

(様式第4号)

Ga 元素をドーブした導電性 ZnO ナノ粒子の局所構造解析 Local atomic structure analysis of conductive Ga doped ZnO nanoparticles

奥山 哲也
TETSUYA OKUYAMA

久留米工業高等専門学校材料工学科
Department of Materials Sciences and Engineering,
Kurume National College of Technology

1. 概要

本研究では導電性に優れた酸化亜鉛 (ZnO) に着目し、高導電性を目指した Ga ドープした ZnO ナノ粒子の合成を試みた。得られた試料について X 線吸収微細構造 (XAFS) を用い局所構造を調査した。XANES 測定結果から、Ga K 吸収端のスペクトルが ZnO ナノ粒子中の Ga 量によって違いがあることを確認することができた。

(English)

In this study we have tried to synthesized Ga doped ZnO nanoparticles with a high conductivity. Local atomic structures of the synthesized nanoparticles were investigated by using X-ray absorption fine structure (XAFS). From the results of XANES measurements we found the difference in Ga Kedge spectrum depending on the amount of Ga in ZnO nanoparticles.

2. 背景と研究目的：

次世代のディスプレイとして期待されている有機ELはその実用化に向けて有機物の高発光効率化を目指した研究開発が進行しているが、有機物本来の電気的特性や経時変化の課題が重要視されている。これは有機材料が金属と比較して導電性が極めて低いために薄膜に高電圧を印加する必要がある、これが経時劣化を助長する要因となっている。本研究室では材料特性を保持したまま有機薄膜の導電性を向上させることを目的に有機物へ添加可能な無機物ナノ粒子の開発に取り組んでおり、その粒子特性としては無色透明かつ高導電性を有することが必要条件となる。このような条件を満足する物質として酸化亜鉛 (ZnO) がある。ZnOの特徴として、有機物の仕事関数に比較的近く、作製条件によっては蛍光特性ならびに可視光透過性を有しかつ化学的安定な酸化物である。このような特性を有することから、本研究室ではZnOのナノ粒子化に取り組み、粒径数nmの球状ならびに1軸方向にさらに成長したロッド状粒子の合成に成功し、合成条件によっては極めて結晶性の高いナノ粒子を得ている。さらに近年ではZnOナノ粒子の導電性改善を目的としてZnサイトをGa原子で置換する試みを行ってきており、キャリアの放出および導電性向上を目指した高導電性ZnOナノ粒子の研究開発を行ってきている。高導電性を示すZnOナノ粒子の作製には、ZnサイトへのGaドーブ量を如何に制御して合成できるかが重要なポイントであり、そのためにはZnサイトへの微量なGa置換量の同定ならびにGa原子周囲の原子構造状態を明確にすることが必要不可欠となる。ZnOナノ粒子の導電性を向上させるために選択したGaは酸化物を形成しやすいことが知られており、合成条件によってはZnサイトを置換するのではなく、Ga₂O₃といった酸化物の安定構造をとることも予想される。今回測定対象となる物質がナノ粒子であり、ZnOナノ粒子中のGa置換量が極微量であることを考慮すると、実験室レベルではなく放射光を活用したXAFS実験による詳細な解析が必要となる。本研究の進展により、置換量を変更するために必要な合成条件の最適化を行うことが可能となり、導電特性を制御したナノ粒子の生成により有機EL等の有機物薄膜材料の特性改善につながることを期待される。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

本研究ではZnOナノ粒子に含まれるGaならびにZn原子周辺の局所構造を観測する。測定対象となるZnOナノ粒子は酢酸亜鉛二水和物($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)および水酸化カリウム(KOH)を主原料とし、加熱・攪拌・濃縮処理を経て合成した。高導電性ZnOナノ粒子の合成は上記合成過程においてGa-アセチルアセトン($(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3\text{Ga}$)を添加した合成法を試みた。ドープ量はZnサイトをGa原子で0.2~0.6at%置換したと仮定して合成を試みた。合成したナノ粒子は乾燥粉末状とし、測定条件に応じてサンプルを希釈したペレット状試料を作製してBL-11にてXAFS測定を行った。被検試料のZnのK-edgeについては透過法、Gaドープ試料についてはGa濃度が低いためGa-K-edgeを蛍光法によるXANES領域にてデータ取得を行った。解析にはAthena,Artemisを利用した。

4. 実験結果と考察

本研究にて合成したGaドープしたZnOナノ粒子のZn-KedgeのXAFSスペクトルをFig.1に示す。図中はGaドープ量0.0, 0.2, 0.4, 0.6at%サンプル結果を示しており、比較のために市販ZnO粉末を標準試料とした測定結果も合わせて示している。図を見るとほぼすべてのサンプルでスペクトルが重なっていることが分かる。図2には図1のEXAFSスペクトルのフーリエ変換(動径分布関数)を示している。図2の結果からも本研究にて合成したZnOナノ粒子のGaノンドープならびにドープ試料ともに市販品とほぼ同一であることが分かる。これは今回合成したナノ粒子中のGaドープ量が0.2~0.6at%と極微量であったため、ZnのK-edgeやEXAFS振動にはほとんど影響しないためであると考えられる。

図3は蛍光法にて測定したGa KedgeでのXANES結果を示す。図ではGaドープ量0.3ならびに0.4at%のみのサンプルについて示している。図を見るとGaドープ量の違いによるGa Kedgeの変化は見られていないがスペクトル強度に差が生じていることが分かる。今後、詳細な解析が必要であるが、Gaドープによって配位数に若干違いが出てきているものと考えられる。

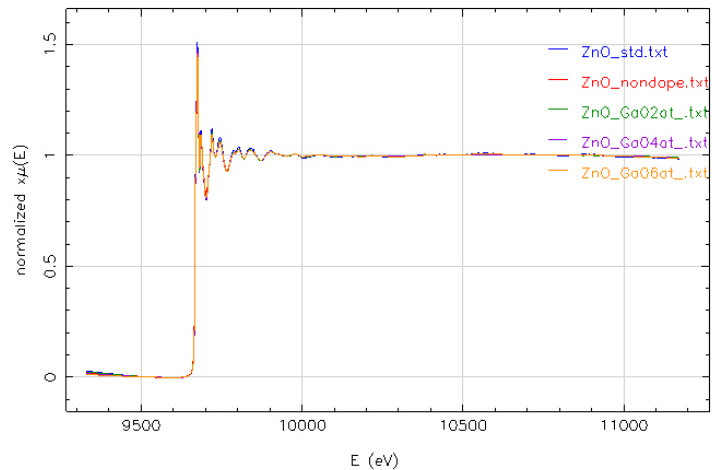


Fig.1 ZnO 標準粉末と Ga ドープした ZnO 合成ナノ粒子粉末の EXAFS スペクトル

5. 今後の課題:

今回の測定では図3に示したようにGa KedgeのXANES測定にてスペクトル強度に差異が見られた。しかしながら対象としたサンプルのGaドープ量が極めて低かったためにXANESスペクトルのS/N比が十分であったとは言えず、Gaドープ量に応じた系統的な解析結果を十分に示すことができなかった。今後は測定時間を長くしたデータ取得やGa周囲の配位数状態が異なる標準サンプルを選定し、これらのXANES測定が必要と考えられる。XANESスペクトルデータの取得や詳細な解析を進めることにより、Ga原子周囲の配置構造や電子状態を明らかにすることが可能となり、詳細な解析の進展により高導電性を有したZnOナノ粒子の開発につながると期待できる。

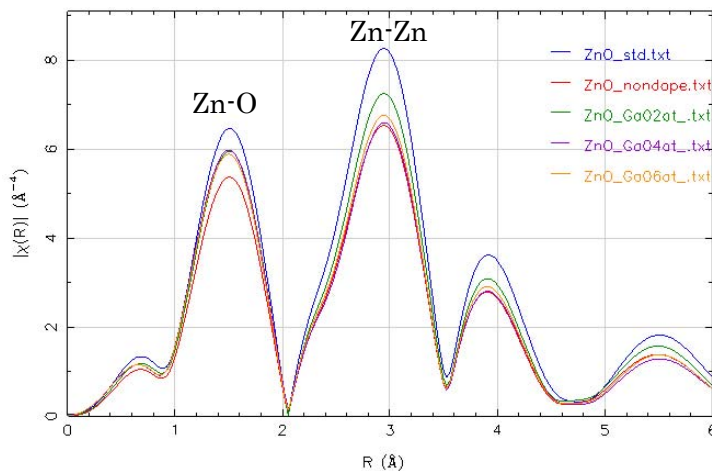


Fig.2 各サンプルの EXAFS 抽出振動スペクトル

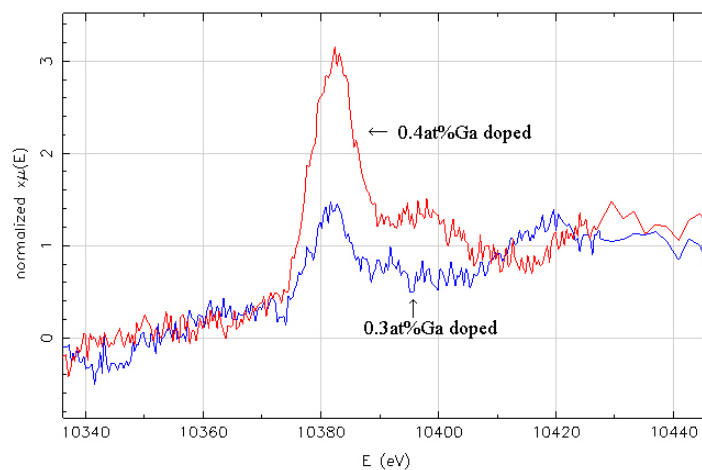


Fig.3 Ga ドープ量の異なるサンプルの Ga Kedge での XANES 測定結果

6. 論文発表状況・特許状況

本研究結果は、Ga 原子周囲の配位数の状態解析をさらに進め、研究成果を学会にて発表することを予定している。

7. 参考文献

1. Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang and S. Q. Feng, Appl. Phys. Lett., **78** (2001), 407.
2. K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. K. Tallant, J. A. Voigt and B. E. Gnade, J. Appl. Phys. **79** (1996), 7983.
3. W. J. E. Beek, M.W. Martijn, K. Martijn, Y. Xiaoniu and A.J.J. Rene, J. Phys. Chem., **B109**(2005), 9505

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

- ・ ZnO ナノ粒子
- ・ 導電性ナノ粒子の合成
- ・ X 線吸収スペクトル測定