような問題に対してこれまで、サイズが均一な球状散乱体と欠陥領域（散乱体の無い領域）を組み合わせた発振モード制御方法（図 2-14）が提案されている。この提案手法は、東北大の宮寄らの報告（2-4-2 参照）に基づいて考案されている。彼らは、サイズが均一な散乱体からなるランダム構造が、散乱体サイズによって決まる特定の波長帯（共鳴波長帯）の光に対してミラーとして働く事を数値解析的に示している。この現象を用いると、サイズ単分散な散乱体により構成されたランダム構造中に適当なサイズの散乱体の無い欠陥領域を設けることによって、散乱体サイズによって決まる周波数窓に対応した波長の光が欠陥領域に閉じ込められると考え、ランダム構造を構成する散乱体や欠陥サイズ等の条件を変えることにより、欠陥領域に束縛された局在モードを制御できるものと考えられている。

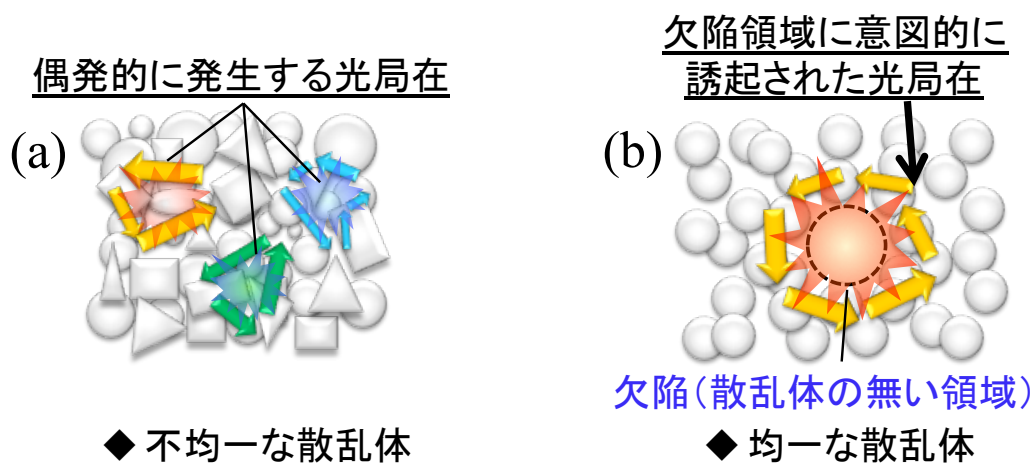


図 2-14 (a)ランダム構造中の光局在の概念図,
(b)本局在モード制御手法モデルの概念図.

この局在モード制御方法について、既に散乱体粒径や充填率といった構造パラメータの最適化により、ランダム構造内欠陥領域において選択的にレーザー発振を誘起することが可能であることが検証されている[40][41]。ここでは二次元 FDTD 法の数値解析結果について述べる。

図 2-15 に解析に用いられた二次元ランダム構造の解析モデルとその構造の共鳴周波数帯における強度分布を示す。この数値解析結果から、構造パラメータを最適とすることで散乱体の無い欠陥領域に、共鳴周波数帯の光が局在していることが確認できる。さらに、散乱体サイズを変化させることによって、透過率が低くなる共鳴周波数帯（周波数窓）の位置が変化していることが確認できる（図 2-16）。それに伴い、周波数にて共鳴スペクトルが生じていることが確認で、散乱体サイズの調節により、欠陥に局在する波長を制御可能であることを示している。

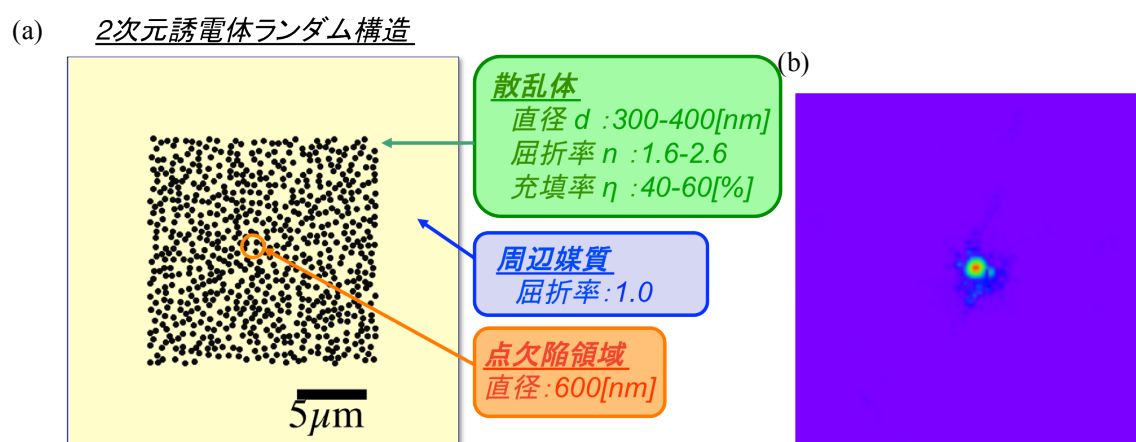


図 2-15 欠陥領域をもつランダム構造の(a)数値解析モデルと(b)共鳴周波数における強度分布[40].

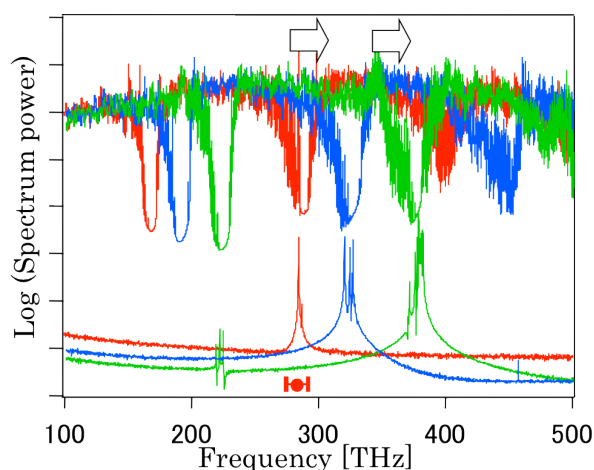


図 2-16 共鳴スペクトル(下線)と周辺ランダム構造の平均透過特性(上線)の散乱体サイズ依存性 (赤: 400nm~280THz、青: 350nm~330THz、緑: 300nm~380THz) .

これまでの数値解析結果は、粒径が揃った散乱体による計算だが、実際の実験にお

いては、散乱体はある程度のサイズ分散を有していると考えられる。図 2-17 には実際の実験を想定し、散乱体のサイズ分散がランダム構造の欠陥領域に現れる局在モード制御に及ぼす影響について示している。図 2-17(a)は各サイズ分散を持つ構造に対する周波数特性を示しており、サイズ分散が大きくなるほど、周波数窓が不明瞭になっていることが確認できる。一方、共鳴スペクトルからは、サイズ分散の増大に伴い発振モード数が減少するものの、常に共鳴周波数帯においてピークが生じていることが確認できる。

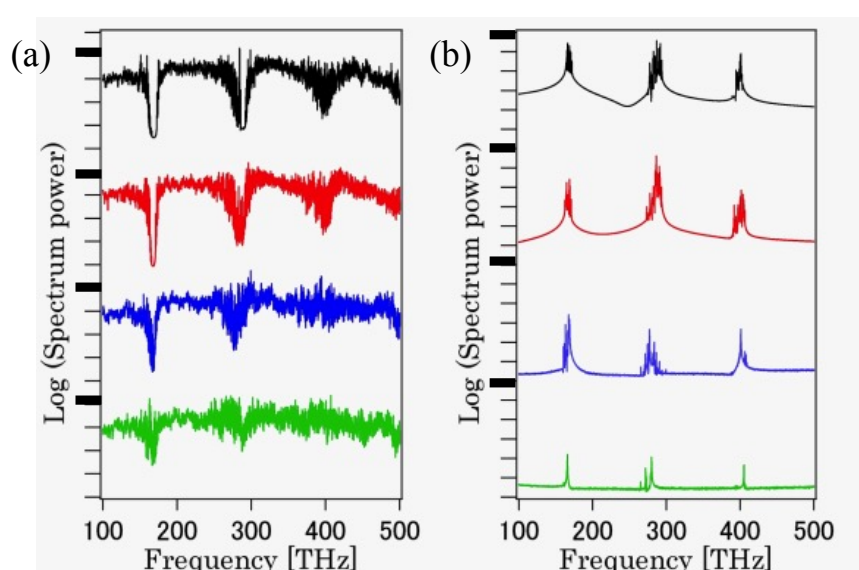


図 2-17 (a)周波数特性,(b)共鳴スペクトルへのサイズ分散依存性. 標準偏差 $\sigma =$ 0(black), 20(red), 30(blue), 40(green) [nm] [40].

第3章 共鳴散乱体と欠陥領域を用いたランダムレーザーの発振モード制御

3-1 緒言

本章では、前章で紹介した共鳴散乱体と欠陥領域の導入によるランダムレーザーの発振モード制御方法(図 3-1 (b))の実験的検証について記述する。まず、第2節では、実験で使用する球状 ZnO ナノ粒子の作製方法、及びサンプル作製と実験装置について説明する。次に第3節では、比較のため、一般的な ZnO ダンラムレーザー(図 3-1 (a))について紹介する。第4節では、共鳴散乱体と欠陥領域を利用した制御方法の実験的検証を行った結果について記述する。その上で、第5節では、構造パラメータである散乱体や欠陥領域のサイズを変えた場合のレーザー発振特性の変化を観測することで、構造パラメータによる発振モード制御が可能であるか検証を行い、最後に第6節でまとめとする。

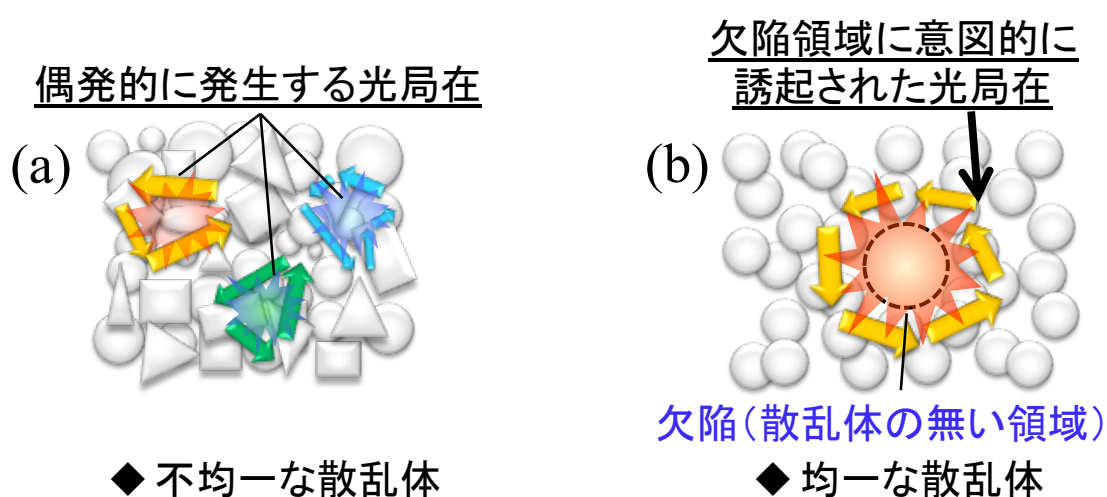


図 3-1 (a)ランダム構造中の光局在現象の概念図. (b)本提案制御手法の概念図.

3-2 サンプル作製及び実験装置

3-2-1 サンプル作製

本制御手法を実験的に検証するため、既にランダムレーザー発振の報告が多数ある ZnO を光散乱体および利得媒質として選択した[1],[7],[42]。サンプルとして、図 3-1 (b) に示したランダム構造を作製するために、まずは ZnO の粒径について考える必要がある。ZnO の発光波長 (380-390 nm) 付近の光に対して光局在を誘起する為に最適な粒径は、光共鳴を Mie 散乱理論より考慮すると、約 200 nm 程度であると見積もられる。しかし、市販の ZnO ナノ粒子は、図 3-2(a)に示した様に、形状・粒径がバラバラ (サイズ多分散) であるため、形状・粒径が均一な ZnO ナノ粒子を作製する必要があった。そこで、液中レーザー溶融法 (図 3-2(b)) [43][44]により、市販の ZnO ナノ粒子からサイズ単分散の球状 ZnO ナノ粒子を作製した。液中レーザー溶融法は、水中に分散させた市販の ZnO ナノ粒子 (平均粒径: 100 nm、図 3-2(a)) に対し、攪拌を行いながら非集光のパルスレーザー照射 (波長: 355 nm, パルス幅: 6 nm, 繰り返し周波数: 10 Hz) を行うことで粒子を溶融・固化させることで球状粒子を作製する手法である。パルスレーザー照射中に沈殿、吸着したレーザー未照射の原料を除去するために一度別のバイアルに移し、1-3 日間静置させた。その後上澄みは捨て、沈殿物を少量の蒸留水に分散することで、作製した ZnO ナノ粒子を得た。粒子作製の際、照射したパルスレーザー強度に対する粒径の変化の様子を図 3-3 に示す。様々な照射強度を試みた結果、1 パルスあたり 80-90 mJ/cm² 程度の照射強度から、粒子の球状化が確認でき、結果として、100 mJ/cm² で 90 分間という条件で処理を行うことで形状、粒径が比較的揃った平均粒径 234 nm の球状 ZnO ナノ粒子が作製できた (図 3-4(b))。また、さらにレーザー照射強度を上げ、120 mJ/cm² で 90 分間処理を行うと、平均粒径 303 nm の球状 ZnO ナノ粒子 (図 3-4(c)) が作製でき、原料である市販の ZnO ナノ粒子を平均粒径 70 nm の粒子に変え、100 mJ/cm² で 90 分間処理を行うことで、平均粒径 223 nm の球状 ZnO ナノ粒子を作製することができた (図 3-4(a))。

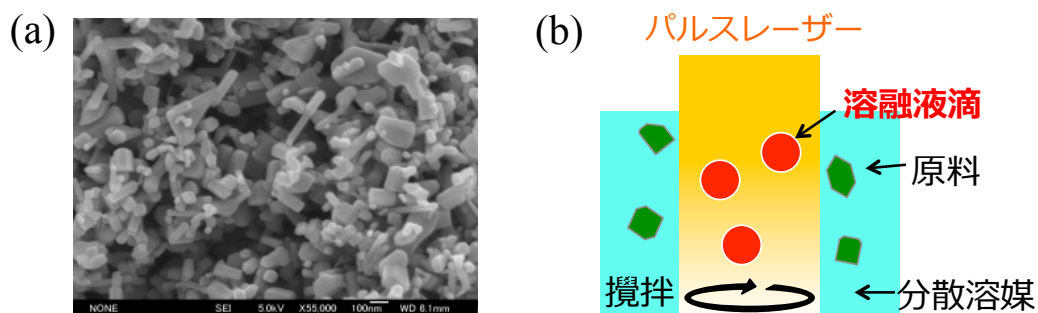


図 3-2 (a)市販 ZnO ナノ粒子（平均粒径 100 nm）の電子顕微鏡画像(SEM 像).
(b)液中レーザー溶融法の概略図[43][44].

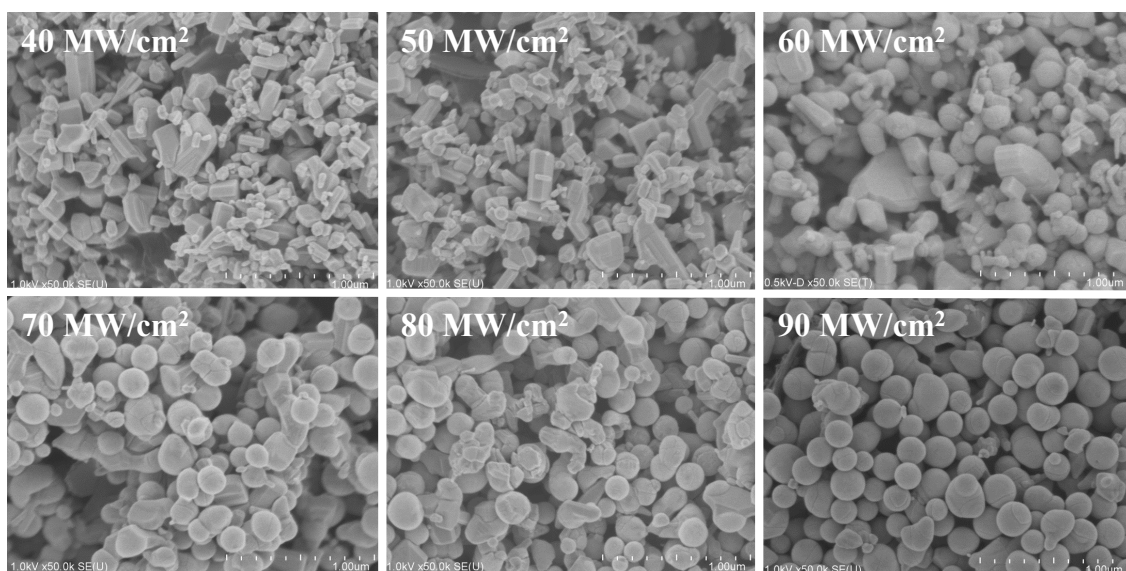


図 3-3 液中レーザー溶融法の各パルスレーザー照射強度
に対応する ZnO ナノ粒子の SEM 像.

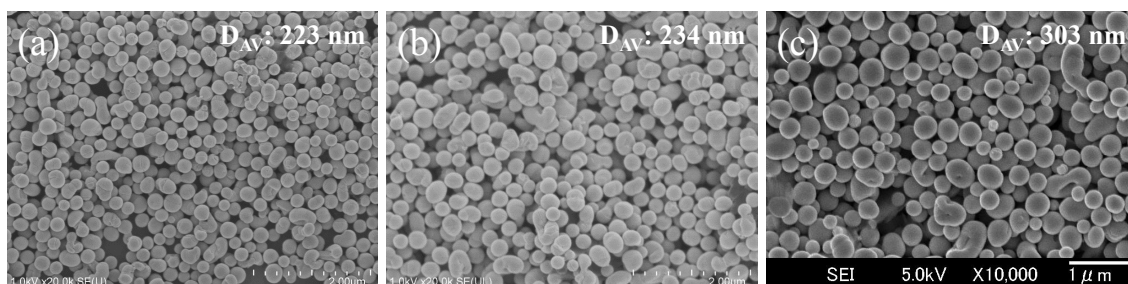


図 3-4 液中レーザー溶融法の作製条件の調節による ZnO ナノ粒子の粒径制御.
平均粒径はそれぞれ(a)223, (b)234, (c)303 nm.

一方、欠陥領域には低屈折率の蛍光ポリスチレン粒子（MERCK 社、F1-XC 030、平均粒径: 300, 900, 2000 nm）を採用した。ZnO ($n \sim 2.3$) に比べ低屈折率の蛍光微粒子 ($n \sim 1.5$) は十分欠陥領域と見なすことができ、実験では図 3-8(a)に示すように、緑色の蛍光画像から薄フィルム中の欠陥の位置を特定することができると考えたからである。提案手法を検証するためのサンプルは、作製した球状 ZnO ナノ粒子を分散させた水溶液中に蛍光ポリスチレン粒子を加え、その溶液をガラス基板上に滴下・乾燥させることで作製した。作製したサンプルである球状 ZnO ナノ粒子フィルム(球状粒子ランダム構造)は、厚さ約 100 μm となっている (図 3-5)。また、比較用として、サイズ・形状が不揃いな市販の ZnO 粒子 (図 3-2(a)) と蛍光ポリスチレン粒子 (900 nm) を用いて同様に不規則形状粒子ランダム構造サンプルを用意した。

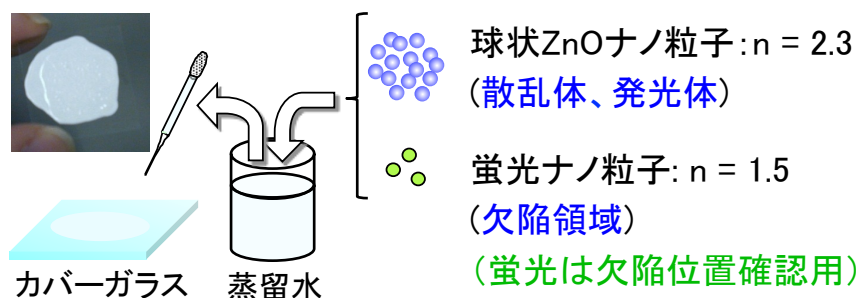


図 3-5 サンプル作製方法。

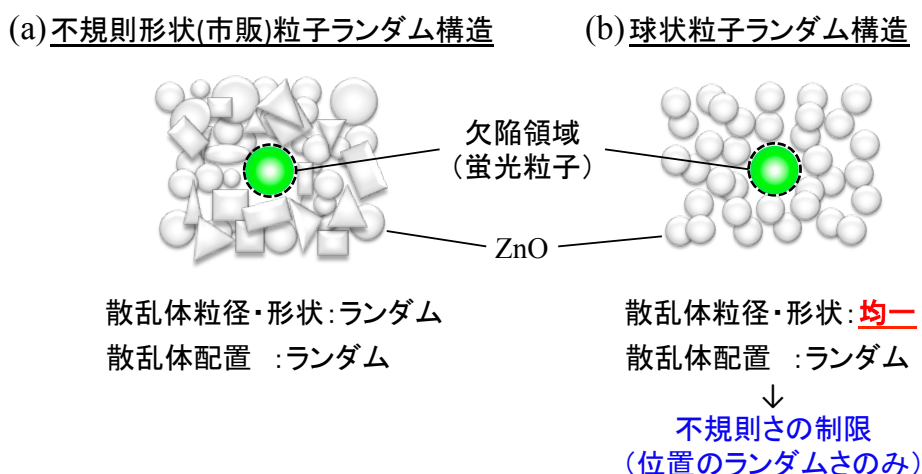


図 3-6 作製したサンプルの概略図。(a)不規則形状(市販)粒子ランダム構造。(b)球状粒子ランダム構造。

3-2-2 実験装置

実験に使用した光学系を図 3-7 に示す。光源である LD パルスレーザー (teemphotronics 社, PNV-M02510-130, 波長: 355nm, 繰り返し周波数: 1 kHz、パルス幅: 300 ps) から放出された励起光は、 $\lambda/2$ 板、偏光ビームスプリッター (PBS) 及び、回転 ND (Neutral Density) フィルターを用いて強度を調節した後に顕微鏡に導入した。その後、顕微鏡内部のダイクロイックミラーで反射され、対物レンズ ($\times 100$, NA = 0.9、Nikon 社製、Plan Flour、スポット径 $\sim 65 \mu\text{m}$) で、ピエゾステージ上に固定したサンプルに集光した。蛍光粒子からの緑色発光のイメージは、励起光カットフィルターを通過させた後、顕微鏡に装着した CCD カメラで観察し、蛍光粒子 (欠陥) 位置の確認を行った。欠陥を確認後、ZnO ナノ粒子からの発光をピンホール上に結像 (試料表面上で直径 $5 \mu\text{m}$ の範囲) した後、分光器 (Princeton Instruments 社, SP2500i) に導入した。その発光を、ピエゾステージを動かしながら各スポットの強度を光電子増倍管 (Photomultiplier Tube: PMT, Princeton Instruments 社, PD439) で測定し、ロックインアンプを用いて PMT の測定信号とレーザーの同期を取ることで強度分布を得た。その後、強度分布を元に任意の場所にピエゾステージを移動し、分光器につけた CCD カメラでスペクトル測定を行った。

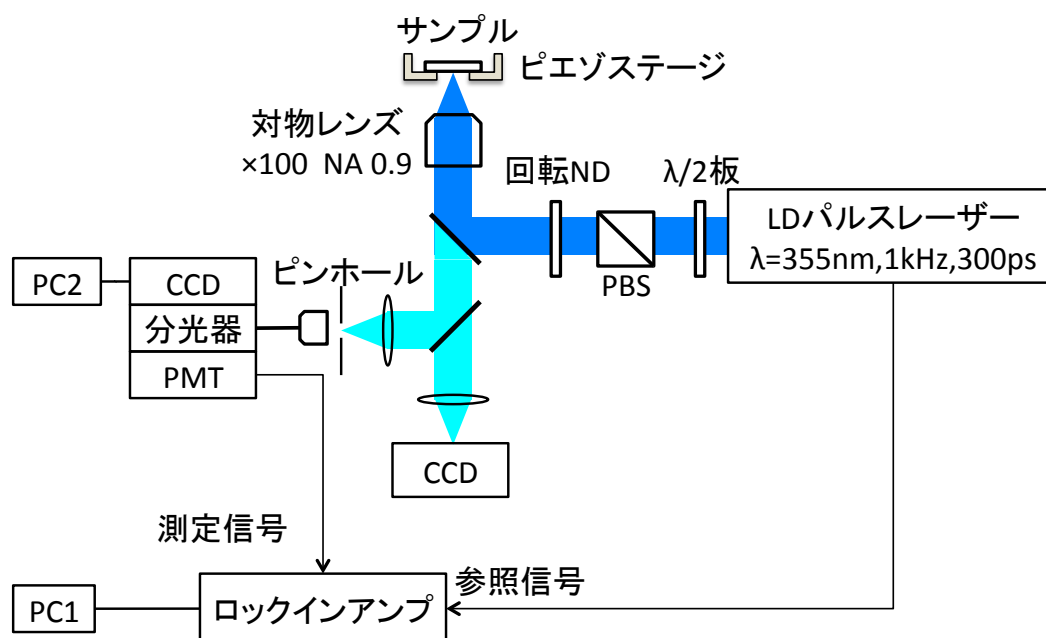


図 3-7 光学系.

3-3 一般的な ZnO ランダムレーザーの発振特性

本節では、本制御手法を検証する前段階として、形状・粒径がバラバラである市販の ZnO ナノ粒子により作製したサンプルである不規則形状粒子ランダム構造を用いて、一般的な ZnO ランダムレーザーの発振特性の測定を行う。図 3-8(b,c)は、不規則形状粒子ランダム構造における欠陥粒子の蛍光イメージと同一場所における欠陥を含むレーザー発振強度分布を示している。欠陥である蛍光粒子からの蛍光を CCD で観察した画像（図 3-8(b)）から、この蛍光粒子を含むようにステージ捜査範囲（図 3-8(b)中の白点線）を設定し、励起光強度をしきい値の 2 倍である 90 MW/cm^2 としたときの ZnO ナノ粒子からのレーザー発振強度分布を測定した（図 3-8(c)）。矢印の位置が蛍光画像から確認した欠陥領域である蛍光粒子のある位置を示しているが、欠陥の位置に関係なく全体的に発振強度が高くなっていることから、サンプル全体に渡って一様にレーザー発振が誘起されている様子が確認できる。

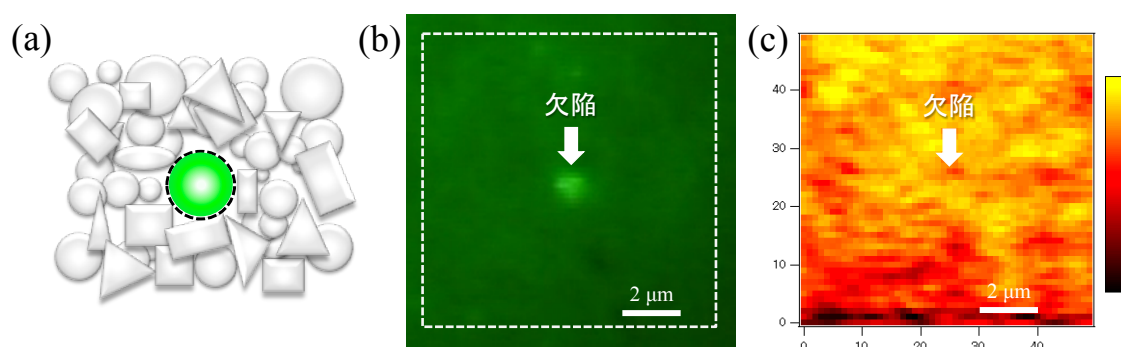


図 3-8 (a) 市販粒子を用いた不規則形状粒子ランダム構造の概略図。
(b)欠陥粒子の蛍光イメージと (c)欠陥を含むレーザー発振強度分布。

図 3-9 は、不規則形状粒子ランダム構造中の欠陥における発光スペクトルを示しており、離散的なピークが観測された時の励起光強度の値をしきい値 (I_{th}) とし、それぞれしきい値の 0.5 倍、1.0 倍、2.0 倍の強度の励起光を照射したときの結果である。このスペクトルから、励起光強度の増大に伴いブロードな発光スペクトルのレッドシフトが確認出来るが、これは励起光強度の増大により、キャリア状態が電子正孔プラズマ状態となることに伴うバンドギャップ再構成 (Bandgap Renormalization: BGR) による結果であると考えられる[45]。図 3-10 は、これらのレーザー発振ピーク強度の励起光強度依存性を示している。これらの結果から、不規則形状粒子ランダム構造では、

発光ピーク付近(387 nm)において、しきい値が約 50 MW/cm^2 のマルチモードのランダムレーザー発振誘起されていることが確認できる。このような挙動は、欠陥の有無に関わらず、様々な場所でも観測され、これまでに報告されている一般的な ZnO ランダムレーザー発振の挙動と良く一致する[1][4]。

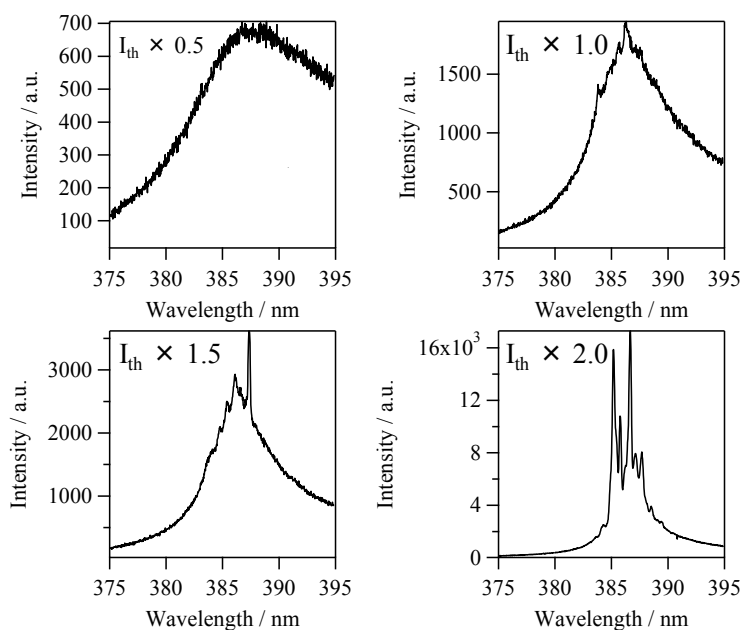


図 3-9 不規則形状粒子ランダム構造中欠陥における各励起光強度に対するレーザー発振スペクトル。

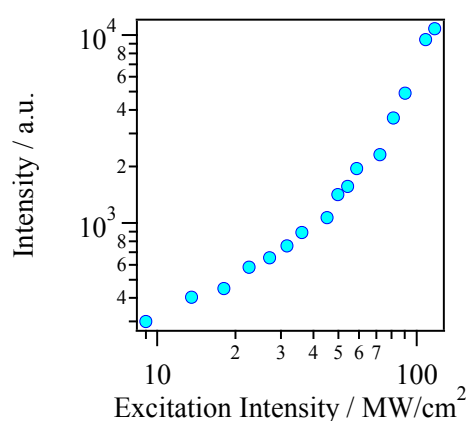


図 3-10 不規則形状粒子ランダム構造中欠陥における発光強度の励起光強度依存性。

3-4 共鳴特性を制御した ZnO ランダムレーザーの発振特性

本節では、第2節で作製したサンプル及び、実験装置を用いて球状粒子ランダム構造中に誘起されるレーザー発振特性を測定し、前節で不規則形状粒子ランダム構造中において観測した一般的な ZnO ランダムレーザーの特性と比較することで、本制御手法が有効であるかの実験的検証を行った。尚、本節で用いたサンプルは、平均粒径 234 nm の球状 ZnO ナノ粒子と直径 900 nm の蛍光ポリスチレン粒子から作製したものを使用した。

図 3-11(b,c)は、前節の実験と同様に、球状粒子ランダム構造中の欠陥領域である蛍光粒子からの蛍光を CCD で観察した画像（図 3-11(b)）から、この蛍光粒子を含むようにステージ捜査範囲（図 3-11(b)中の白点線）を設定し、励起光強度をしきい値の2倍である 10 MW/cm^2 としたときの ZnO ナノ粒子からのレーザー発振強度を測定した（図 3-11(c)）。矢印の位置が蛍光画像から確認した欠陥領域である欠陥のある位置を示しており、欠陥以外の周辺領域と比べ、欠陥領域において強い発振強度が確認できる。励起光強度を一定として測定したにも関わらず、欠陥のない周辺領域に比べ、欠陥領域において高い発光強度が得られており、欠陥領域において効率的にレーザー発振が誘起されていることが示唆される。そこで、図 3-11(c)の強度分布における欠陥、及び欠陥以外の場所（蛍光粒子のない場所）でのレーザー発振特性の測定を行い、その違いについて検証した。

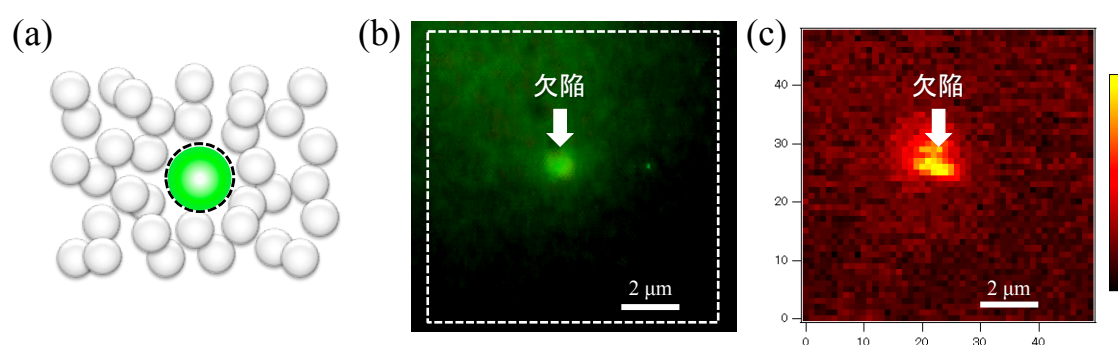


図 3-11 (a) 球状粒子ランダム構造の概略図。
(b)欠陥粒子の蛍光イメージと (b)欠陥を含むレーザー発振強度分布。

3-4-1 欠陥領域以外の場所におけるレーザー発振特性

図 3-12 は、球状粒子ランダム構造中の欠陥以外の場所における発光スペクトルを示しており、離散的なピークが観測されたときの励起光強度の値をしきい値 (I_{th}) とし、それぞれしきい値の 0.5 倍、1.0 倍、1.5 倍、2.0 倍の強度の励起光を照射したときの結果である。この結果から、励起光強度をしきい値以上になると利得ピーク波長付近においてマルチモード発振している様子が確認できる。また、各励起光強度に対して、各モード間の利得の競合により、発振ピーク強度が異なり、スペクトル形状が全く異なることが確認できる。これらの特徴は、他の欠陥以外の場所でも観測され、第 3 節の不規則形状粒子ランダム構造において観測した一般的な ZnO ランダムレーザー発振特性の特徴と良く一致する。この時の発振ピーク強度の励起光強度依存性を図 3-13 に示す。この結果から、しきい値が約 80 MW/cm^2 のランダムレーザー発振が誘起されていることが確認できる。

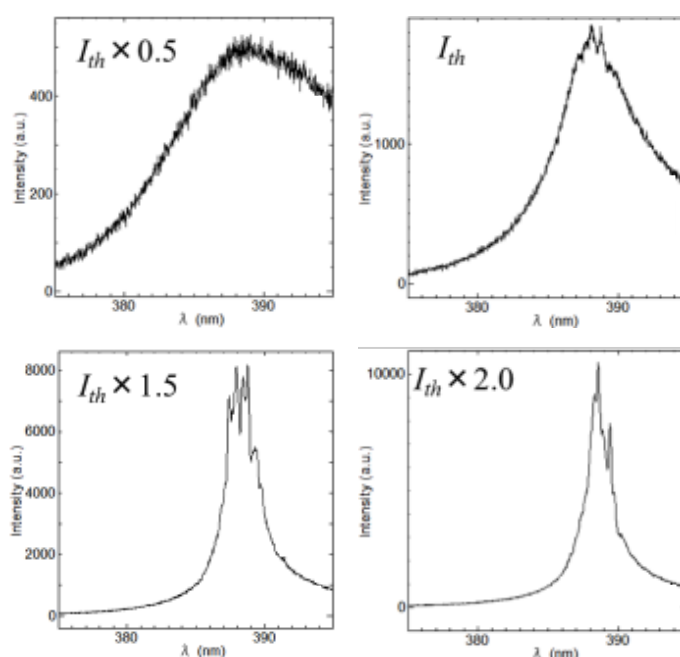


図 3-12 球状粒子ランダム構造中の欠陥以外の場所における各励起光強度に対するレーザー発振スペクトル。

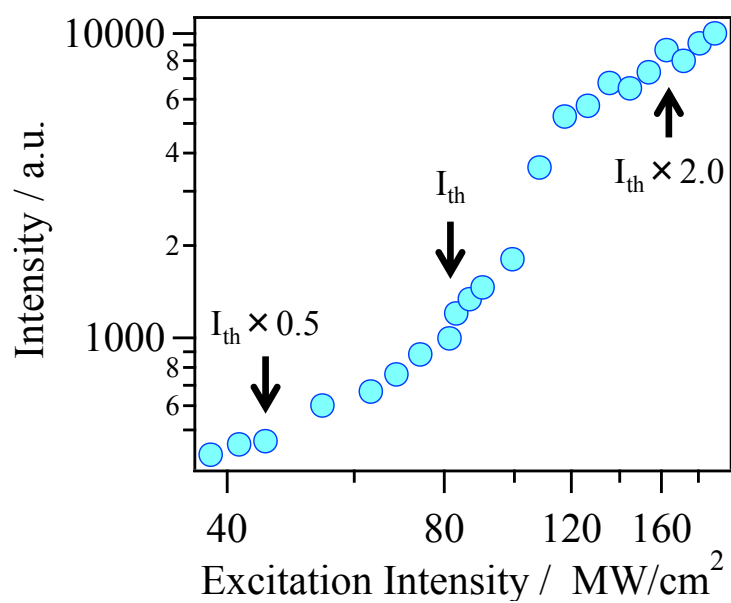


図 3-13 球状粒子ランダム構造中の欠陥以外の場所における
発光強度の励起光強度依存性.

3-4-2 欠陥領域におけるレーザー発振特性

球状粒子ランダム構造中の欠陥において観測したレーザー発振スペクトルを図 3-14 に示す。図 3-14 は欠陥において離散的なピークが観測されるとき、そのしきい値 (I_{d-th}) としたとき、そのしきい値を基準として励起光強度を 0.5 倍、1 倍、1.5 倍、2 倍と変化させた場合のスペクトルをそれぞれ示している。このスペクトルから、先ほどの欠陥以外の場所や不規則形状ランダム構造において観測した一般的な ZnO ランダムレーザー発振スペクトルとは明らかに異なる様子が見て取れる。励起光強度をしきい値以上とすると、ブロードな蛍光とは異なるシャープな単一ピークが確認できる。各励起光強度に対しても、同様のピークが、ほぼ同じ位置に発生していることが確認でき、また、利得ピークとは異なる短波長側の波長域 (380 nm 付近) において発振している。さらに、この発振ピークが励起光強度変化に対して揺らいでいない(図 3-16)ことから、シングルモードのレーザー発振が誘起されていることが示唆される。これらの挙動は、前節まで観測した様な、一般的な ZnO ランダムレーザー発振の特徴とは大きく異なる。

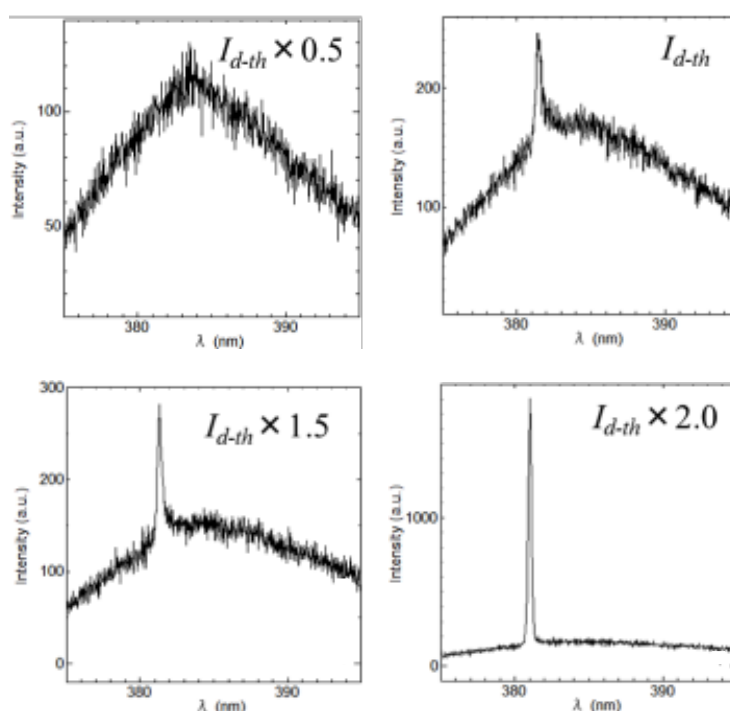


図 3-14 球状粒子ランダム構造中の欠陥における各励起光強度に対するレーザー発振スペクトル。

図 3-15 は球状粒子ランダム構造中の欠陥における発振ピーク強度の励起光強度依存性であり、図 3-14 のスペクトルと対応している。この結果から、欠陥におけるしきい値は約 6 MW/cm^2 であり、欠陥以外の場所のしきい値（約 80 MW/cm^2 ）よりも約 13 倍も低い値であることが確認できる。さらに、不規則形状粒子ランダム構造において観測したしきい値（ 50 MW/cm^2 ）と比較しても、約 8 倍も低い値であることが確認できる。

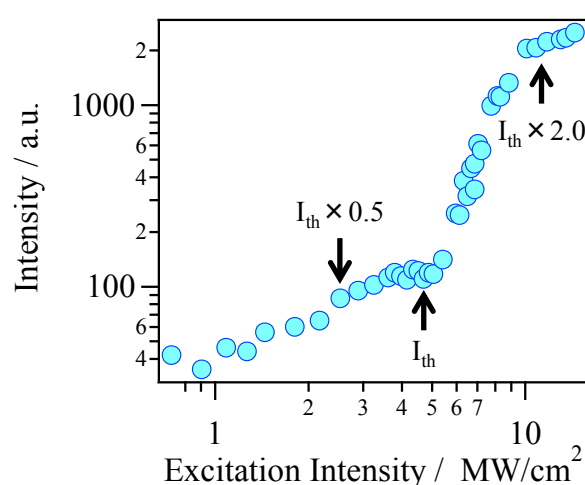


図 3-15 球状粒子ランダム構造中の欠陥における発光強度の励起光強度依存性.

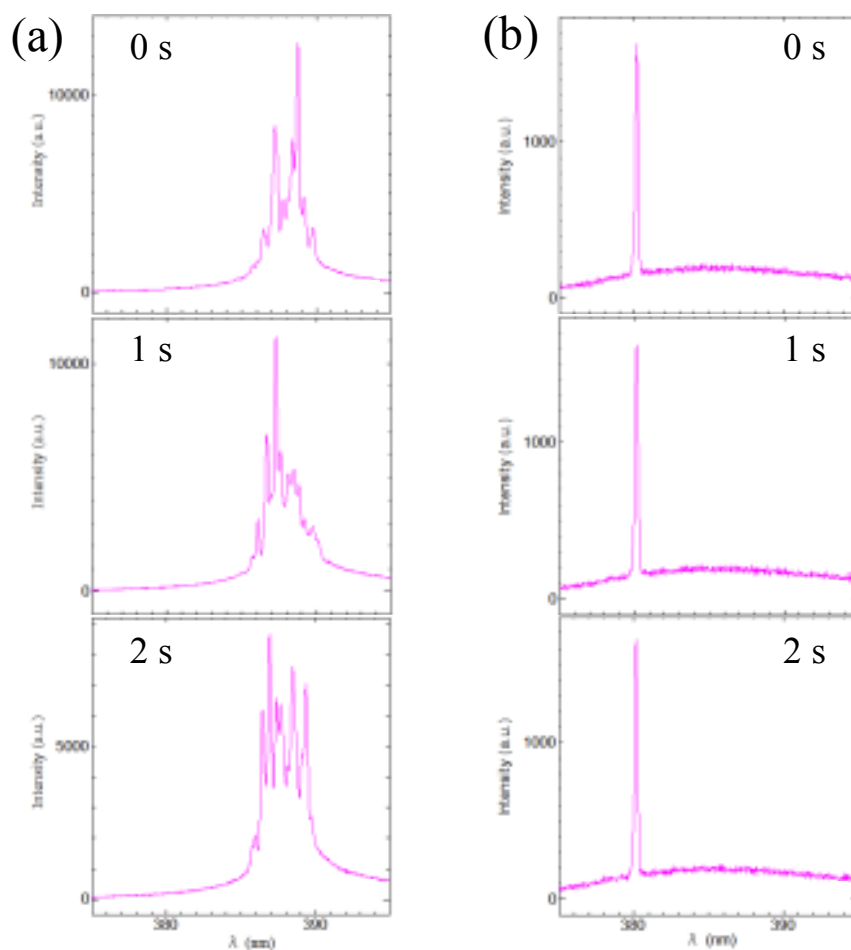


図 3-16 励起光強度を各しきい値の 2 倍に設定した際の球状粒子ランダム構造中の(a)欠陥以外, (b)欠陥における 1 秒ごとに測定したレーザー発振スペクトル.

図 3-16 は球状粒子ランダム構造中における欠陥と欠陥以外の場所において、それぞれ励起光強度をしきい値の 2 倍に設定し、1 秒毎にスペクトルを測定した結果である。図 3-12 と図 3-14 に示した励起光強度の変化に対するレーザー発振スペクトルの結果と同様に、欠陥以外ではどのスペクトルにおいても、発光ピーク波長付近でマルチモード発振しており、モード間の利得の競合により 1 秒毎にスペクトル形状が異なることが確認出来る。一方、欠陥においては、どのスペクトルをみても発光ピーク波長とは異なる短波長側において、シングルモードでレーザー発振しており、1 秒毎に測定したスペクトル形状に変化がない事がわかる。この様に発振ピークにほとんど揺らぎがない事からも、欠陥領域におけるレーザー発振にはモード間の利得の競合が生じ

ていない、つまり、欠陥領域において少数モード化が生じていると考えられる。

また、この様な結果は、図 3-17 に示すように別の欠陥においても再現性よく観測出来る事を確認しており、そのうちピーク数が 2~3 程度の少数マルチモード発振するものが約半数を占め、単一モード発振する割合は 30%程度であった。詳細は次節にて説明する。

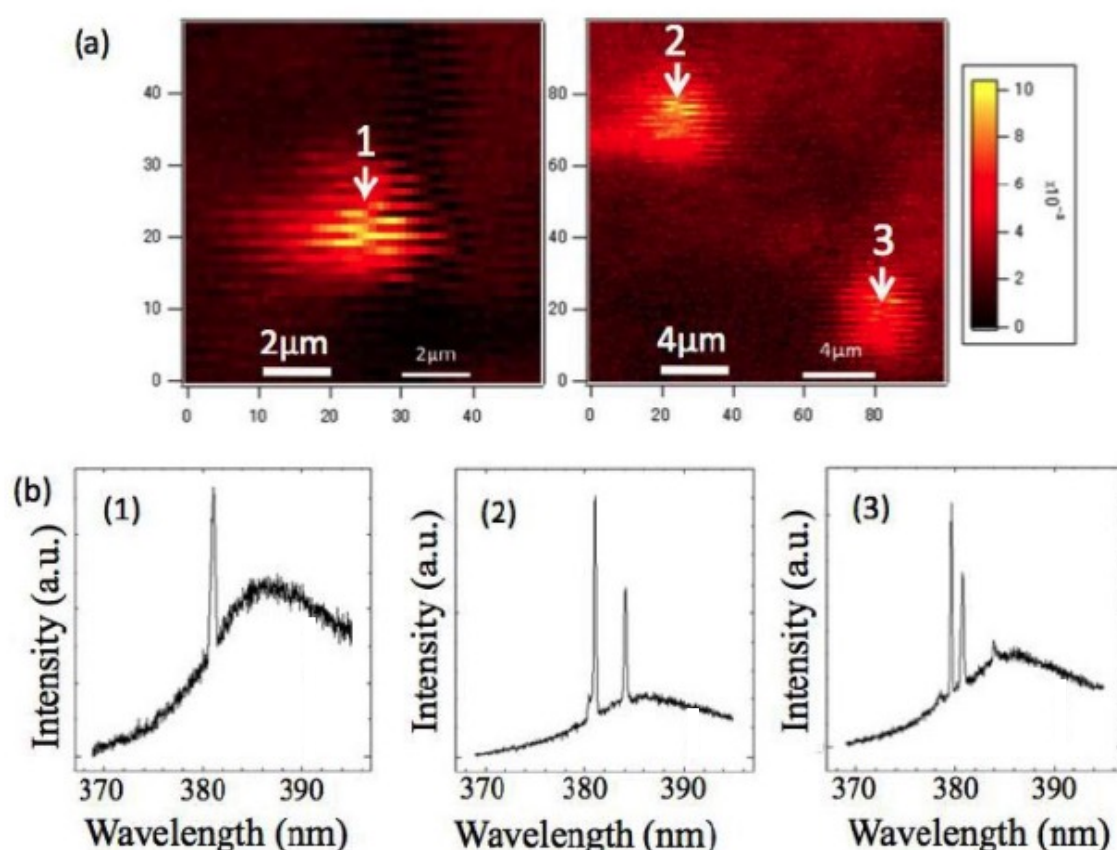


図 3-17 (a)欠陥を含む強度分布と(b)欠陥におけるレーザー発振スペクトル。

これまで市販の不規則形状、及び球状粒子ランダム構造におけるレーザー発振挙動の違いについて検証してきた。各サンプルにおいて、これまでの測定を様々な場所で繰り返し行い、しきい値とレーザー発振波長の関係についてまとめたグラフが図 3-18 である。図 3-18 は横軸が波長、縦軸が対数表示のしきい値となっており、参考のため各データに対するスペクトルも載せている。このプロットにおいて、不規則形状粒子ランダム構造、及び球状粒子ランダム構造中の欠陥以外でのデータ点が、球状

粒子ランダム構造中の欠陥におけるデータと比較して、まとまった波長帯にプロットされているのは、マルチモード発振している波長の中心波長をプロットしたことにより、平均的な値が選択されたためと考えられる。この結果から、不規則形状粒子ランダム構造、及び球状粒子ランダム構造中の欠陥以外に比べて、球状粒子ランダム構造中の欠陥において、低しきい値かつ短波長側でレーザー発振が誘起されていることが確認できる。さらに、不規則形状粒子ランダム構造と球状粒子ランダム構造中の欠陥以外における結果を比較すると、球状粒子ランダム構造中の欠陥以外の場所の方が長波長側でレーザー発振し、しきい値が 100 MW/cm^2 程度高くなっていることが確認できる。レーザー発振波長の違いに関しては、励起光強度の増大に伴うバンドギャップ再構成 (BGR) の効果により、ZnO の最大利得波長が長波長側にレッドシフトしたことから考えられる[45]。また、しきい値については、球状粒子ランダム構造では、共鳴波長帯(約 380-390 nm)に対応する波長の光を構造が効率よく散乱することが期待されるため、欠陥以外の構造内部には共鳴波長帯に対応する光が存在しにくくなっていることにより、高しきい値化したと考えられる[40][41]。この結果から、粒子の球状化による散乱の共鳴特性の効果が現れていることが確認できる。

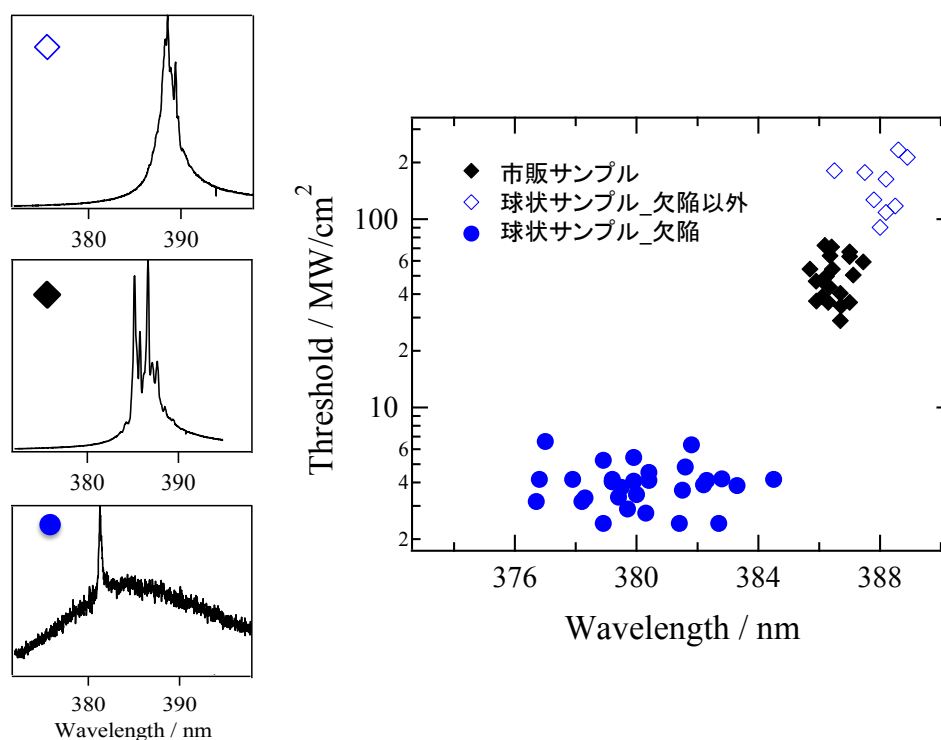


図 3-18 各サンプルにおける発振しきい値と発振波長の相関図とスペクトル。

以上の結果より、球状粒子ランダム構造中の欠陥領域において低しきい値かつ、少数モードが選択されたレーザー発振が誘起されていることが確認できた。これは、欠陥領域を導入したことにより、ランダム構造内に特異的な空間領域ができ、その空間が散乱体の球状化により個々の散乱体の共鳴特性により選択された波長の光に対して共振器として働いたため低しきい値のレーザー発振が誘起されたと考えられる。このような結果は、第2章で説明した本制御手法の数値解析結果ともよく一致する。また、不規則形状粒子ランダム構造では、発光ピーク波長付近でレーザー発振が誘起されるが、球状粒子ランダム構造中の欠陥領域においては発光ピーク波長付近とは異なる波長でレーザー発振が誘起されている。しかし、その変化が短波長側へシフトしたことに関しては、散乱体を球状化したことによる個々の散乱体の共鳴特性によるものと考えているが、これまでの結果のみでは定かではない。そこで、次節では、球状化した散乱体や欠陥領域のサイズといった構造パラメータの調節によりレーザー発振特性がどのように変化するか観測することで、本制御方法のより詳細な有効性を検証した結果について記述する。

3-5 構造パラメータ調節による発振モード制御

これまでに、本制御方法の実験的検証を行った結果、従来の ZnO ランダムレーザーとは異なる特性を示すことを確認し、本制御方法の有効性を示唆する結果を得てきた。本制御方法により従来のランダムレーザーとは異なる特性を示したことに関しては、球状化した個々の散乱体の共鳴特性や欠陥領域の導入による光閉じ込め効果の改善によるものと考えているが、これまで得られた結果のみでは、本制御方法によってランダムレーザーの発振モードを制御できているかは定かではない。そこで本節では、球状化した散乱体や欠陥領域のサイズといった構造パラメータを調節した際の発振モードの変化を観測することで、本制御方法の有効性を検証した。

3-5-1 レーザー発振特性の散乱体サイズ依存性

散乱体サイズ調節によるレーザー発振モードの変化を検証するため、3つの異なる粒径（223, 234, 303 nm）の球状 ZnO ナノ粒子に欠陥として粒径 900 nm の蛍光粒子をそれぞれ導入したものをサンプルとして用意した。各粒径の球状粒子ランダム構造中の欠陥におけるレーザー発振特性を観測することで、散乱体サイズが及ぼすレーザー発振への影響を検証した。

図 3-19 は、各球状粒子ランダム構造中の欠陥領域におけるスペクトルを示している。平均粒径 223, 234 nm の球状粒子ランダム構造中の欠陥領域においては、前節にて観測したような、一般的な ZnO ランダムレーザーよりも低しきい値 ($\sim 3\text{--}4 \text{ MW/cm}^2$) な単一ピークのレーザー発振が観測できた（図 3-19(a,b)）。レーザー発振波長に注目すると、粒径 223 nm のサンプルに比べ、粒径 234 nm のサンプルにおいて 1-2 nm 程度長波長側でのレーザー発振が確認できる。一方、粒径 303 nm のサンプルにおいては、他のサンプルと同様の測定を行ったにも関わらずレーザー発振が観測できず、励起光強度を 200 MW/cm^2 程度まで上げててもブロードな発光のまま、レーザー発振が誘起されなかった（図 3-19(c)）。

各サンプルにおいて、これまでの測定を様々な場所で繰り返し行い、しきい値とレーザー発振波長の関係についてまとめたものを図 3-20 に示す。図 3-20 のプロットは横軸が波長、縦軸が対数表示のしきい値となっており、参考のため各データに対するスペクトルも載せている。尚、粒径 303 nm のサンプルにおいては、他の異なる粒径と同程度、測定を繰り返し行ったにも関わらずレーザー発振が観測できなかったため、データ点は記載していない。この結果から、不規則形状ランダム構造に比べ、球状化

した粒径 223, 234 nm の球状粒子ランダム構造において観測したしきい値が一桁程度低く、短波長側でレーザー発振が誘起されていることが確認できる。これは、球状粒子の共鳴特性に由来する光閉じ込め効果の改善による結果と考えられる。さらに粒径 223, 234 nm のレーザー発振波長を比べると、スペクトルから確認できたように、粒径が小さい 223 nm サンプルの欠陥領域で、より短波長側でレーザー発振が誘起されていることが確認できる。

これらの結果は、散乱体のサイズ変化に伴う共鳴波長帯の変化に起因していると考えられる。数値計算により、一つの球状散乱体を想定した場合の各散乱体サイズに対する Mie 共鳴の共鳴波長帯の中心波長を計算した結果を図 3-21(b)に示す。この結果から、散乱体サイズに依存して共鳴波長帯が変化し、散乱体サイズが大きくなるほど共鳴波長帯が長波長側にシフトしていることが確認できる。この傾向は、第2章で紹介した数値解析の結果とも一致する[40][41]。これらの結果から、粒径 223, 234 nm のサンプルにおけるレーザー発振波長の違いは、粒径が小さい粒径 223 nm サンプルの方が、共鳴波長帯が短波長側に位置するため、粒径 234 nm のサンプルもより短波長側で観測されたと考えられる。一方、粒径 303 nm のサンプルにおいては、他の2つの粒子と比べ極端に大きいため、共鳴波長帯が大きくシフトした結果、共鳴波長帯と ZnO の発光スペクトルの重畳が小さくなり、欠陥領域における光閉じ込め効果が弱まったためレーザー発振が誘起されなかったと考えられる。以上の結果から、ランダム構造を構成する散乱体を球状化することで、共鳴特性の効果により光閉じ込め効果が改善された結果、低しきい値でのレーザー発振が観測でき、さらに粒径を適切に調節することによりランダムな構造中においてもレーザー発振波長を制御できる可能性を示した。

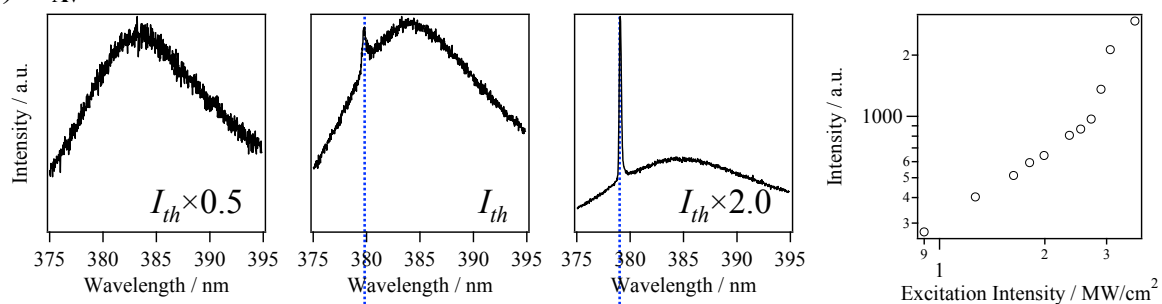
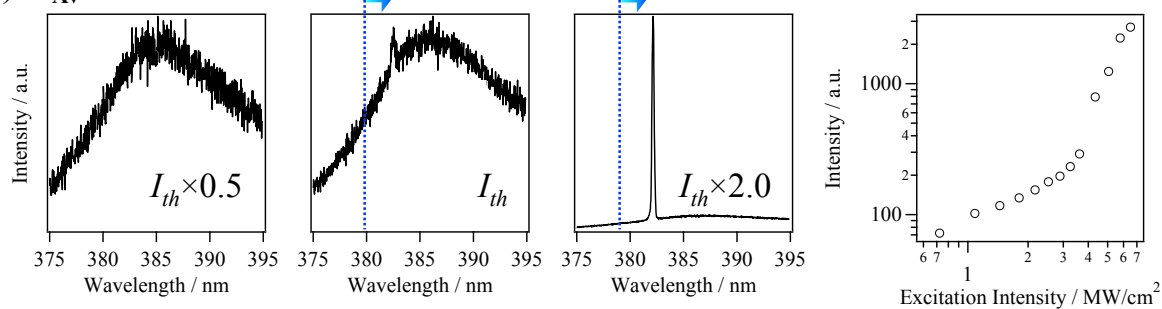
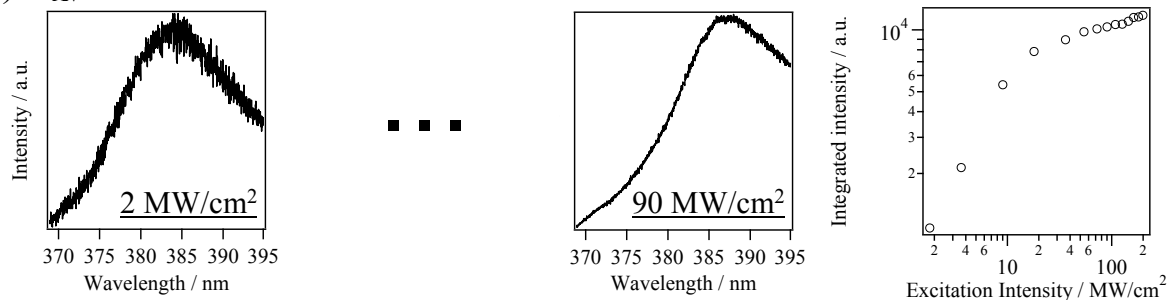
(a) D_{AV} : 223 nm(b) D_{AV} : 234 nm(c) D_{AV} : 303 nm

図 3-19 各球状粒子ランダム構造中の欠陥領域におけるスペクトルとその発光強度の励起光強度依存性. 平均粒径(a)223, (b)234, (c)303 nm.

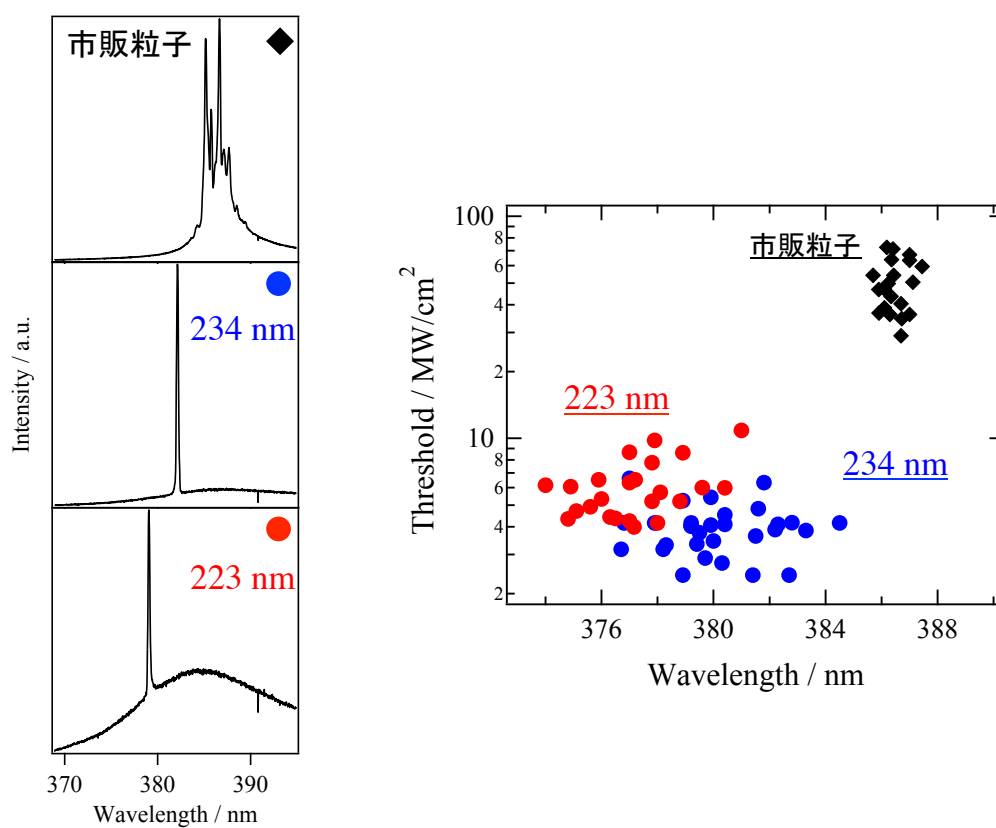


図 3-20 各サンプルにおける発振しきい値と発振波長の相関図とスペクトル。

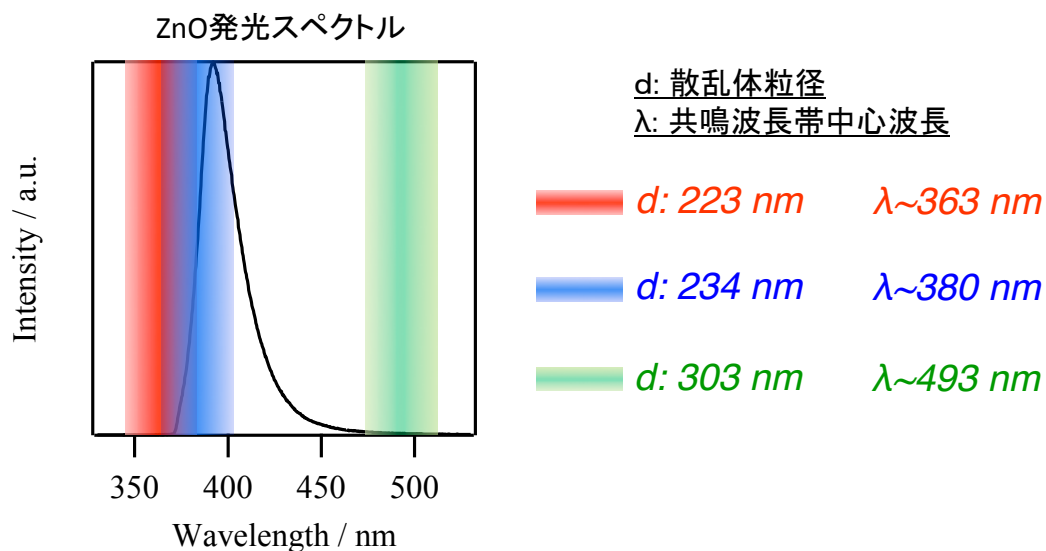


図 3-21 ZnO ナノ粒子フィルムの一一般的な発光スペクトル (black) 及び各散乱体粒径における共鳴波長帯 (各共鳴波長帯の中心波長 : red: 223, blue: 234, green: 303 nm) .

3-5-2 レーザー発振特性の欠陥サイズ依存性

欠陥サイズ調節によるレーザー発振モードの変化を検証するため、粒径 234 nm の球状 ZnO ナノ粒子に欠陥としてそれぞれ粒径 300, 900, 2000 nm の蛍光粒子を導入した球状粒子ランダム構造をサンプルとして用意した。各サイズの欠陥領域におけるレーザー発振特性の違いを観測することで、欠陥サイズがレーザー発振特性へ及ぼす影響を検証した。

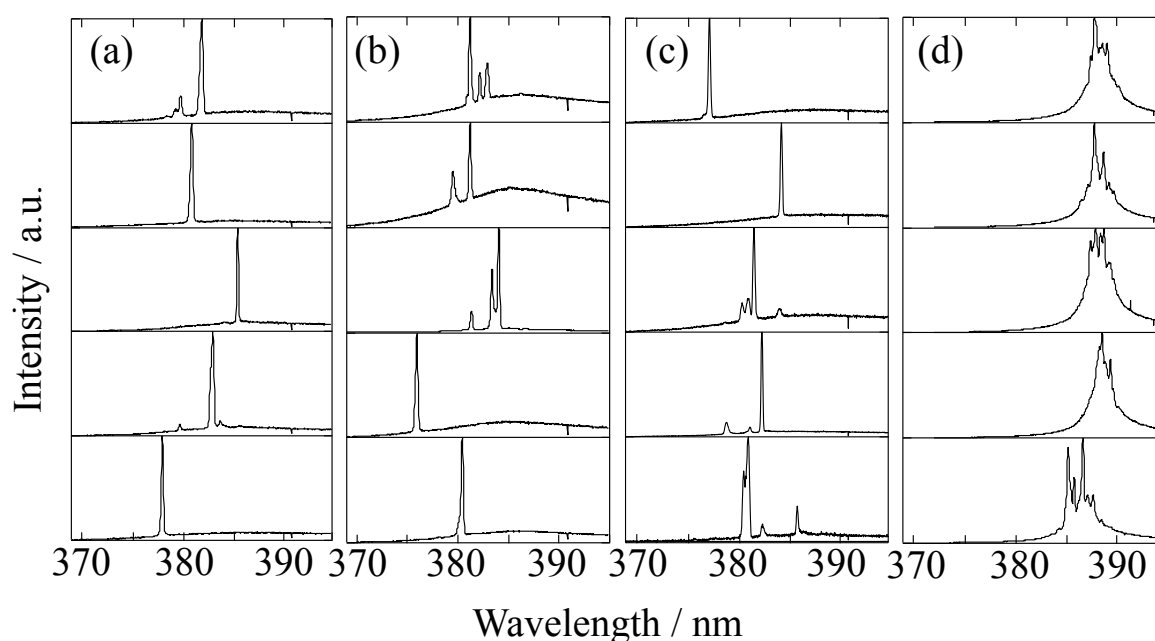


図 3-22 球状粒子ランダム構造中の (a)300, (b)900, (c)2000 nm の各欠陥領域、及び(d)不規則形状ランダム構造における一般的なレーザー発振スペクトル。

図 3-22 は、球状粒子ランダム構造中の各サイズの欠陥領域において測定したスペクトル及び、比較のため市販の不規則形状粒子ランダム構造中の欠陥 (900 nm) における一般的なレーザー発振スペクトルを示している。この結果から、どのサイズの欠陥においても同様に、球状粒子ランダム構造特有のレーザー発振スペクトル形状が確認でき不規則形状ランダム構造と比べ短波長側で低しい値、少数モードのレーザー発振が誘起されていることが確認できる。これらの測定を様々な場所で繰り返し行い、しきい値とレーザー発振波長の相関図にプロットすると図 3-23 の様な結果となる。

この結果から、欠陥サイズの違いによるレーザー発振波長やしきい値の変化は確認されない。一方で、不規則形状ランダム構造の結果と比べ、どの欠陥サイズにおいても一桁程度低いしきい値で、かつ短波長側でレーザー発振が誘起されていることが確認できる。

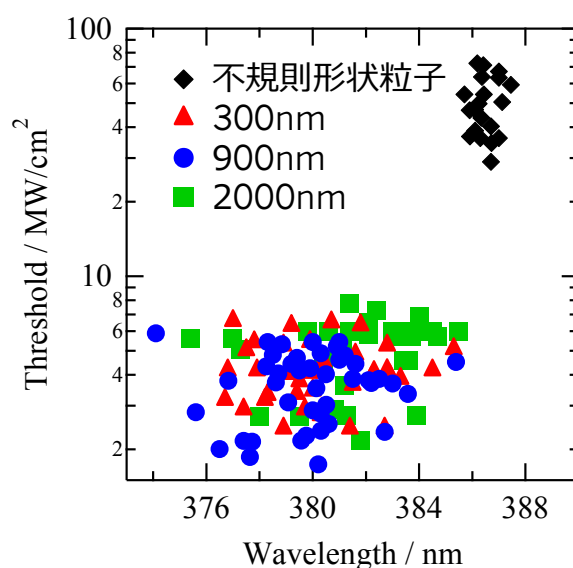


図 3-23 各欠陥サイズにおける発振しきい値と発振波長の相関図。

次に、球状粒子ランダム構造において欠陥サイズごとのレーザー発振ピーク数に注目して測定を行った結果を図 3-24 に示す。図 3-24 は励起光強度を各しきい値の 1.0, 2.0, 3.0 倍に設定したときの各欠陥サイズにおけるレーザー発振ピーク数のヒストグラムを示しており、各ヒストグラムはそれぞれ 40-50 点ほどのデータから構成されている。また、カラーバーが実験による測定値、黒のバーがポアソンフィッティングした値を示している。今回観測したデータ分布がポアソン分布によく一致していることは、球状粒子ランダム構造中の欠陥では、共鳴波長帯においてレーザー発振が生じるモード数が確率的に決定されていることを意味する。図 3-24 の結果から、どの励起光強度に対しても欠陥サイズが小さくなるほど平均ピーク数 $\langle n \rangle$ が小さくなっていることが確認でき、各欠陥サイズにおける励起光強度の変化に対するピーク数をみると、励起光強度の減少に伴い平均ピーク数 $\langle n \rangle$ が小さくなっていることが確認でき

る。これらの結果から、欠陥領域でのレーザー発振ピーク数は少数モードに限定されており、欠陥サイズの縮小に伴いより少数モードとなる確率が高くなっていることが確認出来る。つまり、レーザー発振するモードが形成される確率は欠陥サイズによって大きく変化することが確認できた。尚、表 1 に、各欠陥サイズにおけるレーザー発振ピーク数が 1 ~ 3 ($P(0) \sim P(3)$) の確率を各励起光強度別にまとめたデータを示す。

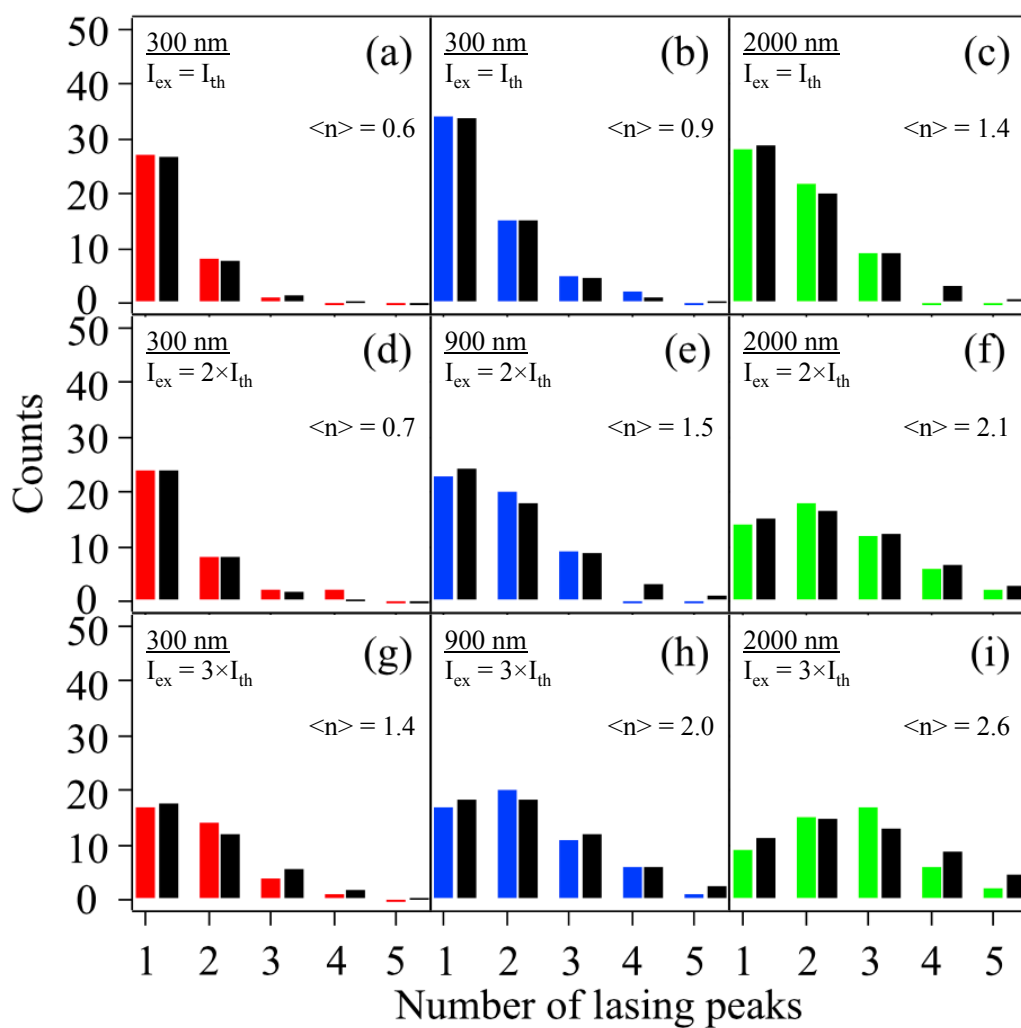


図 3-24 各欠陥サイズにおけるレーザー発振ピーク数のヒストグラム。

(a) 励起光強度 : $I_{th} \times 1$

	300 nm	900 nm	2000 nm
P(0)	56.6 %	28.7 %	25.2 %
P(1)	32.2 %	35.9 %	34.8 %
P(2)	9.2 %	22.4 %	24.1 %
P(3)	1.7 %	9.4 %	11.1 %

(b) 励起光強度 : $I_{th} \times 2$

	300 nm	900 nm	2000 nm
P(0)	50.7 %	22.4 %	12.3 %
P(1)	34.4 %	33.6 %	26.0 %
P(2)	11.7 %	25.2 %	27.6 %
P(3)	2.6 %	12.6 %	19.5 %

(c) 励起光強度 : $I_{th} \times 3$

	300 nm	900 nm	2000 nm
P(0)	25.7 %	13.9 %	7.5 %
P(1)	35.0 %	27.7 %	19.9 %
P(2)	23.8 %	27.5 %	26.3 %
P(3)	10.8 %	18.2 %	23.1 %

表 1 各欠陥サイズにおけるレーザー発振ピーク数の確率.

励起光強度(a) $I_{th} \times 1$, (b) $I_{th} \times 2$, (c) $I_{th} \times 3$.

一般に、典型的な共振器構造における欠陥領域（例えば Fabry-Perot 共振器のミラー間）のサイズは共鳴波長やモード間隔（モード数）に影響する。一方、球状粒子ランダム構造では、欠陥サイズが変化してもレーザー発振波長は変化せず、レーザー発振モード数だけが変化した。実際に球状粒子ランダム構造では、共鳴波長帯の光の多重

散乱に基づくフィードバックを得ることからも、従来のレーザーの様に欠陥のサイズだけでシンプルにレーザー発振特性が決まらないと考えられる。図 3-25 に本制御手法のイメージ図を示す。今回、散乱体及び利得媒質として ZnO ナノ粒子を用いていることを考慮すると、レーザー発振の利得は欠陥領域内には存在せず、局在モードが存在する欠陥周辺の ZnO から利得を得ることとなる。そのため、欠陥サイズが大きくなると、欠陥周辺のレーザー発振へ寄与する ZnO ナノ粒子の数も多くなり、その結果として新たに利得を得られるモードが生じることで、レーザー発振できるモード数も確率的に増えると考えられる。実際に、欠陥において励起光強度の増大に伴う、レーザー発振モード数が増加するという傾向は、一般的なランダムレーザーの特徴と基本的に同じである。しかし、提案制御手法を用いた場合、利得を得られる領域が、局在モードが存在する欠陥周辺の ZnO からのみとなるため、一般的なランダムレーザーの様に、励起光強度の増大に対して、急激なピーク数の増加が観測されなかったと考えられる。以上のことから、欠陥周辺における局在モードと利得領域のオーバーラップがレーザー発振モード数に影響を与えており、そのオーバーラップは欠陥サイズに依存していることから、レーザー発振しうるモード数は欠陥領域によって限定されていると言える。

以上の結果から、球状粒子ランダム構造中の欠陥サイズを調節することにより、欠陥におけるレーザー発振ピーク数を制御できる可能性を示唆し、ランダムな構造においても適切な欠陥サイズを選択によりシングルモードのレーザー発振が実現可能であることを示唆した。

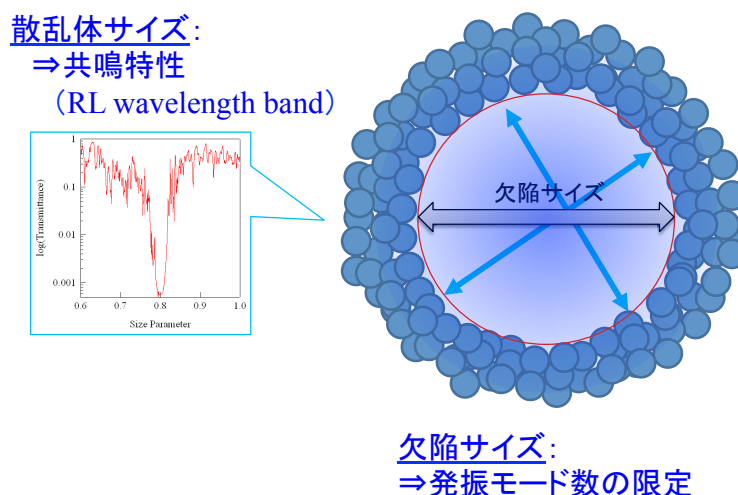


図 3-25 本制御方法によるレーザー発振モード制御の概念図。

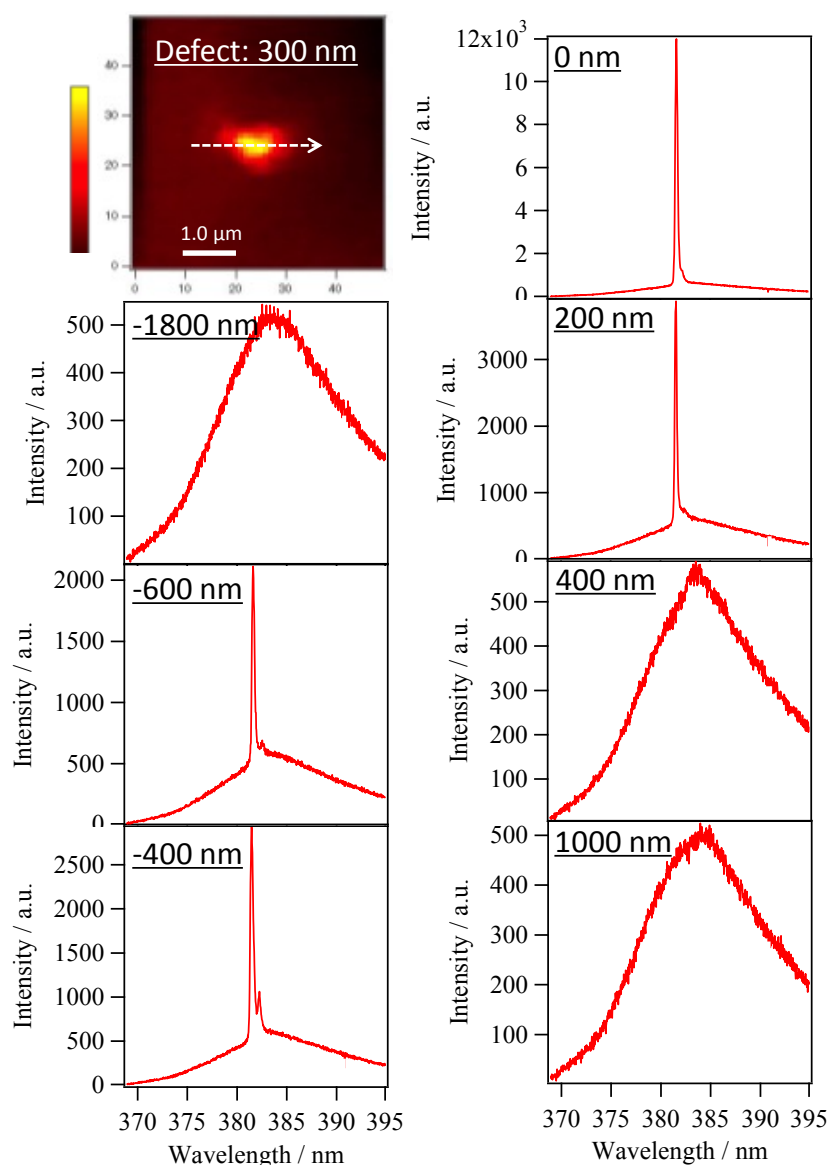


図 3-26 欠陥を含む強度分布と欠陥中心から矢印に沿って進んだ位置におけるレーザー発振スペクトル。図中の数字は欠陥の中心からの距離を示す。

前述の考察の検証として、欠陥サイズによって局在する領域が変化しているか確かめるため、欠陥領域周辺における空間的なモード広がりを観測した。図 3-26 は、粒径 300 nm の欠陥を含むように測定した強度分布と、最も発光強度が高い位置を基準とし、欠陥の中心を横切るように白矢印の方向に向かって観測スポットを移動したときに各位置で測定したスペクトルを示す。また、このような測定を各サイズの欠陥においても同様に行い、そのとき測定したスペクトルを基に各ピークについてピーク強度

を距離に対してプロットした結果を図 3-27 に示す。図 3-27 から、どのサイズの欠陥において強い発振強度を示しており、欠陥がレーザー発振に効果的に働いていることがわかる。また、粒径 300 nm の欠陥においては、中心から-800 ~ 400 nm の範囲以降ピーク強度がほとんど変化していないことから、ひとつのピークの空間的な広がりには欠陥の中心を横切るようにおよそ 1.2 μm 程度の範囲に局在していることが確認でき、欠陥の外側に約 500 nm 程度のモードのしみ出しが観測できた。さらに、粒径 900 nm の欠陥においては、シングルピークの空間的な広がりには欠陥の中心からおよそ 1.5 μm 程度の範囲に局在しており、しみ出しは約 1 μm 、粒径 2000 nm の欠陥においては、およそ 3.0 μm 程度の範囲に局在しており、しみ出しは約 500 nm 程度であることが確認できた。このことから、欠陥サイズに応じてひとつのモードの広がりが変化していることが確認できた。

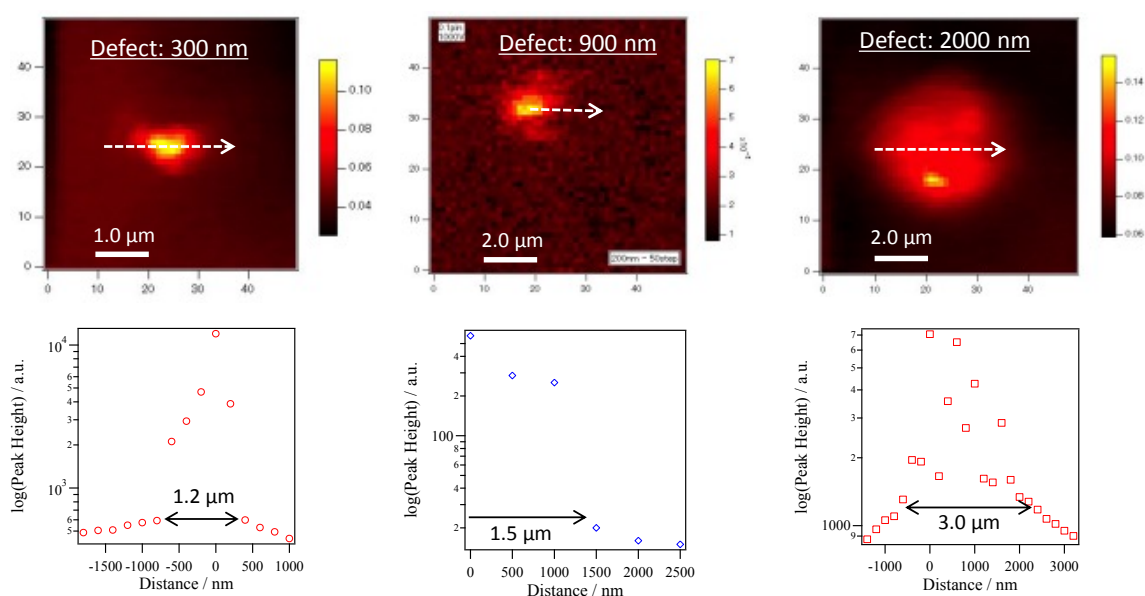


図 3-27 欠陥を含む強度分布とスペクトルの場所依存性。横軸：距離，縦軸：ピーク強度。欠陥サイズは左から，300, 900, 2000 nm.

また、図 2-15[40] で紹介した数値解析手法を用いて、欠陥サイズを変化させた時の欠陥領域周辺の局在の様子とその時の共鳴スペクトルの計算を行った（図 3-28）。図 3-28 の計算モデル中央の黒い部分が欠陥領域を表しており、共鳴周波数における

強度分布から、欠陥サイズに応じて局在領域が変化していることが確認できる。また、欠陥サイズが 2000 nm の強度分布からは、欠陥サイズが大きいため、欠陥領域内における強度の揺らぎ（ランダムな強度分布）が確認できる。この結果は、図 3-17 に示したデータにおいてもピーク強度の揺らぎが確認でき、実験結果と同じ傾向を示している。欠陥サイズごとの共鳴スペクトルからは、欠陥サイズの増大に伴う発振モード数の増大が確認でき、これらの結果から、実験結果と数値解析結果がよく一致していることが確認できる。

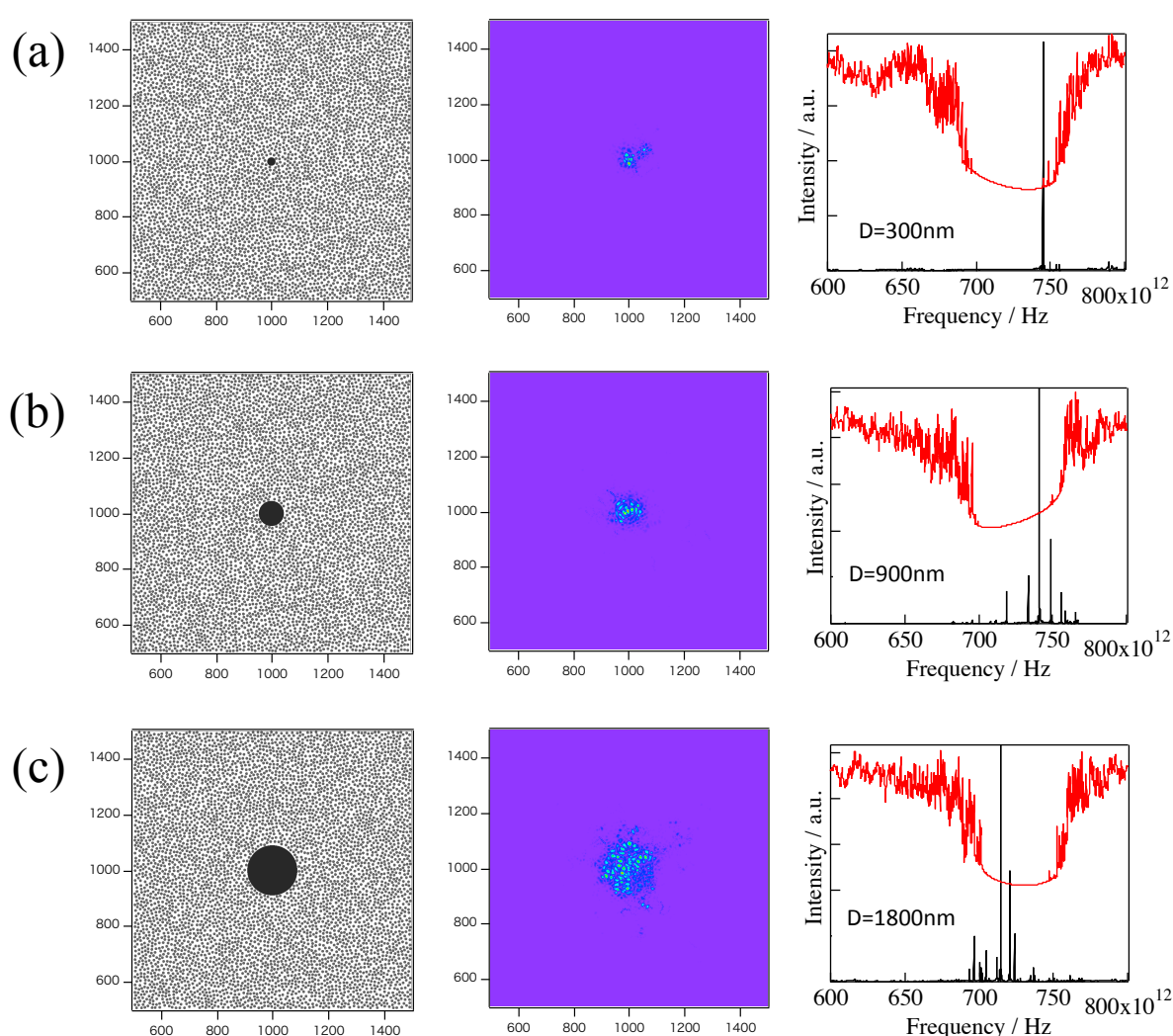


図 3-28 各欠陥サイズ(a: 300, b: 900, c: 1800 nm, 屈折率: 1.5)をもつランダム構造の数値解析結果. 左から 2 次元解析モデル(散乱体粒径: 100 nm, 屈折率: 2.3, 充填率: 50 %), 共鳴周波数における強度分布, 構造の透過特性(赤)と共鳴スペクトル(黒).

3-6 まとめ

本章では、前章で紹介した共鳴散乱体と欠陥領域の導入によるランダムレーザーの発振モード制御方法の実験的検証を行った。その結果、市販のサイズ・形状がバラバラの ZnO ナノ粒子を用いて作製した不規則形状粒子ランダム構造中に比べ、球状粒子ランダム構造中の欠陥において高強度のレーザー発振スポットが現れることが確認できた。また、レーザー発振スペクトルの様子を比較すると、不規則形状粒子ランダム構造では一般的なランダムレーザーと同様の振る舞いを示すのに対し、球状粒子ランダム構造中の欠陥では、利得ピークとは異なる短波長側の波長域において少数モードでレーザー発振し、尚かつ、不規則形状粒子ランダム構造に比べてしきい値が約一桁程度低いことを確認した。以上のことから、ZnO ナノ粒子の球状化、および欠陥領域導入によって、レーザー発振特性が一般的なランダムレーザーの挙動から大きく変化することが確認でき、共鳴散乱体と欠陥領域を用いたレーザー発振モード制御方法の実現可能性を示唆する結果を得ることに成功した。さらに、散乱体・欠陥サイズといった構造パラメータ調節によるレーザー発振モードの変化を観測した結果、球状 ZnO ナノ粒子の粒径調節による波長制御と欠陥領域サイズの調節によるレーザー発振ピーク数変化を確認し、ランダムレーザー発振モードの制御（発振モード数、しきい値、場所、波長）が可能であることを示した。

第4章 共鳴特性を制御した ZnO ランダム レーザーの発振状態解析

4-1 緒言

ZnOはLED等に採用されているGaNと同程度のバンドギャップエネルギーを有し、励起子結合エネルギーが60 meVとGaNのそれ(25 meV)に比べて大きい点から、室温で励起子が安定に存在できるため、室温での励起子発光を利用した光デバイスの新しい材料として期待されている。ZnO中のキャリア状態を考えると、励起子間の距離が十分離れており、励起子が安定的に存在しているとき、励起子の再結合による発光が主要となる。一方、励起子の密度が増加し、励起子間の相互作用が無視できなくなり、励起子同士がクーロン相互作用により結合した励起子分子の発光が観測される。さらに励起子密度の増大に従い電子正孔間のクーロン力が遮断されることで励起子が安定に存在できなくなり、やがて電子と正孔が乖離し、電子と正孔がガス状態となった電子正孔プラズマ状態へと遷移することで、その再結合による発光が主要となる[45]。この励起子が電子正孔プラズマ状態へと遷移する基準の密度をMott転移密度と言い、電子正孔系が反転分布を生じるために必要なキャリア密度より1~2桁程度低い値をとる。このため、励起子由来の発光を利用したレーザーは、電子正孔プラズマ状態の反転分布を伴うレーザーよりも1~2桁程度低いしきい値を実現できると考えられている。実際に、これまで低温下ではGaAs量子細線構造[46][47]や、ZnO平面共振器構造[48]において、室温下ではZnOマイクロロッド[49]において励起子発光由来のレーザー発振が観測されている。

これに対して、ZnOを利得媒質としたランダムレーザーは、温度に依らず、反転分布を伴う電子正孔プラズマに由来するレーザー発振が誘起されることが報告されている[45]。一方でランダムレーザーにおいても、損失を抑制し、低しきい値化を実現することにより、従来の電子正孔プラズマ由来ではなく、励起子由来の発光が起源であるレーザー発振が誘起されることが期待される。共鳴特性を制御したZnOランダムレーザーは、前述のように共鳴特性を制御することでしきい値が約1桁低下し、本来はマルチモードで発振するランダムレーザーにおいて擬似シングルモードで発振するなど、従来のZnOランダムレーザーとは異なるユニークな発振特性を示してい

る。このことから従来の ZnO ランダムレーザーとは異なるレーザー発振の起源、例えば励起子の発光が起源となるレーザー発振状態が誘起されているのではないかと考えた。そこで本章では、レーザー発振の起源を明らかにするために、共鳴特性を制御した ZnO ランダムレーザー発振特性の温度依存性を測定した結果について記述する。さらに、後半では、共鳴特性を制御した ZnO ランダムレーザーにおいて、極稀に観測された2段階しきい値挙動を示す際の発振状態についても解析を行った結果について記述する。

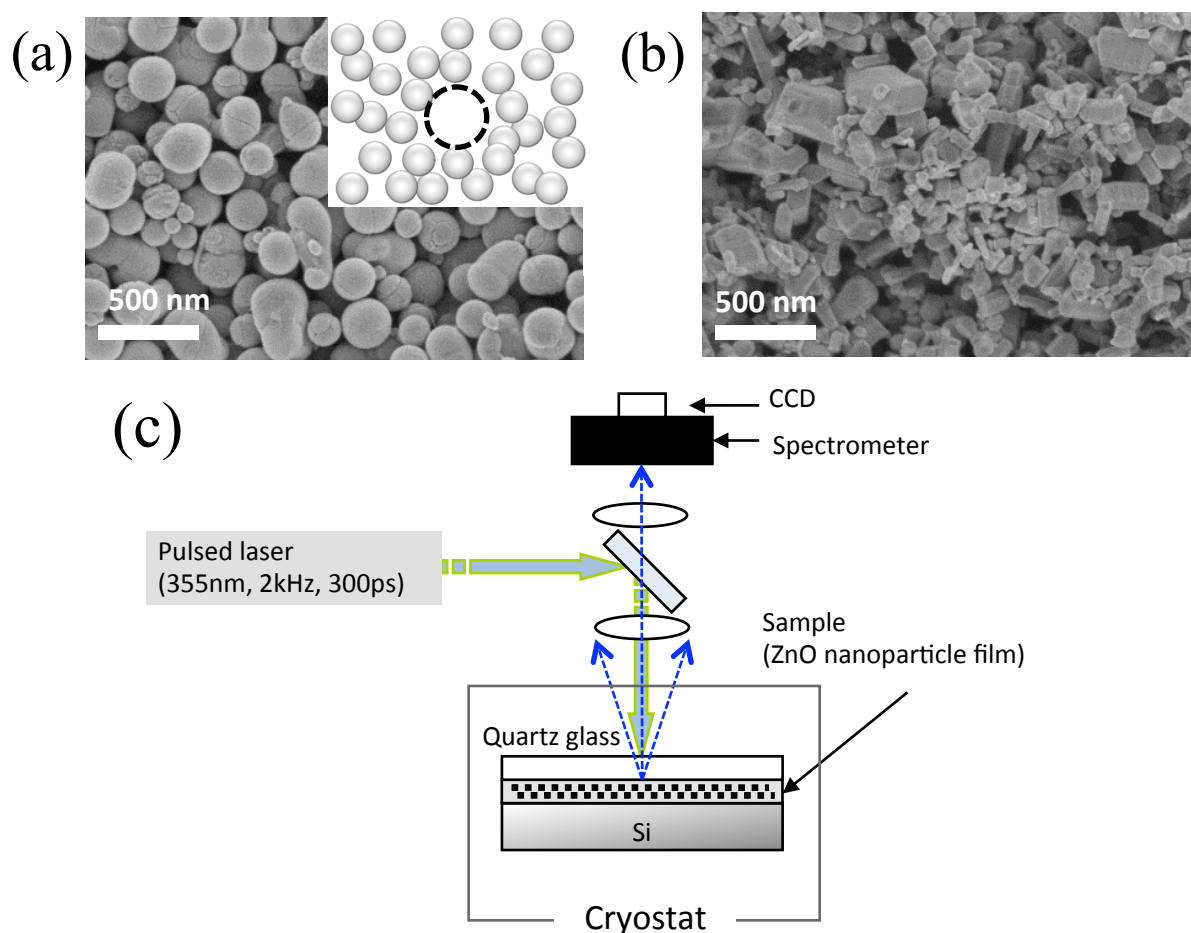


図 4-1 (a)球状 ZnO ナノ粒子(挿入図：サンプルのモデル図)と (b)ランダム形状 ZnO ナノ粒子の SEM 像. (c) 極低温実験装置の概略図.

4-2 サンプル作製及び実験装置

サンプルは、前章と同様に液中レーザー溶融法により作製した平均粒径 ~ 200 nm の球状 ZnO ナノ粒子(発光体、散乱体)と蛍光ナノ粒子(~ 900 nm, 欠陥領域)を用いて共鳴特性を制御した ZnO ランダム構造(図 4-1(a), 球状粒子サンプル)をシリコン基板上に作製した。また、比較のために市販の平均粒径 ~ 100 nm の形状・粒径が不規則な ZnO ナノ粒子(図 4-1 (b), Hakusuitec)を用いてシリコン基板上にリファレンスサンプル(不規則形状粒子ランダム構造)を作製した。実験で使用した光学系を図 4-1(c)に示す。サンプルを極低温実験装置クライオスタット(CRT-105-PL, 岩谷産業)中に固定し、励起光源として LD パルスレーザー(Teemphotonics 社, 355 nm, 2 kHz, 300 ps)をサンプル上に集光した(スポット径 ~ 30 μ m)。サンプルからの蛍光は2枚のレンズ(直径 25 mm, 焦点距離 50, 100 nm)により CCD カメラを装着した分光器に導入することで発光スペクトルを取得した。欠陥位置は CCD カメラによる蛍光ナノ粒子の蛍光により確認し、クライオスタット中の温度を 20 $\sim$ 300 K と変化させることで、発振状態の温度依存性を測定した。

4-3 レーザー発振特性の温度依存性

図 4-2 (a)に球状粒子、不規則形状粒子ランダム構造中で観測した各温度($T = 20, 180, 300$ K)における一般的な発光スペクトルを示す。不規則形状粒子ランダム構造のスペクトルからは、どの温度においても利得の最大波長付近において多重散乱に起因するマルチモード発振が確認でき、一般的なランダムレーザー発振が誘起されていることがわかる。さらに、温度が下がるに従い、レーザー発振波長が短波長側へシフトしていることが確認できる (図 2b)。これに対して球状粒子ランダム構造中の欠陥におけるスペクトルからは、前章でも確認したように、散乱体の共鳴特性を制御し、欠陥を導入したことによるシングルモードレーザー発振が誘起されている様子が確認できる。ただし、各温度における球状粒子ランダム構造(共鳴特性を制御したランダム構造)のデータは、それぞれ違う欠陥において測定したスペクトルであり、測定する欠陥ごとにレーザー発振波長が異なっている。このようなシングルピークレーザー発振はどの温度においても確認でき、温度が下がるほど、レーザー発振ピークは短波長側で誘起されている様子が確認できる (図 4-2(a))。

ランダムレーザーは、一般的に利得の最大波長付近においてレーザー発振が誘起さ

れる。これまで ZnO ランダムレーザーの発振波長が以下の(1)式[50]により計算された利得スペクトル $g(\omega)$ のピーク波長に対応することが報告されている[45]。

$$g(\omega) = -\frac{2\omega}{c} \text{Im}[\sqrt{1 + \chi(\omega)}] \quad (4.1)$$

ω は周波数、 C は真空中の光速、 $\chi(\omega)$ は励起キャリアの多体効果を考慮した光感受率を示しており、場の量子論により導かれたベーテ・サルピータ方程式(Bethe-Salpeter ladder equation)を解くことにより得ることができる[50]、その他詳細な計算手順及び必要なパラメータは[45]を参考にした。

上式(1)から計算した各温度における利得スペクトルを図 4-2 (a,b)中に点線で示す。温度が下がるほど、利得スペクトルのピーク波長が短波長側にシフトしていることが確認できる。不規則形状粒子ランダム構造におけるレーザーの発振波長が利得スペクトルのピーク波長に対応しているのが確認できる。一方、球状粒子ランダム構造におけるシングルピークのレーザー発振波長は、必ずしも利得スペクトルのピーク波長に対応しているわけではない。つまり、一般的な ZnO ランダムレーザーの発振波長は、温度に依存する利得の最大波長付近に対応するのに対して、共鳴特性を制御したランダムレーザーの発振波長は利得特性だけでなく、共鳴特性によりレーザー発振が決定されていることが確認できる。

図 4-2 (c,d)は、各サンプルにおける励起光強度に対するレーザー発振ピーク強度の変化をプロットした結果を示している。不規則形状粒子ランダム構造のデータについては、マルチモード発振している波長帯の積分値をプロットしている。どちらのサンプルにおいても、温度が下がるに従い、レーザー発振しきい値が低下していることが確認できる。一方で、それぞれのサンプルにおけるしきい値を比較すると、 $T = 20 \sim 300$ K の温度範囲において、各温度における共鳴特性を制御したランダムレーザーのしきい値($0.1\text{--}0.45 \text{ MW/cm}^2$)が不規則形状粒子ランダム構造における一般的な ZnO ランダムレーザーのしきい値($0.8\text{--}65 \text{ MW/cm}^2$)より常に低い値であることが確認できる。この結果は、共鳴特性を制御することにより光閉じ込め効果が改善されたことを示している。

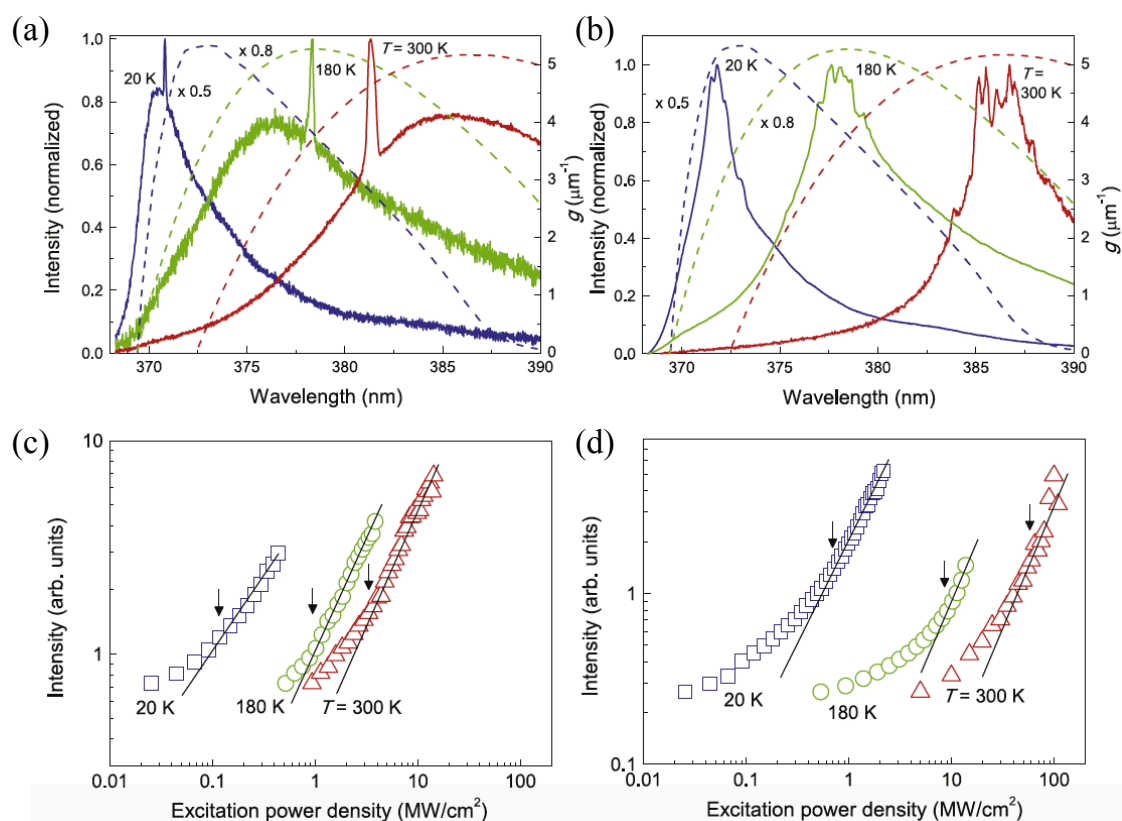


図 4-2 (a)球状粒子ランダム構造中欠陥, 及び(b)不規則形状粒子ランダム構造における各温度($T = 20, 180, 300 \text{ K}$)でのレーザー発振スペクトル. 励起光強度は 300, 180, 20 K の順にそれぞれ、(a) 14, 2, 0.4 MW/cm^2 , (b) 100, 14, 2 MW/cm^2 . (a,b)中の破線は各温度 T における利得スペクトル g (右軸) を示している. (c)球状粒子ランダム構造中欠陥, 及び(d)不規則形状粒子ランダム構造における各温度($T = 20, 180, 300 \text{ K}$)でのレーザー発振ピーク強度の励起光強度依存性. 矢印はそれぞれ鋭いスパイク状のピークが確認できた時の値 (しきい値) を示している.

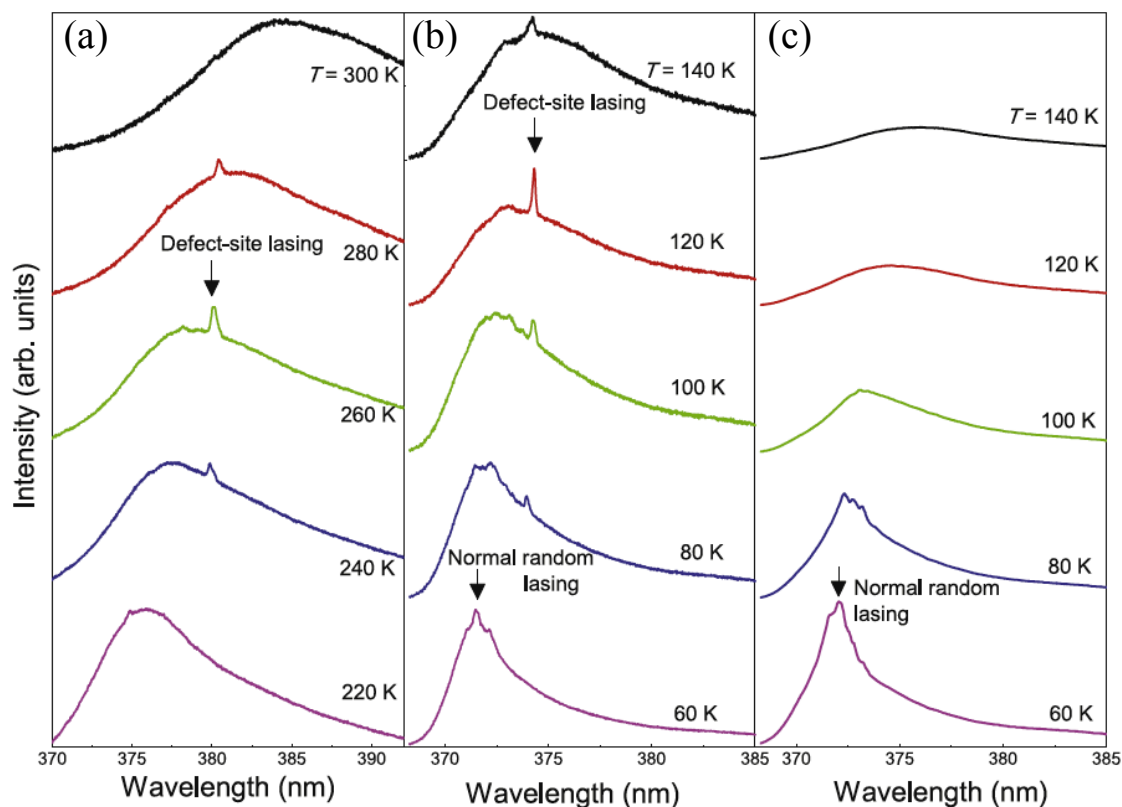


図 4-3 球状粒子ランダム構造中の 2 つの異なる欠陥におけるレーザー発振スペクトルの温度依存性. (a) $T = 220 - 300$ K, (b) $T = 60 - 140$ K. (c) 不規則形状粒子ランダム構造におけるレーザー発振スペクトルの温度依存性 ($T = 60 - 140$ K). 励起光強度は一定で、それぞれ(a) 5, (b) 0.9, (c) 2 MW/cm^2 .

より詳細にレーザー発振特性について議論するため、球状粒子ランダム構造中の異なる 2 箇所の欠陥において、レーザー発振特性の温度依存性を測定した結果を図 4-3 (a,b)に示す。図 4-3 (a)は励起光強度を 5 MW/cm^2 に固定し、温度を $300\text{--}220 \text{ K}$ へと変化させ、図 4-3 (b)は励起光強度を 0.9 MW/cm^2 に固定し、温度を $140\text{--}60 \text{ K}$ へと変化させた際のスペクトルである。また、比較のため、不規則形状粒子ランダム構造中における励起光強度を 2 MW/cm^2 に固定し、温度を $140\text{--}60 \text{ K}$ へと変化させた際のスペクトルを図 4-3 (c)に示す。

図 4-3 から、共鳴特性を制御したランダムレーザーの温度依存性(図 4-3(a,b))と不

規則形状ランダム構造における一般的なランダムレーザーの温度依存性(図 4-3(c))が大きく異なることが見て取れる。共鳴特性を制御したランダムレーザーにおいては、図 4-3(a)なら 260K、図 4-3(b)なら 120K とレーザー発振強度が最大となる特定の温度があるのに対して、一般的なランダムレーザーのレーザー発振強度は、温度の低下に従って単調に増加している。また、先行研究でも見られるように、一般的なランダムレーザーでは、温度低下に伴う利得スペクトルのブルーシフトに応じて発振波長が短波長にシフトしていることが確認できる[45]。これに対して、共鳴特性を制御したランダムレーザーにおいては、温度に依らず、それぞれ一定の波長(a: ~380 nm, b: ~373 nm)でレーザー発振ピークが確認できる。図 4-3(c)においては、100 K 以下のデータにおいて、利得ピーク波長付近においてマルチモードの一般的なレーザー発振が誘起されている様子も確認できる。

前章の結果からわかるように、欠陥におけるレーザー発振波長は、散乱体の共鳴波長帯により決定されおり、発振強度は散乱体の共鳴波長帯と ZnO の利得スペクトルのオーバーラップ（重なり具合）により決定される（図 4-4）。一般的に ZnO の光利得スペクトルは温度変化により大きく変化するが、散乱体に依る共鳴波長は温度には依存しない。つまり、欠陥におけるレーザー発振においては、欠陥周辺の局在モードの共鳴バンドと ZnO の発光バンドが一致するような温度となった際にレーザー発振強度が最大となると考えられる。図 4-3(a,b)の結果においても、それぞれ共鳴波長が異なるため、レーザー発振強度が最大となる温度が異なると考えられる。

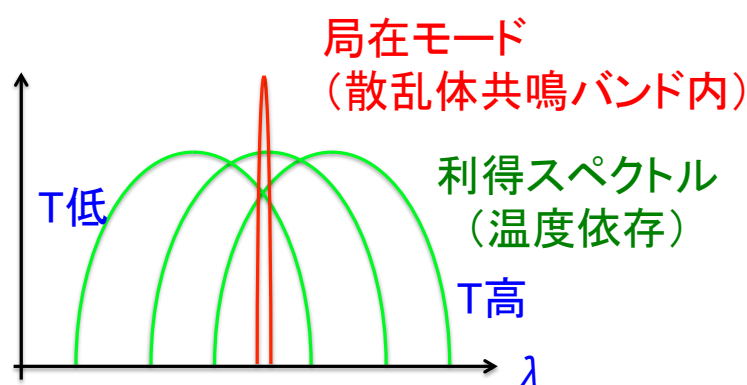


図 4-4 共鳴特性を制御したランダム構造内欠陥における局在モード（赤）に対する利得スペクトル（緑）の関係。

これまでの測定を様々な欠陥位置において繰り返し行い、 $T = 20\text{-}300\text{ K}$ の温度変化に対するしきい値付近のレーザー発振波長(エネルギー)、及びしきい値の変化についてまとめたデータを図 4-5(a,b)に示す。また、比較のために不規則形状粒子ランダム構造における一般的なランダムレーザーのデータ(青□)も合わせてプロットしている。図 4-5(a)における青破線は前述の式(s)から導出した ZnO の利得ピーク波長(エネルギー)の温度変化を示しており、一般的なランダムレーザーの発振波長(エネルギー)がそれとよく一致していることが確認できる。欠陥におけるレーザー発振波長(赤×)は、特に温度が 150 K 以上の範囲において、ZnO の利得ピーク波長より短波長側(高エネルギー側)に確認でき、温度が高くなるほどその差は大きくなることがわかる。一方でしきい値に関しては、今回測定した全温度範囲($T = 20\text{-}300\text{ K}$)において欠陥におけるレーザー発振のしきい値が一般的なランダムレーザーのしきい値を下回っており、高温になる程、その差が大きくなることが確認できる (図 4-5(b))。

また、特に A-D の 4 箇所特定の欠陥において、温度を変化させた際のレーザー発振波長としきい値を追跡したデータを図 4-5(a,b)に緑の実線で示す。実験においては励起レーザーを欠陥位置に固定し、温度を変化させることで測定した。図 4-5(a)を見ると、A-D のどの欠陥においても、温度変化に対してほとんどレーザー発振波長(エネルギー)が変化していないことがわかる。この結果は先ほどの図 4-5(a,b)でも確認できたように、欠陥におけるレーザー発振の共鳴波長は共鳴散乱体のサイズや屈折率により決定しており、それらはほとんど温度に依存しないためであると考えられる。温度変化によるわずかな発振波長の変化は散乱体である ZnO のわずかな屈折率変化を反映した結果と考えられる。実際に、温度変化に伴う半導体の屈折率 $n^{-1}(dn/dT)$ の変化は、温度に鈍感であり、約 10^{-5} K^{-1} 程度であることが知られている[51]。一方、温度変化に対するしきい値の変化を見ると、A-D のどの欠陥においても、しきい値が最小となる温度が存在することが確認できる。これは図 4-3(a,b)で見られたように、共鳴波長と温度に依存した利得波長が一致した場合にレーザー発振強度が最も高くなり、同時にしきい値も最小値をとると考えられる。

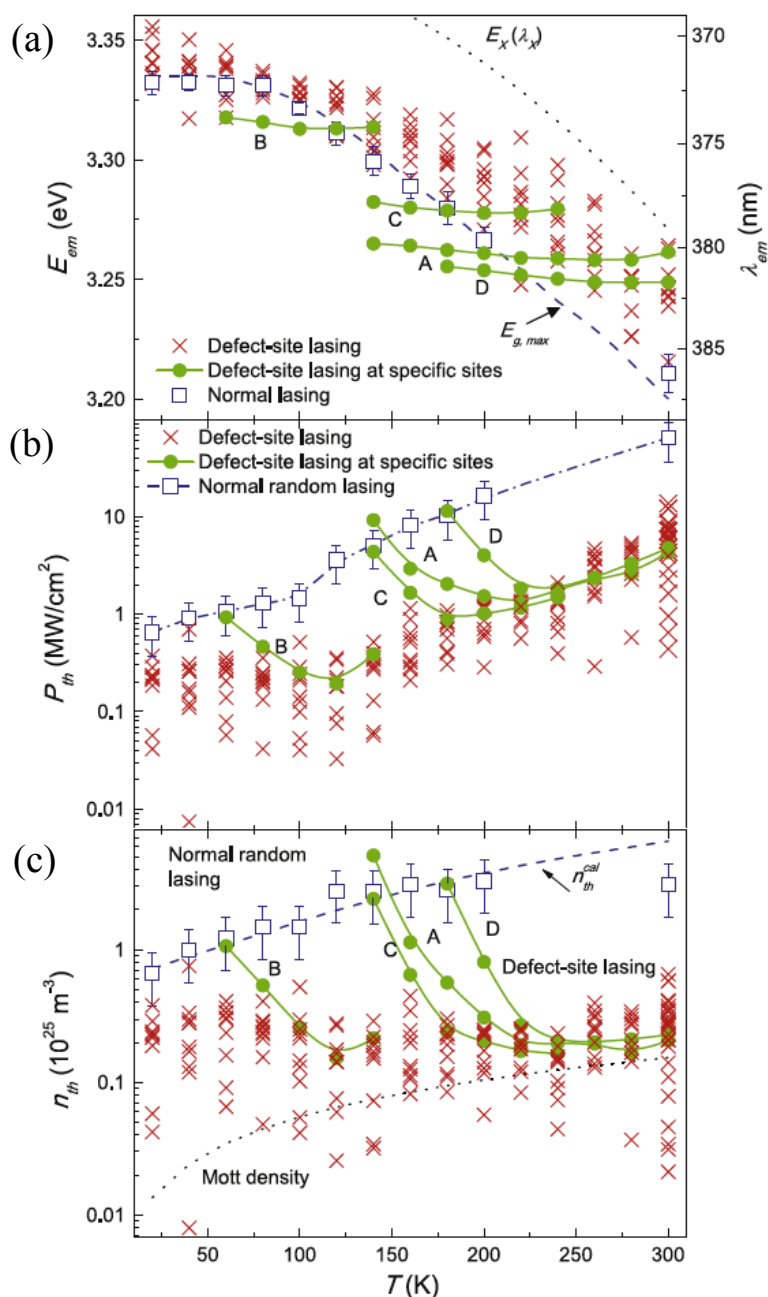


図 4-5 (a)一般的なランダムレーザーと共鳴特性を制御したランダム構造中の様々な欠陥におけるレーザー発振エネルギー(波長)の温度依存性. 黒点線: 励起子エネルギー(波長) $E_x(\lambda_x)$, 青破線: 利得スペクトル g のピークエネルギー(波長) $E_{g, max}$. (b)レーザー発振しきい値 P_{th} の温度依存性. (c)レーザー発振のしきい値キャリア密度 n_{th} の温度依存性. 青破線: 計算したしきい値キャリア密度 n_{th}^{cal} . 黒点線: Mott 転移密度. A-D: 特定の4つの欠陥における追跡データ.

レーザー発振の起源(キャリア状態)を調べるため、図 4-5(c)にしきい値キャリア密度の温度依存性を示している。しきい値キャリア密度 n_{th} は次の微分方程式(2)を用いてしきい値 P_{th} から導出している。

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{P(t)\eta(T)}{\hbar\omega_{pl}D} - \frac{n(t)}{\tau(T)} \quad (4.2)$$

$n(t)$, $P(t)$, $\hbar\omega_{pl}$, D はそれぞれ、キャリア密度、励起強度、励起光の光子エネルギー、ZnO の粒径を表している。上式(2)を解くにあたって、 $n(t)$ はガウス型のパルス波形を仮定しており[52]、実験で取得した P_{th} から得た $n(t)$ の時間平均値を取ることで n_{th} を得ている。温度に依存するパラメータ $\tau(T)$, $\eta(T)$ は ZnO のキャリア寿命と量子収率を表しており、 τ は文献[53]から、 η は自然放出光を測定することにより得た。式(2)は、ZnO のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの励起光を用いているため、励起光はランダム構造表面の ZnO 粒子にすべて吸収されると仮定している。つまり、励起光の進入長は ZnO の粒径より短い場合を表している。この場合、ZnO 粒子中の単位体積あたりのキャリア密度は、単位面積あたりの入射フォトン数（励起キャリア数）を粒子の直径で割ったもので与えられる。尚、前述のしきい値キャリア密度の導出にあたっては、励起光がサンプル表面にて全て吸収される場合を仮定しているため、ランダム構造由来の反射・散乱による励起光のエネルギーロスとは考慮していない。そのため、今回導出したしきい値キャリア密度は上限値であると考えられる。実際に散乱等による励起光エネルギーの損失を見積もることはランダム構造の特性上困難であるが、損失を考慮すること、実際にサンプル内部に存在する欠陥におけるレーザー発振に寄与する励起光は、この見積もり値より、低いしきい値キャリア密度であると考えられる。

図 4-5(c)中の黒点線は Mott 転移密度を示しており、励起子がボーア半径程度 ($\sim 1.8\text{nm}$: ZnO)の距離で存在しているときの密度を意味する。一般に、光励起キャリア密度が Mott 転移密度を越えたとき、遮蔽効果が支配的となり、クーロン力が無視できる。その結果、励起子という擬似粒子が電子-正孔プラズマ状態へと変化する（図 4-6）。つまり、Mott 転移密度というのは、励起子か電子-正孔プラズマ状態かという励起された電子状態を分別するひとつの基準として考えることができる。図 4-5(c)中の青四角は一般的なランダムレーザーのしきい値から導出したしきい値キャリア密

度であり、青破線は(1)式から導出したしきい値キャリア密度の理論値である。一般的なランダムレーザーのしきい値キャリア密度の実験値と理論値はよく一致しており、Mott 転移密度より十分大きい値を示すことから、電子-正孔プラズマ由来のレーザー発振であると考えられる。次に、欠陥由来のレーザー発振の起源を考えていく。まず、図 4-5(a)から、 $T < 150 \text{ K}$ の領域においては、欠陥由来のレーザー発振エネルギーと一般的なランダムレーザー発振エネルギーがほとんど同じであることから、電子-正孔プラズマ由来のレーザー発振が誘起されていると考えられる。一方で、 $T > 150 \text{ K}$ の領域では、欠陥由来のレーザー発振エネルギーが一般的なランダムレーザーエネルギーより大きくなり、ZnO の励起子のエネルギーに近づいていることから、励起子由来のレーザー発振が誘起されている可能性が示唆される。また、図 4-5 (c)からは、欠陥におけるレーザー発振のしきい値キャリア密度が温度に依らず、ほぼ一定の値を示していることがわかる。レーザー発振は損失を利得が上回った場合に誘起される。これまでの実験から、ZnO の利得スペクトルは温度に依存することがわかっている。一方で、欠陥におけるレーザー発振に参与する損失は、欠陥近傍における局在モードの Q 値により決定されており、 Q 値は構造の屈折率に依存するが、ZnO の屈折率は温度変化に非常に鈍感なため、 Q 値は温度変化によってほとんど変化しない。つまり、欠陥におけるレーザー発振のしきい値キャリア密度が温度に依らず、ほぼ一定の値を示していることは、温度に依存する利得よりも温度に依存しない Q 値が支配的に寄与しているためと考えられる。以上の理由から、欠陥におけるレーザー発振のしきい値キャリア密度は温度に依存しないため、 $T > 150 \text{ K}$ の領域では電子-正孔プラズマ再結合、 $T > 150 \text{ K}$ の領域では励起子再結合の領域に存在している。

一方で、特定の欠陥を追跡した場合、欠陥ごとにある温度で最小値のしきい値キャリア密度をとるといったように、温度に依存した結果が確認できる。この結果は、共鳴波長と利得波長が一致した際に、最小のしきい値キャリア密度をとっており、そこから温度を変化させると、温度に鈍感な共鳴波長は一定のままに対して温度に敏感な利得波長が乖離していくことに由来していると考えられる。

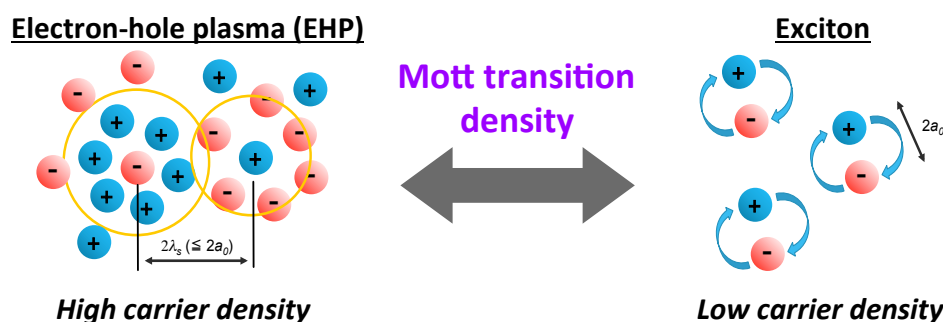


図 4-6 電子-正孔プラズマ状態と励起子状態の概念図.

最後に、より詳細にレーザー発振の起源の分析を行うために、改めて **Mott** 転移密度について考える。前述のように **Mott** 転移密度というのは、励起子状態か電子-正孔プラズマ状態かという励起されたキャリア状態を分別するひとつの基準として考えることができる。図 4-5(c)中の点線で示した **Mott** 転移密度は Versteegh らの提案手法で計算した値である [50]。一般的なランダムレーザーのしきい値は常に **Mott** 転移密度より大きい値を取っていることから、電子-正孔プラズマ由来のレーザー発振であると言える。一方で、 $T < 150 \text{ K}$ の範囲での欠陥におけるレーザーは真のしきい値キャリア密度は、**Mott** 転移密度より大きい値であることから、一般的なランダムレーザー同様、電子-正孔プラズマ由来のレーザー発振と考えられる。対して $T > 150 \text{ K}$ の範囲では、しきい値キャリア密度が **Mott** 転移密度に近い値を示している。そのため、 T が上がるほど励起子由来のレーザー発振に近づいていると考えられる。この事実は、図 4-5(a)で見られるように、温度が上がるほど、レーザー発振エネルギー位置が励起子再結合のエネルギーに近づくことにもよく一致している。

4-4 2段階しきい値挙動

前節まで、共鳴特性を制御した ZnO ランダムレーザー発振特性の温度依存性を調べることで、従来の ZnO ランダムレーザーとは異なるレーザー発振の起源であることを観測した。具体的には、従来の ZnO ランダムレーザーは電子-正孔プラズマ由来のレーザー発振が誘起されるのに対して、共鳴特性を制御したランダムレーザーは、光閉じ込め効果が改善されたことにより、室温において励起子由来のレーザー発振が誘起されている可能性を示唆する結果を示してきた。そこで本項では、室温においてより詳細に共鳴特性を制御したランダムレーザーの発振特性を調べた結果、極稀に発振の起源が励起子から電子-正孔プラズマへと変化することによって由来する2段階のしきい値挙動を初めて確認した結果について報告する。

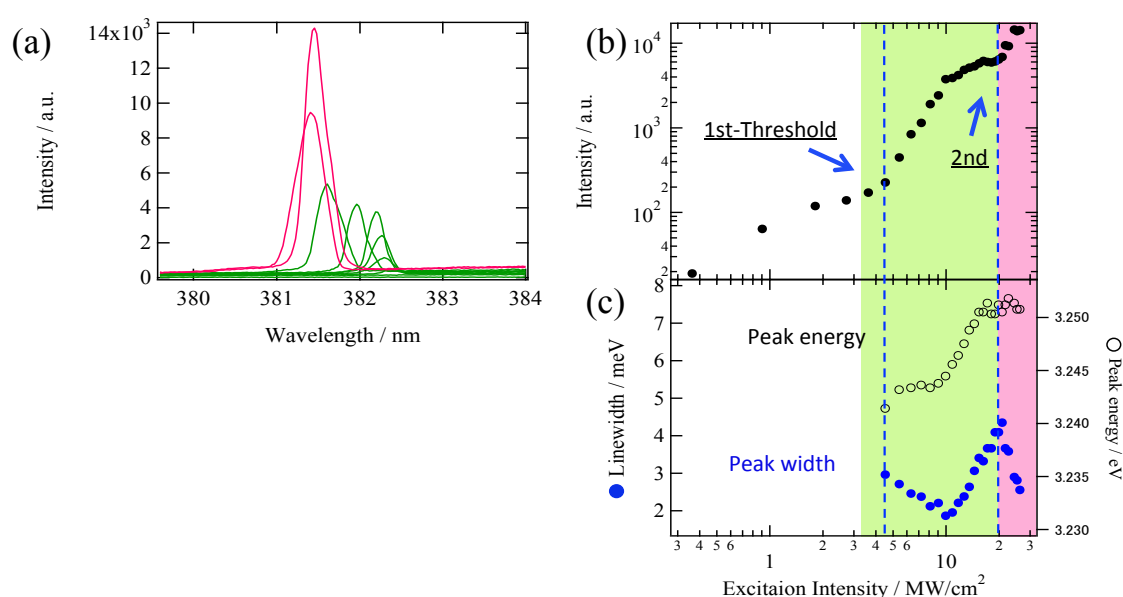


図 4-7 (a) 2段階しきい値挙動を示した際の欠陥におけるレーザー発振スペクトル. またその時の励起光強度に対する(b)発振ピーク強度の変化,(c)発振ピークエネルギー及びピーク幅の変化. スペクトルと励起光強度の色範囲は対応している.

図 4-7 は2段階しきい値挙動を観測した際のデータを示しており、(a)におけるスペクトルの色分けは(b,c)中の励起光強度範囲と一致している。つまり、緑色の範囲は、

各しきい値間の、赤色の範囲は2段階目のしきい値以降の励起光強度範囲を示している。励起光強度がしきい値に達すると、波長 382.3 nm 付近にシングルピークのレーザー発振が観測でき、励起光強度の増大に伴い、発振ピーク強度の増大、及び発振ピークのブルーシフトが確認できる（図 4-7(a)緑スペクトル）。その後、2段階目のしきい値付近でレーザー発振ピーク強度の増大及び発振ピークのシフトが収まった後、さらに励起光強度を増大させると、更なる発振ピーク強度の増大が確認できる（図 4-7(a)赤色スペクトル）。また、図 4-7(b,c)はそれぞれ、励起光強度の変化に対するレーザー発振ピーク強度の変化及び、ピークエネルギー、ピーク幅の変化を示している。図 4-7(b)から、5 MW/cm² と 20 MW/cm² 付近にそれぞれ異なるしきい値を確認することができる。また図 4-7(c)からは、各しきい値以降においてピーク幅のナローイング及び、各しきい値間においてシングルピークが連続的にブルーシフトしていることが確認できる。一般的なランダムレーザーは、様々な場所においてマルチモード発振が誘起されるため、モード跳び（モードホッピング）やこれまで観測していたモードとは異なるモードがレーザー発振し始めることにより2つ以上のしきい値が観測される場合が考えられる。この場合、別モードの発振が2つ目のしきい値の起源となるためレーザー発振スペクトルは大きく変化することとなる。しかしながら、図 4-7 からわかるように、シングルモードのレーザー発振ピークが連続的に変化している様子を確認していることから、今回観測した2段階のしきい値挙動は、モードホッピング等に由来した現象ではないと考えられる。また、励起光強度に対するピーク幅やピーク波長のシフトについては、キャリア密度解析の結果を元に本節後半において考察する。

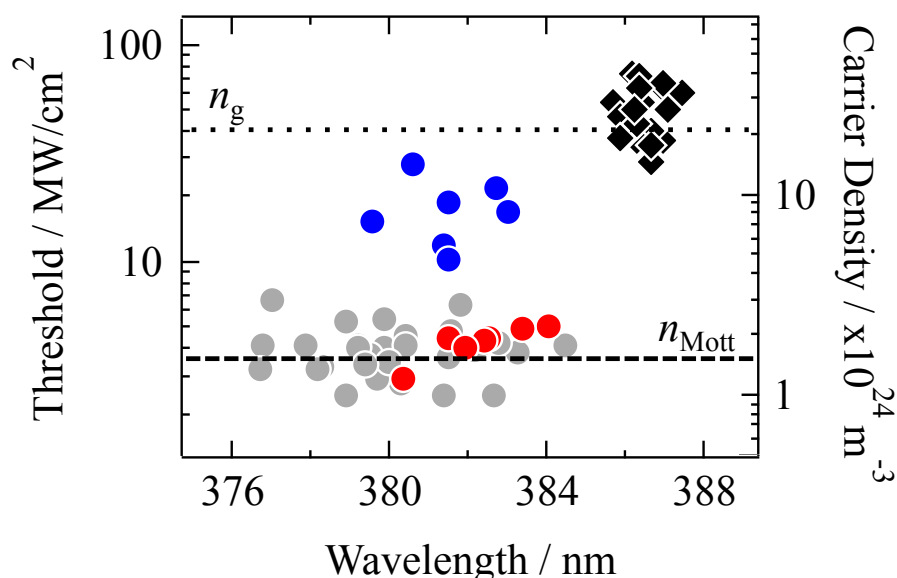


図 4-8 2 段階しきい値挙動を示した際の発振波長、及びしきい値、キャリア密度の関係. 赤丸: 1 段階目のしきい値, 青丸: 2 段階目のしきい値, n_{Mott} : Mott 転移密度, n_g : バルク ZnO の利得が損失を上回るキャリア密度. 参考として、第 3 章の実験結果である欠陥におけるレーザー発振データ (灰色丸) と不規則形状粒子ランダム構造におけるレーザー発振データ (黒ひし形) をプロット.

同様の測定を繰り返し行い、得られた 2 段階しきい値挙動を示した際のデータを図 4-8 にまとめてプロットした。赤丸が 1 段階目のしきい値、青丸が 2 段階目のしきい値のデータを示しており、比較のため、第 3 章で測定した共鳴特性を制御したランダム構造中の欠陥におけるレーザー発振データ (灰色丸) と一般的なランダムレーザーのデータ (黒ひし形) もプロットした。この結果から、これまでにも確認できたように、2 つのしきい値やしきい値間での若干のブルーシフト、また一般的なランダムレーザーに比べ、低しきい値でレーザー発振が誘起されていることが確認でき、1 段階目のしきい値は、第 3 章において観測した欠陥におけるレーザー発振のしきい値や発振波長と一致する。これらは、共鳴特性を制御することにより、光閉じ込め効果が改善されたことによる結果と考えられるが、一方で、そのために 2 段階目のしきい値程度の数十 MW/cm^2 の励起光強度を照射するとサンプルにダメージが生じ、その結果 2 段階目のしきい値の観測が困難となり、測定点数が少なくなっている。しかし、図 4-7 で示したデータは、励起光強度を一度上げた後、しきい値以下まで下げることに

より再現性を確認しているため、強励起によるサンプルへのダメージが2段階のしきい値挙動の起源でないことも確認している。

さらに発振状態を詳しく調べるため、前述の式(1)から計算したバルク ZnO の利得スペクトルを図 4-9 に示す。この計算結果から、バルク ZnO において利得が損失を上回るキャリア密度 n_g が約 $2.1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ であり、Mott 転移密度 ($n_{\text{Mott}} \sim 1.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$) より1桁程度大きい値であることがわかる。また、式(2)より各しきい値に対応するキャリア密度 n_{th} (しきい値キャリア密度) を算出すると、1段階目と2段階目のしきい値キャリア密度の平均値はそれぞれ、 $2.1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ 及び $1.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ であり、各しきい値に対応するしきい値キャリア密度 n_{th} を図 4-8 の右軸に示している。この結果から、1段階目のしきい値キャリア密度は Mott 転移密度と同程度であり、2段階目のしきい値キャリア密度は Mott 転移密度より1桁程度高いことが確認できる。既に一度述べたが、今回見積もったキャリア密度は励起光がサンプル表面で全て吸収される場合を仮定しており、ランダム構造由来の散乱による励起光の損失を考慮していない値である。つまり、励起光の損失を考慮すると1段階目のレーザー発振データ点は Mott 転移密度以下に位置すると考えられるため、励起子由来のレーザー発振が誘起されている可能性があると考えられる。一方で2段階目のしきい値は、しきい値キャリア密度は Mott 転移密度より大きく、一般的なランダムレーザーのしきい値キャリア密度に近いことから、一般的なランダムレーザー同様に電子-正孔プラズマ由来のレーザー発振が誘起されていると考えられる。ただ、2段階目のしきい値は一般的なランダムレーザーのしきい値よりも低く、かつバルク ZnO において利得が損失を上回るキャリア密度 n_g より低いキャリア密度を示すことから、共鳴特性により光閉じ込め効果が改善されたことを示していると考えられる。

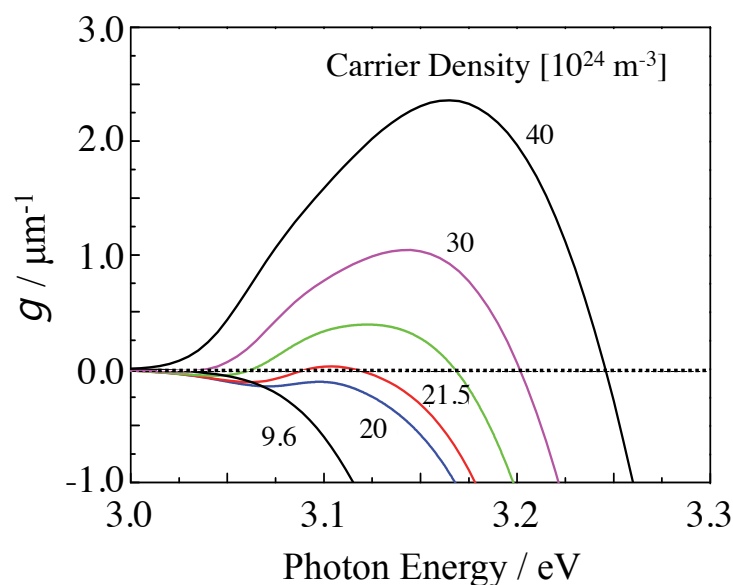


図 4-9 バルク ZnO の様々なキャリア密度における利得スペクトル $g(\omega)$. 利得が得られるキャリア密度 $n_g : 2.1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$.

これまでの実験結果の解析から、1 段階目が励起子由来の、2 段階目が電子-正孔プラズマ由来のレーザー発振である結果が得られた。この結果を踏まえ、改めて 2 段階しきい値を持つレーザー発振状態について考察する。図 4-7 において、励起光強度の増大に伴うレーザー発振ピークのブルーシフトが観測されたが、この現象は、励起光強度の増大に伴う屈折率の減少に起因した現象だと考えられる。Fallert や Johnson らによると、屈折率が約 0.3-5% 程度変化することで発振波長が約 1 nm 程度シフトし、この程度の屈折率変化は電子-正孔プラズマ状態へのキャリア状態の変化により容易に生じることが報告されている[54][55]。図 4-7 から、今回観測した波長のシフト量も 1 nm 程度と先行研究の値とほぼ同程度であることから、ブルーシフトの原因は屈折率変化に起因した現象である可能性が高い。さらに、励起光強度が増大し、2 段階目のしきい値付近になると、キャリア状態が、電子-正孔プラズマが支配的な状態へと変化し、Bandgap Renormalization (BGR: バンドギャップの縮小) が生じることで屈折率が増大する。この結果、キャリア状態変化に伴うブルーシフトと BGR に伴うレッドシフトが打ち消し合い、発振波長変化が 2 段階しきい値付近では収まってしまうと考えられる。一方、 10 MW/cm^2 以降のレーザー発振ピークのブロードニングは、前述の様に、励起光強度の増大に伴う、励起子状態から電子-正孔プラズマ状態への遷移にともなう屈折率揺らぎに依る現象だと考えられる[56][57]。この様に、キャリ

ア密度解析から得られた励起子から電子-正孔プラズマへとレーザー発振の利得の起源が変化する結果をもとに、レーザー発振スペクトルの変化について考察したものの、肝心の2段階のしきい値が観測できる根拠に欠ける。レーザー発振の利得の起源となるキャリア状態が励起子から電子-正孔プラズマへと変化する事が、2つのしきい値を示す可能性として考えられるが、ランダムレーザーにおいて、このような現象の報告例がない。

これに対して、2段階のしきい値を持ち、今回観測した現象に非常によく似た特徴を示す現象として、従来の制御された共振器で観測されるポラリトンレーザーが挙げられる。ポラリトンレーザーは、2段階のしきい値（Polariton laser から通常の反転分布を伴う Photon laser へのシフト）を持ち、励起光強度の増大に伴うポラリトン-ポラリトン相互作用に依る発振ピーク幅の変化や発振ピークのブルーシフトが確認されている[14]。具体的には、2つのしきい値間におけるポラリトン凝集状態への移行に伴うナローイング、及び自己相互作用における位相拡散によるブロードニング、ポラリトン-ポラリトン（励起子）相互作用によるモードのブルーシフト、及び弱結合領域である Photon laser への移行によるブルーシフトの停止などが観測されている[58]-[60]。実際に、図 4-10 に示した様に、これまで観測したスペクトル変化の傾向がポラリトンレーザーのそれと非常によく似ていること、第一しきい値のレーザー発振に励起子が関与していると考えていることから、共鳴特性を制御したランダムレーザーにおいても、欠陥における局在モードと ZnO の励起子の強結合に由来するポラリトンレーザー発振が誘起されている可能性があると考えられる。しかし、一般的にポラリトンレーザーであることを検証するためには、角度分解反射・発光スペクトルを測定することにより、共振器ポラリトン分散関係における上枝 (Upper-polariton-branch) と下枝 (Lower-polariton-branch) の Anti-Crossing や下枝への発光集中の観測を試みるが、ランダム構造では構造の不規則さのため、例えば散乱等の影響により、角度分解測定を正しく行うことができない。そのため、現状ではポラリトンレーザーが誘起されているかは定かではないが、今後、共鳴特性の調節や温度変化による ZnO の励起子遷移エネルギーの調節を行った場合のレーザー発振特性を測定することで、レーザー発振特性の共振器離調度依存性を測定し、その結果と一般的なポラリトンレーザーの傾向を比較することで、共鳴特性を制御したランダム構造内欠陥において、ポラリトンレーザーが誘起されている可能性を検証できると考えている。

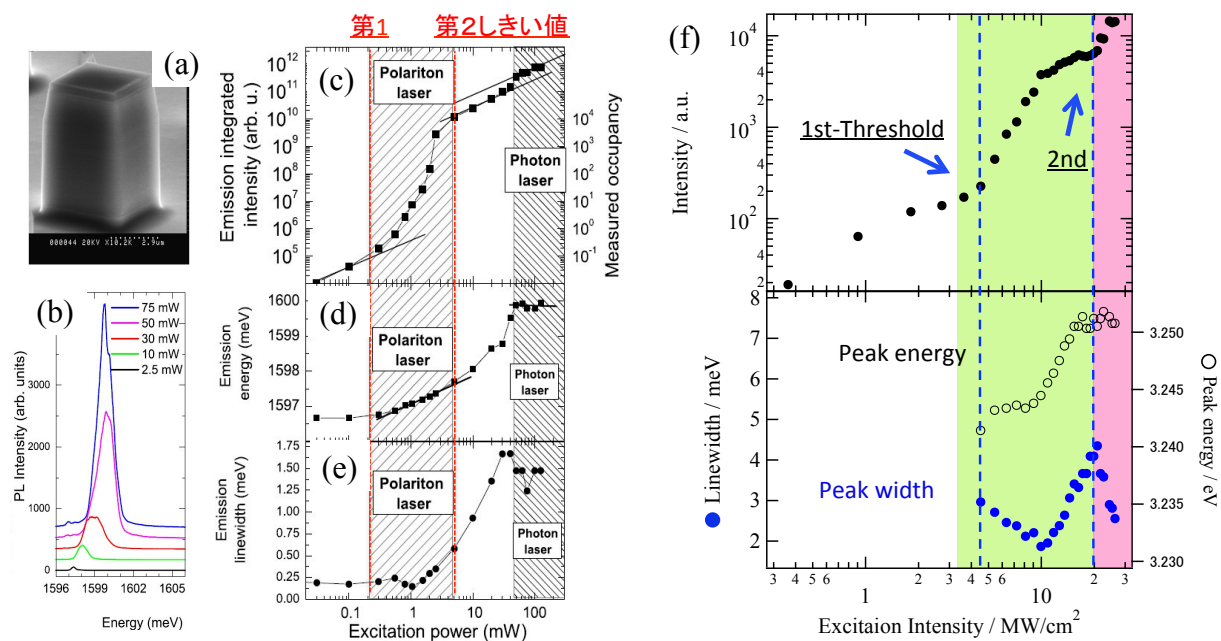


図 4-10 先行研究[58]におけるポラリトンレーザーのデータ（励起光強度に対する(a)発光強度,(b)ピークエネルギー,(c)ピーク幅）と今回観測した2段階しきい値挙動を示すデータ(図 1-7(b,c)と同様).

4-5 まとめ

本章では、従来のランダムレーザーとは異なる特徴を有す共鳴特性を制御したランダムレーザーの発振の起源を明らかにするため、温度変化に対する発振状態解析を行った。その結果、従来のランダムレーザーは $T = 20\text{-}300\text{ K}$ の全範囲において電子-正孔プラズマ由来のレーザー発振であるのに対して、共鳴特性を制御したランダムレーザーは、光閉じ込め効果の改善により、励起子由来のレーザー発振が室温で誘起されていることが確認できた。さらに、極稀に観測された2段階しきい値挙動を示すレーザー発振スポットを観測し、その2段階しきい値挙動を示した際の発振状態解析により、1段階目が励起子由来の、2段階目が電子-正孔プラズマ由来のレーザー発振であることが確認できた。また、2段階しきい値挙動や前述の励起子由来の発振が誘起されていることに加え、同時に観測した励起光強度に対するスペクトルの変化がポラリトンレーザーの特徴とよく一致することから、欠陥領域においてポラリトンレーザーが誘起されていることも示唆される。このような結果は、従来の共振器の様に規則的でない、ランダム構造においても共鳴特性を制御することで、局在モードと光子の強結合状態を誘起できる可能性を示唆しており、今後更なる検証により、従来のランダムレーザーよりも低しきい値な、ランダム構造を利用したポラリトンレーザーの実現も期待される。

第5章 レーザー誘起水熱合成法により作製した ZnO ナノロッドアレイ構造におけるラン ダムレーザー発振

5-1 緒言

前章まで、均一な球状散乱体と欠陥領域を用いるランダムレーザーの発振モード制御方法の実験的検証を行い、その有効性を示してきた。この様なナノ粒子の凝集体を利用したランダム構造では、3次元的な光閉じ込め効果により、欠陥領域において効率的な光局在が誘起でき、欠陥領域が効率的な光反応場となることが期待できる。一方で、3次元的な光閉じ込めにより外部から欠陥領域へのアクセスが困難なため、欠陥領域に誘起されたレーザー光の効率的な取り出しが難しく、ナノ粒子の凝集体は粒子間の接触状況が不安定であるため導電性が低く、電流励起型には適さない。そのため、例えば、ランダムレーザーをスペckルフリー照明等の光源やディスプレイへの応用を考えた場合には、ランダム構造内で発生したレーザー光の効率的な取り出しや、光励起ではなく、電流励起型ランダムレーザーの実現が望ましい。そこで本章では、ランダム構造の応用の幅を広げるため、これまでのナノ粒子の凝集体の様な3次元的な構造だけでなく、2次元のランダム構造として代表的なナノロッドアレイ (Nanorod array: NRA) ランダム構造においても制御手法を検討する必要があると考えた。ナノロッドアレイ構造は、ロッド軸方向が開放系となるため、光閉じ込め効率の低下が懸念されるものの、ロッド軸方向からの効率的な入出力や、構造の水平面内の多重散乱により光局在を誘起することが可能である。さらに、ナノロッドアレイ構造を用いた電流励起デバイスはこれまでに多数報告されている[61][62]ことから、電流励起型ランダムレーザーの実現も期待できる。

ナノロッドアレイ構造の作製手法には、気相-液相-固相成長法 (Vapor-Liquid-Solid: VLS) や有機金属気相成長法 (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE)、分子線エピタキシー法 (Molecular Beam Epitaxy: MBE)、物理気相成長法 (Physical Vapor Deposition: PVD) など様々な手段が存在する。これらの作製手法は、直径や密度を調節できる利点がある一方、高価な装置を必要とするため作製にコストがかかることか

ら、安価に作製可能である特徴をもつランダム構造とは相性が良くない。これに対して、低コストでナノロッドアレイ構造を作製できる手法として水熱合成法が知られている。水熱合成法（Hydrothermal Synthesis）とは、結晶の前駆体水溶液中での熱化学反応を利用した手法であり、他の結晶成長法と比べ作製が容易で、前駆体溶液を変えることで様々な結晶の作製が可能であるという特徴がある。特に近年では、インクジェットプリンターを利用した前駆体溶液の微滴化や、ヒーターとしてレーザーを用いることで、前駆体溶液の局所加熱を利用した水熱合成法が注目されている。これらの方法は、一般的な水熱合成法に比べ、局所加熱を利用することで短時間、かつナノロッドの結晶成長の制御が可能であるという特徴を持つ[63]。そこで本研究においては、レーザーによる局所加熱を利用したレーザー誘起水熱合成を採用することとした。レーザー誘起水熱合法では、レーザーを照射した周辺における熱化学反応により数分程度でナノロッドアレイ構造が作製でき、前駆体溶液の濃度やレーザーの照射条件（強度・時間）の調節による結晶合成プロセスの制御により、作製されるナノロッドの直径や長さ、密度といった構造パラメータの制御が可能になる。

以上のことから本章では、第3、4章で検証した制御方法を適用した2次元のナノロッドアレイランダムレーザーの実現を目指し、サイズ分散を制御可能なナノロッドアレイ構造の作製方法の検討及び、その構造におけるランダムレーザー発振の観測を試みた結果について記述する。実験の結果、レーザー誘起水熱合成法により作製したZnO ナノロッドランダム構造からレーザー発振の観測に成功し、成長時間等の作製条件の調節によりランダム構造の散乱体粒径・密度等が変化することで、それに伴いレーザー発振しきい値が変化することを明らかにした。

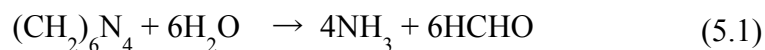
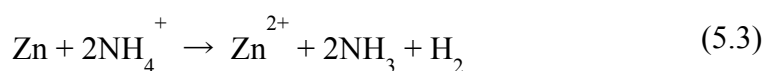
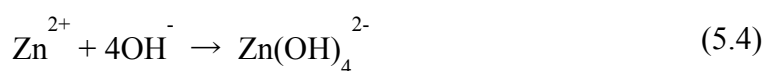
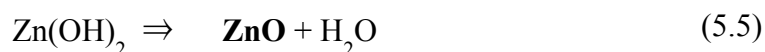
5-2 水熱合成法とレーザー誘起水熱合成法

本節では、水熱合成法とレーザー誘起水熱合成法について、先行研究を交えてその仕組みとZnOの結晶成長プロセスについて説明する。

5-2-1 水熱合成法

本項では、本研究で行った硝酸亜鉛六水和物溶液（ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）とヘキサメチレンテトラミン水溶液（ $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ）を前駆体溶液として用いた水熱合成法によるZnOナノロッドの作製プロセスについて記述する。Znを含む硝酸亜鉛六水和物溶液とZn

をイオン化するヘキサメチレンテトラミン水溶液からなる前駆体溶液を常圧下で約 90℃に加熱することで、以下に示す反応過程を経てロッド状の ZnO を生成する。



ヘキサメチレンテトラミンに水を添加する事で、式(5.1,5.2)の過程を経て、アンモニウムイオンが生成される。このアンモニウムイオンは、式(5.3)のように Zn と反応し Zn イオンを生成する。その後、Zn イオンは、水酸基と結合して水酸化亜鉛を生成し（式(5.4)）、式(5.5)の反応を経て ZnO が生成される。

ZnO の結晶構造はウルツ鉱構造であり、イオン結合性が強いため、C 軸方向に極性を持つ。そのため、結晶成長速度に異方性が生じる（C 軸方向への成長速度が速い）ことで、自然と六角柱のロッド状の結晶が成長する。

一方で、水熱合成法は他の結晶成長法に比べ、生成される結晶の結晶性が低くなってしまうため、生成後に結晶性を改善・向上するためのアニール処理が必要となる。本研究において作製した ZnO ナノロッドにおいても CO₂ レーザー照射によるアニール処理を行っている。また、水溶液中の熱化学反応を利用していることから、水溶液中の熱勾配により、作製されるロッドのサイズが不揃いとなる、品質にばらつきが生じる等の欠点がある。この様な問題に対して、マイクロ波加熱やレーザーによる局所加熱により加熱ムラを抑えることで、比較的均一なサイズのナノロットアレイを生成する等の研究がなされており、レーザー誘起水熱合成法もその一つである。

5-2-2 レーザー誘起水熱合成法

本項では、本研究において参考にした Xie らの報告[63]を基に、レーザー誘起水熱合成法に関して記述する。前駆体溶液として、硝酸亜鉛六水和物溶液（25 mM）とヘキサメチレンテトラミン水溶液（25 mM）を 1 対 1 で混合した溶液を用いている。厚さ 50 nm の金薄膜をコートしたスライドガラスの金薄膜側を基板上的前駆体溶液界面に設置し、図 5-1(a)に示した光学系を用いて 405 nm の CW レーザーを金薄膜上に照射する（スポットサイズ: 40x30 μm , パワー: 8.7 mW)。レーザー光を吸収した金薄膜は熱を発生させ、その熱により水熱合成が誘起され、レーザー照射された金薄膜上に ZnO ナノロッドアレイ構造が作製される。

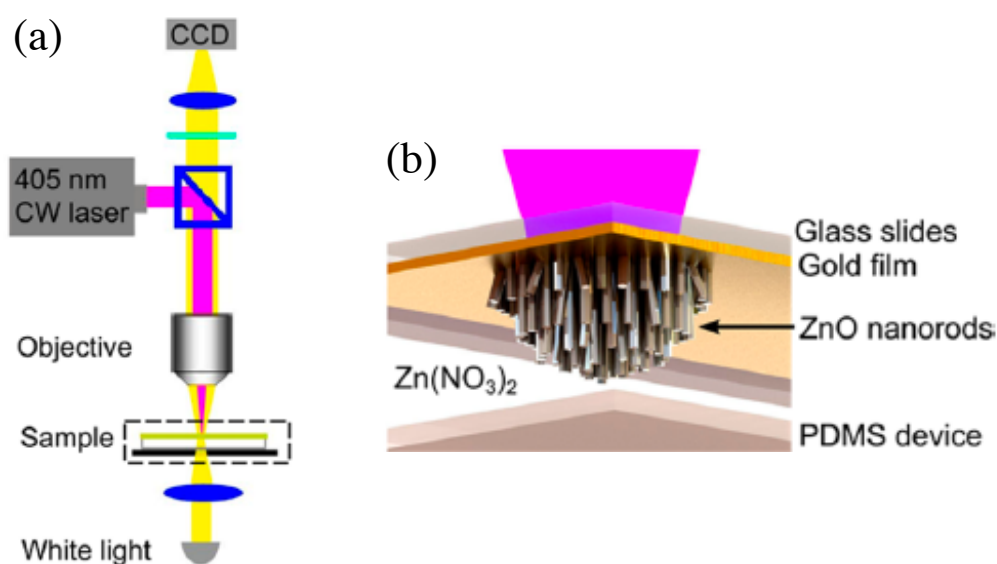


図 5-1 (a)レーザー誘起水熱合成を行う光学系, 及び(b)基板上に作製される ZnO ナノロッドのイメージ図[63].

図 5-2 は上記の実験の際、レーザーを照射した基板(金薄膜)近傍における対流、及び温度分布を FDTD 法により解析した Xie らの結果を示している[63]。図 5-2(a)からレーザーを照射した付近の基板と溶液の界面の温度が、水熱合成を十分誘起できる温度である 385 K となっていることが確認できる。また、X 軸方向の温度分布(図 5-2(b))から、レーザー照射範囲（20 μm ）を超えると、温度が 385 から 360 K への急降下し

ており、Y 軸方向の温度分布（図 5-2(c)）から、基板から離れるにつれ急激に下降していき、ことから、ナノロッドが作製される範囲はレーザーを照射した局所的な範囲となり、長さは基板のほぼ近傍（1-1.5 μm ）で頭打ちとなる。この時の対流の様子は図 5-2(a)のベクトルにより表されており、対流が前駆体分子をレーザー照射領域に引き込むことで反応を促進させている。実際に従来の水熱合成法（90 $^{\circ}\text{C}$ -約 30 分間）と比較して、ZnO ナノロッドの成長時間は約 5 分という短時間で作製することができる。レーザー照射強度一定の場合、レーザー照射時間を長くすることで、より反応が促進されナノロットが太くなり、一方で、長さ方向は温度勾配により頭打ちになっているため変化しない。つまり、レーザー誘起水熱合成法では、レーザー照射時間や強度の調節により、作製するナノロッドのサイズをコントロールすることが可能となる。

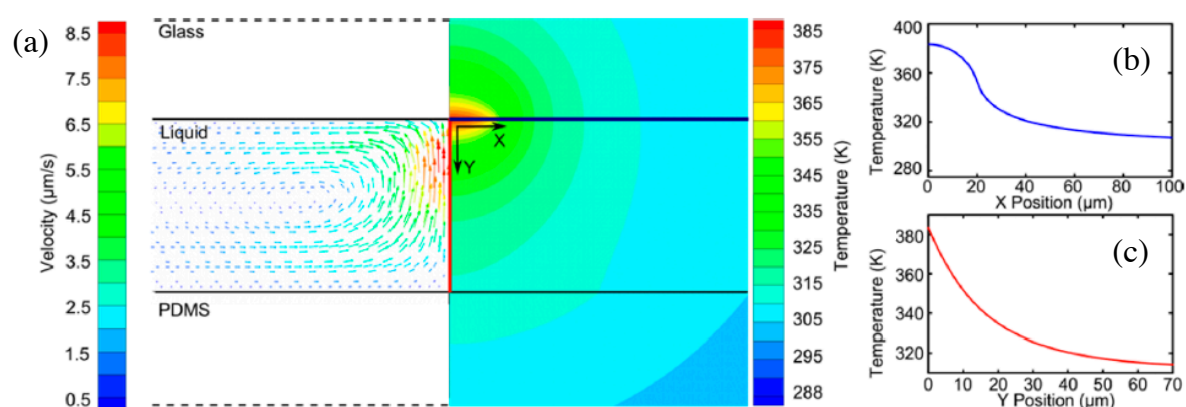


図 5-2 FDTD 法により解析した(a)レーザー照射時の基板近傍における対流と温度分布とその(b)X 軸方向, 及び(c)Y 軸方向の温度分布[63].

5-3 レーザー誘起水熱合成法によるナノロッドアレイ構造の作製

図 4-1(a)に ZnO ナノロッドアレイ構造を作製するレーザー誘起水熱合成法の概略図を示す。前駆体溶液は、硝酸亜鉛六水和物溶液 (ZnNT: 25 mM, 0.1 mL) とヘキサメチレンテトラミン水溶液 (HMT: 25 mM, 0.1 mL) を混合し、半日放置することで作製した。作製した前駆体溶液をガラス基板上に滴下し、その上に、片面が厚み 50 nm の金薄膜で覆われているカバーガラスを、金薄膜面が液滴界面と接するように置いた (図 4-1(a))。この金薄膜にガラス基板側から CW レーザー (波長: 405 nm, 強度: 2.0 kW/cm², 照射時間: 5-15 分) を照射することで、熱を帯びた金薄膜が溶液を温め、ZnO ナノロッドの結晶成長が誘起される。図 4-1(b,c)に示した様に、レーザーの集光スポット径 (~50 μm) と同程度の範囲で ZnO ナノロッドアレイ構造を作製した。作製したサンプルは、超純水を用いて洗浄した後、室温にて乾燥させてから実験に使用した。

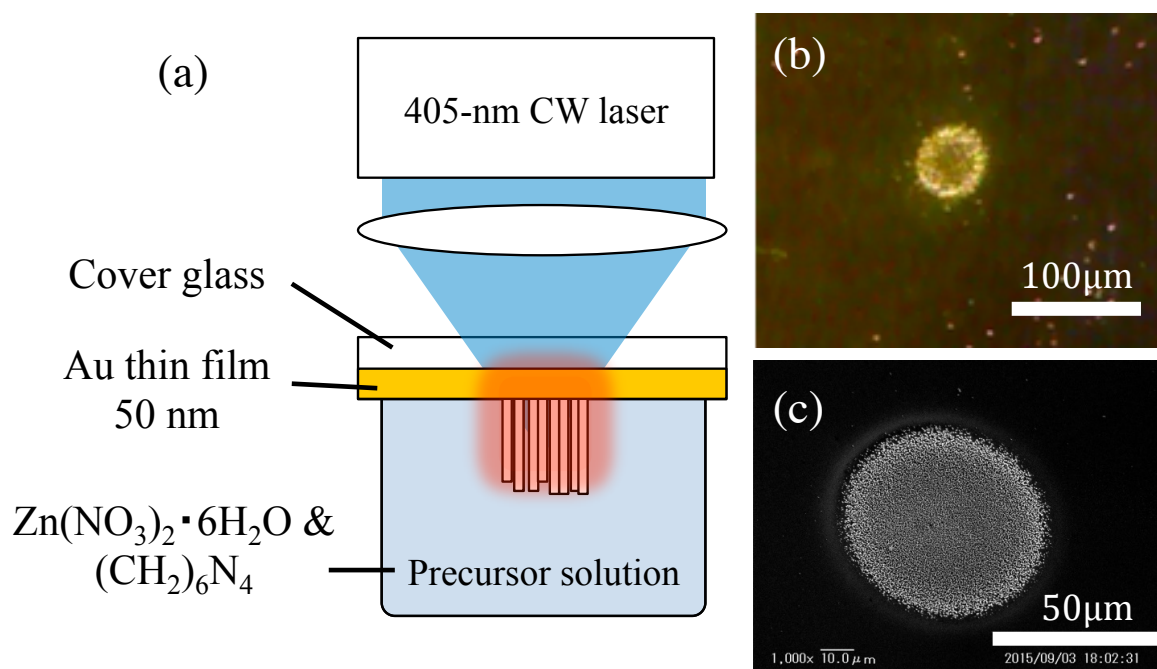


図 5-3 (a)レーザー誘起水熱合成法の概略図. ZnO ナノロッドアレイ構造の(b)顕微鏡像, 及び(c)SEM 像.

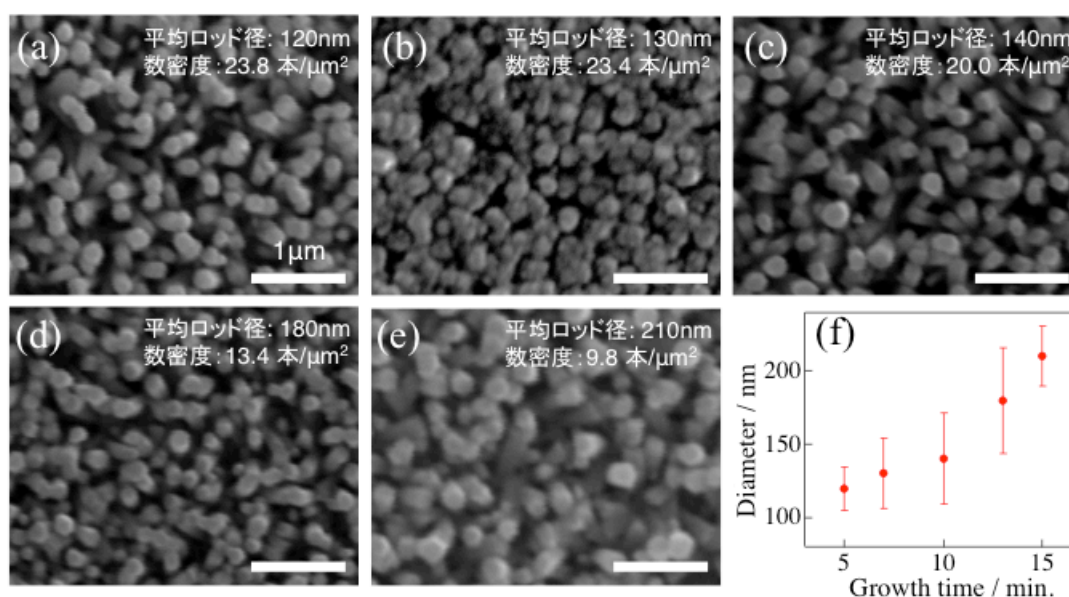


図 5-4 各成長時間で作製した ZnO ナノロッドアレイ構造の SEM 像 ((a) 5, (b) 7, (c) 10, (d) 13, (e) 15 分) と (f) 各成長時間に対する ZnO ナノロッドの直径. スケールバー: 1 μm .

図 5-4 に各レーザー照射時間（成長時間）で作製した ZnO ナノロッドアレイ構造の SEM 像と各時間に対する粒径の変化を示す。成長時間が長くなるほど、直径が大きくなっており、一方、ナノロッドの数密度は減少している事が確認できる。しかしながら、ナノロッドの数密度と直径から、各 ZnO ナノロッドアレイ構造の表面充填率を計算した結果、成長時間によらず常に約 30%という一定の値を示した。また、図 5-5 の SEM 像から、ナノロッドの長さは成長時間に依らず一定の値（ $\sim 1\mu\text{m}$ ）を示している事が確認でき、この結果は、先行研究の結果とよく一致する[63]。先行研究によると、ナノロッドの長さは金薄膜からの温度勾配に依存しており、基板から離れると温度が急激に低下するため、成長するナノロッドの長さはほぼ基板近傍（ $\sim 1\mu\text{m}$ ）に限定される[63]。これらのことから、レーザー誘起水熱合成法はレーザー照射時間等の調節により、作製する ZnO ナノロッドの直径を制御できることを示した。

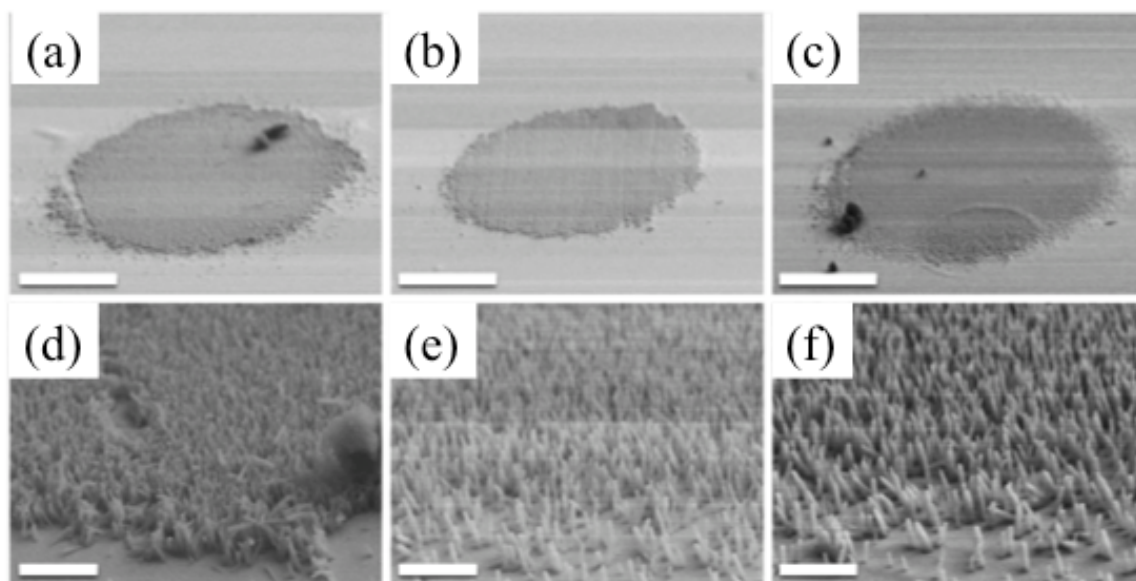


図 5-5 異なる成長時間で作製した ZnO ナノロッドアレイ構造の俯瞰 SEM 像. (a,d)15, (b,e) 10, (c,f) 5 分. (a,b,c)構造全体像と(d,e,f)拡大図. スケールバー; 20 μm (a,b,c), 2 μm (d,e,f).

5-4 ZnO ナノロッドアレイ構造におけるランダムレーザー発振

実験には、第 3 章で利用した光学系を用いて、各サンプルからの発光スペクトル測定を行った。図 5-6(a)に結晶成長後何の処理も施していないアニール処理前サンプルの発光スペクトルを示す。発光スペクトルからは、緑から赤にかけてのブロードな発光（構造欠陥や不純物順位に由来）が確認できるものの、ZnO のバンドギャップに由来する紫外域（ $\sim 380 \text{ nm}$ ）における発光や、それに伴うレーザー発振を観測することはできなかった。この様な ZnO ナノロッドアレイ構造の発光特性の改善のため、先行研究[64]を参考に、as-grown サンプルの CO_2 レーザー（CW, 強度: $\sim 3 \text{ kW/cm}^2$, 照射スポット径: $\sim 300 \mu\text{m}$, 照射時間: 60 秒）によるアニール処理を行った。アニール処理を施した後に、再びスペクトル測定を行った結果を図 5-6(b)に示す。励起光強度が同様（ 5 MW/cm^2 ）にも関わらず、アニール処理により紫外域の発光が改善され、発光強度が高くなっていることが確認できる。一方で、緑から赤にかけてのブロードな発光の強度の変化は見られなかった。この結果は、アニール処理により ZnO の結晶性が向上したためと考えられる。また、アニール前後の SEM 像から、ナノロッドの融

解等の著しい構造の変化は確認されなかった。これらのことから、レーザー発振の実験には上記アニール処理を行ったものをサンプルとして使用した。

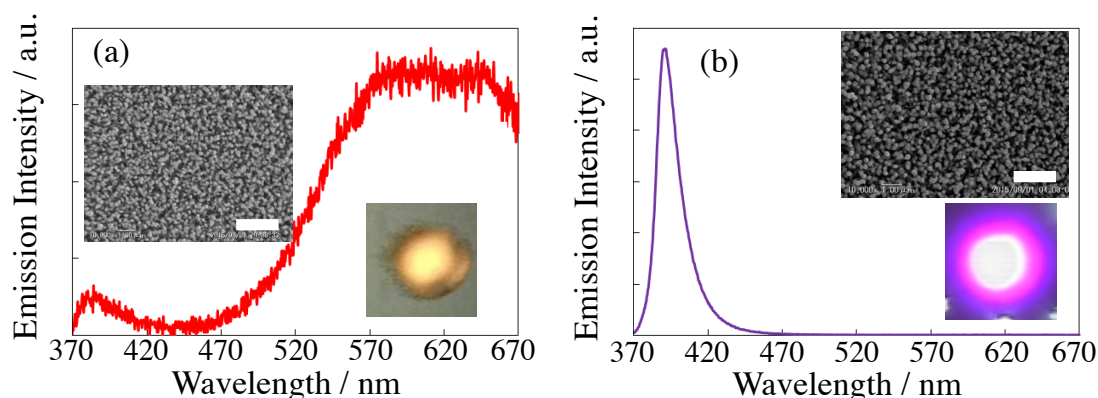


図 5-6 CO₂ レーザー照射によるアニール(a)前, 及び(b)後のサンプル (成長時間: 10 分) からの発光スペクトル (励起光強度: 5 MW/cm²) . 挿入図: SEM 像, 発光画像. スケールバー: 2 μ m.

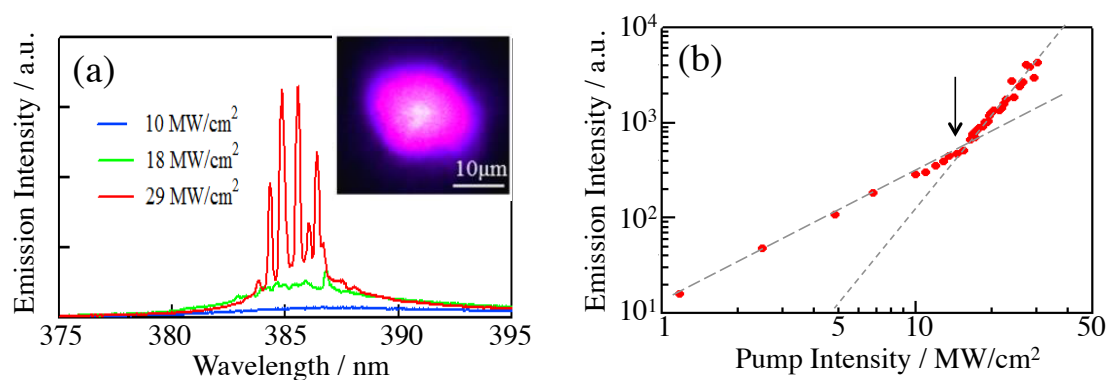


図 5-7 成長時間 10 分のサンプルにおける(a)各励起光強度に対する発光スペクトル, 及び(b)発光強度の励起光強度依存性. 挿入図: 励起光強度 29 MW/cm² 時の発光画像.

図 4-4 は、成長時間 10 分のサンプルにおける一般的なレーザー発振スペクトルとその時の発光強度の励起光強度依存性を示している。また、挿入した CCD 画像は、励起光強度が 29 MW/cm² した時のレーザー発振している様子を示している。スペク

トルから、励起光強度の増大に伴い、発光強度の増大及び、発光ピーク付近における離散的なピークの成長が確認できる。また、発光強度の励起光強度依存性からは、約 18 MW/cm^2 （しきい値）以降において急激な発光増強が確認できる。これらの振る舞いは一般的なランダムレーザーの特徴とよく一致する。しなしながら、個々のナノロッド自身単体のレーザー発振（Fabry-Perot 共振器）の重ね合わせにより上記の結果が得られていることも否定できない。そこで、次に観測されたレーザー発振が、ランダムレーザー発振か否かの検証を行った。

まず、ナノロッドの端面で Fabry-Perot 共振器形成されていると仮定した場合のモード間隔を見積もった[65][66]。ナノロッドの長さと屈折率が、それぞれ $1.5 \mu\text{m}$ 及び 2.3 である時、モード間隔は約 20 nm となる。しかしながら、スペクトルから分かるように、今回観測されたピーク間隔は数 nm からそれ以下であるため、 20 nm というモード間隔より明らかに小さい値である。さらに、共振器長を推定する手法として、スペクトルをパワーフーリエ変換する方法がある[67][68]。この手法により、共振器長が約 $25 \mu\text{m}$ と見積もられたが、この値はナノロッドの長さより明らかに長い値を示している。以上の結果から、今回 ZnO ナノロッドアレイ構造において観測したレーザー発振は、ここのナノロッドの Fabry-Perot 共振器に由来するレーザー発振ではなく、構造中の多重散乱に基づくランダムレーザー発振であると考えられる。

5-5 サンプルの成長時間に対するレーザー発振特性

図 5-4 で示した各成長時間で作製した ZnO ナノロッドアレイ構造におけるレーザー発振特性の測定及びその違いの検証を行った。図 5-8(a-d)に各成長時間で作製したサンプルにおける発光スペクトルを示す。成長時間が 7-15 分のサンプルにおいて、マルチモードのランダムレーザー発振が誘起されていることが確認できる。これに対して、成長時間が 5 分のサンプルにおいては、励起光強度をサンプルの破壊しきい値付近である約 100 MW/cm^2 まで増加させても、レーザー発振は確認できなかった。レーザー発振特性への成長時間依存性を検証するため、各成長時間のサンプルに対するレーザー発振しきい値をプロットした図を図 5-8(e)に示す。しきい値が成長時間に依存していることが確認でき、成長時間が 7, 10 分のサンプルが最も低いしきい値（ $\sim 20 \text{ MW/cm}^2$ ）を示す。以降、成長時間が長くなるにつれ、しきい値の増大が確認できる。一方で、成長時間が 5 分のサンプル（直径: $\sim 120 \text{ nm}$ ）は、成長時間が 7 分のサンプル

(直径: ~130 nm)に比べ、わずか 10 nm 程度の直径の差しかないものの、レーザー発振が観測できなかった。これまで Wu らにより、ランダムレーザーのしきい値は散乱体であるナノ粒子の粒径に強く依存することが報告されている[69][70]。Wu らの先行研究[69]では、ナノ粒子の凝集体を用いたランダムレーザーの発振閾値に関して、ナノ粒子の粒径が 114 nm から 137 nm に大きくなるにつれて図 5-9(a)のように発振閾値が急激に減少しており、一方で、137 nm から 617 nm の範囲ではほぼ一定のしきい値が確認されている。この結果は、レーザー発振波長に対する個々の散乱体の散乱断面積 (図 5-9 挿入図) を反映しており、平均自由行程と散乱体サイズとの相関は図 5-9(b) のようになることが実験的に確認されていることから、これはランダム構造内を伝搬する光の平均自由行程の変化に由来するものであると結論付けている。具体的には、波長に対して散乱体サイズが十分に大きい Mie 散乱領域では、散乱体粒径が十分大きい値から小さくなるに従い、しきい値が低下し、やがて、ある波長に対して最も大きい散乱断面積を持つ特定の散乱体粒径において最小値をとる。さらに粒径が小さくなるに従い、ZnO の発光波長に対して弱散乱領域へと変化することでしきい値が急激に跳ね上がる。今回、観測したしきい値の変化も同様のメカニズムに基づいて変化していると考えており、直径の大きい成長時間 13-15 分のサンプルに比べ、直径の小さい成長時間 7 分のサンプルがより低いしきい値をとり、その後さらに小さい直径となる成長時間 5 分のサンプルでは、しきい値がサンプルの破壊しきい値を超える値まで急激に上昇したため、レーザー発振が観測されてなかったと考えられる。

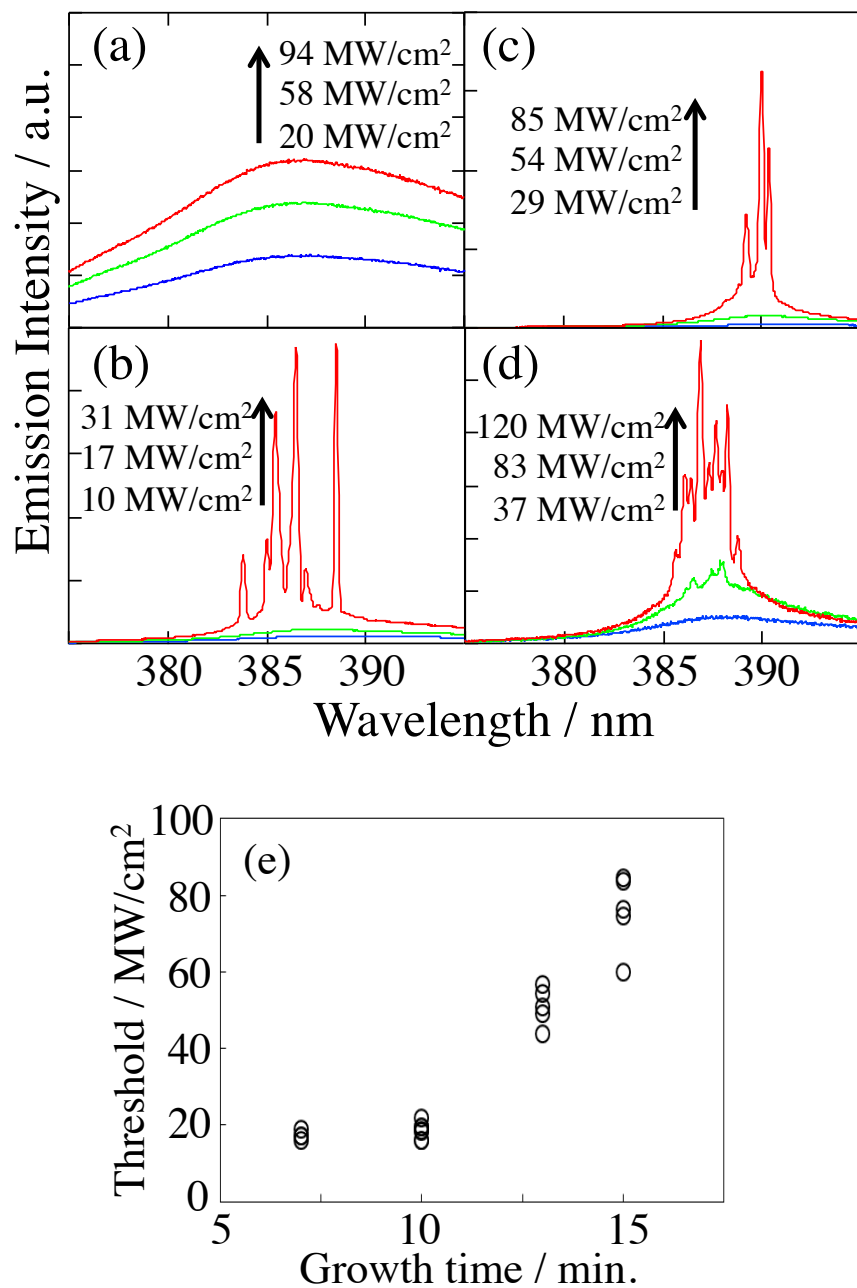


図 5-8 (a-d)各成長時間で作製したサンプルにおける発光スペクトル ((a) 5, (b) 7, (c) 13, (d) 15 分) . (e)レーザー発振しきい値の成長時間依存性.

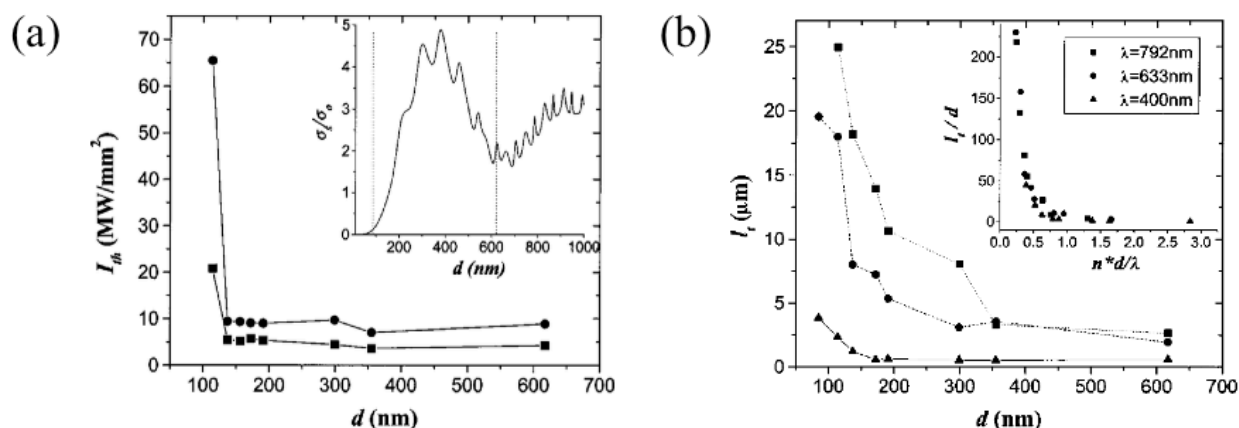


図 5-9 ランダム構造を構成する散乱体粒径と(a)しきい値, (b)平均自由行程の関係. 挿入図: (a)サイズパラメータとレーザー発振閾値の相関関係[69].

5-6 まとめ

本章では、散乱体の共鳴特性を利用したランダムレーザーの発振モード制御手法を2次元のナノロッドアレイ構造に応用展開するため、サイズ分散を制御可能なナノロッドアレイ構造の作製方法の検討及び、その構造におけるランダムレーザー発振の観測を試みた。その結果、レーザー誘起水熱合成法により作製した ZnO ナノロッドアレイ構造において、ランダムレーザー発振を観測することに成功した。また、レーザー誘起水熱合成法のレーザー照射時間の調節により、直径の異なる ZnO ナノロッドアレイ構造を作製することができ、成長時間に依存してレーザー発振しきい値が変化する様子を確認した。今後、ナノロッドの成長方向の制御や欠陥導入方法の検討等を行う必要があるが、レーザー誘起水熱合成法のレーザー照射時間の調節等により、より詳細な直径の制御が可能となれば、第3章で紹介した共鳴特性を制御した ZnO ナノロッドアレイ構造を作製することができ、その結果、さらなる低しきい値化やモード制御の実現が期待できる。また、将来的に、他材料でのナノロッドアレイ構造の作製や電流励起型ランダムレーザーの実現も可能であると考えられる。

第6章 ダイヤモンドナノ粒子フィルムにおける ランダムレーザー発振

6-1 緒言

一般的にランダムレーザーの発振特性は散乱体による散乱特性に加え、光利得媒質の発光特性に大きく影響を受ける。ランダムレーザーの利得媒質として、色素分子[71]、希土類イオン[1]、半導体結晶微粒子[42],[72]-[75]など様々な材料が用いられており、前章までは、先行研究例の多い ZnO を用いて、主にランダム構造の散乱特性に注目してきたが、本章ではランダム構造を構成する光利得媒質の特性に着目し、光利得媒質の特性を利用することによるランダムレーザーの発振特性制御に迫る。

ランダムレーザーの新しい材料として、近年、パワーデバイスや紫外光源材料など幅広い分野において応用が期待されているダイヤモンドに着目する。ダイヤモンドは、ワイドバンドギャップ (5.48 eV)、高屈折率(2.419)・高キャリア移動度・高絶縁破壊電界・高熱伝導率・多くの色中心を有する等といった特徴を持っていることから発光デバイスやパワー半導体デバイスの材料として期待されている[76][77]。そこで本章では、ランダムレーザーの材料として上記のような特性をもつダイヤモンドナノ粒子を採用することで、NV 中心を代表とする様々な色中心による発光や、ワイドバンドギャップによる紫外～深紫外の発光を利用した紫外～可視領域で動作可能なランダムレーザーの実現を目指せると考えた。本章では、その第一段階として、ダイヤモンドナノ粒子フィルムの光学特性の測定を試みた結果、ダイヤモンドナノ粒子フィルム中において初めて紫外域でのランダムレーザー発振を観測した結果について記述する。

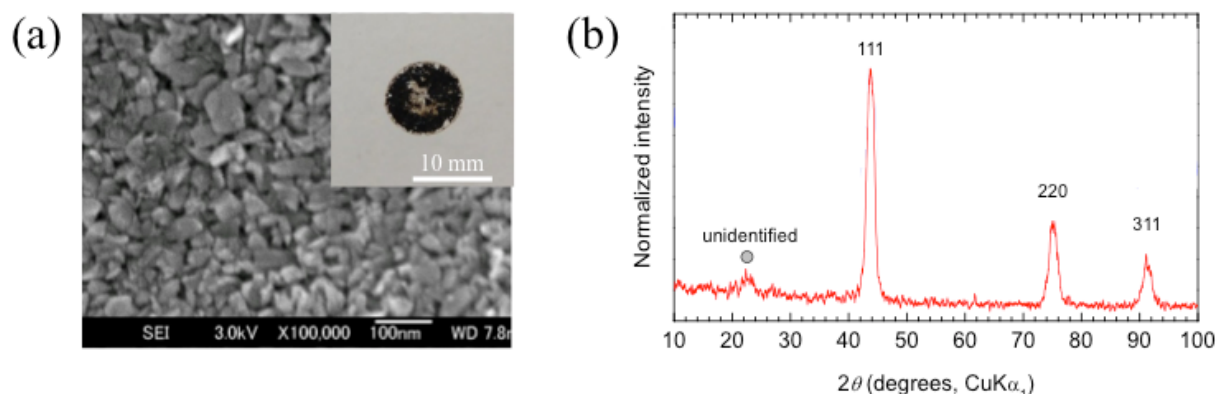


図 6-1 (a)市販ダイヤモンド砥粒（平均粒径: 25 nm）の SEM 像（挿入図：サンプル写真）とその(b) XRD パターン。

6-2 紫外域におけるランダムレーザー発振

図 6-1(a)に実験で使用した高温高压法（High Pressure and High Temperature, HPHT）で作製された平均粒径 25 nm の市販のダイヤモンドナノ粒子(Microdiamant AG, MSY 0-0.05)の SEM 像を示す。サンプルは、ダイヤモンドナノ粒子をヘキサン溶液に分散し、その分散溶液を室温中でガラス基板上に滴下・乾燥させることで作製している(図 4-1 (a)挿入図)。図 4-1 (b)はサンプルであるダイヤモンドナノ粒子フィルムを XRD 測定した結果である。今回利用したダイヤモンドナノ粒子は、粒径が 25 nm と非常に小さい粒子であるが、ダイヤモンドに帰属できる 3 つの回折ピーク（111, 220, 311）がみられることから作製したサンプルにおいてもダイヤモンドの結晶性が維持されていることが確認できる。一方、図 4-1 (b)中に unidentified と示したように、ダイヤモンドに帰属できない回折ピークも確認できることから、フィルム中に不純物や結晶欠陥をもつ粒子が含まれている可能性があることもわかる。実験では、3 章と同様の実験装置を用いており、励起光源として LD パルスレーザー(355 nm, 1kHz, 300 ps)をサンプル上に集光し、任意の位置における発光スペクトルと CCD 画像を取得した。

図 6-2 (a)にダイヤモンドナノ粒子フィルム中における一般的な発光スペクトルとその場所における CCD 画像を示す。サンプルのほとんどの場所において CCD 画像にみられるような緑色発光が確認でき、発光スペクトルから波長 380 nm 付近と波長 550 nm 付近にピークを持つことが確認できる。波長 380 nm 付近の発光ピークはバンド A と呼ばれる主としてダイヤモンドの転移欠陥に由来する発光と言われており、波長

550 nm 付近の発光ピークは N-V-N センターや H3 などの結晶欠陥由来の発光と言われている[78]。このような測定をサンプル中の様々な場所においてを行うと、図 6-2 (b)に示したような波長 380 nm 付近において高強度の発光を示すスポットを極まれに確認することが出来る。このようなスポットにおいて、目立った 2 つのピーク(○：波長 380 nm、●：波長 550 nm)についてピーク強度の励起光強度依存性を測定した結果が図 6-2 (c)である。この結果から、波長 550 nm 付近のピークについては励起光強度の増加に対してピーク強度が線形に増加しているが、波長 380 nm 付近のピークは約 70 MW/cm^2 (しきい値) 以降、急激な発光増強が確認できる。そこで、このような高強度な青色発光を示すスポットに注目し、詳細な発光特性評価を行った。

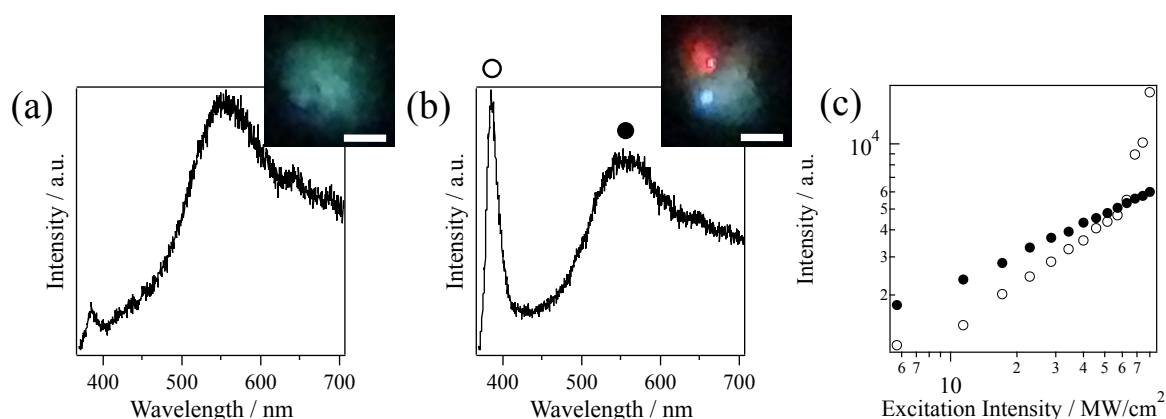


図 6-2 (a)一般的な場所及び、(b)青色発光スポットにおける発光スペクトルと各位置における CCD 画像(スケールバー：50 μm). (c)各ピーク強度の励起光強度依存性(○：波長 380 nm, ●：波長 550 nm).

図 6-3 (a)にダイヤモンドナノ粒子フィルム中における高強度の紫外発光を示すスポットにおいて観測した発光スペクトルを示す。励起光強度の増大に伴い、自然放光ピーク付近 ($\sim 382 \text{ nm}$) においてシャープな離散ピークが現れ、励起光強度の変化に伴い、モード間の利得の競合による各ピーク強度の変化が確認できる。この時のピーク強度の励起光強度の変化を測定した結果を図 6-3 (b)に示す。これらの特徴は一般的なランダムレーザーの特徴とよく一致していることから、ダイヤモンドナノ粒子フィルムにおいて、約 70 MW/cm^2 にしきい値を持つランダムレーザー発振が誘起されていると考えられる。

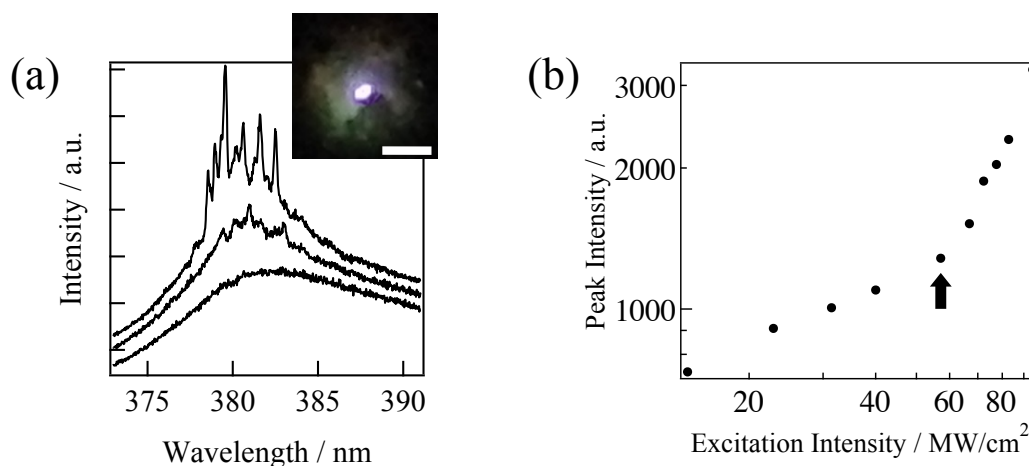


図 6-3 (a)ダイヤモンドナノ粒子フィルムにおける発光スペクトル(励起強度:下からしきい値の 0.5, 1.0, 1.5 倍)とその時の CCD 画像(スケールバー:50 μm). (b) 励起光強度に対するレーザー発振ピーク強度の変化 (図中の矢印がしきい値を示す) .

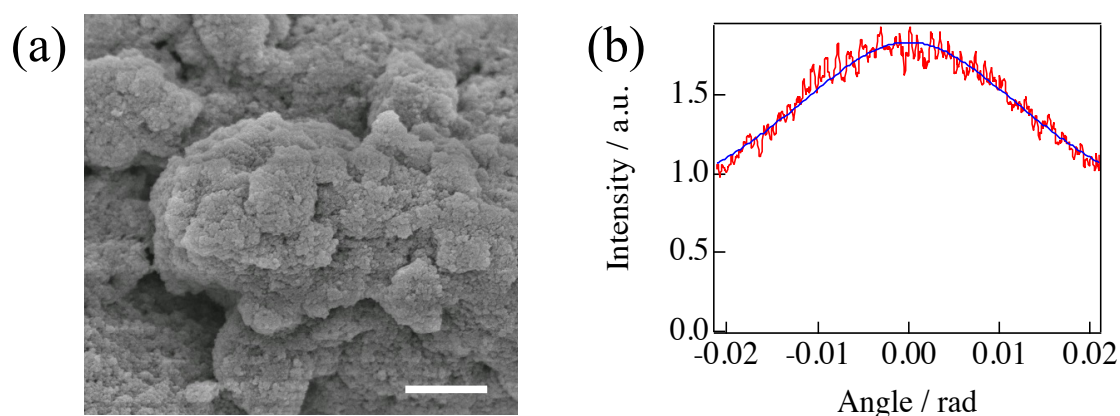


図 6-4 (a)ダイヤモンドナノ粒子フィルムの SEM 像(スケールバー:1 μm)及び、(b)コヒーレント後方散乱.

今回、レーザー発振を観測したサンプルには平均粒径 25 nm のダイヤモンドナノ粒子を用いているが、この粒径は観測した発光波長や励起波長に対してとても小さいため、個々の粒子による散乱効率は低くなる。つまり、25 nm という粒子の大きさでは、ランダム構造において多重散乱を利用したレーザー発振を誘起するためにコヒーレントなフィードバックを得ることが困難である。この疑問を検証するため、レーザー

発振が確認されたダイヤモンドナノ粒子フィルムの SEM による観察、及びランダム構造中における散乱強度の指標となる平均自由行程をコヒーレント後方散乱測定により検証した。SEM による観察の結果から、部分的にダイヤモンドナノ粒子が凝集している様子が確認できる (図 6-4 (a))。言い換えると、ダイヤモンドナノ粒子フィルムは、部分的な凝集により、サンプル全体として波長(~ 380 nm)より十分大きいラフネスをもった構造となっている。さらに、コヒーレント後方散乱測定から、このダイヤモンドナノ粒子フィルムの平均自由行程 l が約 $4\ \mu\text{m}$ 、波長 (~ 380 nm) の約 11 倍であることがわかった (図 6-4 (b))。この値は Ioffe-Regel の条件 ($kl \sim 1$, k : 波数) [13] を満たしていないため、サンプル中において強局在は生じていないと考えられる。しかしながら、これまで波長の十数倍の平均自由行程を持つ構造においても多数のスパイク状のスペクトルを有すランダムレーザー発振が観測されている[79][80]ことから、今回のサンプルが持つ波長の約 11 倍という平均自由行程も、ランダムレーザー発振を観測するに十分な値と考えられる。これらの結果から、ダイヤモンドナノ粒子フィルム中では個々の粒子ではなく、粒子の凝集体が散乱体として働いたことにより、散乱による十分なフィードバックが得られた結果、離散的なピークを示すランダムレーザー発振が誘起されたと考えられる。

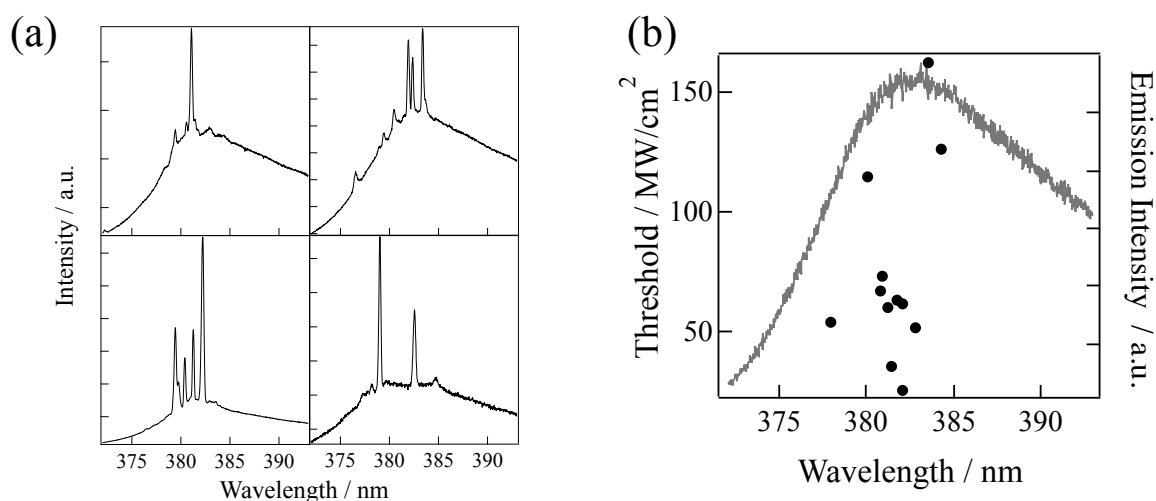


図 6-5 (a)ダイヤモンドナノ粒子フィルム中のそれぞれ異なる点で測定した発光スペクトルとその時の(b)しきい値と発振波長の関係 (●), 及びレーザー発振前の一般的な発光スペクトル (灰色実線)。

同様の測定を異なるサンプルにおける様々な場所で行った結果、図 6-3 と同様の紫外域 (~ 380 nm) においてランダムレーザー発振を観測した (図 6-5(a))。スペクトルから分かるように、それぞれの測定場所ごとに、離散的なピークの形状が異なることが確認できる。また、図 6-5(b) は様々な場所で観測したレーザー発振のしきい値と離散ピーク波長の関係についてプロットしたものに、この波長帯における一般的な発光スペクトルを重ねた図である。この結果から、発光ピーク付近において離散的なピークが確認でき、しきい値が測定場所ごとに約 $10\sim 100$ MW/cm² 程度の範囲でばらついていることがわかる。この様な、発振スペクトルの形状やしきい値のばらつきは、各測定場所の構造のランダムさを反映した結果であると考えられ、一般的なランダムレーザーの特徴とよく一致している。これらの結果から、ダイヤモンドナノ粒子フィルムにおいて、今まで報告の無い紫外域でのランダムレーザー発振が誘起されていると考えた。

一方、この様なレーザー発振の再現性は確認できているものの、1 サンプル中にて観測されるレーザー発振スポットの数は非常に少ない。一般的に、ダイヤモンドを利用したひとつの典型的なレーザーデバイスとしてラマンレーザー[81][82]があるが、今回の実験でレーザー発振を観測した波長 (378 ~ 385 nm) は、ダイヤモンド (1332 cm⁻¹ = 373 nm) やその生成過程において含まれる可能性があるグラファイト (1600 cm⁻¹ = 376 nm) のラマンピークとは異なる波長である (図 6-6)。そのため、今回観測したレーザー発振には、ダイヤモンドやグラファイトのラマン散乱は寄与していないと考えている。これに対して、Gorelik と Rakhmatullaev が、ダイヤモンドパウダーサンプルにおいて波長 380 nm 付近における発光 (図 6-7(b)) を観測したことを報告している[83]。彼らが観測した蛍光は、ダイヤモンドの N2 欠陥に由来と結論づけられており、今回観測したレーザー発振前の発光スペクトルの波長帯と形状がよく似ていることから、今回ダイヤモンドナノ粒子フィルムにおいて観測した紫外域におけるランダムレーザー発振の起源は N2 欠陥由来の発光と考えた。

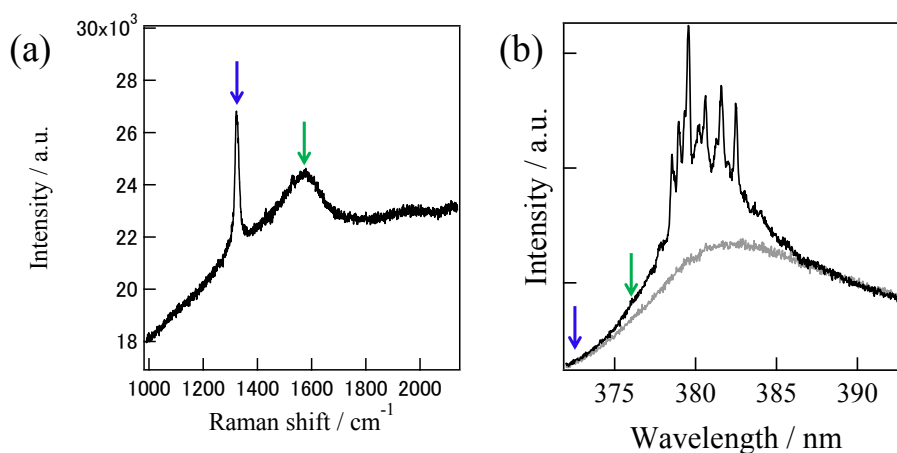
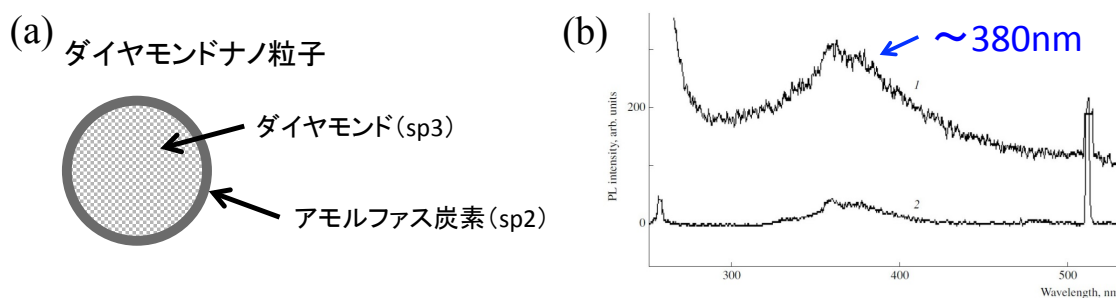


図 6-6 (a)サンプルにおけるラマン散乱スペクトル(青: 1332 cm^{-1} , 緑: 1600 cm^{-1})と (b)非線形発光挙動スペクトル (それぞれ(a)の矢印がラマンピークを示しており (b)の波長に対応している)。



V. S. Gorelik et al., *Inorganic Materials* **40**, 686 (2004).

図 6-7 (a)ダイヤモンドナノ粒子の簡略図, (b)紫外域におけるダイヤモンドの発光スペクトル。

6-3 アニール処理による発光効率の改善

N2 欠陥由来の発光によりランダムレーザー発振が誘起されたと考えているが、1 サンプル中においてレーザー発振を観測できるスポット数が数点しかない。他の先行研究において、ダイヤモンドナノ粒子の表面を覆うアモルファスカーボン層 (sp² 層, 図 6-7(a)) が、このようなダイヤモンドの N 含有欠陥からの発光を抑制するという報告がされている[84][85]。そこで本節では、ダイヤモンドナノ粒子フィルムにおいて

観測した紫外域におけるランダムレーザー発振の起源は N2 欠陥由来の発光と考え、加熱処理をすることで sp2 層を除去することによる N2 欠陥からの発光効率の改善を試みた結果について記述する。

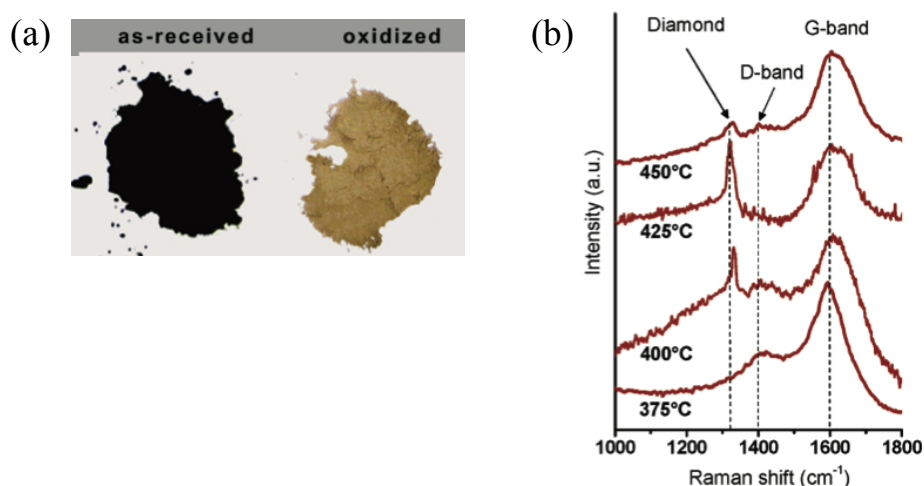


図 6-8 (a)加熱処理前(as-received)後(oxidized)のダイヤモンドナノ粒子の写真, (b) 様々な温度で加熱処理されたダイヤモンドナノ粒子膜におけるラマンスペクトル[85].

sp2 層は約 400°C以上で酸化すると言われており、これまでに空気雰囲気下において 425°Cで5時間加熱した場合、また、空気雰囲気下において 550°Cで2時間加熱することで、sp2 層がナノダイヤモンド表面から除去され、その結果、ダイヤモンドが黒色から黄色へと変化し、ダイヤモンド由来のラマンピーク ($1332\text{ cm}^{-1} = 373\text{ nm}$) が明確に確認できるようになることが報告されている (図 6-8) [85]。また、それぞれのダイヤモンドの sp2 と sp3 の含有量の違いにより、加熱時間やわずかに加熱温度の条件が異なることも明らかとなっている。一方で、約 600°C以上の高温で加熱すると、sp2 層のみならず、ダイヤモンド(sp3)自体も酸化し始めることでラマンピークが消失し、N 含有欠陥由来の発光が確認できなくなることが報告がされている[84][85]。これらのことから、今回用いたダイヤモンドナノ粒子から sp2 層を除去するため、空気雰囲気下で5時間、100-700°Cの各温度でダイヤモンドナノ粒子を加熱処理し、それぞれの粒子を用いたサンプルにおいて発光特性を測定した。

図 6-9 は加熱処理前と 400℃で5時間、加熱処理したダイヤモンドナノ粒子の写真である。加熱処理することでダイヤモンドの色が黒色から黄色に変化している様子が確認できる。発光スペクトル測定からは、どの温度で加熱処理したサンプルにおいても図 6-2(a)のようなブロードな緑色発光が確認できた。しかしながら、高強度の青色発光スポットや紫外域におけるランダムレーザー発振は 400℃以上で加熱したサンプルにおいて確認することができたものの、300℃以下で加熱処理したサンプルにおいては観測が困難であった。400℃以上の温度で加熱処理したサンプルにおいて観測したレーザー発振の発振波長としきい値の関係を図 6-10 に示す。400℃以上の温度で加熱処理したどのサンプルにおいても、図 6-3 のようなレーザー発振が観測され、加熱処理温度に依らず、利得の最大波長付近においてレーザー発振が誘起されており、しきい値は約 10~100 MW/cm² 程度の範囲に分布していることがわかる。一方で、700℃で加熱処理したサンプルにおいては、1 点しかレーザー発振スポットを確認することができなかった。これらの結果から、ダイヤモンドナノ粒子を 400℃以上の温度で5時間空気雰囲気下において加熱処理することでダイヤモンド表面の sp² 層が除去された結果、N₂ 欠陥による発光が改善されレーザー発振が効果的に観測できるようになったと考えられる。一方で、700℃で加熱処理したサンプルにおいて、わずか1点のみしかレーザー発振スポットが確認できなかったことから、先行研究の報告にもあるように 700℃以上においては sp² 層のみならず sp³、つまりダイヤモンド自身も酸化されてしまうことにより、発光効率の改善が見込めなかったと考えられる。以上のことから、今回、ダイヤモンドナノ粒子フィルムにおいて、これまでに報告例のない紫外領域において、ダイヤモンドの N₂ 欠陥由来の発光が起源であるランダムレーザー発振を観測したと考えている。



図 6-9 加熱処理前(左)後(右)のダイヤモンドナノ粒子の写真。

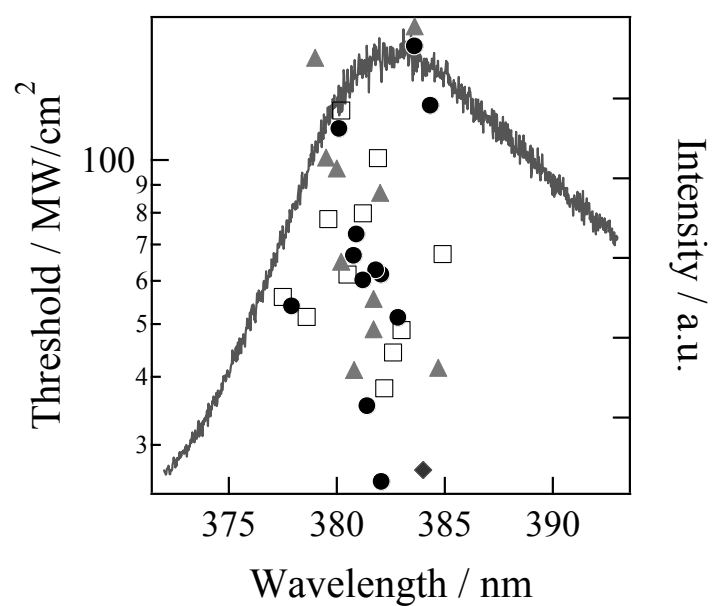


図 6-10 非線形発光挙動が観測された際のしきい値と波長の関係
 (●: 400, □: 500, ▲: 600, ◆: 700 °C) ,
 及びレーザー発振前の一般的な発光スペクトル (gray line, 右軸) .

6-4 まとめ

本章では、ダイヤモンドの NV 中心を代表とする様々な色中心による発光や、ワイドバンドギャップによる紫外～深紫外の発光を利用したランダムレーザーの実現に向け、その第一段階として、ダイヤモンドナノ粒子フィルムの光学特性の測定を試みた。その結果、ダイヤモンドナノ粒子フィルム中において初めて紫外域でのランダムレーザー発振を観測したことを報告した。また、今回観測した sp³ 層からの紫外発光を観測できるスポットを増やすため、sp³ 層からの発光を抑制していると言われていた sp³ 層の周りを覆う sp² 層の除去を、ダイヤモンドナノ粒子を空気雰囲気中で加熱処理することにより試みた。その結果、sp³ 層を侵害せず sp² 層にのみ寄与する温度（400-600 °C）での加熱処理により、sp² 層が除去され、加熱処理したサンプルにおいて、複数のレーザー発振スポットが観測できた。一方、700 °C以上の温度で加熱したサンプルでは、sp² 層だけでなく、発光の起源である sp³ 層自身にもダメージが生じた結果、わずか1点しかレーザー発振スポットを確認できなかったと考えられる。今後、ダイヤモンドの NV 中心や様々な色中心を利用することにより、同じランダム構造において励起波長を変えることで様々な波長でのレーザー発振が実現でき、また、ワイドバンドギャップを利用することで医療分野等に多く需要がある紫外～深紫外のレーザーを簡便に作製できることが期待できる。

第7章 グラフエンを利用したランダムレーザー の発振モード制御

7-1 緒言

炭素の2次元物質であるグラフエンは、シリコン（Si）の100倍以上のキャリア移動度 $2.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を有すなど様々な優れた電氣的・光学的特性を持ち、熱的・化学的に安定な物質として知られている。この様な性質を持つグラフエンは、これまで、バイオセンサーや光スイッチ、フレキシブルディスプレイや人工筋肉等としてのアクチュエータ、微小電気機械システム NEMS/MEMS（Nano/Micro Electro Mechanical Systems）といった様々なデバイスへの応用が提案されている[86]-[88]。その中でも近年は、非常に柔軟、かつ強靱である（鋼の100倍以上の破断強度 42 N/m を有し、弾性限界は約 20 %）というグラフエンの特性が注目されており、例えば最近では高い光熱変換効率を利用した新しい駆動システムが考案されている[86]。グラフエンを材料としたアクチュエータに光を照射することで、高い光熱変換効率と負の熱膨張率を持つグラフエンが弾性的に収縮・膨張することによりアクチュエータを遠隔動作させることが出来るという報告がある。具体的にはグラフエンを材料としたアクチュエータに可視光を照射することにより、物を掴んだり離したり、あるいはアクチュエータ自身が自分で歩行することが実現されている[89]-[91]。

一方、ランダムレーザーは、第1章でも述べたようにレーザー発振スペクトルは構造のランダムさを反映するため、測定場所により発振スペクトルが変化する。また、これまでランダム構造を構成する散乱体の充填率を変化させることで発振モードやしきい値の変化が確認されており、特に Sun らの報告によると、伸縮可能なランダムレーザーにおいて、構造を伸縮させる、つまり散乱体充填率を変化させることで、レーザー発振モード数が増加することを確認している[36]。具体的には、散乱体の低密度化に伴うレーザー発振モード数の増加が確認されており、これは散乱体密度の低下により、構造内に closed loop（いわゆる共振器）を形成できる領域が増えることに起因した現象であり、一般的なレーザーの共振モード間隔の考え（ $\Delta \lambda = \lambda^2/2nL$, λ : 波長, n : 屈折率, L : 共振器長）に基づき説明されている。

そこで、ランダム構造中にグラフエンを混入することで、簡便・安価に作製できる

というメリットを維持したまま、外部からの光照射によりグラフェンの弾性的な収縮・膨張に伴う散乱体充填率の変化により、発振モード変化が可能なフレキシブルなランダムレーザーが実現できるのではないかと考えた。第3, 4章において提案制御手法による空間・周波数領域における発振モード制御の有効性を示してきたのに対して本章では、光励起に伴う伸縮性を有すグラフェンを用いた新たな制御手法の提案・検証を行うため、グラフェンナノ粒子を ZnO ナノ粒子（散乱体及び発光体）と混合したナノ粒子フィルムを用いて、白色光を ON（照射）/OFF（非照射）した際のランダムレーザー発振特性の変化を観測した結果について報告する。

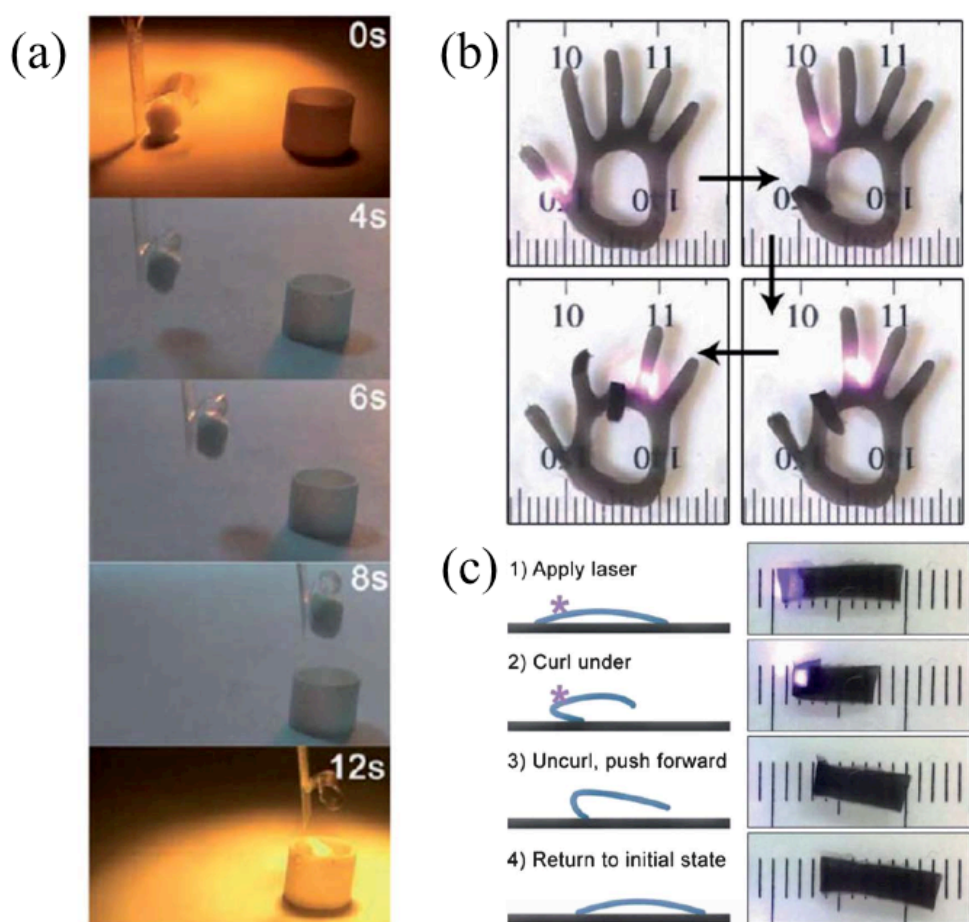


図 7-1 近赤外光の ON/OFF により動作する様々なグラフェンアクチュエータ。(a)物を掴んで離す様子, (b)手の形をしたアクチュエータの光を照射した部分の指が曲がる様子, (c)光照射によりアクチュエータが歩行（前進）する様子[86].

7-2 サンプル作製及び実験装置

図 7-2(a)に実験で使用した ZnO ナノ粒子（和光純薬、平均粒径 ~ 400 nm）とグラフェンフレーク（グラフェンプラットフォーム株式会社, Functionalized Graphene Powder, 平均粒径 ~ 600 nm）の SEM 像を示す。サンプルは、グラフェンフレークと ZnO ナノ粒子を質量比が 1 : 1 となるように純水中に分散し、その分散溶液を室温中でカバーガラス基板上（厚み: 0.45-0.60 mm）に滴下・乾燥させることで作製している(図 7-2 (d))。また、比較のために ZnO ナノ粒子のみで同様の作製方法にてリファレンスサンプルを作製した（図 7-2 (c)）。

測定には第3章で紹介した光学系を用いている。励起光源として LD パルスレーザー（teemphotonics 社, PNV-M02510-130, 波長 355 nm, 繰り返し周波数 1 kHz、パルス幅 300 ps）を、また、グラフェンを収縮・膨張させるための制御光として、顕微鏡に装着されている白色光源を利用した。励起光を対物レンズ（ $\times 60$ 、NA = 0.85、Nikon 社製、Plan Flour、スポット径 ~ 60 μ m）を用いてピエゾステージに固定したサンプルに集光した。サンプルからの蛍光は同じ対物レンズで集光し、CCD カメラを装着した分光器に導入することで発光スペクトルを測定した。また、サンプルからの発光を、ピエゾステージを走査しながら各スポットにおける発光強度を光電子増倍管で測定することで強度分布を作成した。実験の際は、制御光である白色光源を ON/OFF した際の発光スペクトルを測定することで、レーザー発振モード変化の様子を観測を行った。

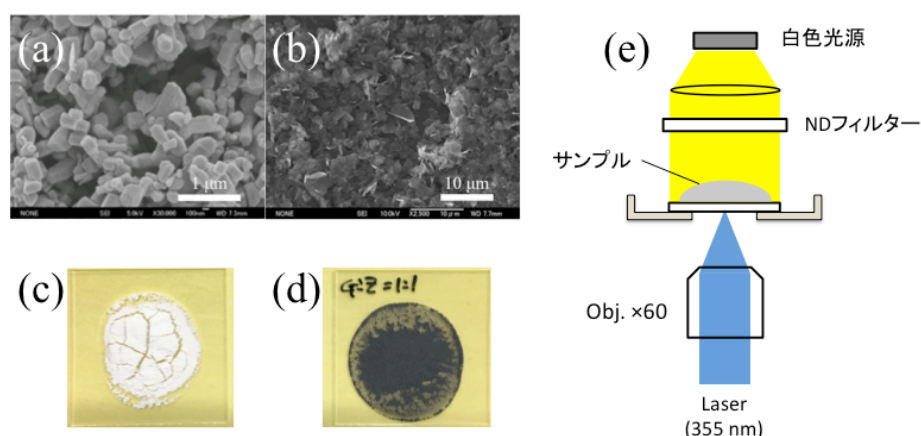


図 7-2 (a)ZnO ナノ粒子 (~ 400 nm) と (b)グラフェンフレーク (~ 600 nm) の SEM 像, 及びサンプル写真(c)ZnO ナノ粒子フィルム, (d)グラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルム（質量比 1 : 1）, (e)実験系の概略図。

7-3 グラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルム中のレーザー発振特性

図 7-3 にグラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルムにおいて白色光を ON/OFF した際に観測したレーザー発振スペクトル及び、その時のレーザー発振強度の励起光強度依存性を示す。スペクトルから、利得の最大波長付近にマルチモードのレーザー発振ピークが確認できる。また、発振強度の励起光強度依存性からは約 50 MW/cm^2 （しきい値）以降、急激な発光増強が確認できることから、グラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルムにおいてランダムレーザー発振が誘起されていることがわかる。同様のスポットにおいて、励起光強度を一定のままサンプルに白色光を照射した際のデータを図 7-3 (a) 赤で示している。白色光を照射することで、レーザー発振波長が長波長側へシフトし、発振強度が低下している様子が確認できる。さらに白色光を照射したまま発光強度の励起光強度依存性を測定したデータを図 7-3 (b) に赤でプロットした。白色光を照射することでしきい値が 50 から約 100 MW/cm^2 へと変化している様子が確認できる。また、これらの変化は白色光の ON/OFF により再現性があることを確認している。これらの結果から、グラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルムにおいて白色光を ON/OFF することでレーザー発振モード変化が誘起可能であることを示した。

同様の測定を ZnO ナノ粒子フィルムでも行った結果を図 7-3（挿入図）に示す。レーザー発振している状態で、励起光強度一定のまま白色光を照射しても、ランダムレーザーの特徴であるピークの強度揺らぎが確認できる以外、発振スペクトルがほとんど変化していない様子が確認できる。さらに、発光強度の励起光強度依存性からは、グラフェンを混入したサンプルのしきい値（約 50 MW/cm^2 ）より低いしきい値（約 20 MW/cm^2 ）が確認できる。これは、グラフェンを混入したサンプルにおいて励起光及び ZnO の発光がグラフェンに吸収されたことによりしきい値が高くなった結果であると考えている。これらの結果から、今回観測した白色光照射による発振モード変化は、グラフェンを混入したことにより誘起されるようになったと言える。

また、これまでの測定をグラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルム中の様々な場所において繰り返し行った結果を図 7-4 に示す。図 7-3 で見られた結果と同様に、どのスポットにおいても、白色光を照射することによりレーザー発振波長が長波長側にシフトし、発光強度が減少している様子が確認できる。このように、試料中の様々なスポットにおいて同様の結果が観測されている。

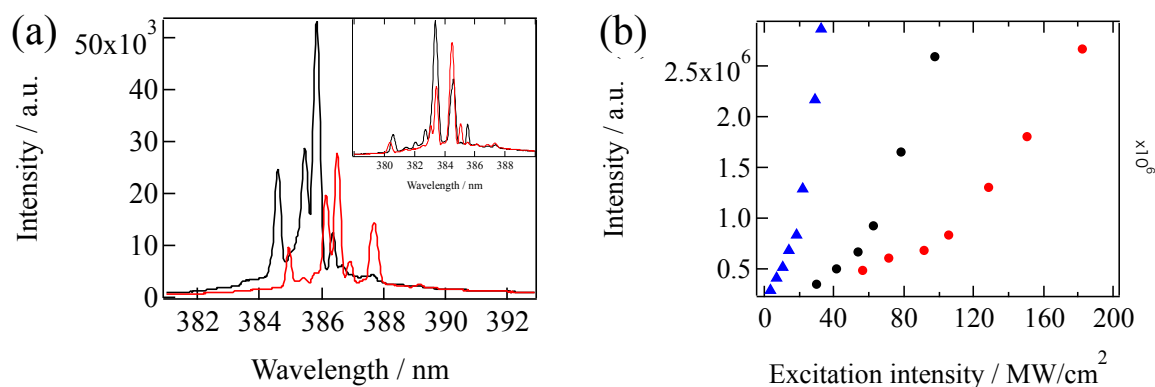


図 7-3 (a)白色光を ON/OFF した際のグラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルム及び、ZnO ナノ粒子フィルム（挿入図）におけるレーザー発振スペクトル（黒：白色光 OFF, 赤：白色光 ON）とその時の(b)レーザー発振ピーク強度の励起光強度依存性（黒：白色光 OFF, 赤：白色光 ON, 青：ZnO ナノ粒子フィルム）。

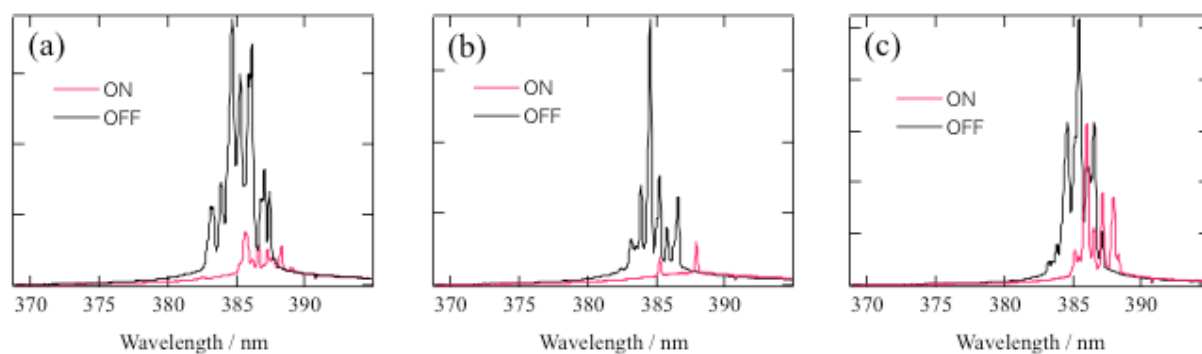


図 7-4 グラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルム中の異なる場所におけるレーザー発振スペクトル（黒：白色光 OFF, 赤：白色光 ON）。

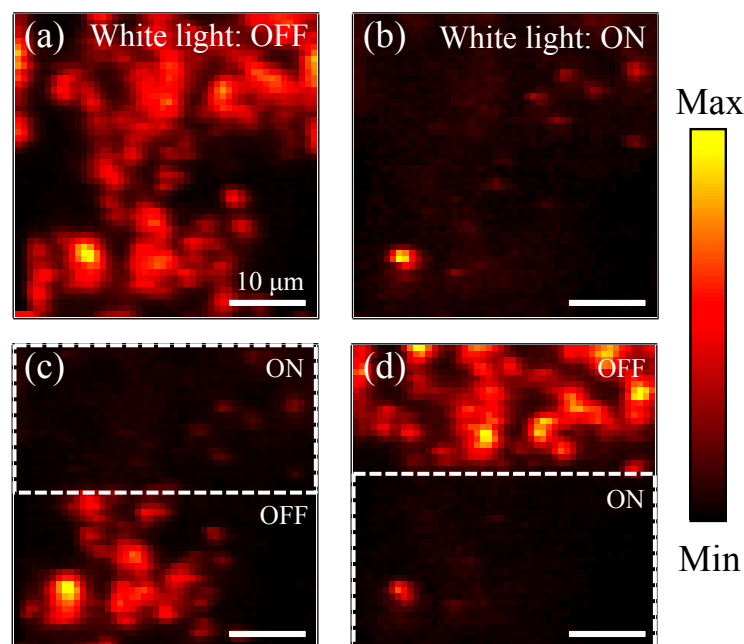


図 7-5 白色光を ON/OFF した際のグラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルムからの発光強度分布（スケールバー：10 μm ）．白色光：(a) OFF, (b) ON, (c)上半分のみ ON, (d)下半分のみ ON.

図 7-5 に白色光を ON/OFF した場合のグラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルムにおける発光強度分布を示す。測定の際は、測定位置と励起光強度を一定に保ったまま、白色光の ON/OFF のみ切り替えて測定を行った。白色光を OFF にした状態から、白色光をサンプル全体に照射（ON）することで全体の発光強度が低下している様子が確認できる（図 7-5 (a,b)）。さらに、同様の場所において測定範囲の上半分（点線の範囲）のみ、白色光を照射した場合の発光強度分布を図 7-5 (c)に示す。測定の際は、点線の範囲を測定している時間帯のみ白色光をサンプルに照射し、それ以降は白色光を OFF にした状態で強度分布の測定を行った。白色光照射前の発光強度分布（図 7-5 (a)）と比較すると、白色光を照射した範囲のみ、発光強度が低下している様子が確認できる。同様の測定を測定範囲のうち下半分にのみ白色光を照射した場合についても同様の結果が得られた（図 7-5 (d)）。これらの結果から、白色光の ON/OFF により発光強度を変化させることができ、かつ、白色光を照射する範囲を選択することで、発光強度を変化させる領域を選択できることを示した。今回は、特定の測定時間範囲に

において白色光を照射することで、図 7-5 のような結果を得たが、例えば、空間光変調器 (SLM: Spatial light modulator) を用いて白色光自身を任意の形状に調節することでより意図的な空間的な制御が可能になると考えている。

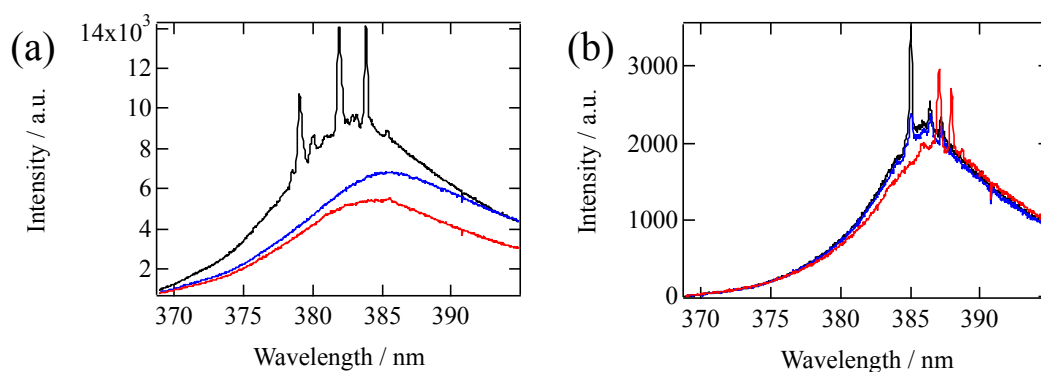


図 7-6 (a)白色光照射及び加熱した際のグラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルム及び、(b)ZnO ナノ粒子フィルムにおける発光スペクトル (黒: 白色 OFF/RT, 青: 白色 ON/RT, 赤: 白色 OFF/50 °C) .

ここからは、白色光照射によるレーザー発振特性変化のメカニズムについて考察していく。グラフェンはその優れた特性から、波長無依存で超高速かつ小型な可飽和吸収体としてレーザー素子への応用が検討されている。これまでグラフェンが可飽和吸収体として、フェムト秒オーダーでの高速応答を示すことが理論・及び実験的に報告されている[92][93]。これに対して、今回グラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルムにおいて観測した白色光照射に伴うランダムレーザー発振状態の変化は、数秒～数十秒かけて生じることからグラフェンフレークの可飽和吸収特性による現象ではないと考えられる。他の可能性として、アクチュエータにも動作原理として利用されている負の熱膨張率によるグラフェンの収縮・膨張が、レーザー発振状態変化の鍵になっていると考えられる。グラフェンを混入したサンプル中に白色光を照射することで、白色光を吸収したグラフェンフレークが加熱されることで収縮し、結果的にレーザー発振に寄与するランダム構造が変化することで、レーザー発振状態変化が誘起されている可能性が考えられる。この予想が正しければ、白色光ではなく、サンプルを直接温めることでも同様な発振状態変化を観測できると考え、サンプルの加熱前後の発光スペ

クトルを取得することで発振のメカニズムの検証を試みた。実験では、顕微鏡上にサーモプレートを設置し、サンプルをサーモプレートで加熱した前後の発光スペクトル測定を行った。比較のため、同様の測定場所において白色光を照射した際のスペクトルもあわせて測定した。

図 7-6 (a)中の黒線で示したスペクトルはグラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルム中において、観測した一般的なレーザー発振スペクトル（白色光: OFF, 室温 (RT)）を示している。このレーザー発振を観測した状態から、測定位置と励起光強度は一定 ($1.5 \times I_{th}$) のまま、サーモプレートを 50°C に設定し、サンプルを加熱した時のスペクトルを赤線で示す。加熱前と比べ、レーザー発振が抑制されたブロードな発光スペクトルが確認でき、そのピーク波長は長波長側へシフトしていることがわかる。その後、サーモプレートによる加熱を止め、室温に戻った後に再びスペクトルを測定すると、元の加熱前のスペクトルと同様の発振スペクトルが確認できた。さらに比較のため、同様のスポットにおいて励起光強度一定のまま、白色光を照射した場合のスペクトルを青線で示す。白色光を照射することで、加熱した場合と同様の結果（レーザー発振が抑制され、中心波長が長波長側へシフトしたブロードな発光スペクトル）が確認できる。図 7-3(a)においては、励起光強度がしきい値より十分大きい値だったため、白色光を照射してもレーザー発振が完全に抑制されず、発光強度が下がる程度の変化であったが、発光ピーク波長の長波長側へのシフトなど、同様な傾向が図 7-6 においても観測されていると言える。これらの結果から、加熱及び白色光照射により負の熱膨張率を有すグラフェンが収縮したことにより、最適な発振状態から構造が変化したため、レーザー発振状態変化が観測されたと考えられる。

また、比較のためグラフェンを混入していない、ZnO ナノ粒子フィルムにおいても同様の測定を行った。その結果、白色光を照射した場合はほとんど変化せず（青線）、一方 50°C に加熱した場合は、わずかに発振強度が低下し、発振波長が長波長側へシフトしたスペクトル（赤線）が確認できる（図 7-6 (b)）。中村らによると、ZnO ランダムレーザーの発振波長は温度が高くなるほど長波長側へシフトすることが報告されており[45]、特に、今回観測した室温から 50°C の上昇に対して約 3 nm 程度のシフトすることはその報告と一致する。この現象は、バンド構造に対するキャリア多体効果によってバンドギャップの再構成（Band-Gap Renormalization: BGR）が生じ、バンドギャップが収縮することに起因する。これらの結果から、図 7-6 のそれぞれのサンプルにおける励起光強度等の測定条件を同様にしたにもかかわらず、ZnO ナノ粒子フ

イルムにおいてはグラフェンを混入した場合に観測されたレーザー発振の抑制等の顕著な発振状態変化は観測されなかった。このため、今回のレーザー発振状態の変化には、温度変化に伴う ZnO の発光特性変化よりも、グラフェンの伸縮が支配的に寄与していると予想される。

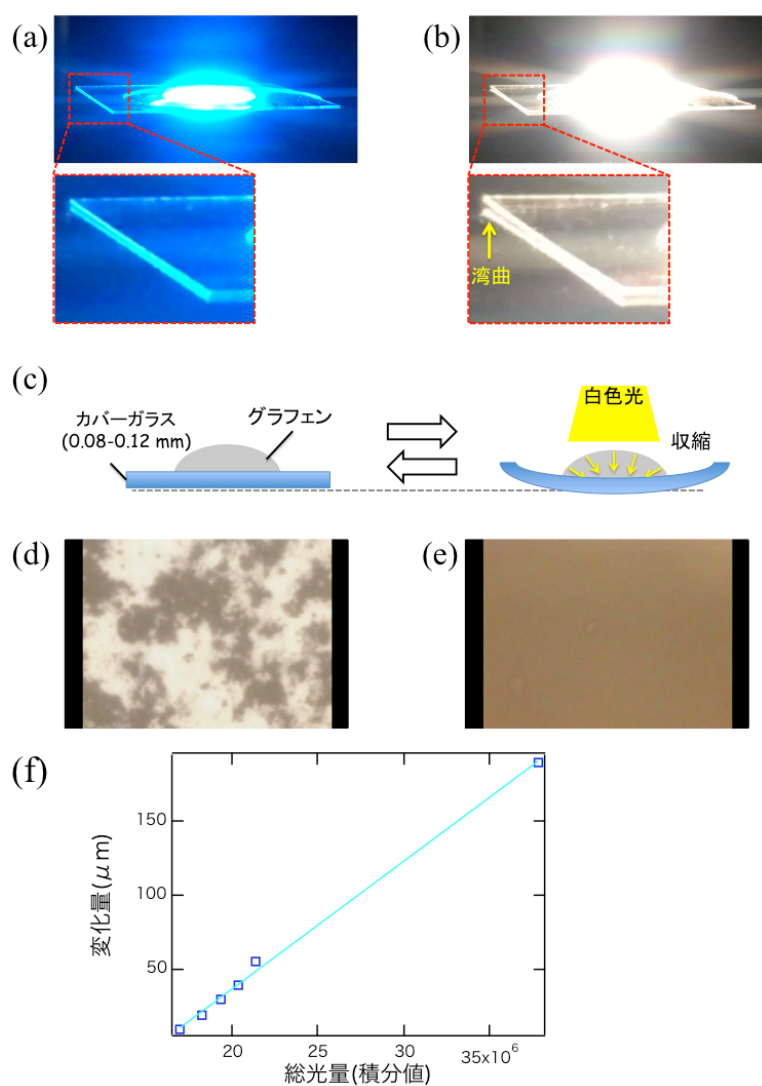


図 7-7 白色光の(b)ON/(a)OFFによりカバーガラスが湾曲した写真.
白色光照射(d)前(e)後のサンプル表面の CCD 画像.
(f)カバーガラスの曲がり具合とサンプルに照射した白色光の光量の関係.

実際に白色光照射によりグラフェンが収縮しているかどうかを確認するために、グラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルムを今までより薄いカバーガラス上(厚み ~ 0.1 mm)に作製したサンプルを用意した。そのサンプルに白色光を照射するとカバーガラスの縁が反り返っている様子が確認できる(図 7-7(b))。実験の都合上、白色光 OFF にする際には観測用に白色光に比べ弱い青い光を照射している。一方、白色光を OFF にすると反り返りは元に戻り(図 7-7(a))、白色光の ON/OFF に伴い、繰り返し同様の変化が観測できる。この変化を表したイメージ図を図 7-7(c)に示す。また、この際のサンプル表面の CCD 画像を図 7-7(d,e)に示す。図 7-7(d)は、白色光を照射する前にサンプル表面にピントを合わせた状態を示している。画像中の黒い部分がグラフェンで、白い部分は ZnO ナノ粒子である。この状態から、白色光を照射すると、基板の湾曲によりピントがずれ、20-30 秒後には図 7-7(e)のように完全にピントがずれた状態となり、やがて変化が止まる様子が確認できる。次に、白色光照射強度に対する基板の曲がり具合を測定した結果を図 7-7(f)に示す。実験では、波長 400~900 nm の範囲におけるスペクトルの積分強度を白色光の強度としており、強度の調節は、スペクトル形状が変化しないよう、顕微鏡の調節機能ではなく ND フィルターを用いて調節している。また、図 7-7(c-e)で確認した基板が曲がることにより焦点位置からずれることを利用し、焦点位置からのずれ分を、基板の曲がり具合としてプロットした。図 7-7(f)の結果から、照射する白色光強度が高くなるにつれ、基板の曲がり具合も大きくなっていることがわかる。この変化は、ZnO を含まないグラフェンナノ粒子膜を同様に作製したサンプルにおいても確認できるが、ZnO のみのナノ粒子膜では観測できなかった。以上のことから、今回観測した基板の変化は、負の熱膨張率を持つグラフェンが白色光照射により収縮したことにより生じた結果である可能性が高いと考えられる。このことから、白色光の照射光量に応じてグラフェンに加わる熱量が決まるため、その熱量に応じてグラフェンの収縮率が変化する結果、各光量に応じた基板の変化量が観測されたと考えられる。尚、前半の実験で用いた厚み: 0.45-0.60 mm の基板においては、この様な湾曲は確認されていないため、基板上における構造の変化のみが、レーザー発振特性の変化に寄与していることを強調しておく。以上の結果から、グラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルムにおいて観測された発振状態変化の起源は、グラフェンの負の熱膨張率と ZnO の発光特性の温度依存性によるものであり、特に図 7-6 の結果の比較から、白色光の ON/OFF に伴う負の熱膨張率を有すグラフェンの収縮・膨張が発振状態変化に支配的に寄与していると考えられる。

7-4 制御光の波長依存性

これまで、グラフェンの制御光として白色光を用いてきたが、特定の波長帯の光を制御光として用いた場合も同様に変化が誘起されるか検証を行った。制御光は、これまで実験で用いた顕微鏡の白色光源を利用し、カラーフィルターを用いて、赤、緑、青に対応する波長帯の光を切り出して使用した。この時の各波長帯のスペクトルを図 7-8(a)に示す。また、合わせて各色スペクトルの波長約 350-750 nm の範囲における積分強度を図 7-8(b)に示す。

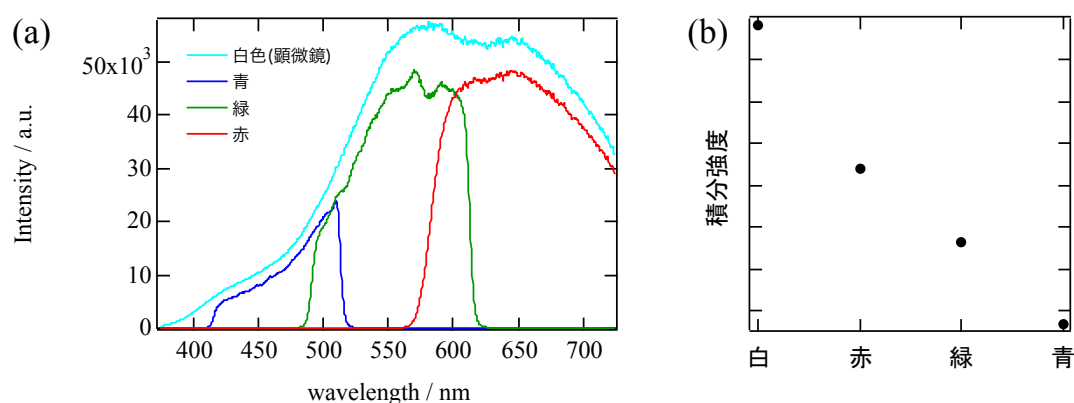


図 7-8 各制御光の(a)蛍光スペクトル,及び
(b)積分強度 (積分範囲: ~350-750 nm) .

先ほどと同様に、薄いカバーガラス上（厚み ~0.1 mm）にグラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルムを作製したサンプルを顕微鏡上にのせ、試料上の同スポットにおいてピントが合った状態から、各色の制御光を照射した時のカバーガラスの変化の様子を確認した。その変化の様子を図 7-9 に示す。青色の制御光を用いた場合、照射前後を見比べてもほとんど変化してない様子が確認できる（図 7-9(a)）。一方で、青色以外の緑、赤、白色光を用いた場合には、照射後にピントがずれている様子が確認できる。この時のピントのずれ量を測定した結果、白色光を照射した場合が最もずれ量が大きく、次いで赤色、緑という順となった。これまでの結果から、各色の制御光を照射した際の変化量が、図 7-8(b)に示した各制御光の総光量に依存している、もしくは、グラフェンの吸収特性等に依存していると考えられる。

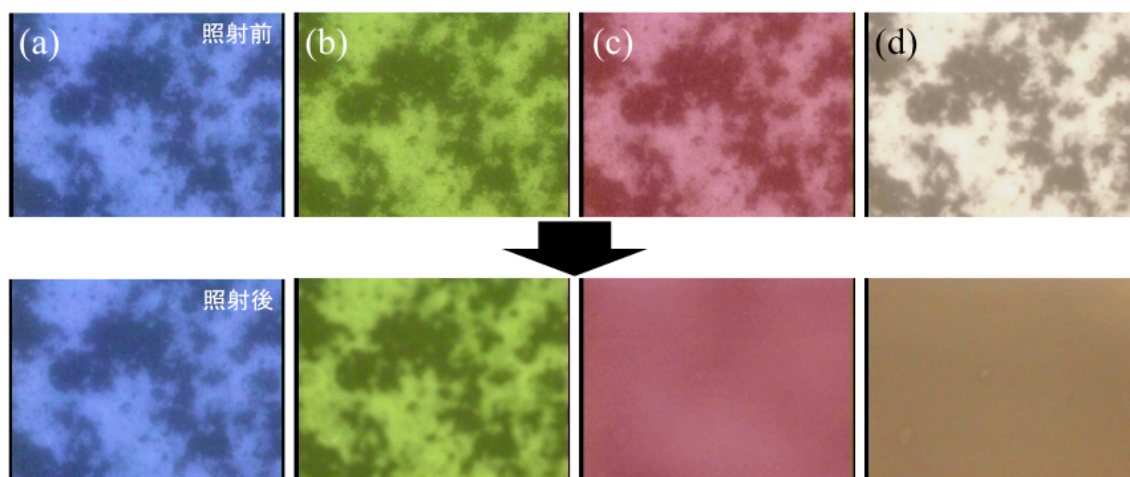


図 7-9 試料の同スポットに対して各色の制御光を照射した際のピントずれの様子. (a)青, (b)緑, (c)赤, (d)白色.

これらの仮定を検証するため、制御光として赤色、及び白色光を照射した時に、特定の変化量の値を示した際の各制御光の照射光量の測定を行った。その結果を図 7-10 に示す。この結果から、変化量が 10, 20, 60 μm となった時の、赤色、及び白色光の照射光量がほぼ同程度であることが確認できる。さらに、グラフェンは赤外から可視域にかけて 2.3 %の吸収特性を示すウルトラワイドバンド光学材料として知られている。このことから今回の結果を考察するに、制御光照射に伴う基板の変化は、制御光の波長帯ではなく、照射した総光量に依存していると考えられる。そのため、図 7-9 の結果については、光量の少ない青色を照射した場合は変化が見られず、その他は光量の積分強度（図 7-8(b)）に応じて変化度合いが決まっていたと考えられる。

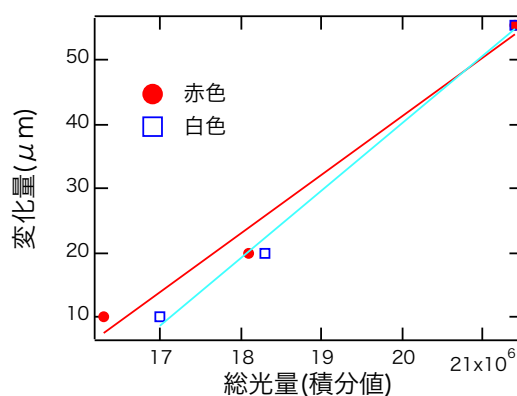


図 7-10 カバーガラスの曲がり具合とサンプルに照射した赤色、及び白色光の光量の関係。

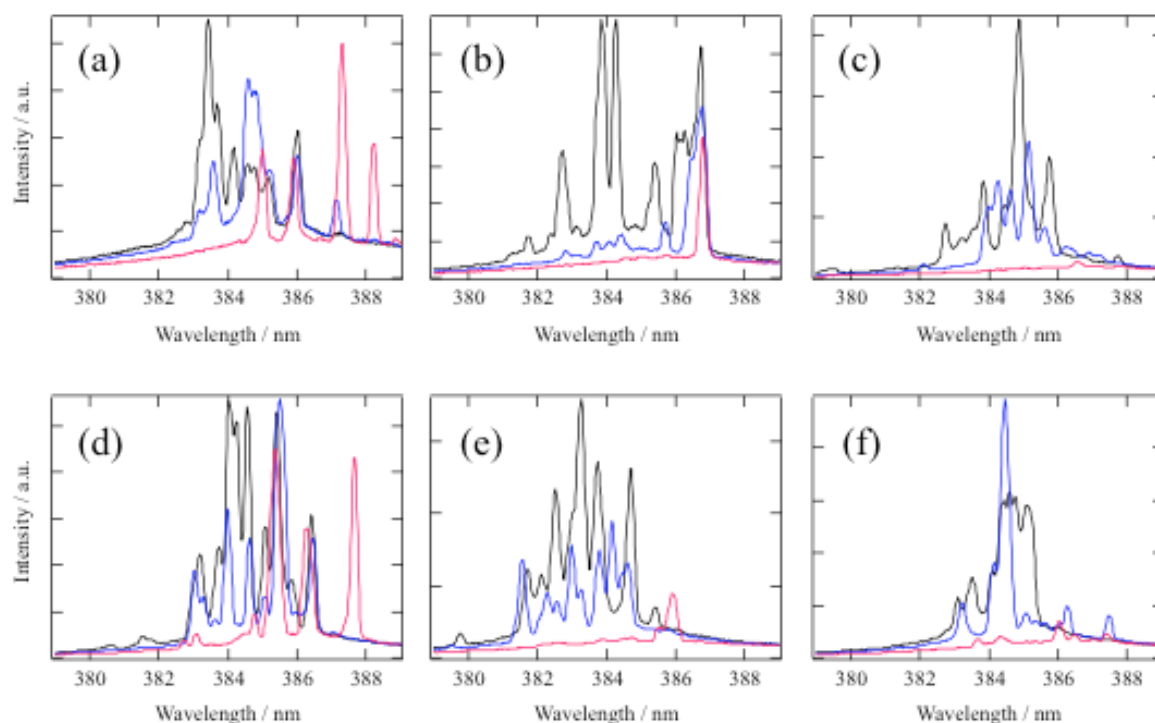


図 7-11 試料中の異なる場所におけるレーザー発振スペクトルの白色光照射強度依存性（規格化した積分値，黒: OFF，青: 1，赤: 4）。

7-5 レーザー発振特性の白色光強度依存性

前項まで、グラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルムに制御光を照射することでレーザー発振特性が変化することを確認し、薄い基板を用いた実験から、照射光量が基板の変化量に寄与していることを明らかにしてきた。このことから、レーザー発振特性変化にも照射光量が効いてくると考え、レーザー発振特性の白色光強度依存性の測定を試みた。図 7-11 に、試料中の異なる場所におけるレーザー発振スペクトルの白色光強度依存性を示す。この時、異なる 2 つの強度の白色光を照射しており、強度の低い照射強度を 1 とした時、強度の高い照射強度は 4 となり、それぞれ青と赤色のスペクトルに対応している。また、白色光を照射しない時のスペクトルを黒で示している。この結果から、白色光照射強度に依存してスペクトルが変化している様子がどの場所においても観測できる。全体的な特徴として、白色光の照射強度が高くなるほど、スペクトルの中心波長がよりレッドシフトし、発光強度が減少している様子が確認でき

る。中には図 7-11(c,f)のように、高強度の白色光照射によりレーザー発振が抑制されているスポットも見受けられる。これらの結果から、レーザー発振特性が白色光の照射強度に依存していることが確認できた。

次に、波長のレッドシフト及び発光強度の低下について考察していく。白色光の照射強度が高くなるほどサンプルが加熱され、サンプル中のグラフェンはより収縮し、ZnO の発光特性が長波長側にシフトすると考えられる。つまり、グラフェンの収縮により構造が変化することで最適な発振状態から外れていくため、発振強度が低下すると考えられる。また、単純に熱の影響により、励起されたキャリアが熱振動による非発光輻射パスに遷移することによる発光強度の低下も合わせて考えられる。この検証の一例として、白色光を照射した状態でレーザー発振スポットを見つけた後、白色光を OFF にすると、白色光を照射していないにも関わらず発光強度が低下する様子が確認された。つまり、白色光を照射した状態が最適なレーザー発振状態となっており、白色光を切ることで、グラフェンが膨張し最適な発振状態である構造状態から外れていったため、発光強度が減少したと考えられる。また、発振波長のレッドシフトに関しては、白色光照射により加熱された ZnO の発光ピークが、先に述べたバンドギャップ再構成効果により長波長側にシフトしたことが大きな要因と考えている。

これまでの測定を行う中で、白色光を照射することで、レーザー発振モード数が少数モード化する様子がいくつも観測されている。これまで、ランダム構造の散乱体充填率の高密度化に伴うランダムレーザー発振ピーク数の減少が報告されている[94][95]。つまり、今回の実験においても、白色光照射に伴うグラフェンの収縮により、レーザー発振に寄与する構造周辺の散乱体充填率が高密度化することにより、少数モード化している可能性が示唆される。そこで、幾つかの異なる発振スポットにおいて、励起光強度を一定に固定したまま、少数モードとなるように白色光強度を調節した際のレーザー発振スペクトルを図 7-12 に示す。白色光照射強度を調節することで、どのスペクトルも照射前より発振モード数が少数化していることが確認でき、中には図 7-12(a,c,d)のようにほぼシングルモードで発振しているスポットも観測できた。一方、その他の少数モード化の原因として、白色光照射による高いしきい値化が挙げられる。一般にランダムレーザーは、最も利得の高い波長からレーザー発振が開始されるため、しきい値付近は少数モードでのレーザー発振が誘起される。しかし、図 7-12(a,c)に見られるように、白色光照射前の発光強度より、白色光照射後の方が明らかに高強度のレーザー発振を示しており、しきい値の低下による少数モード化とは

考え難い。今後、白色光の照射条件によりどのように構造変化が生じているか等、さらなる詳細な検証が必要であるが、これらの結果は、グラフェンを利用した発振モード制御の実現可能性を示唆する結果であると考えられる。

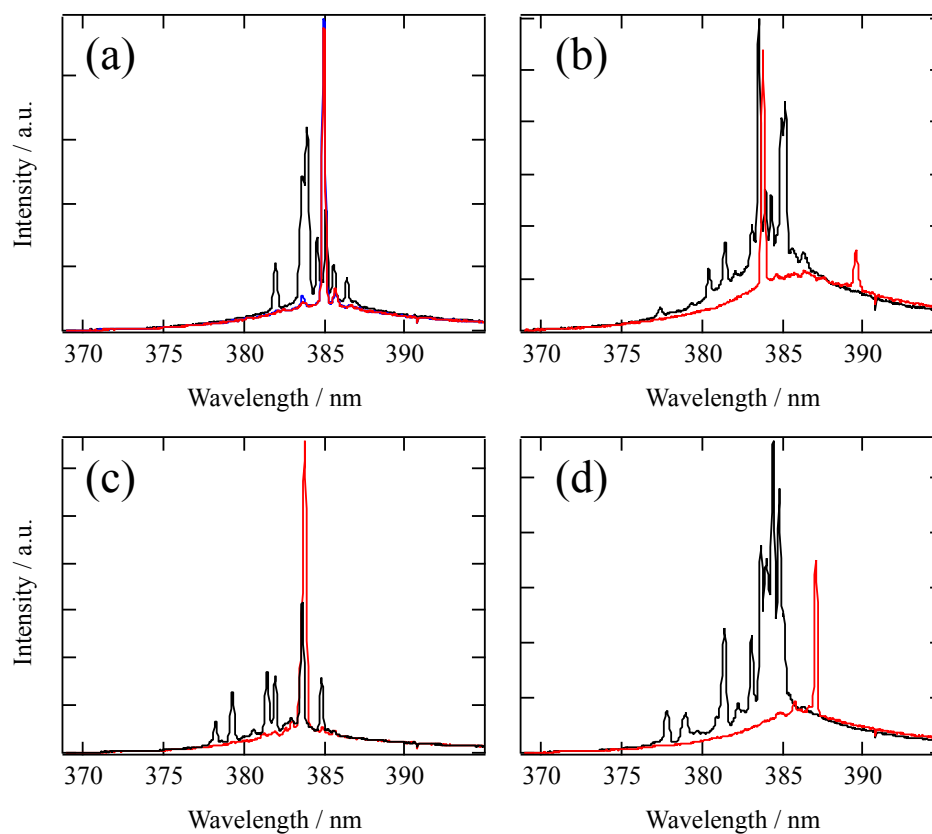


図 7-12 異なる場所における白色光照射によるレーザー発振モード数の少数モード化（黒：白色光 OFF, 赤：白色光 ON）。

7-6 まとめ

本章では、ランダム構造中にグラフェンを混入することで、簡便・安価に作製できるというメリットを維持したまま、外部からの光照射によりグラフェンの弾力的な収縮・膨張に伴う散乱体充填率の変化により、発振モード変化が可能なフレキシブルなランダムレーザーの実現を目的とし、実際にグラフェン混入 ZnO ナノ粒子フィルムに白色光を ON/OFF したときのレーザー発振モード変化を観測した。その結果、白色光を ON/OFF することで、グラフェンの伸縮に起因したレーザー発振モード変化が確認でき、発振波長や発振ピーク強度に白色光強度が依存していることを明らかにした。また、サーモプレートによる加熱実験や薄いカバーガラスの湾曲を観測した実験から、白色光照射による負の熱膨張率を持つグラフェンの収縮・膨張が今回観測した発振モード変化の主要な要因であることを示唆した。今後、グラフェン混入濃度の発振特性への影響や白色光照射強度と構造変化量の定量的な関係を明らかにすることができれば、制御性の向上も期待できると考えている。また、制御手法の発展として、構造化照明等を用いることで発振モード変化を誘起する領域を空間的に選択できることが期待される。

第8章 総括

8-1 緒言

ランダム構造は、構造の不規則さを利用した光閉じ込め構造であり、材料や形状の自由度が高く、大面積化が容易で広範な発光吸収特性を有すことから、特に、発光デバイスやセンサー等の光捕集構造への応用が期待されている。本研究では、このようなランダム構造の実用化へ向けた一つの課題である、構造内に閉じ込める光のモード制御について検討を行った。制御を実現するため、制御手法の提案し、実験的検証を行った結果、ランダム構造においてもレーザー発振波長やモード数を制御できることを明らかにした。さらに、制御した結果、これまでに報告例の無い特異なランダムレーザー発振特性を観測したため、その発振状態解析を行った結果、通常制御された規則的な共振器において観測されるような励起子と光子の強結合に基づくレーザー発振が誘起されている可能性を示唆する結果を得た。また、2次元ランダム構造である ZnO ナノロッドアレイ構造においても上記制御手法が有効である可能性を明らかにした。さらに、ランダム構造の新たな材料としてダイヤモンドナノ粒子を用いることで、初めて紫外域でのレーザー発振に成功した。また、グラフェンを用いた新たな制御手法の検討も行い、その有効性を確認した。以下に、各章で得られた成果の概要と、今後の展開についてまとめ、本論文の結論とする。

8-2 本研究の成果

第3章では、数値解析により提案した制御方法を実験的に検証するため、液中レーザー溶解法を用いて粒径の均一な球状 ZnO ナノ粒子を作製し、欠陥領域として蛍光ポリスチレンナノ粒子を採用した。作製した球状 ZnO ナノ粒子と欠陥領域である蛍光粒子から成るランダムレーザーを作製し、その構造中の欠陥領域において、発光ピークとは異なる短波長側で、低いしきい値かつ少数モードのレーザー発振が誘起されることを確認した。この発振特性は、従来の一般的な ZnO ランダムレーザーとは異なる特性であり、共鳴特性による光閉じ込め効果の改善により一般的な ZnO ランダムレーザーより一桁も低いしきい値を実現した。さらに、散乱体粒径の変化に伴うレーザー発振波長の変化や、欠陥サイズの変化に伴うレーザー発振モード数の変化を確認

したことから、本制御手法により、ランダムレーザーの低しきい値化及び、発振モード（波長・モード数）が制御可能であることを示した。

第 4 章では、発振モードを制御した結果、従来に報告例の無い特異なランダムレーザー発振特性を観測したため、その発振状態を明らかにするため、発振特性の温度依存性の測定、及びしきい値のキャリア密度解析を行った。その結果、一般的な ZnO ランダムレーザーでは、高励起状態において、電子正孔プラズマ由来の通常の反転分布を伴うレーザー発振が観測されたのに対して、共鳴特性を制御したランダムレーザーでは、しきい値キャリア密度が Mott 転移密度近傍であることから、励起子由来の発光が寄与したレーザー発振が誘起されている可能性を示唆する結果を得た。さらに、共鳴特性を制御したランダムレーザーにおいて極稀に観測できる 2 段階のしきい値を持つレーザー発振スポットにおいて、同様の解析を行った結果、1 段階目が励起子由来の、2 段階目のしきい値では反転分布を伴う電子正孔プラズマ由来のレーザー発振が誘起されている結果を得た。また、2 段階しきい値と同時に、発振ピーク波長のブルーシフトや半値幅の増減を観測しており、この特徴はポラリトンレーザーの特徴とよく一致することから、共鳴特性を制御したランダムレーザーの起源として、励起子ポラリトンが寄与している可能性も考えられる。以上の結果は、提案制御方法により、ランダムレーザーの発振波長制御や低しきい値化が達成された結果、厳密に制御された規則的な共振器で観測される励起子由来のレーザー発振を、ランダム構造においても誘起が可能であることを示唆している。

第 5 章では、ランダムレーザーを照明等の発光デバイスとしての応用や、電流励起型への応用を見据えて、ZnO ナノロッドアレイ構造におけるランダムレーザー発振特性の測定を行った。実験的検証をするにあたり、レーザー誘起水熱合成法による、ZnO ナノロッドアレイ構造の作製を試み、作製条件である成長時間を調節することで、直径の異なるナノロッドアレイ構造の作製に成功した。さらに、ロッド径の異なる ZnO ナノロッドアレイ構造において、それぞれレーザー発振特性を検証した結果、各サンプルにおいて発振しきい値の違いが確認され、ランダムレーザー発振しきい値が成長時間に依存することを明らかにした。この結果は、ナノロッドの直径によって決まる Mie 共鳴に起因しているものと考えられ、本制御手法の 2 次元での有効性を示唆する結果を得たと言える。

第 6 章では、本制御手法を他材料・他波長で検証することを見据えて、ランダム構造の材料としてダイヤモンドを用いた実験を行った。ダイヤモンドは高屈折率のため散乱としても有望であり、ワイドバンドギャップ由来の深紫外～紫外域の発光や、NV センター等の様々な結晶欠陥由来の発光など様々な波長帯での発光が期待できる。実験の結果、ダイヤモンドナノ粒子フィルムにおいて、ダイヤモンドの N2 欠陥に由来する紫外域（～380 nm）でのランダムレーザー発振を観測した。この結果は、発光効率の改善やその他の波長による検証等を行う必要があるが、ダイヤモンドの欠陥準位の発光を利用したランダムレーザーの実現可能性を示唆するものと考えられる。

第 7 章では、光励起に伴う伸縮性を有すグラフェンを用いた新たな制御手法の検討を行った。グラフェンを混入した ZnO ランダム構造に、グラフェンを励起する制御光である白色光を照射することで、構造の散乱特性がグラフェンの収縮により変化し、それに伴いレーザー発振状態が変化することを確認した。さらに、白色光強度に依存して、レーザー発振波長や発光強度、モード数が変化する様子を確認した。今後さらなる検証は必要であるが、制御光の照射範囲選択による空間的な変調や、散乱体の共鳴特性を利用した制御方法との組み合わせにより、より詳細な制御の実現が期待される。

8-3 今後の展望

本研究では、共鳴散乱体と欠陥領域を利用したランダムレーザーの発振モード制御方法の実験的検証を行い、ZnO を用いた 3 次元のナノ粒子凝集体ランダム構造において制御手法の有効性を示した。上記のランダムレーザー素子は、球状粒子と欠陥領域を担うポリマー粒子の分散溶液を塗布するだけで作製できる。このため、小型で安価なレーザー素子が容易に作製でき、照明等の光源、レーザーディスプレイ、イメージング光源等の発光デバイスへの応用が期待される。また、今回の結果は、ランダム構造中に誘起される光局在モードを制御した事に基づいた結果であることから、温度やひずみセンサー、光触媒、流体計測や腫瘍検出を実現する簡便安価に作製可能な新たな光反応場の一つとしての可能性を示していると考えられる。前述の多様なデバイス応用の実現を考慮すると、用途に応じた共鳴波長帯やランダム構造を構成する材料を選択することが必須となる。そのため、本研究でもダイヤモンドやグラフェンを用いて取り組んだが、今後も継続して、様々な材料や波長帯において、本制御手法の有効

性を検証することが重要となる。また、ランダムレーザーの実用化において電気励起は重要な技術的課題であり、特に照明等の光源としてのランダムレーザーの利用を考えた場合には、効率的に入出力を行えることが望ましい。これに対しては、3次元的な光閉じ込め効果を有す粒子の凝集体よりも、2次元ランダム構造であるナノロッドアレイ構造がより適していると考えられる。そのため、今後、ナノロッドアレイ構造においても本制御手法の有効性が検証され、レーザー発振モードが制御可能な電気励起型のランダムレーザーが実現されることを期待する。

最後に、本研究の得られた知見が、今後、ランダム構造中におけるモード制御技術の進展に寄与し、モードを制御したランダム構造を利用したスペckルフリーイメージング光源とうの発光デバイスや、光触媒等の光捕集構造への応用が実現され、社会の発展に貢献することを願いつつ、本論文の結びとする。

参考文献

- [1] M. A. Noginov, Solid-state random lasers (Springer, New York, 2005).
- [2] D. S. Wiersma, Nat. Phys. **4**, 359 (2008).
- [3] M. Leonetti, C. Conti, and C. Lopez, Nat. Photon. **5**, 615 (2011).
- [4] H. Cao, J. Y. Xu, E. W. Seelig, and R. P. H. Chang, Appl. Phys. Lett. **76**, 2997 (2000).
- [5] S. Gottardo, R. Sapienza, P. D. Garcia, A. Blanco, D. S. Wiersma, and C. Lopez, Nature Photon. **2**, 429(2008).
- [6] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, and E. Sauvain, Nature **368**, 436 (1994).
- [7] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang, and R. P. H. Chang, Phys. Rev. Lett. **82**, 2278 (1999).
- [8] A. L. Brurin, H. Cao, and M. A. Ratner : IEEE J. Quantum Electron. **9**, 124 (2003).
- [9] H. Cao. J. Y. Xu, Y. Ling, A. L. Burin, E. W. Seeling, X. Liu, and R. P. H. Chang, IEEE J. Quantum Electronics **9**, 111 (2003).
- [10] H. Cao : Waves Random Media **13**, R1 (2003).
- [11] V. S. Letokhov, Sov. Phys. JETP, **26**, 835 (1968).
- [12] 岡本卓, “ランダムレーザーの基礎および最近の進展,” 光学, 第 43 卷, 5 号, 211 (2014).
- [13] A. F. Ioffe, and A. R. Regel, Prog. Semixons. **4**, 237 (1960).
- [14] P. Sheng ed., *Scattering and Localization of Classical Waves in Random Media*, World Scientific, Singapore, (1990).
- [15] V. M. Apalkov, M. E. Raikh, and B. Shapiro, Phys. Rev. Lett. **89**, 016802 (2002).
- [16] S. Mujumdar, M. Ricci, R. Torre, and D. S. Wiersma, Phys. Rev. Lett. **93**, 053903 (2004).
- [17] J. Fallert, R. J. B. Dietz, J. Sartor, D. Schneider, C. Klingshrn, and H. Kalt, Nat. Photon. **3**, 279 (2009).
- [18] J. Andreasen, A. A. Asatryan, L. C. Botten, M. A. Byrne, H. Cao, L. Ge, L. Labonte, P. Sebbah, A. D. Stone, H. E. Tureci, and C. Vanneste, Adv, Opt, Photonics **3**, 88 (2011).
- [19] B. Redding, M. A. Choma, and H. Cao, Nat. Photon. **6**, 355 (2012).
- [20] F. Luan, B. Gu, A. S. L. Gomes, K. T. Yong, S. Wen, and P. N. Prasad, Nano Today. **10**, 168 (2015).
- [21] R. C. Polson, and V. Vardeny, Appl. Phys. Lett. **85**, 7 (2004).
- [22] A. Convertino, L. Maiolo, V. Scuderi, A. Di Mauro, M. Scuderi, G. Nicotra, G. Impellizzeri, G.

- Fortunato, and V. Privitera, RSC Adv., **6**, 91121 (2016).
- [23] X. Shi, Z. Lou, P. Zhang, M. Fujitsuka, and T. Majima, ACS Appl. Mater. Interfaces, **8**, 31738 (2016).
- [24] 長岡 陽介, 日本物理学会誌, 第 40 巻, 7 号, 489 (1985).
- [25] S. John, Phys. Rev. Lett. **53**, 2169 (1984).
- [26] P. W. Anderson : Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
- [27] 福山 秀俊 : 「メソスコピック系の物理」 丸善 (1996).
- [28] D. S. Wiersma, and S. Cavaleri, Nature **414**, 708 (2001).
- [29] H. Cao, J. Y. Xu, D. Z. Zhang, S.-H. Chang, S. T. Ho, E. W. Seelig, X. Liu, and R. P. H. Chang, Phys. Rev. Lett. **84**, 5584 (2000).
- [30] C. Vanneste, P. Sebbah, Phys. Rev. E **71**, 026612 (2005).
- [31] G. V. Soest, M. Tomita, and A. Lagendijk, Opt. Lett. **24**, 306 (1999).
- [32] P. Sebbah, and C. Vanneste, Phys. Rev. B **66**, 144202 (2002).
- [33] E. Heydari, R. Flehr, and J. Stumpe, Appl. Phys. Lett. **102**, 133110 (2013).
- [34] X. Meng, K. Fujita, S. Murai, T. Matoba, and K. Tanaka, Nano. Lett. **11**, 1374 (2011).
- [35] T. M. Weng, T. H. Chang, C. P. Lu, M. L. Lu, J. Y. Chen, S. H. Cheng, C. H. Nieh, and Y. F. Chen, ACS Photonics, **1**, 1258 (2014).
- [36] T. M. Sun, C. S. Wang, C. S. Liao, L. S. Yao, P. Perumal, C. W. Chiang, and Y. F. Chen, ACS Nano. **9**, 12436 (2015).
- [37] H. Miyazaki, Phys. Rev. B **67**, 235109 (2003).
- [38] 宮寄 博司, 固体物理 **39**, 941 (2004).
- [39] C. Rockstuhl, and F. Lederer, Phys. Rev. B **79**, 132202 (2009).
- [40] H. Fujiwara, Y. Hamabata, and K. Sasaki, Opt. Express **17**, 10522 (2009).
- [41] H. Fujiwara, Y. Hamabata, and K. Sasaki, Opt. Express **17**, 3970 (2009).
- [42] A. V. Kabashin, W. Marine, M. Meunier, Appl. Phys. A **93**, 1011 (2008).
- [43] Y. Ishikawa, Q. Feng, and N. Koshizaki, Appl. Phys. A **99**, 797 (2010).
- [44] H. Q. Wang, N. Koshizaki, L. Li, L. C. Jia, K. Kawagushi, X. Y. Li, A. Pyatenko, Z. Swiatkowska-Warkocka, Y. Bando, and D. Golberg, Adv. Mater. **23**, 1865 (2011).
- [45] T. Nakamura, K. Firdaus and S. Adachi, Phys. Rev. B **86**, 205103 (2012).
- [46] W. Wegscheider, N. L. Pfeiffer, and M. M. Dignam, Phys. Rev. Lett. **71**, 4071 (1993).
- [47] L. Sirigu, D. Oberili, and L. Degiorgi, Phys. Rev. B **61**, R10575 (2000).

- [48] T. Guillet, C. Brimont, P. Valvin, B. Gil, T. Bretagnon, F. Medard, M. Mihailovic, J. Zuniga-Perez, M. Leroux, F. Semond, and S. Bouchoule, *Appl. Phys. Lett.* **98** 211105 (2011).
- [49] J. Dai, C. X. Xu, P. Wu, J. Y. Guo, Z. H. Li, and Z. L. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **97** 011101 (2010).
- [50] M. A. M. Versteegh, T. Kuis, T. H. Stoof, and I. J. Dijkhuis, *Phys. Rev. B* **84**, 035207 (2011).
- [51] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III V and II VI Semiconductors* (Chichester: Wiley) (2005).
- [52] M. A. M. Versteegh, D. Vanmaekelbergh, I. J. Dijkhuis, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 157402 (2012).
- [53] H. Priller, R. Hauschild, J. Zeller, C. Klingshirn, H. Kalt, R. Kling, F. Reuss, C. Kirchner, and A. Waag, *J. Lumin.* **112**, 173 (2005).
- [54] J. C. Johnson, H. Yan, P. Yang and R. J. Saykally, “Optical cavity effects in ZnO nanowire lasers and waveguides,” *J. Phys. Chem. B* **107**, 8816 (2003).
- [55] J. Fallert, F. Stelzl, H. Zhou, A. Reiser, K. Thonke, R. Sauer, C. Klingshirn and H. Kalt, “Lasing dynamics in single ZnO nanorods,” *Opt. Express* **16**, 1125 (2008).
- [56] J. Dai, C. Xu, T. Nakamura, Y. Wang, J. Li and Y. Lin, “Electron-hole plasma induced band gap renormalization in ZnO microlaser cavities,” *Opt. Express* **22**, 28831 (2014).
- [57] G. Bjork, A. Karlsson, and Y. Yamamoto, “On the linewidth of microcavity lasers,” *Appl. Phys. Lett.* **60**, 304 (1992).
- [58] D. Bajoni, P. Senellart, E. Wertz, I. Sanges, A. Miard, A. Lemaitre and J. Bloch, “Polariton laser using single micropillar GaAs-GaAlAs semiconductor cavities,” *Phys. Rev. Lett.* **100**, 047401 (2008).
- [59] Y. Y. Lai, Y. H. Chou, Y. P. Lan, T. C. Lu, S. C. Wang and Y. Yamamoto, “Crossover from polariton lasing to exciton lasing in a strongly coupled ZnO microcavity,” *Sci. Rep.* **6**, 20581 (2016).
- [60] S. Kim, B. Zhang, Z. Wang, J. Fischer, S. Brodbeck, M. Kamp, C. Schneider, S. Hofling, and H. Deng, *Phys. Rev. X* **6**, 011026 (2016).
- [61] R. Guo, J. Nishimura, M. Matsumoto, M. Higashihata, D. Nakamura, and T. Okada, *Appl. Phys. B*, **94**, 33 (2009).
- [62] S. Chu, G. Wang, W. Zhou, Y. Lin, L. Chernyak, J. Zhao, J. Kong, L. Li, J. Ren, and J. Liu, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 506 (2011).
- [63] Xie Y, S. Yang, Z. Mao, P. Li, C. Zhao, Z. Cohick, P-H, Huang, and J. T. Huang, *ACS Nano*, **8**, 12175 (2014).
- [64] R. Hong, C. Wei, H. He, Z. Fan, and J. Shao, *Thin Solid Films*, **485**, 262 (2005).

- [65] K. Govender, S. D. Boyle, P. O'Brien, D. Binks, D. West, and D. Coleman, *Adv. Mater.* **14**, 1221 (2002).
- [66] H-C. Hsu, C-Y. Wu, and W-F Hsieh, *J. Appl. Phys.* **97**, 064315 (2005).
- [67] Y. H. Yang, F. S. Yu, P. G. Li and T. Wu, *Opt. Express* **18**, 13647 (2010).
- [68] C. R. Polson, and V. Z. Vardeny, *Synth. Met.* **162**, 276 (2012).
- [69] M. A. Noginov, G. Zhu, A. A. Frantz, J. Novak, S. N. Williams, and I. Fowlkes, *J. Opt. Soc. Am. B*, **21**, 191 (2004).
- [70] X. H. Wu, A. Yamilov, H. Noh, H. Cao, E. W. Seelig, and R. P. H. Chang, *J. Opt. Soc. Am. B*, **21**, 159 (2004).
- [71] S. García-Revilla, J. Fernandez, M. A. Illarramendi, B. G. Ramiro, R. Balda, H. Cui, M. Zayat, and D. Levy, *Opt. Express* **16**, 12251 (2008).
- [72] C. Kim, D. V. Martyshekin, V. V. Fedorov, and S. B. Mirov, *Opt. Express* **16**, 4952 (2008).
- [73] Q. Liao, Y. Wang, J. Li, K. Wu, X. C. Ai, and J. P. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 041103 (2007).
- [74] A. Kikuchi, K. Yamano, M. Toda, and K. Kishino, *Phys. Status Solidi B* **241**, 2754 (2004).
- [75] M. A. Noginov, G. Zhu, I. Fowlkes, and M. Bahoura, *Laser Phys. Lett.* **1**, 291 (2004).
- [76] A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook* (Springer, Berlin, 2001), Chap. 5.
- [77] C. Kurtziefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 290 (2000).
- [78] O. Shenderova, *Nanodiamonds Shine New Light on Bio Applications*, (BioPhotonics, June 2015).
- [79] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seeling, Q. H. Wang, and R. P. H. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2278 (1999).
- [80] H. Cao, J. Y. Xu, S. -H. Chang, and S. T. Ho, *Phys. Rev. E* **61**, 1985 (2000).
- [81] E. Granados, D. J. Spence, and R. P. Mildren, *Opt. Express* **19**, 10857 (2011).
- [82] M. Jelinek Jr, O. Kitzler, H. Jelinkova, J. Sulc, and M. Nemec, *Laser Phys. Lett.* **9**, 35 (2012).
- [83] V. S. Gorelik and I. A. Rakhmatullaev, *Inorg. Mater.* **40**, 686 (2004).
- [84] X. Song, G. Wang, X. Liu, F. Feng, J. Wang, L. Low, and W. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 133109 (2013).
- [85] O. A. Shenderova, and D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties, and Applications*, Chap. 10. (Elsevier Science, 2012).
- [86] Y. Zhao, L. Song, Z. Zhang, and L. Qu, *Energy Environ. Sci.* **6**, 3520 (2013).
- [87] D. Niu, W. Jiang, H. Liu, T. Zhao, B. Lei, Y. Li, L. Yin, T. Shi, B. Chen, and B. Lu, *Sci. Rep.* **6**,

- 27366 (2016).
- [88] P. Xiao, N. Yi, T. Zhang, Y. Huang, H. Chang, Y. Yang, Y. Zhou, and Y. Chen, *Adv. Sci.* **3**, 1500438 (2016).
 - [89] C. Z. Wu, J. Feng, L. L. Peng, Y. Ni, H. Y. Liang, L. H. He, and Y. Xie, *J. Mater. Chem.* **21**, 18584 (2011).
 - [90] E. Wang, M. S. Desai, and S. W. Lee, *Nano. Lett.* **13**, 2826 (2011).
 - [91] D. Yoon, Y. W. Son, and H. Cheong, *Nano. Lett.* **11**, 3237 (2011).
 - [92] B. V. Cuning, C. L. Brown, and D. Kielpinski, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 261109 (2011).
 - [93] F. Meng, M. D. Thomson, F. Bianco, A. Rossi, D. Convertino, A. Tredicucci, C. Coletti, and H. G. Roskos, *Opt. Express* **24**, 15261 (2016).
 - [94] D. Zhang, Y. Wang, D. Ma, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 091115 (2007).
 - [95] Y. L. Chen, C. L. Chen, H. Y. Lin, C. W. Chen, Y. F. Chen, Y. Hung, and C. Y. Mou, *Opt. Express* **17**, 12706 (2009).
 - [96] B. H. Hokr, J. N. Bixler, M. T. Cone, H. D. Mason, H. T. Beier, G. D. Noojin, G. I. Petrov, L. A. Golovan, R. J. Thomas, B. A. Rockwell, and V. V. Yakovlev, *Nat. Commun.* **5**, 4356 (2014).
 - [97] B. H. Hokr, J. N. Bixler, G. D. Noojin, R. J. Thomas, B. A. Rockwell, V. V. Yakovlev, and M. O. Scully, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **111**, 12320 (2014).
 - [98] E. Grandos, David J. Spence, and R. P. Mildren, *Opt. Express* **19**, 10857 (2011).
 - [99] R. Dhankar, A. N. Brigeman, A. V. Larsen, R. J. Stewart, J. B. Asbury, and N. C. Giebink, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 151112 (2014).
 - [100] A. A. Kaminskii, L. Bohaty, P. Becker, H. Rhee, H. J. Eichler, O. Lux, V. V. Koltashev, *Appl Phys. B* **105**, 363 (2011).

謝辞

本研究は、北海道大学大学院情報科学研究科情報エレクトロニクス専攻光システム物理研究室において、笹木敬司の御指導の元に行ったものであり、多くの方々の御協力を賜ることにより、ここに博士論文としてまとめるに至りました。ここの厚く御礼申し上げます。

北海道大学大学院情報科学研究科情報エレクトロニクス専攻光システム物理研究室に配属以来、6年間の永きに渡り熱心な御指導、御鞭撻を賜りました北海道大学電子科学研究所光科学研究部門 笹木敬司教授に心より感謝いたします。

北海道大学電子科学研究所光科学研究部門 藤原英樹准教授には、本研究を遂行するにあたり、配慮に満ちた御指導と暖かい励ましを賜りました。ここに深甚なる謝意を表します。

北海道大学大学院情報科学研究科情報エレクトロニクス専攻先端エレクトロニクス講座 富田章久教授、同集積システム講座 村山明宏教授には、本論文の執筆にあたり、貴重な御指導を賜りました。先生方から頂いた深い背景に基づいた鋭い御意見は本論文をまとめるにあたり大いに参考となりました。心より感謝いたします。

北海道大学電子科学研究所光科学研究部門 酒井恭輔助教には、日々の研究において数々の有益な御助言をいただきました。また、論文執筆や学会発表の御指導など、様々な面で丁寧な御指導をいただきました。ここに深く感謝申し上げます。

北海道大学電子科学研究所光科学研究部門 石田周太郎特任助教、クリストフ・パン博士研究員には、本研究全般に渡り貴重なご助言を賜りました。心より感謝の意を表します。

群馬大学大学院理工学府電子情報部門 中村俊博助教には、本研究の低温測定評価に関して、数々の有意義な御助言、御討論を頂き、ランダムレーザーの発振特性の理解を深めることができました。心より感謝致します。

島根大学大学院総合理工学研究科物質科学領域 辻剛志准教授、北海道大学工学研究院量子理工部門プラズマ理工学分野 越崎直人教授、国立研究開発法人産業技術総合研究所材料・科学領域ナノ材料研究部門 石川善恵主任研究員の皆様、本研究に使用したサブミクロン球状酸化亜鉛粒子を提供して頂くとともに、研究全般に関して有意義な御意見を頂きました。本研究は、皆様の御協力なしでは到底なし得るものでは

ありませんでした。心より感謝いたします。

研究室全般の日常生活において、快適な研究・生活環境づくりに努めてくださいました、山田美和様に深く感謝いたします。

北海道大学大学院情報科学研究科情報エレクトロニクス専攻光システム物理研究室に御在籍された方々には、日々の研究生活において大変お世話になりました。既に御卒業された先輩方には日頃より様々な面で大変お世話になりました。全ての皆様へ心より感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、日本学術振興会より特別研究員として御支援を賜りました。ここに謹んで感謝の意を表します。

最後に、永きに渡る大学生活において暖かく支えてくれた家族、そして友人達に心から御礼申し上げます。

研究業績

発表論文

- [1] H. Fujiwara, **R. Niyuki**, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, and K. Sasaki, “Quasi-single-mode random lasing within a ZnO nanoparticle film,” Proc. SPIE **8599**, 859912 (2013).
- [2] H. Fujiwara, **R. Niyuki**, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, and K. Sasaki, “Low-Threshold and quasi-single-mode random laser within a submicrometer-sized ZnO spherical particle film,” Appl. Phys. Lett., **102**, 061110 (2013).
- [3] T. Nakamura, H. Fujiwara, **R. Niyuki**, K. Sasaki, Y. Ishikawa, N. Koshizaik, T. Tsuji, and S. Adachi, “Origins of lasing emission in a resonance-controlled ZnO random laser,” New. J. Phys., **16**, 093504 (2014).
- [4] 藤原英樹, **煮雪亮**, 笹木敬司, 辻剛志, 石川善恵, 越崎直人, “酸化亜鉛サブマイクロメートル球状粒子を用いた新規ランダムレーザーの開発,” レーザー加工学会誌, 「新製品・新技術紹介」 vol. 21, No. 1, 42-45 (2014).
- [5] **R. Niyuki**, H. Takashima, H. Fujiwara, and K. Sasaki, “UV random lasing from a diamond nanoparticle film,” Appl. Phys. Lett., **105**, 011112 (2014).
- [6] **R. Niyuki**, H. Takashima, H. Fujiwara, and K. Sasaki, “Annealing temperature dependence of random lasing properties in a diamond nanoparticle film,” Proc. SPIE **9342**, 93420 (2015).
- [7] **R. Niyuki**, H. Fujiwara, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, and K. Sasaki, “Toward single-mode random lasing within a submicrometre-sized spherical ZnO particle film,” J. Opt., **18**, 035202 (2016).
- [8] H. Fujiwara, T. Suzuki, **R. Niyuki**, and K. Sasaki, “ZnO nanorod array random lasers fabricated by a laser-induced hydrothermal synthesis,” New. J. Phys., **18**, 103046 (2016).
- [9] **R. Niyuki**, H. Fujiwara, T. Nakamura, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, and K. Sasaki, “Double threshold behavior in a resonance-controlled ZnO random laser,” APL Photonics, **2**, 036101 (2017).

学会発表

- [1] **R. Niyuki**, H. Fujiwara, and K. Sasaki, “White Light Induced Mode Switching in a Graphene Flake Mixed ZnO Random Laser,” Photonics and Fiber Technology, Nonlinear Photonics (NP), SMC Conference Function Center, Sydney, Australia (2016/9/6).
- [2] H. Fujiwara, T. Suzuki, **R. Niyuki**, and K. Sasaki, “Realization of Low Threshold ZnO Nanorod Array Random Lasers Using a Laser-Induced Hydrothermal Synthesis,” Photonics and Fiber Technology, Nonlinear Photonics (NP), SMC Conference Function Center, Sydney, Australia (2016/9/6).
- [3] 煮雪亮, 藤原英樹, 笹木敬司, 「白色光照射によるグラフェン粉末混入 ZnO ランダム構造における発振モード変化」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 北海道大学 (2016/3).
- [4] **R. Niyuki**, H. Fujiwara, T. Nakamura, T. Tsuji, and K. Sasaki, “The Origins of Resonance-Controlled Random Laser,” 2015 Asia CORE Student Meeting (ACORE 2015), Osaka University, Osaka, Japan (2015/12/8).
- [5] **R. Niyuki**, H. Fujiwara, T. Nakamura, T. Tsuji, and K. Sasaki, “Characteristic analysis of resonance-controlled ZnO random laser,” The 4th International Workshop on Microcavities and Their Applications (WOMA2015), Hokkaido University, Hokkaido, Japan (2015/12/2).
- [6] T. Suzuki, **R. Niyuki**, H. Fujiwara, and K. Sasaki, “Random lasing within a two-dimensional ZnO nanorod array fabricated by a laser-induced hydrothermal synthesis,” The 4th International Workshop on Microcavities and Their Applications (WOMA2015), Hokkaido University, Hokkaido, Japan (2015/12/2).
- [7] H. Fujiwara, **R. Niyuki**, and K. Sasaki, “Study on origins of resonance-controlled random lasers,” The 15th RIES-Hokudai International Symposium “術 [Jutsu]”, Chateraise Gateaux Kingdom Sapporo, Japan (2015/11/10).
- [8] T. Suzuki, **R. Niyuki**, H. Fujiwara, and K. Sasaki, “ZnO nanorod array random laser fabricated by a laser-induced hydrothermal synthesis,” The 15th RIES-Hokudai International Symposium “術 [Jutsu]”, Chateraise Gateaux Kingdom Sapporo, Japan (2015/11/10).
- [9] **R. Niyuki**, H. Fujiwara, T. Nakamura, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, and K. Sasaki, “Double threshold behavior in a resonance-controlled ZnO random laser,” Frontiers in Optics, Fairmont San Jose, San Jose, California, USA (2015/10/22).
- [10] 藤原英樹, 煮雪亮, 笹木敬司, 辻正治, 「ZnO ナノ粒子膜からの新奇なレーザー発振挙動

- の観測」, アライアンス G2 分科会, 東工大蔵前会館 (2015/10/21).
- [11] 煮雪亮, 藤原英樹, 中村俊博, 安達定雄, 笹木敬司, 「硫酸バリウム粒子薄膜を用いた紫外域におけるラマン増幅の観測」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 愛知県名古屋国際会議場 (2015/9/14).
- [12] 鈴木健正, 煮雪亮, 藤原英樹, 笹木敬司, 「レーザー水熱合成法により作製した ZnO ナノロッドアレイ構造におけるランダムレーザー発振の観測」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 愛知県名古屋国際会議場 (2015/9/13).
- [13] 煮雪亮, 石川善恵, 越崎直人, 辻剛志, 中村俊博, 藤原英樹, 笹木敬司, 「局在モードを制御した新規ランダムレーザーの発振状態解析」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学 (2015/3/14).
- [14] **R. Niyuki**, H. Fujiwara, and K. Sasaki, “Observation of ultraviolet lasing emission from a diamond nanoparticle,” SPIE 2015 Photonics West, The Moscone Center, San Francisco, California, USA (2015/2/9).
- [15] H. Fujiwara, **R. Niyuki**, and K. Sasaki, “Control of random lasing properties within a submicrometer-sized ZnO spherical particle film,” SPIE 2015 Photonics West, The Moscone Center, San Francisco, California, USA (2015/2/9).
- [16] 藤原英樹, 煮雪亮, 笹木敬司, 「ダイヤモンドナノ粒子紫外ランダムレーザー発振特性の加熱温度依存性」, 第 50 回応用物理学会北海道支部/第 11 回日本光学会北海道地区合同学術講演会, 旭川市・勤労者福祉会館 (2015/1/9).
- [17] **R. Niyuki**, H. Fujiwara, and K. Sasaki, “Development of Ultraviolet Diamond Random Lasers,” The 15th RIES-Hokudai International Symposium “響 [hibiki]”, Chateraise Gateaux Kingdom Sapporo, Hokkaido, Japan (2014/12/16).
- [18] 藤原英樹, 煮雪亮, 笹木敬司, 辻剛志, 中村俊博, 「サブミクロン酸化亜鉛球状粒子薄膜中に誘起されるランダムレーザー発振状態の解析」, 2014 年光化学討論会, 北海道大学 (2014/10/13).
- [19] **R. Niyuki**, H. Fujiwara, and K. Sasaki, “Development of unique random lasers,” Belgium and Japan Joint Symposium on Nanoplasmonics and Nanoimaging Chemistry, Hokkaido University, Hokkaido, Japan (2014/10/10).
- [20] 煮雪亮, 藤原英樹, 笹木敬司, 「ダイヤモンドナノ粒子薄膜におけるランダムレーザー発振特性の改善」, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学 (2014/9/19).
- [21] **R. Niyuki**, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, H. Fujiwara, and K. Sasaki, “Random lasing at a

- defect in a ZnO nanoparticle film,” IONS-Aisa 5 Hokkaido, Hokkaido University, Hokkaido, Japan (2014/9/15).
- [22] 藤原英樹, 煮雪亮, 辻剛志, 辻正治, 笹木敬司, 「サブミクロン球状粒子を用いたランダムレーザー発振制御」, 附置研究所間アライアンスによるナノとマクロをつなぐ物質・デバイス・システム創製戦略プロジェクト-平成 25 年度成果報告会-, 大阪大学会館 (2014/5/30).
- [23] 煮雪亮, 石川善恵, 越崎直人, 辻剛志, 藤原英樹, 笹木敬司, 「酸化亜鉛サブミクロン球状粒子フィルムにおけるランダムレーザー発振波長制御」, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学 (2014/3/17).
- [24] 煮雪亮, 藤原英樹, 笹木敬司, 「ダイヤモンドナノ粒子を用いた紫外ランダムレーザー発振」, 第 49 回応用物理学会北海道支部/第 10 回日本光学会北海道地区合同学術講演会, 北海道大学 (2013/12/10).
- [25] 藤原英樹, 煮雪亮, 笹木敬司, 「ダイヤモンドナノ粒子薄膜における紫外ランダムレーザー発振」, ナノマクロ物質・デバイス・システム創製アライアンス 平成 25 年度新エネルギー材料・デバイスプロジェクトグループ研究会, 東北大学分子材料科学高等研究機構 (2013/11/19).
- [26] 煮雪亮, 藤原英樹, 笹木敬司, 「ダイヤモンドナノ粒子フィルムにおけるランダムレーザー発振」, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学 (2013/9/19).
- [27] 中村俊博, 安達定雄, 藤原英樹, 煮雪亮, 笹木敬司, 辻剛志, 石川善恵, 越崎直人, 「酸化亜鉛ナノ粒子フィルムからの擬似単一モードランダムレーザー発振の温度依存特性」, 第 74 回応用物理学会学術講演会, 同志社大学 (2013/9/19).
- [28] 藤原英樹, 煮雪亮, 笹木敬司, 「ダイヤモンドナノ粒子を用いた紫外ランダムレーザー発振」, 2013 年光化学討論会, 愛媛大学 (2013/9/13).
- [29] R. Niyuki, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, H. Fujiwara, and K. Sasaki, “Realization of Single-Mode Random Lasing Within a Zinc Oxide Nanoparticle Film”, The 10th Conference on Laser and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR), WPA-13, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan (2013/7/3).
- [30] H. Fujiwara, R. Niyuki, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, and K. Sasaki, “Quasi-single mode random laser”, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR2013), Ramada Plaza Jeju Hotel, South Korea (2013/6/24).
- [31] H. Fujiwara, R. Niyuki, T. Tsuji, and K. Sasaki, “Random Lasing at a Defect Particle

- Intentionally Embedded in a ZnO Nanoparticle Film”, 3rd International Workshop on Microcavities and Their Applications (WOMA 2013), Peking University, Beijing, China (2013/5/29).
- [32] 煮雪亮, 石川善恵, 越崎直人, 辻剛志, 藤原英樹, 笹木敬司, 「酸化亜鉛ナノ粒子フィルムにおける単一モードランダムレーザー発振の実現」, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学 (2013/3/28).
- [33] H. Fujiwara, R. Niyuki, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, and K. Sasaki, “Quasi-single-mode random lasing within a ZnO nanoparticle film”, SPIE Photonics West, Moscone Center, San Francisco, California, USA (2013/2/4).
- [34] 煮雪亮, 辻剛志, 藤原英樹, 笹木敬司, 「ZnO ナノ粒子フィルム における ランダムレーザー発振特性」, 第 48 回応用物理学会北海道支部/第 9 回日本工学会北海道地区合同学術講演会, 釧路生涯学習センター (2013/1/12).
- [35] 藤原英樹, 煮雪亮, 笹木敬司, 辻剛志, 東優磨, 辻正治, 「ZnO ナノ粒子薄膜からの疑似単一モードランダムレーザー発振」, ナノマクロ物質・デバイス・システム創製アライアンス 平成 24 年度 新エネルギー材料・デバイス プロジェクトグループ研究会, 九州大学筑紫キャンパス (2012/10/30).
- [36] 辻剛志, 東優磨, 辻正治, 藤原英樹, 煮雪亮, 笹木敬司, 「液中レーザー溶融法によるサブミクロンサイズ真球粒子の作製」, ナノマクロ物質・デバイス・システム創製アライアンス 平成 24 年度 新エネルギー材料・デバイス プロジェクトグループ研究会, 九州大学筑紫キャンパス (2012/10/30).
- [37] 煮雪亮, 辻剛志, 藤原英樹, 笹木敬司, 「酸化亜鉛ナノ粒子フィルム内欠陥を用いたランダムレーザー発振」, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学・松山大学 (2012/9/13).