

HMTA による c 軸配向 ZnO ナノロッドの成長過程に関する研究

On the growth process of c-axis oriented zinc oxide nanorods using HMTA

¹東海大院工 ²東海大工 ○陳 飛¹, 福住 達郎¹, 沖村 邦雄²

¹Graduate School of Engineering, Tokai University, ²School of Engineering, Tokai University

○Fei Chen¹, Tatsuro Fukuzumi¹, Kunio Okimura¹

E-mail: cf273126001@gmail.com

酸化亜鉛(ZnO)は多様な光, 電子, 磁気機能を有する材料として注目を集めている. さまざまな形状の酸化亜鉛の合成が報告されている^[1]が, 細い棒状の ZnO ナノロッド(ZnO_NR)は大きな表面積/体積比を有するため, 色素増感型太陽電池の作用電極への応用が特に期待されている. ZnO ナノロッドの成長形態の制御のために, ヘキサメチレンテトラミン(HMTA)を原料とする合成法が研究されてきた. 本研究では, HMTA による ZnO_NR の成長過程を調べるために, CBD 法 (Chemical Bath Deposition)の成膜時間変化について調べ, NR の形状および成長様式の検討を行った.

実験は, ZnO_NR 成長を glass 基板上に以下の手順で行なった. HMTA($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 0.025M, 50 ml)と硝酸亜鉛六水和物($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1M, 50mL)の混合溶液中に,スパッタ成膜した ZnO_seed 層(200 nm)付き glass 基板を入れ, 90°C 温水中で成膜を行なった. 成膜時間は 20, 40, 60, 80, 100, 120, 180 min の計 7 通りとした.

成膜時間の異なる ZnO_NR の SEM 像を Fig.1 に示す. また, SEM 像から ZnO_NR のロッド長とロッド径を導出し, Fig.2 に示す. 20 ~180 min に亘って, ZnO_NR の成長速度の変化が生じた 3 つの領域をそれぞれ初期段階, 中期段階および後期段階と命名した. 初期段階において ZnO_seed 上に小さく且つ密な結晶粒が生成した. 中期段階において ZnO_NR が急速に成長し, ロッド径も太くなった. 以上の結果から, ナノロッド成長はロッド同士が合体しながら成長することが示唆された. また, 二種類の合併パターンを提案し, その模式図を Fig.3 に示す. Fig.3-(a)は, 成長が速いロッドが隣接するロッドの成長を妨げながら成長するパターンである. Fig.3-(b)は, 成長速度が近いロッド同士が接触し一本のロッドに合併するパターンである. スパッタ成膜で作製した ZnO_seed では結晶粒密度が非常に高いために, ナノロッドの合併現象が生じ易いことが原因であると推測できる. この推測を検証するために比較対象としてスピコーターを用いて結晶粒密度がより低い ZnO_seed 層を作製し, その上に成長させた ZnO_NR の表面状態および成長様式との比較, 検討を行った結果について発表する.

[1] S. Baruah and J. Dutta, Hydrothermal growth of ZnO nanostructures, Sci. Technol. Adv. Mater. 10 (2009) 013001.

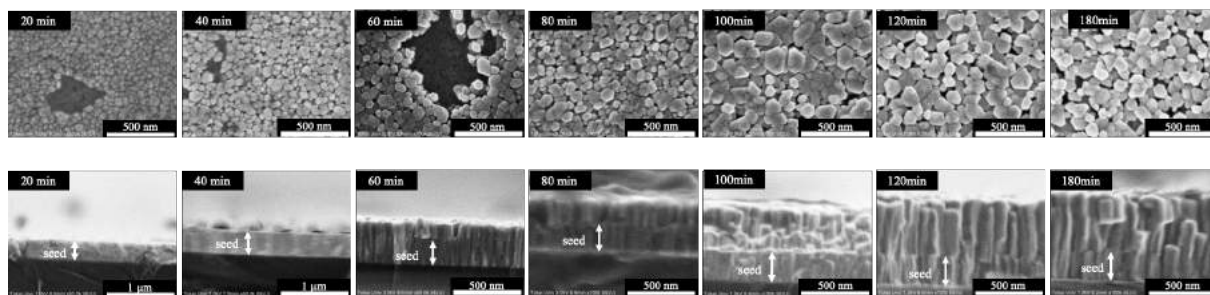


Fig.1 成膜時間の異なる ZnO_NR の SEM 像(上: 表面 SEM, 下: 断面 SEM)

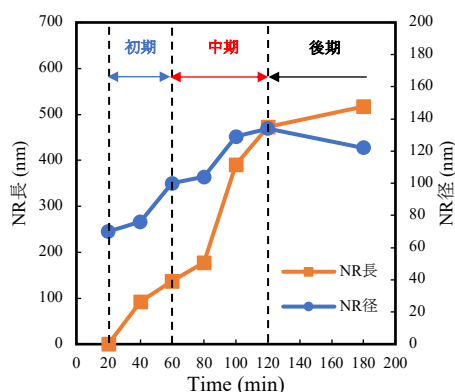


Fig.2 ナノロッド長とナノロッド径の成膜時間依存性

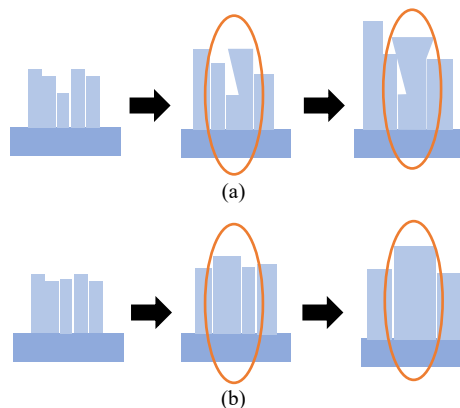


Fig.3 典型的な 2 種類の合併パターン