

L308

無機有機コンポジットを種層として用いた酸化亜鉛ロッドの低温合成

(阪大院基工) ○ (学) 上野直遵・(正) 西山憲和*・(正) 江頭靖幸

緒言

酸化亜鉛は 3.37 eV の広いバンドギャップエネルギーを持つため、半導体や発光材料、透明電極、色素増感型太陽電池などへの応用が期待されている。また、懸念される資源、環境問題も少ないため非常に注目を集めている。

均一な酸化亜鉛ナノロッドの合成方法には化学気相蒸着法(Chemical vapor deposition : CVD 法)や物理気相蒸着法(Physical vapor deposition : PVD 法)などがあるが、いずれの方法も高温で処理を行うため、支持体として用いる基板が限定され、エネルギーコストもかかるといった問題点がある。

本研究では酢酸亜鉛/界面活性剤複合体を種層として用いることで 100 °C 以下の低温でナノロッドなどの ZnO 配向膜の合成を行っている。今回、種層の亜鉛/界面活性剤複合体の形成について調べたので報告する。

実験手順

種層の調製；亜鉛塩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 Zn : 1 SDS : 250 H₂O)。この溶液をスピコーティング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調製した。

種層の亜鉛源として酢酸亜鉛(Zn(CH₃COO)₂)、硝酸亜鉛(Zn(NO₃)₂)および塩化亜鉛(ZnCl₂)の3種類の亜鉛塩を用いた。また、調製した種溶液を蒸発乾固させた粉末サンプルのキャラクタリゼーションを行った。

酸化亜鉛ナノロッドの合成；硝酸亜鉛六水和物(Zn(NO₃)₂・6H₂O)、28%アンモニア水(NH₃)および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(NO₃)₂・6H₂O : 2.8 NH₃ : 400 H₂O)。この前駆溶液と種層を塗布し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。

キャラクタリゼーションは X 線回折(X-ray diffraction ; XRD) および走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope ; SEM)によって行った。

結果と考察

種層を塗布しない場合は、水熱合成後に酸化亜鉛が形成されていないことから、酸化亜鉛ナノロッドの合成には種層が必要であることがわかった。

種層として調製した酢酸亜鉛/SDS 複合膜は膜断面の FE-SEM 観察ではっきりと確認できないことから、厚みは 20 nm 以下であると思われる。

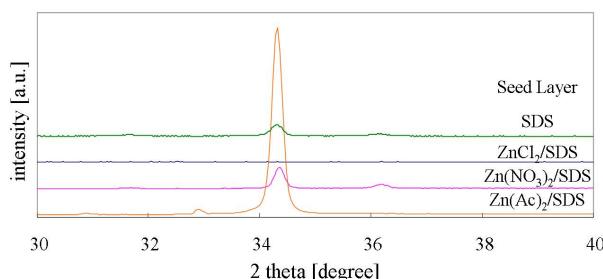


Fig. 1 種々の Zn/SDS 種層を用いて水熱合成した薄膜の XRD パターン

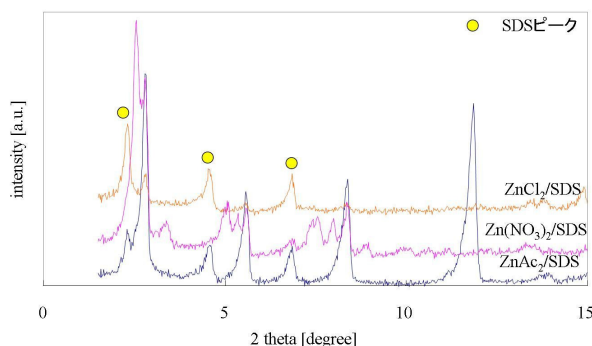


Fig. 2 Zn/SDS 溶液を乾燥させて得た粉末の XRD パターン

3 種類の亜鉛源を用いて調製した種層を塗布して、水熱合成した薄膜の XRD パターンを Fig. 1 に示す。亜鉛源の違いによってピークの高さに差が出ていることがわかる。酢酸亜鉛を種層の亜鉛源として用いたとき最も酸化亜鉛ナノロッドの形成が促進されることが分かった。

Fig. 2 は亜鉛/SDS 溶液を蒸発乾固させて得られた粉末の XRD パターンである。塩化亜鉛/SDS 溶液から得られたサンプルの XRD パターンでは、SDS が形成するラメラ構造体起因するピークのみが観測された。酢酸亜鉛/SDS および硝酸亜鉛/SDS の XRD パターンには SDS ラメラ構造の他にラメラ構造を示すピークが現れた。ピーク位置が高角度側にシフトしているため、SDS ラメラ構造体より、層間の狭い周期構造が存在している。Zn²⁺イオンのイオン半径は Na⁺イオンよりも小さいので、SDS に含まれる Na⁺イオンが Zn²⁺イオンに交換された結果と考えられる。つまり、Zn/SDS の新たな複合体が形成されたものと思われる。特に、酢酸亜鉛/SDS 系で複合体の強い XRD ピークが見られたことから、Zn が高分散した複合体の形成が、酸化亜鉛の核形成・結晶成長に大きく寄与しているものと考えられる。

*TEL&FAX : 06-6850-6256

e-mail : nisiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp