

原著論文

水熱条件下によるフラワー状 LiGaO₂ 結晶の作製

大平重男^{1,*}, 新井直樹¹, 中嶋一雄², 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

Growth of Flower-like LiGaO₂ Crystals under Hydrothermal Conditions

Shigeo OHIRA^{1,*}, Naoki ARAI¹, Kazuo NAKAJIMA², 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 April 10, 2008; E-mail: sohira550916@yahoo.co.jp

Lithium meta-gallate (LiGaO₂) crystals with flower-like morphology were synthesized by the hydrothermal method on the surface of the sintered β-Ga₂O₃ crystals in the solution of LiOH at 400 °C under high pressure of 1000 atm in the autoclave. The obtained flower-like crystals were approximately from several to 10 μm in size, and composed of several tens of petal-like crystals. Transmission electron diffraction patterns indicate that the LiGaO₂ flowers were single crystal. Room temperature cathodoluminescence measurements show that such LiGaO₂ flowers have UV emission at ~380 nm. The growth mechanism is discussed based on the reaction conditions of hydrothermal process.

Key Words: LiGaO₂, Hydrothermal Growth, Flower-like Morphology, β-Ga₂O₃, LiOH

1. はじめに

近年、マイクロ・ナノレベルでの形状・形態制御により新しい機能の発現や応用が期待できることから、その形状がワイヤ、ベルト、リボン、リング、シート、ロッド、チューブ、ピラーあるいはこれらから構成されたフラワー状の材料創製が盛んに行われている[1]。その材料としては、半導体、金属から、金属酸化物、窒化物、炭化物、硫化物など多岐にわたっている。このなかで、フラワー状の形態が報告されている材料として、ZnO[2-5]、MgO[6]、NiO[7]、InN[8]、GaN[9]、AlN[10]、GaP[11]、SiC[12]、MoS₂[13]、NbS₂[14]などがあり、その特異な形状や結晶中の欠陥が少ないこと等を利用してフィールドエミッション特性や発光特性の測定から、フラットパネルディスプレイ用エミッターや発光デバイスへの応用が検討されている。

我々は酸化ガリウム(β-Ga₂O₃)単結晶の大型化を水熱合成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[15]。水熱合成法とは、高温高压水を用い、オートクレーブ内で温度差を与え、その溶解度差によってバルク単結晶を育成する方法であり、人工水晶の育成方法として実用化されている手法である。この水熱合成法を用いて得られたLiGaO₂単結晶はオートクレーブ内の白金製容器内上部の裏蓋に付着したもので、形状はロッドあるいはシート状で、サイズはマイクロからミリメートルのオーダーの集合体であった[15]。LiGaO₂単結晶の形状としてフラワー状のモフォロジーの報告例はまだなく、その発光特性についてもよく知られていない。

本研究では、水熱合成法における鉍化剤の種類および保持時間を調整することで、溶解液中の原料焼結体表面にフラワー状のLiGaO₂単結晶が成長するのを見出し、その発光特性を評価したので報告する。

2. 実験方法

水熱実験は前報までと同様、耐圧のオートクレーブ中に挿入した内径21 mm、長さ165 mmの白金製容器内で行なった[15,16]。白金製容器内部は、下部がβ-Ga₂O₃原料(焼結体)を配置した原料・養分溶解域、上部がβ-Ga₂O₃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ップル板を設置した。原料のβ-Ga₂O₃焼結体は、1500 °C、10 h、大気中で焼結することで調製し、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-Ga₂O₃単結晶はFloating Zone (FZ)法で成長させたものを用い、白金製容器上部の結晶育成域に白金線で吊りした。原料を溶解させるための鉍化剤(アルカリ溶液)には、LiOH(1.0および1.5 mol·l⁻¹)を用いた。この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ーを用いて、オートクレーブ外壁の下部温度が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た。保持時間は、9および32日間とした。

水熱実験後の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; CuKα)を用いて結晶構造を決定した。得られたLiGaO₂結晶に対して、集束イオンビーム(FIB)で加工し、薄片化したサンプルを透過電子顕微鏡

(FEI 社製 Tecnai G2 F20 S-TWIN) を用いて加速電圧 200 kV の電子による断面構造の観察, および電子回折により結晶性を評価した。また, 形状観察は走査型電子顕微鏡 (SEM, Hitachi 製 S4500) を用いて行った。発光特性を調べるために, 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) 測定を室温で行った。

3. 結果と考察

水熱条件下で 9 日間保持後の原料部に設置した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 焼結体表面には, きらきら光る物質が付着しているのが肉眼でも観察された。これを確認するため, 表面の SEM 観察を行った。その結果を Fig.1 に示す。Fig.1 (a) は全体の外観を示したもので, 焼結体表面はつぶ状の粒子がランダムに集合していた。これを拡大すると, Fig.1 (b) に示すように粒子のサイズは $100\sim 200\ \mu\text{m}$ ほどで形状から単結晶状であるとみられる。この表面上にはさらに小さな物質が付着していた。Fig.1 (c), および (d) は, この付着物をさらに拡大した結果を示す。Fig.1 (d) では花びらが集合したような形状を呈した粒子が付着している様子が観察された。

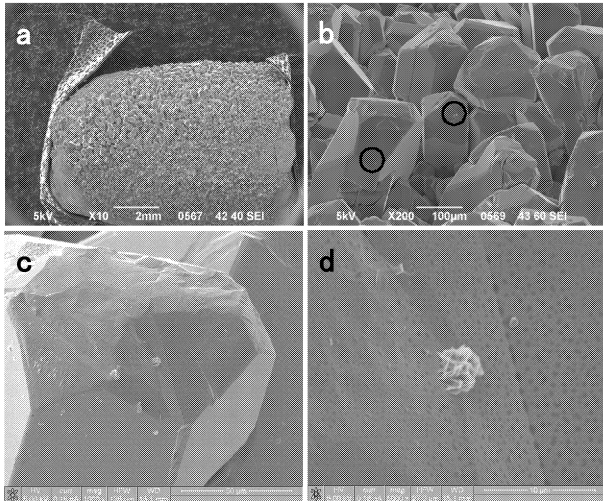


Fig.1 SEM surface images of the sintered $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ obtained by hydrothermal method using LiOH solution for 9 days, (a) low magnification, (b) high magnification, and flower-like products on the surface of sintered $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, (c) low magnification, (d) high magnification.

Fig.2 は, これらの花びら状の粒子を集めて粉末 XRD で分析した結果を示す。回折パターンをみると, LiGaO_2 を主成分として他に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ がわずかに検出された。この $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は, 付着物をサンプリングする際, 焼結体表面から混入した

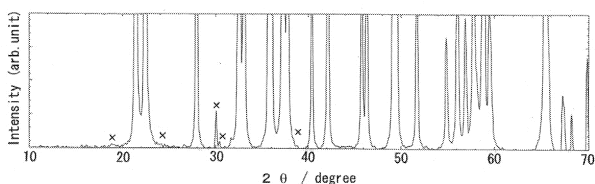


Fig.2 X-ray diffraction pattern of the obtained flower-like products. \times : $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, other peaks correspond to LiGaO_2 .

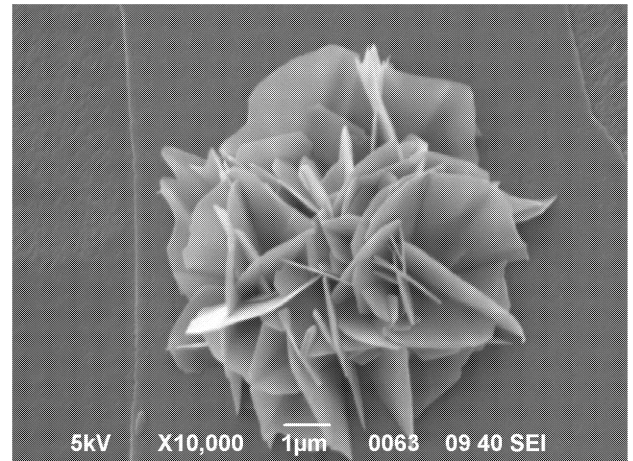


Fig.3 SEM image of the flower-like LiGaO_2 crystal.

可能性があるため, きらきら光る付着物の主成分は LiGaO_2 であると考えられる。

Fig.3 は, Fig.1 (d) をさらに拡大して SEM 観察した結果を示す。バラの花びらが集合したようなフラワー状の構造が観察された。このフラワーのサイズは, およそ $10\ \mu\text{m}$ であることがわかる。

Fig.4 (a) は, Fig.3 で観察したフラワー状の LiGaO_2 に対して, さらに FIB 加工でサンプリングし, TEM 断面観察した結果を示す。花びら状に成長しており, そのフラワー状結晶の高さは基板表面からおよそ $2\ \mu\text{m}$ である。Fig.4 (b) および (c) は, フラワー状の花びらの中心部, およびフラワーが成長した基板表面部の○印をした箇所に対して, 電子回折した結果をそれぞれ示す。フラワー状の LiGaO_2 からはスポット状の回折パターンが得られたことから, 単結晶であることが示唆される。また, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 焼結体表面から得られた回折パターンもスポット状を示し, 単結晶化していると考えられる。しかし, これが $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 焼結体から単結晶化した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であるかどうかは言えない。なぜなら, 水熱反応後の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 焼結体を XRD 分析した結果, Fig.5 に示すように $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の他に, $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と LiGaO_2 が検出されているためである。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 焼結体表面では溶媒として用いた LiOH と反応して LiGaO_2 を形

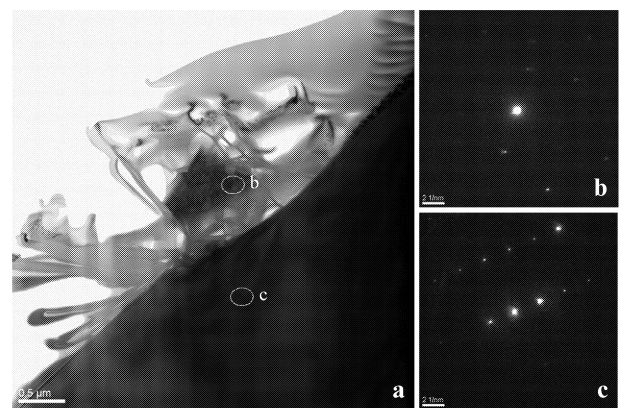


Fig.4 (a) Cross sectional TEM image of the flower-like LiGaO_2 crystal, (b) corresponding electron diffraction pattern from the LiGaO_2 , and (c) from the surface of the sintered $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

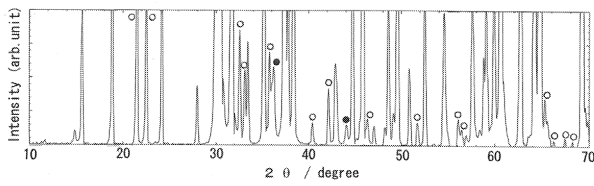


Fig.5 X-ray diffraction pattern of the sintered β - Ga_2O_3 obtained with hydrothermal method using LiOH solution for 9 days.
○: LiGaO_2 , ●: γ - Ga_2O_3 , other peaks correspond to β - Ga_2O_3 .

成し、これが水熱反応条件である高温高压下で単結晶化したことも考えられる。Fig.4(c)の回折パターンをみると、 LiGaO_2 のそれに近いようにも見えるからである[15]。もし、 β - Ga_2O_3 焼結体表面が LiGaO_2 に単結晶化したとすると、フラワー状の LiGaO_2 単結晶はこれを核にして結晶成長したとすれば、成長機構が説明されると考えられる。Liは軽元素であるため、EDXやEPMAなどで簡単に分析できない問題はあるが、SIMSを用いたLi分析などにより、 β - Ga_2O_3 焼結体表面と内部の組成の違い、表面の結晶化している部分の厚みなど、今後さらに分析・評価していく必要がある。

前報[16]ですでに報告したように、同じLiOHを溶媒として32日間保持した原料部の β - Ga_2O_3 焼結体表面からは、きらきら光る付着物は観察されなかった。XRD分析の結果によると、水熱実験後の β - Ga_2O_3 焼結体は γ - Ga_2O_3 に転移し、この他に LiGa_5O_8 が検出された。すなわち、この場合は β - Ga_2O_3 焼結体からは LiGaO_2 の生成は確認できなかった。この違いとして考えられることは水熱実験の保持時間で、 β - Ga_2O_3 焼結体は9日間の保持で LiGaO_2 が形成されたのに対し、32日間では LiGa_5O_8 の生成が確認され、保持時間により生成物が異なったことである。 LiGaO_2 と LiGa_5O_8 の生成自由エネルギーのデータがないため、どちらが安定かは不明であるが、少なくともフラワー状の LiGaO_2 単結晶の成長には、核となる LiGaO_2 単結晶の形成が不可欠であることが示唆される。

このことは、鉍化剤にLiOHとKOHの混合溶媒を用いたときの実験結果からも推察される。文献[15]で報告した LiGaO_2 単結晶の成長は、オートクレーブ内の白金製容器内上部の裏蓋に付着したもので β - Ga_2O_3 焼結体表面ではなかった。また、形状もフラワー状ではなかった。このとき、 β - Ga_2O_3 焼結体からは γ - Ga_2O_3 と LiGa_5O_8 が検出されており、XRDでは LiGaO_2 の生成は確認できなかった[15]。このことから、フラワー状の LiGaO_2 単結晶の成長には、水熱反応に用いるLiOH溶媒と β - Ga_2O_3 焼結体が必要で、これを1000気圧、400°Cの条件下で9日間保持することで β - Ga_2O_3 焼結体表面に形成される LiGaO_2 単結晶の核形成が不可欠であると考えられる。保持時間を32日と長くすると、 β - Ga_2O_3 焼結体表面には LiGaO_2 でなく LiGa_5O_8 が生成するため、フラワー状の LiGaO_2 単結晶は成長しない。これは、保持時間の増加とともに溶液の濃度が平衡濃度に近づいていくが、その過程で溶解錯体の形や大きさが変化してくることも一因と考えられる。フラックス法においても溶液中に存在する酸化物の酸・塩基の強さにより LiGaO_2 が生成したり、 LiGa_5O_8 結晶が生成したりすることが報告されている[17]。水熱条件下における LiGaO_2 と LiGa_5O_8 の形成機構については、保持時間の影響を含めてさらに検討が必要と思われる。

フラワー状の LiGaO_2 単結晶の光学的特性を評価するため、CL発光測定を行った。Fig.6にその結果を示す。CLスペクトルをみると、波長380 nm付近からの強い発光と450 nm付

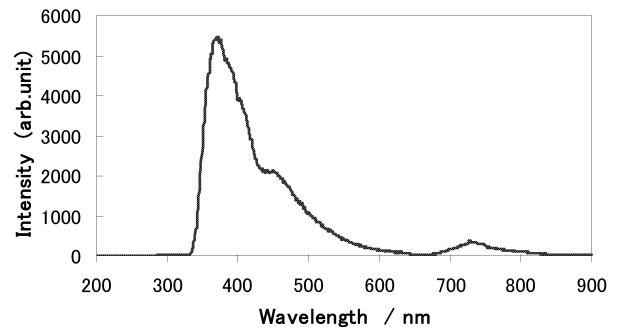


Fig.6 Room temperature CL spectrum of the flower-like LiGaO_2 crystals.

近からのブロードな発光が観察された。 LiGaO_2 のバンドギャップは5.7 eV[18]と報告されているが、今回の結果ではバンド端から発光しなかった。これは、フラワー状の LiGaO_2 単結晶を β - Ga_2O_3 焼結体から採取する際、Fig.2のXRD結果でも示したように、 β - Ga_2O_3 が混入したことによる影響が考えられる。同様な結果は文献[19]でも報告されており、 LiGaO_2 のバンド端発光は観察されず、PL測定で360 nmからのブロードな発光が確認されている。

4. まとめ

水熱実験装置を用いて、LiOHを鉍化剤として400°C、1000気圧で9日間保持した結果、LiOH溶媒中の β - Ga_2O_3 焼結体表面にフラワー状の LiGaO_2 単結晶が成長することを見出した。このフラワー状 LiGaO_2 単結晶の成長は β - Ga_2O_3 焼結体に LiGaO_2 が形成されたときのみ観察されたことから、核となる LiGaO_2 単結晶の形成が不可欠であると考えられる。 β - Ga_2O_3 焼結体表面への LiGaO_2 の形成には水熱反応時間が影響することが示唆され、水熱反応が32日と長くなると LiGa_5O_8 が形成されフラワー状 LiGaO_2 単結晶は成長しなかった。本実験で得られた LiGaO_2 単結晶に電子線を照射すると、波長380 nm付近から発光することがわかり、発光デバイスへの応用が期待される。

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) C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, *Prog. Solid State Chem.*, **2003**, 31, 5.
- 2) A. Pan, R. Yu, S. Xie, Z. Zhang, C. Jin, B. Zou, *J. Cryst. Growth*, **2005**, 282, 165.
- 3) G. H. Du, F. Xu, Z. Y. Yuan, G. Van Tendeloo, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 243101.
- 4) R. Wahab, S. G. Ansari, Y. S. Kim, H. K. Seo, G. S. Kim, G. Khang, H-S. Shin, *Mater. Res. Bull.*, **2007**, 42, 1640.
- 5) P. Li, H. Liu, Y-F. Zhang, Y. Wei, X-K. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, 106, 63.

- 6) X-S. Fang, C-H. Ye, T. Xie, Z-Y. Wang, J-W. Zhao, L-D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 013101.
- 7) X. Ni, Y. Zhang, D. Tian, H. Zheng, X. Wang, *J. Cryst. Growth*, **2007**, 306, 418.
- 8) N. Takahashi, A. Niwa, H. Sugiura, T. Nakamura, *Chem. Commun.*, **2003**, 3, 318.
- 9) H. Qiu, C. Cao, J. Li, F. Ji, H. Zhu, *J. Cryst. Growth*, **2006**, 291, 491.
- 10) Y. B. Tang, H. T. Cong, Z. M. Wang, H-M. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 253112.
- 11) B. D. Liu, Y. Bando, C. C. Tang, D. Golberg, R. G. Xie, T. Sekiguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 083107.
- 12) G. W. Ho, A. S. W. Wang, D. J. Kang, M. E. Welland, *Nanotechnology*, **2004**, 15, 996.
- 13) Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 1962.
- 14) S. Christoph, P. Ronit, T. Reshef, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1587.
- 15) S. Ohira, T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2007**, 2, 48. [in Japanese].
- 16) S. Ohira, T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2008**, 2, 79. [in Japanese].
- 17) I. Tate, S. Oishi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1997**, 202. [in Japanese].
- 18) J. T. Wolan, G. B. Hoflund, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1998**, 16, 3414.
- 19) G. J. Dirksen, A. N. M. Hoffman, T. P. van de Bout, M. P. G. Laudy, G. Blasse, *J. Mater. Chem.*, **1991**, 1, 1001.