

氏名	RAJ DEEP		
学位の種類	博士（工学）		
学位記番号	自博甲第6号		
学位授与年月日	令和6年9月20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818号		
専攻名	創成理工学専攻		
学位論文題目	Investigation on p-type ZnO nanoparticles and their application to visible LEDs (p型 ZnO ナノ粒子の研究とその可視光 LED への応用)		
論文審査委員	主査	島根大学教授	山田 容士
		島根大学教授	藤田 恭久
		島根大学教授	増田 浩次
		島根大学准教授	吉田 俊幸

論文内容の要旨

In this study, p-type ZnO nanoparticles (NPs) were synthesized by the arc-discharge method, and utilizing these NPs, homojunction light-emitting diodes (LEDs) were fabricated and studied. The fabrication of ZnO NPs was monitored and studied in situ by controlling the plasma parameters. The dependence of ZnO NPs nitrogen concentration on the performance of ZnO nanoparticle-based LEDs has been explained through optical emission spectroscopy techniques. Nitrogen dopants in ZnO NPs can become acceptors, more advantageously at lower plasma temperatures during the manufacturing process. The nanocrystals ZnO have been characterized for structure using X-ray diffraction and scanning electron microscopy, and optically by Raman spectroscopy and photoluminescence spectroscopy.

The role of defects in the acceptor properties of NPs was studied by annealing ZnO NPs in oxygen and nitrogen environments. Annealing of nitrogen-doped ZnO NPs in a nitrogen environment was shown to increase the number of zinc vacancies. Conversely, annealing in an oxygen environment results in a higher number of oxygen vacancies due to the desorption of nitrogen. The contribution of zinc vacancies to acceptor formation in nitrogen-doped ZnO NPs, as studied by photoluminescence, was confirmed for the first time by actual device formation. The primary factor contributing to the p-type behavior is the synergistic influence of acceptor doping and zinc deficiency in nitrogen-doped ZnO NPs.

The thermal impact of LEDs was studied on aluminum-based LEDs by current injection and by

thermoelectric methods. The ultraviolet (UV) intensity exhibits an initial increase as the injection current rises towards the saturation limit, accompanied by a shift in the peak position. Subsequently, at higher injection currents and at higher temperatures, the UV intensity decreases. The UV light emitted by the ZnO-based LEDs was down-converted into visible light by utilizing phosphors. Optically stable and high-color rendering index white light was fabricated using a multi-phosphor-based approach.

論文審査結果の要旨

ZnO は青色 LED の材料である窒化ガリウムに代わる近紫外線域 LED 用の半導体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、安定な p 型 ZnO が得られないため、LED の研究は停滞している。本論文は、申請者が所属する研究室にて実現した窒素ドープ p 型 ZnO ナノ粒子と n 型 ZnO 薄膜との組み合わせによる LED の高出力化のために、p 型 ZnO ナノ粒子の特性改善に取り組んだものである。本論文は、窒素ドープ ZnO ナノ粒子の生成プロセスの最適化と p 型特性に関係する粒子の欠陥の影響の評価を通して LED の特性の改善を目指し、応用研究として演色性の優れた白色 LED の作製を試みたものである。

本論文の構成は以下の通りである。

本論文の序章では研究の背景として p 型 ZnO と ZnO 系 LED、白色 LED についてのこれまでの研究の状況と課題が述べられており、本研究の目的を明確にしている。

第 1 章では、これまでの研究の技術的な詳細についてレビューされている。

第 2 章では、アークプラズマを用いた窒素ドープ ZnO ナノ粒子の生成過程について、プラズマの発光スペクトル分析結果と ZnO ナノ粒子の窒素濃度、アクセプタに関連する発光を比較し、窒素ドーピングの最適な生成条件を求めている。

第 3 章では、この p 型 ZnO ナノ粒子を用いた LED の作製方法と評価方法に詳述し、第 2 章の生成条件における窒素濃度と LED の発光強度に相関があることを示している。

第 4 章では結晶欠陥が窒素ドープ ZnO ナノ粒子のアクセプタ特性にどのように影響するかを調べ、その結果、粒子の熱処理により導入した ZnO 中の亜鉛空孔がアクセプタの活性化に寄与し、亜鉛空孔の増加により LED の発光強度が大幅に増強されることを示している。

第 5 章では、ZnO 系 LED に RGB の 3 種類の蛍光体を塗布し、温度や電流が変化しても安定して優れた演色性を示す LED を初めて作製した。

第 6 章にて本論文をまとめている。また、全体を通して先行研究を適切に引用し、各章ごとに結論が導かれている。

この分野で最も難しい課題となっている p 型 ZnO のアクセプタの活性化に関する材料学的な新しい発見や、更に世界中で LED の作製も困難とされている ZnO を用いて将来的な応用につながる白色 LED の特性を示すなど卓越した成果をまとめている。本論文の成果は、第 2 章と第 3 章については関連論文(a)に、第 4 章は関連論文(b)に、第 5 章は関連論文(c)にそれぞれまとめられている。また、申請者の研究は 40 か国から約 1800 名が参加した材料科学の国際会議 MRM2023、および約 6000 名が参加する応用物理学会でポスターアワードを受賞し、関連論文(c)については

英国のオンライン雑誌 **Semiconductor TODAY** で紹介されている。このように本論文の研究は学会や産業界においても一定の評価や注目を集めており、この分野の学術的な発展に繋がるものと評価できる。

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。