

氏名	ISLAM MOHAMMAD SHAFIQUL
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	総博甲第 154 号
学位授与年月日	令和 4 年 3 月 1 8 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項
文部科学省報告番号	甲第 753 号
専攻名	総合理工学専攻
学位論文題目	Study of Near UV Light-Emitting Diodes Based on Intentionally Doped ZnO Nanoparticles (不純物添加した酸化亜鉛ナノ粒子を用いた近紫外発光ダイオードの研究)
論文審査委員	主査 島根大学教授 藤田 恭久 島根大学教授 山田 容士 島根大学教授 笹井 亮 島根大学講師 吉田 俊幸

## 論文内容の要旨

In this study, nitrogen-doped ZnO nanoparticles were synthesized, and homojunction and heterojunction light-emitting diodes were fabricated to discuss the nitrogen induced p-type conduction and carrier behavior.

The synthesis of nitrogen doped ZnO nanoparticles was carried out by the DC arc plasma gas evaporation method. The influence of nitrogen incorporation has been investigated with the local vibrational modes of Raman spectra. The structural and optical emission properties were studied by X-ray diffraction and photoluminescence, respectively. The nitrogen concentration of the ZnO nanoparticles was determined from the results of the intensity of the Raman peak at  $275\text{ cm}^{-1}$ , which is linearly proportional to the intensity of donor-acceptor pair recombination estimated from photoluminescence spectra. Nitrogen doped ZnO nanoparticles were demonstrated as a p-type hole transport layer used to fabricate light-emitting diodes. The intensities of electroluminescence of these devices were near proportional to the local vibrational mode of Raman spectra and donor-acceptor pair emission of ZnO nanoparticles, which indicates the nitrogen dopants in the ZnO nanoparticles were acting as an acceptor.

The world's first homo-junction UV light-emitting diodes were demonstrated based on p-type and n-type ZnO nanoparticles. Nitrogen doped ZnO and gallium doped ZnO nanoparticles were used to fabricate the p-type and n-type nanoparticles layer, respectively. The evaluation of  $I$ - $V$  characteristics and electroluminescence of the light-emitting diodes confirmed that the holes injected from the p-ZnO nanoparticle layer to the n-ZnO nanoparticle layer and the mechanism of these devices are that of p-n junction light-emitting diodes.

ZnMgO composite nanoparticles were prepared by thermal diffusion of Mg into ZnO nanoparticles and

demonstrated heterojunction light-emitting diodes. It can be seen that the addition of the n-ZnMgO NPs layer reduces the leakage current of the light-emitting diode and improves the emission intensity. This is considered due to the hetero-barrier's carrier confinement effect.

## 論文審査結果の要旨

本論文は、酸化亜鉛 (ZnO) ナノ粒子を用いた塗布型発光ダイオード (LED) において最も重要な p 型特性を有する窒素ドーパ ZnO ナノ粒子における窒素の役割を考察するとともに、その応用であるホモ接合およびヘテロ接合の LED の作製とその発光機構の解明に取り組んだ研究に関するものである。

ZnO は近紫外線域で高効率な発光が可能な半導体であり、青色 LED の材料である窒化ガリウムに代わる LED 用の材料として期待されてきた。しかし、世界中で研究がなされたにもかかわらず、LED の基本構造である pn 接合を形成するために必要な安定な p 型 ZnO が得られないことが課題となっている。申請者が所属する研究室では、窒素ドーパ ZnO ナノ粒子を用いて安定な p 型 ZnO を実現し、n 型 ZnO 薄膜上に p 型 ZnO ナノ粒子を塗布した LED の作製に成功した。しかし、窒素が LED の特性にどのようにかかわっているかは不明のままであり、また、すべてナノ粒子を用いた LED は作製されておらず、LED の発光メカニズムで重要なキャリアである電子や正孔の動きを実証するデータはなかった。本論文はこれらの課題解決を目的に取り組まれたものである。

本論文の第 1 章では研究の背景、ZnO 系 LED、ZnO ナノ粒子塗布型 LED についての現状と課題についてまとめられており、本研究の目的を明確にしている。第 2 章は DC アークプラズマガス蒸発法により窒素濃度の異なる窒素ドーパ ZnO ナノ粒子の生成し、ラマン分光法、窒素濃度測定、X 線回折、フォトルミネッセンス等の評価を行った結果についてまとめている。その結果、ラマンスペクトルの局所振動モードの強度がナノ粒子中の窒素濃度を表すことを示した。更に ZnO ナノ粒子のドナー・アクセプタ対発光強度が窒素濃度にほぼ比例し、ZnO ナノ粒子中の窒素ドーパントがアクセプタとして機能していることを明らかにした。第 3 章では、第 2 章で用いた窒素ドーパ ZnO ナノ粒子を n 型 ZnO 系透明導電膜上に塗布した塗布型 LED を作製し、LED の電気特性や発光特性の評価を行っている。その結果、LED の発光強度が窒素濃度に比例することを示した。第 2 章と 3 章の結果は、ドーパされた窒素のアクセプタとしての挙動を発光特性として世界で初めて示したものである。第 4 章では、n 型 ZnO ナノ粒子層としてガリウムドーパの ZnO ナノ粒子を作製し、p 型と n 型 ZnO ナノ粒子を用いた塗布型 LED を作製している。p 型、n 型ともナノ粒子を用いたホモ接合型 ZnO 系 LED は世界初である。作製した LED の電流-電圧特性および発光を評価した結果、p-ZnO ナノ粒子層から n-ZnO ナノ粒子層に正孔が注入され、窒素ドーパ ZnO ナノ粒子層がホール輸送層として働いていること、このデバイスの発光原理が pn 接合発光ダイオードの機構であることを確認している。第 5 章では、ZnO ナノ粒子への Mg の熱拡散により ZnMgO 混晶ナノ粒子を作製し、p-ZnO/n-ZnMgO ヘテロ接合型 LED を作製した結果をまとめている。その結果、発光波長は ZnO の波長であり、発光強度が向上していることから n 型 ZnMgO NPs 層の追加によるヘテロ障壁によるキャリア閉じ込め効果が起っていることを示している。

本論文で得られる結果は、今後の成長が期待されるナノ粒子塗布型 LED における重要な知見をもたらすものであり、学術的および工業的にも有益な成果と考えられる。本論文の内容はレビューシステムのある学術誌に 2 件の研究論文として掲載されている。以上を総合的に評価して当該論文は学位論文に値すると認め、合格と判定した。