

原著論文

水熱条件下での β - Ga_2O_3 の相転移による γ - Ga_2O_3 の作製

大平重男^{1,*}, 宍戸統悦²

¹日本軽金属株式会社, 421-3291 静岡市清水区蒲原 1-34-1

²東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

Synthesis of γ - Ga_2O_3 by Phase Transition from β - Ga_2O_3 under Hydrothermal Conditions

Shigeo OHIRA^{1,*}, Toetsu SHISHIDO²

¹NIKKEI Research and Development Center, Nippon Light Metal Co. Ltd., 1-34-1 Kambara, Shimizu-ku, Shizuoka 421-3291

²Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Received August 29, 2007; E-mail: shigeo-ohira@nikkeikin.co.jp

The single phase of γ - Ga_2O_3 was synthesized for the first time by phase transition from β - Ga_2O_3 single crystals at 400 °C with a pressure of around 1000 atm under hydrothermal conditions. β - Ga_2O_3 single crystal prepared by floating zone method and the feed material of sintered β - Ga_2O_3 poly crystal were placed at the upper part and the bottom part of the autoclave for 30 days, respectively. The obtained products after hydrothermal method was characterized by means of X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, and cathode luminescence. It was found that there was no phase change when H_2O only was used as solvent, but the β - Ga_2O_3 single crystal was transformed to γ -phase with no residual β -phase when an aqueous solution of $\text{LiOH} + \text{KOH}$ was used as a solvent.

Key Words: γ - Ga_2O_3 , β - Ga_2O_3 , Hydrothermal Method, LiOH , Phase Transition

1. はじめに

酸化ガリウム (Ga_2O_3) は酸化アルミニウム (Al_2O_3) と同様、結晶多形が存在し、結晶構造の異なる α , β , γ , δ , ϵ の 5 つが知られている[1]。このうち β - Ga_2O_3 が最も安定で、 β - Ga_2O_3 以外は低温で準安定な物質である。 α - Ga_2O_3 は三方晶系に属し、サファイアと同じコランダム型構造をとる。 β - Ga_2O_3 は単斜晶系に属し、結晶構造は β -ガリア型構造と呼ばれている。 γ - Ga_2O_3 は γ - Al_2O_3 と同様のスピネル型構造を有する。 α 相は 600 °C 以上の加熱で安定な β 相に、また γ 相については 400 °C 以上で β 相に転移すると報告されている[1,2]。安定な β - Ga_2O_3 に対しては、酸素センサー[3]、電界効果型トランジスタ(FET)[4]、深紫外受光素子[5]、透明導電膜[6]、GaN 系 FET のゲート材料[7]、さらに GaN 薄膜成長用基板[8,9]など各種の応用が検討されている。また、 α - Ga_2O_3 に対しても蛍光体への応用などの研究が行なわれている[10]。これに対し、 γ - Ga_2O_3 に関する研究は少なく、 α - Ga_2O_3 や β - Ga_2O_3 に比べると応用例もそれほど多くはない。ガスセンサー[11]や触媒[12]、最近では Mn 添加による強磁性体膜への応用[13]や量子ドットの作製により青色-緑色発光を肉眼で観察した結果が報告されている[14]。 γ - Ga_2O_3 の製造法として従来から知られているのは、ゲルを 400-500 °C で加熱する方法[1]、あるいはアモルファス $\text{Ga}(\text{OH})_3$ を 100 °C 以上で加熱する方法である[2]。また、硝酸ガリウムおよびその水和物を 200 °C で加熱して作製したアモルファス Ga_2O_3 を更に 400 および 600 °C で加熱する方法 [11]、硝酸ガリウムから得られたガリアゲルを 500 °C で加熱する方法[15]、 GaCl_3 の加溶媒分解によって 210-240 °C、8-12 h と比較的簡便に γ - Ga_2O_3 が得られる方法が

報告されている[14]。しかしながら、 Ga_2O_3 結晶多形のなかで最も安定な β - Ga_2O_3 を出発原料として γ - Ga_2O_3 を作製した例は、筆者らの知る限り今まで報告されたことはない。

前報で我々は、水熱法に用いた溶媒の LiOH と β - Ga_2O_3 の反応により LiGaO_2 単結晶が成長することを報告した[16]。 LiGaO_2 単結晶は白金製容器の最上部の裏蓋に付着成長したもので、結晶育成域に懸垂した種結晶 β - Ga_2O_3 単結晶上への結晶成長は認められなかった。また、最初に透明であった β - Ga_2O_3 単結晶は水熱実験後、白色に変色していることを示したが、前報ではその詳細を報告しなかった。

そこで、本研究では出発原料として用いた β - Ga_2O_3 単結晶および β - Ga_2O_3 焼結体の水熱実験後の変化を調べることを目的に、結晶構造や形状観察などの評価を行ったのでその結果について報告する。

2. 実験方法

水熱実験は、前報[16]と同様、耐圧のオートクレーブ中に挿入した内径 21 mm ϕ 、長さ 165 mm の白金製容器内で行なった。白金製容器内部は、下部が β - Ga_2O_3 原料(焼結体)を配置した原料・養分溶解域、上部が β - Ga_2O_3 種結晶(単結晶)を配置した結晶育成域となり、この間を仕切る形に白金製のバツフル板を設置した。原料の β - Ga_2O_3 焼結体は、1500 °C、10 h、大気中で焼結することで調製した。これを白金製容器底部の原料溶解域にセットした。また、 β - Ga_2O_3 単結晶は Floating Zone (FZ) 法で成長させたものを用い[9]、白金製容器上部の結晶育成域に白金線で吊りした。溶媒の違いによる効果を調べるため、以下の 3 種類を用いた。すなわち、

1) LiOH (3 mol·l⁻¹) と KOH (1.5 mol·l⁻¹) の水溶液の混合体、
2) LiOH (1 mol·l⁻¹) 水溶液、および 3) 純水である。1)～3) から
選択した溶媒 50 ml を白金製容器に注入した後、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。白金製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、結晶育成域に相当する上部
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。水
熱条件下で保持後の β-Ga₂O₃ 単結晶および β-Ga₂O₃ 焼結体
について、粉末 X 線回折 (XRD, X 線源は CuKα) による結晶構
造の決定、走査型電子顕微鏡 (SEM, Hitachi 製 S4500) による
形状観察を行った。さらに、電子線励起 (加速電圧 15 kV) に
よるカソードルミネッセンス (CL: Shimadzu 製 CL-900) 発光
を室温で測定した。

3. 結果と考察

Fig.1 は水熱実験前後の結晶育成域にセットした β-Ga₂O₃ 単
結晶の変化の様子を示す。Fig.1 (a) は水熱実験前の FZ 法で作
製した β-Ga₂O₃ 単結晶、Fig.1 (b) は溶媒に LiOH (3 mol·l⁻¹) と
KOH (1.5 mol·l⁻¹) の混合水溶液を用いた実験後の結果である。
FZ 法で育成した β-Ga₂O₃ 単結晶は Fig.1 (a) に示すように透明
であったが、水熱実験後の結晶は透明性を失って白く変色し、
手で押しつけただけで容易に粉砕された。

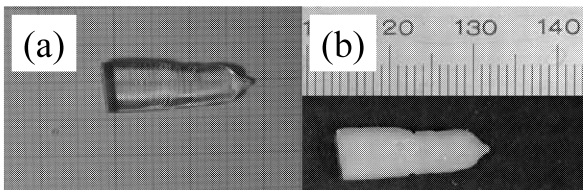


Fig.1 Photograph of β-Ga₂O₃ single crystals before and after hydrothermal method. (a) As grown β-Ga₂O₃ single crystals placed in the growth zone of upper part of autoclave and (b) after hydrothermal method using the aqueous solution of LiOH and KOH.

Fig.2 は、水熱実験後の粉末 X 線回折による結果を示す。分
析に当たっては、乳鉢で粉砕してサンプルとした。Fig.2 (a)
は溶媒に LiOH と KOH の混合水溶液を用いたとき、結晶育
成域に設置した β-Ga₂O₃ 単結晶 (Fig.1 (b)) について水熱実験
後に XRD 分析したときの結果であるが、回折パターンを解
析した結果、γ-Ga₂O₃ と一致した。出発原料として用いた β-
Ga₂O₃ は検出されていないことから、作製されたのは γ-Ga₂O₃
単相であるとみられる。また、この回折ピークはシャープで
あることから、得られた γ-Ga₂O₃ の結晶性も優れていると考
えられる。一方、原料溶解域に設置した β-Ga₂O₃ 焼結体から
は Fig.2 (b) に示すように、γ-Ga₂O₃、LiGaO₂、LiGa₅O₈ が検出
され、残留 β 相は検出されていない。この場合も安定な β 相
から γ 相が得られているが、γ 相単相ではない。溶媒に LiOH
水溶液を用いた場合、Fig.2 (c)、(d) に示すように、種結晶と
して結晶育成域に設置した β-Ga₂O₃ 単結晶および原料溶解域
に用いた β-Ga₂O₃ 焼結体からはいずれも γ-Ga₂O₃ が検出され
た。しかしながら、この場合は初期の β-Ga₂O₃ も検出され、全
体としては γ-Ga₂O₃ に完全に転移していない。また、Fig.2 (c)
では β-Ga₂O₃ が主成分となり、LiOH と KOH の混合水溶液を溶
媒として用いたときのように、γ-Ga₂O₃ 単相ではない。さら
に、溶媒としてアルカリ水溶液を用いずに、純水を用いた場
合には、XRD による変化は認められなかった。水熱条件下

において LiOH、KOH などのアルカリ水溶液を溶媒として用
いることで、安定な β-Ga₂O₃ から準安定な γ-Ga₂O₃ を作製で
きることを示された。溶媒が LiOH 水溶液の場合、初期の β 相
が残留するが、LiOH と KOH の混合水溶液が溶媒の場合には、
β 相は γ 相に完全に転移する。特に、結晶育成域に設置した β-
Ga₂O₃ 単結晶は、γ-Ga₂O₃ 単相に相転移することが明らかにな
った。

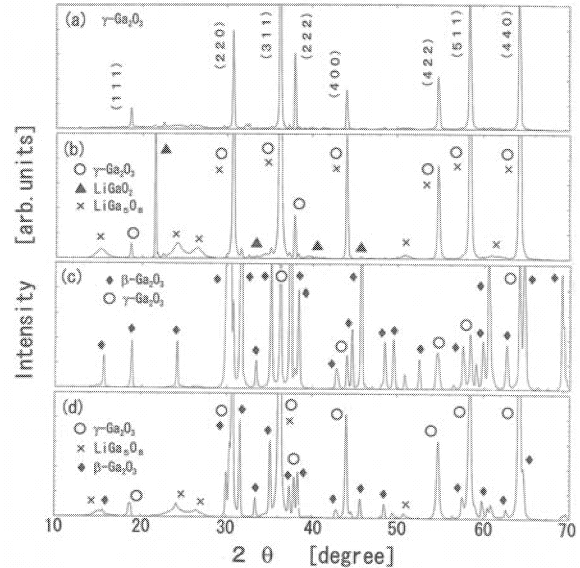


Fig.2 XRD 2θ spectra of the products after hydrothermal method. Precursor and used solution are as follows, respectively. (a) β-Ga₂O₃ single crystal using LiOH + KOH solution, (b) sintered β-Ga₂O₃ using LiOH + KOH solution, (c) β-Ga₂O₃ single crystal using LiOH solution and (d) sintered β-Ga₂O₃ using LiOH solution.

今回の結果は、水熱条件下で結晶育成域にセットした β-
Ga₂O₃ 単結晶は γ-Ga₂O₃ に、また原料溶解域に用いた β-Ga₂O₃
焼結体は γ-Ga₂O₃、LiGaO₂、LiGa₅O₈ に相転移ないし化学変化
したことを示す。これは、高温高压下の水熱条件下において
β-Ga₂O₃ から γ-Ga₂O₃ へ相転移が生じていることを示唆する結
果で、安定な β-Ga₂O₃ を出発原料として準安定な γ-Ga₂O₃ を作
製するという従来の報告とは逆の方法による γ-Ga₂O₃ の新しい
製造方法になる。この場合、結晶構造は β 相の単斜晶から
γ 相の立方晶に変化したことになる。Roy らの報告によると、
存在する Ga₂O₃ の結晶多形体は、最終的に最も安定な β-
Ga₂O₃ に転移する。γ 相は 400 °C で β 相に転移することが示
されているが、この場合は常圧においてであり、今回のよう
な 1000 気圧の高圧下においては、ほぼ同じ温度でその逆も
起こり得ることを示唆する。安定な相から準安定な相へ転移
した駆動力としては、超臨界状態の雰囲気その他、アルカリ添
加剤の影響などが考えられる。

今回の実験では、溶媒に純水を用いた場合には変化は見ら
れず、相転移はアルカリ水溶液を溶媒として用いたときのみ
生じた。この結果は、1000 気圧、400 °C の水熱条件だけでは、
β 相から γ 相への相転移は起こらず、アルカリ添加剤の存在が
関与していることが示唆される。このとき、アルカリ添加剤
の種類として LiOH のみだと β-Ga₂O₃ 単結晶は β 相と γ 相が共
存する状態に移行するという結果が得られたが、LiOH-KOH
の複合系にすると、γ-Ga₂O₃ 単相が得られた。この結果は、

LiOH が相転移にも最も深く関与している可能性があることを示唆する。KOH の役割については、前報[16]の結果から γ - Ga_2O_3 単相の形成を早める作用をもたらすと考えられるが、KOH 単独溶媒でのデータがないため、詳細は不明である。しかしながら、前報で報告した LiGaO_2 単結晶の水熱成長の際、溶媒に用いた LiOH のみが化学反応に関与し、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したが、 β - Ga_2O_3 と反応して化合物を形成することはなかった。このことから、今回の β 相から γ 相への相転移においても、LiOH が支配的に関与し、KOH は相転移を助長する役割を担っているものと考えられる。

高温高压下で Ga 酸化物系化合物が相転移することは、すでにベル研のグループから報告されている[17-19]。Remeika らは、 β 相から α 相の Ga_2O_3 を得ている。この場合、フラックスに NaOH を用い、 β - Ga_2O_3 粉末をモル比で 2 : 5 とし、1000 °C、44 kbars の圧力で 1 h 保持した結果、 α - Ga_2O_3 単結晶が成長することを報告している[18]。また、30 kbars、850 °C の条件で β - LiGaO_2 から α - LiGaO_2 への転移も報告されている[17]。しかしながら、この場合の圧力は我々が用いた 1000 気圧に対し約 30~44 倍と非常に高く、温度も 400 °C に対し 850~1000 °C と 2 倍以上高い。さらに、 β - Ga_2O_3 から γ - Ga_2O_3 への転移の報告はなく、筆者らの知る限り、 β - Ga_2O_3 から γ - Ga_2O_3 を作製したのは今回の我々の結果が最初であると思われる。本法では 1000 気圧の高压を用いるが、390~400 °C と比較的低温で、アルカリ水溶液溶媒を介在させて、安定な β - Ga_2O_3 を出発原料として、準安定な γ - Ga_2O_3 を合成できる。また純水に添加するアルカリの種類を選択指定することで γ - Ga_2O_3 単相化が達成できる。本法で得られる γ - Ga_2O_3 は、従来報告されている製法[15]で得られたものと比べて、XRD の回折ピークの半値幅が小さく、結晶性の面においても優れている。

Fig.3 は結晶育成域から得られた γ - Ga_2O_3 (Fig.2 (b))、および原料溶解域から得られた γ - Ga_2O_3 、 LiGaO_2 、 LiGa_5O_8 についての SEM 観察を示す。Fig.3 (a) の β - Ga_2O_3 単結晶から作製された γ - Ga_2O_3 の形状は、Fig.3 (b) と比べても不規則で、サイズは数 μm の棒状のものから数 10 μm の塊状のものまで多岐に分布しているのがわかる。これに対し、 β - Ga_2O_3 焼結体から得られた γ - Ga_2O_3 、 LiGaO_2 、 LiGa_5O_8 の混合相は、板状に重なり、一定の規則性ある構造であった。両者とも、構造はポラス状に見える。これは、原料の単結晶、および多結晶表面から溶解と析出が起り、この現象が内側へ浸透しつつ起こったため結果として構造がポラスになったと考えられる。

Fig.3 (a)、(b) のサンプルに対応した CL 測定結果を Fig.4 に示す。 β - Ga_2O_3 と γ - Ga_2O_3 を比べると、CL 発光波長の位置、およびスペクトル形状が異なっているのがわかる。Fig.4 (b) の β - Ga_2O_3 は約 400 nm 付近で発光しているのに対し、(a) の γ - Ga_2O_3 のスペクトル形状はブロードで半値幅も広く、発光位置は長波長側にシフトしている。注目されるのは、波長がおおよそ 410 と 460 nm の 2 箇所です比較的にシャープに発光していることである。 γ - Ga_2O_3 に対して同様な 2 つの発光ピークは、文献[14]でも報告されており、この場合は γ - Ga_2O_3 の粒径が 4.2 nm と小さいことに起因する量子効果で説明されるが、今回の実験で我々が得た γ - Ga_2O_3 は、Fig.3 (a) の SEM 写真で示すように、粒径は μm レベルであるため、サイズ効果が期待できるほどの粒径ではない。従って、CL 発光のピーク位置のシフトは不純物混入による影響が考えられる。今回得られた γ - Ga_2O_3 には XRD では検出できなかったが、溶媒成分中の Li や K が混入した可能性もあり、これが不純物準位を形成し、CL 発光特性に影響したと思われる。

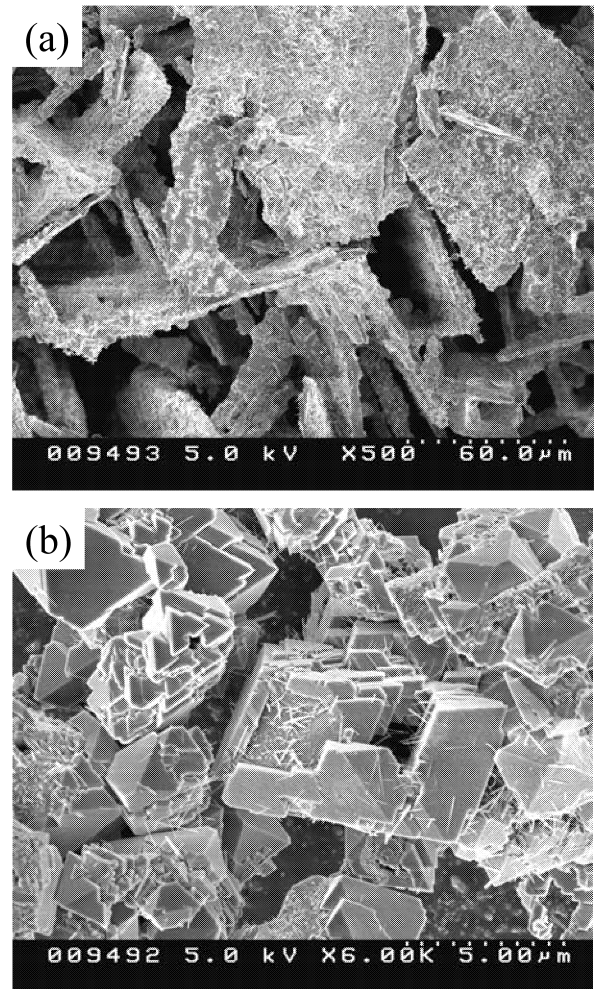


Fig.3 SEM images of the products after hydrothermal method in the aqueous solution of LiOH and KOH. The crystal phases of the products were determined by XRD. (a) γ - Ga_2O_3 and (b) γ - Ga_2O_3 + LiGaO_2 + LiGa_5O_8 .

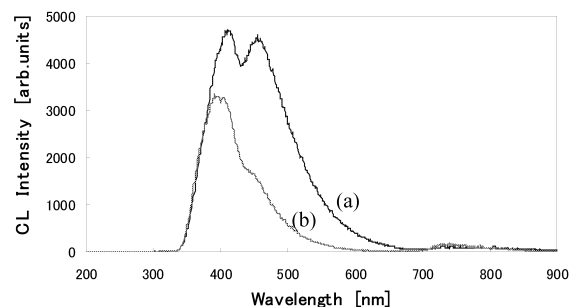


Fig.4 CL emission spectra from (a) γ - Ga_2O_3 obtained from hydrothermal method and (b) β - Ga_2O_3 powder.

4. まとめ

1000 気圧、390~400 °C、LiOH と KOH の混合水溶液を溶媒として用いた水熱条件下で 30 日間保持した結果、結晶育成域に設置した β - Ga_2O_3 単結晶の結晶成長は認められず、 β - Ga_2O_3 単結晶は γ - Ga_2O_3 単相に相転移した。また、原料溶解域

に設置した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 焼結体は $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, LiGaO_2 , LiGa_5O_8 の混合相に変化し, この場合も初期の β -相は完全に消滅した。溶媒に純水を用いた場合には何ら変化は見られず, また溶媒に LiOH 水溶液を用いた場合では, γ -相が得られはしたが, 初期の β -相が残留し, $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単相は得られなかった。 LiOH と KOH の混合溶媒を用いることで, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ から $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単相が得られることを初めて明らかにした。

今回の実験で得られた相転移のメカニズムについては, 今後 KOH 単独溶媒を用いた実験結果を参照しながら, 考察して行く予定である。

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) R. Roy V. G. Hill, E. F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 719.
- 2) T. Sato, T. Nakamura, *Thermochimica Acta*, **1982**, 53, 281.
- 3) M. Fleischer, W. Hanreider, H. Mexner, *Thin Solid Film*, **1990**, 190, 93.
- 4) K. Matsuzaki, H. Yanagi, T. Kamiyama, H. Hiramatsu, K. Nomura, M. Hirano, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 092106.
- 5) P. Feng, J. Y. Zhang, Q. H. Li, T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 153107.
- 6) M. Orita, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, *Thin Solid Film*, **2002**, 411, 134.
- 7) S. A. Lee, J. Y. Hwang, J. P. Kim, S. Y. Jeong, C. R. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 182906.
- 8) K. Shimamura, E. G. Villora, K. Domen, K. Yui, K. Aoki, N. Ichinose, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2005**, 44, L7.
- 9) S. Ohira, M. Yoshioka, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido, *Thin Solid Film*, **2006**, 496, 53.
- 10) S. Cho, J. Lee, I. Y. Park, S. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, 41, 5253.
- 11) D. Kisailus, J. H. Choi, J. C. Weaver, W. Yang, D. E. Morse, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 314.
- 12) M. Rodriguez Delgado, C. Morterra, G. Cerrato, G. Magnacca, C. Otero Arean, *Lagmuir*, **2002**, 18, 10255.
- 13) H. Hayashi, R. Huang, H. Ikeno, F. Oba, S. Yoshioka, I. Tanaka, S. Sonoda, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 181903.
- 14) T. Chen, K. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 053104.
- 15) C. Otero Arean, A. Lopez Bellan, M. Penarroya Mentrut, M. Rodriguez Delgado, G. Turnes Palomino, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, 40, 35.
- 16) S. Ohira, T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2007**, 1, 88. [in Japanese].
- 17) M. Marezio, J. P. Remeika, *J. Phys. Chem. Solids.*, **1965**, 26, 1277.
- 18) J. P. Remeika, A. A. Ballman, *Appl. Phys. Lett.*, **1966**, 8, 87.
- 19) M. Marezio, J. P. Remeika, *J. Chem. Phys.*, **1967**, 46, 1862.