

ノート

水熱条件下での LiGaO₂ 単結晶の育成大平重男^{1,*}, 尖戸統悦²¹ 日本軽金属株式会社, 421-3291 静岡市清水区蒲原 1-34-1² 東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1Growth of LiGaO₂ Single Crystals under Hydrothermal ConditionShigeo OHIRA^{1,*}, Toetsu SHISHIDO²¹ NIKKEI Research and Development Center, Nippon Light Metal Co. Ltd., 1-34-1 Kambara, Shimizu-ku, Shizuoka 421-3291² Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Received April 25, 2007; E-mail: shigeo-ohira@nikkeikin.co.jp

Lithium meta-gallate (LiGaO₂) single crystals with orthorhombic structure was synthesized under hydrothermal conditions in considering the growth of β-Ga₂O₃ single crystals by hydrothermal method. The β-Ga₂O₃ single crystal prepared by floating zone method was reacted with the solution of LiOH at temperature of 400°C under high pressure of 1000 atm. in the autoclave for 30 days. The obtained crystals were transparent and exhibited the typical white color. From the X-ray and transmission electron diffraction analyses, it was found that the LiGaO₂ single crystal was formed without using the seed of LiGaO₂ single crystal while the β-Ga₂O₃ crystal did not grow.

Key Words: LiGaO₂ Single Crystal, Hydrothermal Growth, β-Ga₂O₃, LiOH

1. はじめに

LiGaO₂ はウルツ鉱型複合酸化物であり、結晶構造は斜方晶系に属し、格子定数は $a=0.5402$, $b=0.6372$, $c=0.5007$ nm, 密度は 4.187 g·cm⁻³, モース硬度 7.5, 融点は 1600 °C で、透明で化学的に安定な材料と報告されている[1,2]。この化合物の単結晶については、最初はレーザー用材料として 1960 年代に開発されたが、最近では GaN との格子不整合が 1~2 % と小さいことから、GaN 系膜成長用基板[3-5]、あるいは GaN 自立基板用の下地基板としての応用も期待されている[6]。

この化合物の単結晶育成には、従来から水熱法[1,7,8]、フラックス法[1,9]、Czochralski (CZ) 法[1,10]などによる報告がある。しかしながら、これらの手法ではいずれも原料となる LiGaO₂ 結晶が必要で、まず LiGaO₂ 結晶を作製したのち、これを原料として単結晶成長を行っている。

我々は酸化ガリウム (β-Ga₂O₃) 単結晶の大型化を水熱法により検討している過程で、種結晶に用いた β-Ga₂O₃ 単結晶とアルカリ溶媒中の LiOH が水熱条件下で反応して、出発原料に LiGaO₂ 結晶を用いずに直接 LiGaO₂ 単結晶を成長させる方法を見出した。以下その結果について報告する。

2. 実験方法

水熱実験は、耐圧のオートクレーブ中に挿入した内径 φ 21 mm, 長さ 165 mm の白金製容器(るつぼ)内で行なった。白金容器内部は、下部が β-Ga₂O₃ 原料 (β-Ga₂O₃ 焼結体) を配置した原料溶解域, 上部が種結晶 (β-Ga₂O₃ 単結晶) を配置した結晶育成域となり、この間に白金製のワイヤで固定したバツフル板を設置した。原料の β-Ga₂O₃ 焼結体は、1500 °C, 10 h, 大気中で焼結した。これを白金容器底部の原料溶解域にセットし

た。また、β-Ga₂O₃ 単結晶は Floating Zone (FZ) 法で成長させたものを用い[11]、白金容器上部の結晶育成域に白金線で吊るした。溶媒として LiOH (3 mol·l⁻¹) および KOH (1.5 mol·l⁻¹) を用いた。この混合溶液 50 ml を白金容器に注入した後、容器を密閉し、オートクレーブに装填して加熱し、圧力を 1000 気圧にした。白色容器の上部と下部を独立して加熱できるヒータを用いて、下部の温度が 400 °C, 結晶成長域に相当する上部の温度が 390 °C になるように約 10 °C の温度差をつけてそれぞれ調整し、結果として超臨界状態で 30 日間保持した。得られた生成物について、粉末 X 線回折および電子回折により結晶構造の評価を、SEM により形状観察を行なった。

3. 結果と考察

水熱実験後、種結晶に用いた透明な β-Ga₂O₃ 単結晶は成長せずに、透明性を失い白く変色していた。一方、白金容器の上部および裏蓋には Fig.1 (a) に示すようなキラキラ光る透明な生成物が付着していた。これを Fig.1 (b) のように取出して SEM 観察した結果を Fig.2 に示す。サイズは 200~数 100 μm ほどで、形状は単結晶状のように見える。粉末 X 線回折で結晶構造を同定した結果、Fig.3 に示すように LiGaO₂ の回折パターンと一致し、この生成物は LiGaO₂ 単相であることがわかった。さらに、これが単結晶かどうかを調べるため、電子線回折を行なった。電子線回折のサンプリングに際しては、Fig.2 (a) に示す 1 つの結晶粒子を集束イオンビームで薄片化し、200 kV の電子線を透過して分析した。Fig.4 にその結果を示すが、スポットパターンの回折像を示すことから、単結晶であることが示唆される。

以上の結果から、 β - Ga_2O_3 結晶と溶媒の LiOH が化学反応して LiGaO_2 単結晶が水熱成長することを明らかにした。このとき、 LiOH と複合して用いた KOH は、 β - Ga_2O_3 の溶解を高めることには寄与するが、 β - Ga_2O_3 と反応して化合物を形成することにはなかつた。溶媒と β - Ga_2O_3 が反応するとの仮定に立つと、生成物としては、 LiGaO_2 , LiGa_5O_8 , KGa_5O_8 , $\text{KGa}_{11}\text{O}_{17}$, $\text{K}_6\text{Ga}_2\text{O}_6$, $\text{K}_2\text{Li}_3\text{GaO}_4$ の 6 種類の化合物が想定されるが、結果的には LiGaO_2 が唯一形成された。本実験の LiGaO_2 単結晶成長における KOH の役割については今後更に考察を深める計画である。なお、種結晶として用いた結晶育成域の β - Ga_2O_3 単結晶の結晶成長は認められなかつた。

緒言で述べたように、 LiGaO_2 単結晶の従来の作製方法ではいずれも原料に LiGaO_2 結晶が必要であった。これに対し、今回の手法では原料に LiGaO_2 結晶を用いずに、 β - Ga_2O_3 と LiOH を水熱条件下で反応させることにより直接 LiGaO_2 単結晶を育成できたことになる。しかも、フラックス法のようにフラックス成分の混入の心配もなく、また CZ 法のように成長温度が $1600\sim 1700\text{ }^\circ\text{C}$ と高くなることもない。最近、 LiGaO_2 結晶を原料とせずに、 Ga_2O_3 と Li_3N とを反応させることで、常圧でしかも $500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ と温和な条件下で直接 LiGaO_2 単結晶が合成される結果が報告されている[12]。しかしながら、この方法ではフラックスとして KCl , LiCl , NaCl を用いており、このフラックス中での Ga_2O_3 と Li_3N との反応であるため、 Li_3N の対 Ga_2O_3 モル比や未反応 Ga_2O_3 が残留しないような反応温度の最適化が必要である。これに対し、本法では 1000 気圧の高圧を用いるが、 $390\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ と比較的低温で、フラックスなしで β - Ga_2O_3 と LiOH の化学反応から

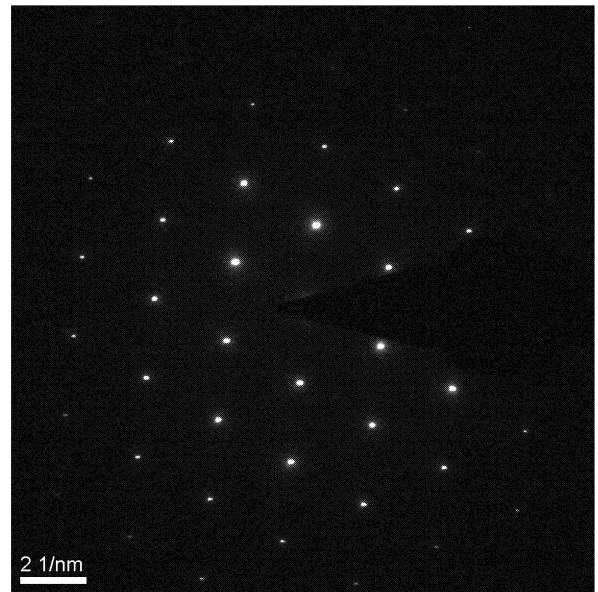


Fig.4 Transmission electron diffraction pattern of LiGaO_2 .

単相の LiGaO_2 単結晶を作製できる点に特徴を有する。

今回用いたアルカリ溶媒は、 ZnO の水熱法に使用した条件[13]をそのまま適用したが、溶媒の種類やモル比、温度勾配など LiGaO_2 単結晶成長に必要な作製条件をさらに最適化していく必要がある。

4. まとめ

1000 気圧、 $390\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ の水熱条件下で、原料の β - Ga_2O_3 結晶と溶媒の LiOH の化学反応から LiGaO_2 単結晶が育成できることを明らかにした。

謝辞

水熱実験に当たっては東北大学金属材料研究所の小原和夫技術補佐員のご協力を得た。サンプルの分析は日本軽金属株式会社グループ技術センターの分析グループにより実施された。記して感謝の意を表します。

References

- 1) J. P. Remeika, A. A. Ballman, *Appl. Phys. Lett.*, **1964**, 5, 180.
- 2) M. Marezio, *Acta Cryst.*, **1965**, 18, 481.
- 3) P. Kung, A. Saxler, X. Zhang, D. Walker, R. Lavado, M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 2116.
- 4) M. Okada, Y. Higashi, T. Yanagi, Y. Shimizu, Y. Nanishi, T. Ishii, S. Miyazawa, *J. Cryst. Growth*, **1998**, 189/190, 213.
- 5) H. Takahashi, H. Fujioka, J. Ohta, M. Oshima, M. Kimura, *J. Cryst. Growth*, **2003**, 259, 36.
- 6) O. Kryliouk, M. Reed, T. Dann, T. Anderson, B. Chai, *Mat. Sci. Eng.*, **1999**, B66, 26.
- 7) D. M. Marshal, R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth*, **1967**, 1, 88.
- 8) E. D. Kolb, A. J. Capraso, R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth*, **1971**, 8, 354.
- 9) I. Tate, S. Oishi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1977**, 2, 202 [in Japanese].
- 10) T. Ishii, Y. Tazoh, S. Miyazawa, *Jpn. J Appl. Phys.*, **1997**, 36, L139.

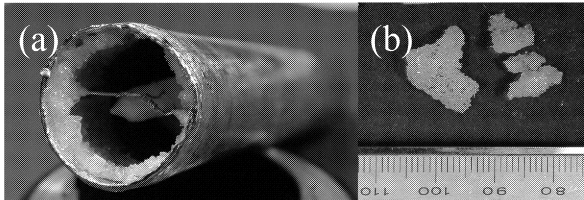


Fig.1 Photograph of obtained LiGaO_2 .

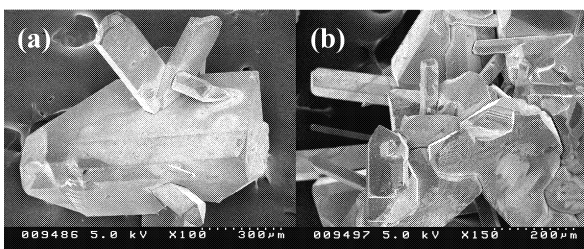


Fig.2 SEM photographs of LiGaO_2 prepared under hydrothermal condition. (a) one crystal, (b) several gathered crystals.

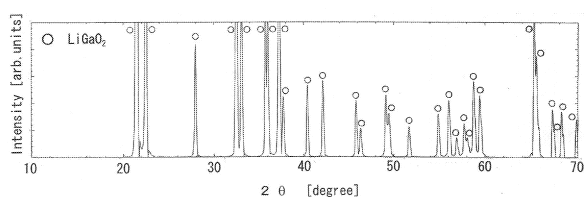


Fig.3 X-ray powder diffraction pattern of obtained LiGaO_2 .

- 11) S. Ohira, M. Yoshioka, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido, *Thin Solid Film*, **2006**, 496, 53.
- 12) A. Mabuchi, Y. Iwase, T. Sugiura, H. Minoura, *J. Ceram. Soc. Japan*, **2005**, 113, 368 [in Japanese].
- 13) T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, N. Sakagami, T. Shishido, *J. Cryst. Growth*, **2000**, 214/215, 72.