

(様式第4号)

Al をドーピングした ZnO ナノ粒子の局所構造観察  
Observation of fine structure of Al-doped ZnO nanoparticle

石崎博基 上原雅人  
Hiroki Ishizaki, Masato Uehara

産業技術総合研究所  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1. 概要

酸化亜鉛 (ZnO) は、導電特性および光学特性などの優れた特性を有している。我々は、有機溶媒中での液相合成により、Al がドーピングされた ZnO ナノ粒子の合成を試みた。得られた試料について軟 X 線を用いた XPS 表面分析を行い、Al の局所構造について検討した。

(English)

Zinc oxide (ZnO) is an attractive candidate because of the electrical and optical properties. We tried to synthesize Al-doped ZnO nanoparticles in an organic solvent. The synthesized product had been analyzed in the XPS using a soft X-ray and we discussed the fine structure.

2. 背景と研究目的：

酸化亜鉛(ZnO)は、導電特性および光学特性などの優れた特性を有している。一方、ナノ粒子合成においては、近年、高沸点の有機溶媒中で高品質なナノ結晶の合成例が数多く報告されている。ナノ粒子は、ビルディングブロックとして、発光素子、太陽電池、共鳴トンネルやメモリなどの量子素子への利用など様々な分野で期待されている。我々は、有機溶媒中での ZnO ナノ粒子の製造およびドーピング方法の開発を行っている。本研究では、Al ドーピング ZnO ナノ粒子の開発を目的とした。合成したナノ粒子は ICP 分析により、Al 添加量を増加させると Al 含有量が増大することを確認した。また、ESR 分析においても Al 添加量の増加に伴い、不対電子濃度の増大が示唆され、ZnO ナノ粒子中に Al が添加されていると推察された。

本実験では、この試料について、軟 X 線を用いた XPS による表面分析を行い、合成した ZnO ナノ粒子中への Al の存在箇所を調査した。

3. 実験内容：

本実験は、電子の平均自由行程の運動エネルギー依存性を利用して、粒子表面についての分析を行った。合成したナノ粒子を有機溶媒から分離回収し、乾燥したのちにカーボンテープに固定した。カーボンテープはシリコン基板にマウントした。この基板を、BL12の光電子分光測定にセットし、実験に供した。ナノ粒子の粒径は、電子顕微鏡により約10nm程度であることを確認した。XPS分析には300eV~1200eVの入射光を用い、Al2p(Binding Energy: 74.4eV)とZn3p(Binding Energy: 88.6および91.4eV)について分析した。

4. 結果、および、考察：

X 線回折より、アルミニウムの添加量によらず、いずれの試料でもウルツ鉱型酸化亜鉛の結晶構造をとっていることを確認し、XPS 分析に供した。

Fig.1 に Al を添加していない試料の分析結果

を示す。いずれの入射光でも Binding energy が 89eV 付近に Zn-O 結合によるものと考えられる Zn3p のピークが確認された。入射光のエネルギーが小さくなるにつれて、炭素等の他のピークに比べて Zn3p の強度は小さくなった。これは界面活性剤等の有機分子が表面に配位しているためと考えられる。

一方、Fig.2 には、Al を 1at% 添加した試料の結果を示す。74eV 付近に Al-O 結合に由来すると考えられる Al2p のピークが確認できた。Al2p と Zn3p のピーク強度比は、入射光のエネルギーが小さくなるにつれて大きくなる傾向にあった。前回と同様に、電子顕微鏡観察において粒子表面に異物は観察されず、明瞭なコア・シェル構造も見られなかった。従って、Al はナノ粒子に固溶しているものの、粒子内部に比べて表面に偏在していることが示唆された。ESR 分析において不対電子の増大が認められていることから、粒子表面にキャリアが偏在すると推察されるが、今後、定量的な解析を進めて詳細な構造について検討する。

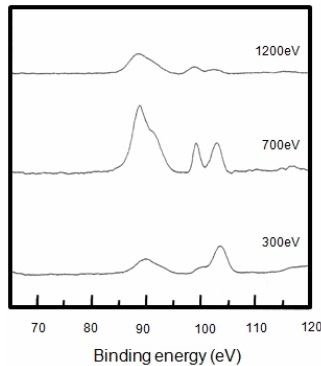


Fig.1 XPS spectra of monolithic ZnO nanoparticle.

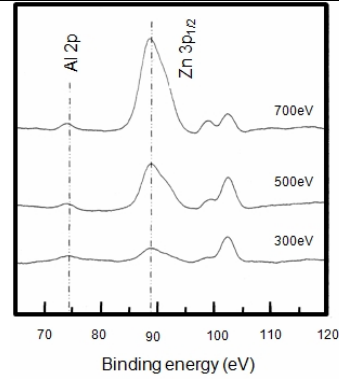


Fig.2 XPS spectra of Al-ZnO nanoparticle.

### 5. 今後の課題：

定量的な解析を進めて詳細な構造を同定し粒子の光学および電気特性との相関を調査する。また、均一なドーパドナノ粒子を得られるように、Al のナノ粒子表面への偏在を無くするような合成条件を探索する必要がある。

### 6. 論文発表状況・特許状況

なし

### 7. 参考文献

S. Tanuma et al, Surf. Interface Anal.,11, 57(1988); 17, 911(1988).

### 8. キーワード

XPS(X 線光電子分光)分析

物質を X 線で照射したときに原子の内殻軌道の電子を励起放出し、この空準位に高い準位の電子が移るときに放射される特性 X 線のこと。真空中で固体表面に X 線を照射すると電子が放出される。この光電子は、元素に固有のエネルギーを有するため、そのエネルギー分布を測定することで元素の定性分析や定量を行う。