

## 酸化亜鉛ナノロッドの低温水熱合成と XAFS による結晶成長メカニズムの解明 Synthesis and Structure Analysis by XAFS of ZnO Nanorods by Low Temperature Hydrothermal Reaction

西山憲和、上野直遵  
Norikazu Nishiyama、Naoyuki Ueno

大阪大学  
Osaka University

本研究では亜鉛種と界面活性剤の複合体を種層として用いることで、配向性の高い酸化亜鉛ナノロッドを低温水熱反応で合成する方法を開発した。反応初期の段階において、亜鉛種が酸化亜鉛へ変化する過程を、XAFS によって観察した。反応開始 20 分ほどで酸化亜鉛の構造を示すピークが確認された。それと同時に、種層の構造を示すピークが徐々に小さくなっていった。このことから、種層に含まれているドデシル硫酸ナトリウムと相互作用している亜鉛イオンが核となり酸化亜鉛に変化し、その後、結晶成長しナノロッドを形成していると思われる。

In this study, synthesis method of highly oriented ZnO nanorods by low temperature hydrothermal reaction with using composite of zinc and surfactant (sodium dodecyl sulfate (SDS)) as seed was developed. The formation of ZnO nanorods at early stage was observed by XAFS. The peaks for the structure of ZnO appeared after 20 minutes of the reaction. At the same time, the peak intensity for the Zn which is interacted with SDS became smaller. This result indicates that nanorods were formed by a nucleation from the Zn/SDS seed and then a crystal growth occurs.

### 背景と研究目的：

1990 年代に紫外・青色発光素子が開発されてから、酸化亜鉛の電子デバイスへの応用が注目され始めた。酸化亜鉛は半導体であり、窒化ガリウム (GaN) とほとんど同じ物性を持っている。従来用いられているインジウムスズ酸化物 (ITO) 透明電極や GaN の主要原料であるインジウムやスズ、ガリウムの資源問題が顕在化しているため、代替 ITO、ポスト GaN としても新たに注目されている。GaN の用途は多岐にわたるが、本研究では特に酸化亜鉛の太陽電池への応用に注目している。現在、さまざまな形状の酸化亜鉛の合成が報告されているが、細い棒状の酸化亜鉛ナノロッドは小さな体積でも大きな表面積を得ることができる。また、酸化亜鉛のナノロッドは一般的に六角柱となっているが、自然分極による内部電界の影響により、電子はその六角柱の高さ方向への移動がよりスムーズに行われる。そのため、基板に対して垂直に伸びている酸化亜鉛ナノロッドが太陽電池に利用する際に有利であるといわれている。

酸化亜鉛ナノロッドについてはさまざまな合成例があるが、そのほとんどが高温の処理を必要とするか、大規模な合成ができないものばかりで、実用性に乏しいという問題点がある。

また、種結晶を用いた水熱合成法による酸化亜

鉛ナノロッドの合成例があるが、種結晶層の作製に高温の処理を必要とするため、使用できる基板に制限がある。

本研究では、この問題を解決するために、新規な種結晶法を開発した。これまで無機有機複合体を前駆体として様々な無機多孔体・有機多孔体が合成できることが知られている。この無機有機複合体の特徴として、複合体内部に分子レベルで無機種が高分散することがあげられる。

本研究では、この無機有機複合体の特徴を利用した新規な結晶成長法を開発している。無機有機複合体を酸化亜鉛結晶成長の種層と利用することによって、酸化亜鉛ナノロッドの低温合成を行う。

本研究では、反応初期におけるサンプルのキャラクタリゼーションを XAFS により行い、構造の経時変化を調べることによって酸化亜鉛ナノロッドの形成メカニズムを明らかにすることを目的とした。

### 実験：

**種層の調製**；酢酸亜鉛二水和物 ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) およびドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の水溶液を調製した (質量比； $20 \text{ Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : 1 \text{ SDS} : 250 \text{ H}_2\text{O}$ )。調製手順を Fig. 1 に示す。溶液

をスピコートによってシリコン基板上に塗布した。これを 90 °C で 1 時間乾燥して、種となるゲル状の薄膜層を得た。

**酸化亜鉛ナノロッドの合成**；硝酸亜鉛六水和物 ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )、28% アンモニア水 ( $NH_3$ ) および

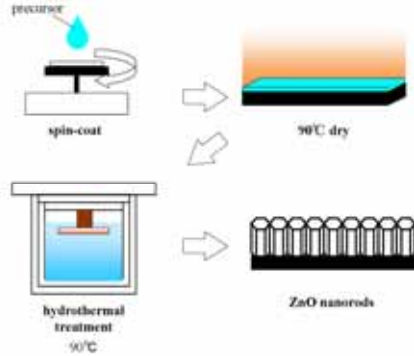


Fig. 1 酸化亜鉛ナノロッドの合成手順

水の混合溶液を攪拌して前駆溶液を調製した(質量比：3  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ : 2.8  $NH_3$ : 400  $H_2O$ )。この前駆溶液と種付けを行ったシリコン基板を密閉容器に入れ、水熱合成を行った。シリコン基板は種が付着した面を下向きにして密閉容器に入れた。90°C で加熱した後に密閉容器からシリコン基板を取り出して水で洗浄し、90°C で乾燥させた。

このときの加熱時間を変化させてナノロッドが成長する様子を調べた。

XAFS 測定は立命館大学 SR センター-BL10 によって行った。

### 結果、および、考察：

Fig. 2 に酸化亜鉛標準試料，種および反応時間を 5 分から 4 時間まで変化させて合成した酸化亜鉛ナノロッドの XAFS 測定結果を示す。反応時間 0 min の seed layer のスペクトルより、種の状態では酸化亜鉛が存在していないことが確認できた。SDS と複合体を形成した Zn イオンの状態であると思われる。

反応時間 20 分のサンプルでは、酸化亜鉛の結晶構造に起因すると思われるピークが現れた。反応開始 30 分のサンプルでは酸化亜鉛標準試料と変わらない形のピークが得られた。このことから、反応開始 20 分後から酸化亜鉛が形成されたことがわかった。

種の状態から確認されている 1017 eV 付近のピークは反応時間が 5 分と 10 分のサンプルでは少しずつ高エネルギー側にシフトしており、最終的には酸化亜鉛の 1019 eV 付近のピークに変化しているように見える。これは亜鉛の原子間距離が反応とともに小さくなっていることを示している。種中にアモルファス状で存在する亜鉛が、結晶化して酸化亜鉛へと変化している様子がこのピーク

クの動きに現れているという可能性が示唆される。

また、酸化亜鉛のピークが出現すると同時に種の状態でのみ確認されていた 1015 および 1037 eV 付近のピークが小さくなっている。これは、種を形成していた亜鉛の状態が変化していることを示していると考えられる。以上のことから、ナノロッド合成において、本方法で用いている種は結晶核へと変化し、この核が結晶成長することにより酸化亜鉛ナノロッドが形成されたものと思われる。

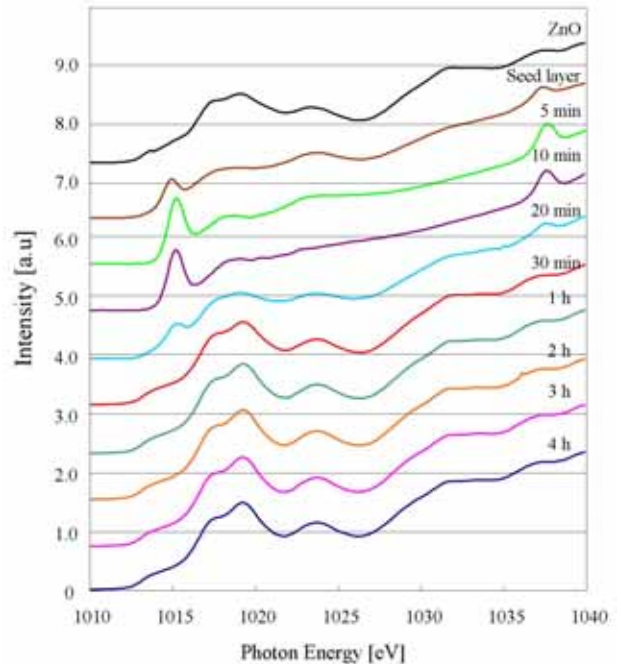


Fig. 2 合成した酸化亜鉛ナノロッドの XAFS 測定結果

### 今後の課題：

本方法で用いている種は膜厚が 30 nm 程度と非常に薄いため、X 線回折による測定では、反応初期では明確なピークが得られなかった。今回、XAFS 測定を行うことによって種の状態から反応初期の状態までの調査を行うことができた。

本研究の結果では、酸化亜鉛が反応開始 20 分後から合成され始めることがわかった。また SDS と相互作用した亜鉛イオンが酸化亜鉛へと変化することが分かった。しかし、今回の調査では亜鉛の原子間距離の推移を示していると思われるピークに焦点を当てていなかった。今後はその点について詳しく調査を行うことによって、種の変化についてより詳細に検討することができるとと思われる。