

## 原著論文

# ガリウム系酸化物の生成における水熱条件の影響

大平重男<sup>1,\*</sup>, 宍戸統悦<sup>2</sup>

<sup>1</sup>三星電子株式会社, 730-722 慶尚北道亀尾市臨洙洞 94-1

<sup>2</sup>東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

## Influence of the Hydrothermal Condition on the Production of Gallium Oxide Compounds

Shigeo OHIRA<sup>1,\*</sup>, Toetsu SHISHIDO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>SAMSUNG ELECTRONICS Co. Ltd., 94-1 Imsoo-Dong, Gumi-City, Gyeong-Buk 730-722, Korea

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

Received September 28, 2008; E-mail: sohira550916@yahoo.co.jp

The influence of the hydrothermal condition on the production of gallium oxide compounds using hydrothermal method was investigated. The sintered  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystals were used in the aqua solution of LiOH, KOH, and mixed solvents of LiOH + KOH at 395 °C in the pressure of around 1170 atm under hydrothermal condition. Characterization of the products after hydrothermal treatment was performed by means of X-ray powder diffraction and transmission electron diffraction. GaOOH was synthesized in the sintered  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poly crystals by using aqua KOH solution. The single crystalline  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was prepared on the upper wall of the autoclave using aqua LiOH solution as well as the phase transition of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals in the mixed aqua solution of LiOH + KOH. It was found that gallium oxide compounds such as GaOOH,  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiGaO<sub>2</sub>, LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> can be derived from the starting material of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals by optimizing the hydrothermal conditions such as concentration, ingredient of mineralizer, and holding time.

Key Words: GaOOH,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hydrothermal Method, KOH, LiOH

### 1. はじめに

酸化水酸化ガリウム (GaOOH) は, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や GaN を合成する前駆体として重要な物質である[1,2]。例えば, GaOOH を 420 °C で加熱すると $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が[3,4], また 300 °C, あるいは 900 °C で加熱すると $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が得られることが知られている[5,6]。Ga-O-H 系の熱力学的解析によると, GaOOH は 300 °C までは安定であることが報告されている[7]。この GaOOH そのものを合成するには, 塩化ガリウム溶液をベースにアルカリ添加剤を用いる方法[8]や超音波を照射する方法[9], 硝酸ガリウム溶液の加水分解法[10-12], ゼルゲル法[13,14], Ga メタルのレーザアブレーション法[15]などによる手法が報告されている。しかし,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を原料とした水熱反応を利用して GaOOH を作製した報告例はまだない。

我々は $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を出発原料に用いて, 単結晶を育成し, 発光素子用基板[16], あるいは受光素子に応用する研究を進めている[17]。この単結晶育成の一つとして, 水熱合成法による検討を行ってきたが, その実験過程で LiGaO<sub>2</sub> や $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などのガリウム系酸化物が生成物として得られることを見出した。すなわち, 出発原料として Floating Zone (FZ) 法による  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶および  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結体を用い, 水熱法における鉱化剤として LiOH と KOH の混合溶媒を用いたとき, 溶媒中の LiOH が Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との化学反応に関与して LiGaO<sub>2</sub> 単結晶が合成されること[18], また 結晶成長部に種結晶としてセットした $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶が  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に相転移し単相の $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶が得られることを報告した[19]。さらに, 鉱化剤に LiOH

を用い 9 日間保持したとき, LiOH 溶媒中の $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結体表面にはフラワー状の LiGaO<sub>2</sub> 結晶が成長することも示した[20]。

このような $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をベースとした LiGaO<sub>2</sub> 単結晶の合成方法は, 従来の LiGaO<sub>2</sub> 単結晶育成方法である水熱法, フラックス法, Czochralski 法がいずれも出発原料として LiGaO<sub>2</sub> を必要としたのに対し, LiGaO<sub>2</sub> を用いずに,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結体とその溶媒に用いた LiOH と KOH との水熱反応により得られたことに特徴がある。また,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶の合成は, 高温高压の水熱条件下において相転移を利用したもので, 安定な  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を出発原料として 準安定な $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を作製した最初の結果で, 従来とは逆の方法による $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の新しい製造方法になる。これらの結果は, 水熱法が新しい材料合成方法のツールとして有効であることを示唆する。

しかしながら,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を原料とした水熱反応において, 鉱化剤の組成, 濃度, 反応時間などの水熱反応条件が LiGaO<sub>2</sub> や $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などのガリウム系酸化物の生成に及ぼす影響についてはまだ不明で, 系統的な実験による検討が課題となっていた。

そこで, 本研究では,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を原料とした水熱反応条件の影響をより明確にする目的で実験を行った。その結果, 今回新たに GaOOH の生成, および $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶が得られることが判明したので, その結果について報告する。

### 2. 実験方法

水熱実験は, [18-20]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っ

た。白金製容器内部は、下部が  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  焼結体を配置した原料溶解域、上部が  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  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  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  焼結体は、電気炉で  $1500^\circ\text{C}$ 、 $10\text{ h}$ 、大気中で焼結し、これを白金容器底部の原料溶解域にセットした。また、白金容器上部には FZ 法で成長させた  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶を用い [16]、結晶育成域の白金製支柱に白金線で吊した。鉱化剤として、今まで  $\text{LiOH}$  ( $3\text{ M}$ ;  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) と  $\text{KOH}$  ( $1.5\text{ M}$ ) の水溶液の混合体、 $\text{LiOH}$  ( $1\text{ M}$ ) 水溶液、および  $\text{H}_2\text{O}$  (純水) を用いてきたが、今回新たに  $\text{KOH}$  水溶液のみによる実験を行った。このときの  $\text{KOH}$  の濃度は、 $3\text{ M}$  および  $1\text{ M}$  とした。また、 $\text{LiOH}$  溶液のみの場合についても、保持時間の違いによる生成物の影響について検討を行った。

上記の各溶液  $50\text{ ml}$  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  $1170$  気圧にした。白金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  $\sim 395^\circ\text{C}$ 、結晶育成域に相当する上部の温度が  $\sim 380^\circ\text{C}$  になるように約  $15^\circ\text{C}$  の温度差をつけてそれぞれ調整した。保持時間は、 $\text{KOH}$  は  $7$  日間、 $\text{LiOH}$  は  $32$  日間と  $9$  日間とした。

水熱条件下で保持後の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶および  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  焼結体について、粉末 X 線回折 (XRD, X 線源は  $\text{CuK}\alpha$ ) により結晶構造を調べた。また、加速電圧  $200\text{ kV}$  の透過電子顕微鏡 (FEI 社製 Technai G2 F20 S-TWIN) を用いた電子回折 (TED) により評価も行った。このときの分析用試料には、集束イオンビーム (FIB) により薄片化したサンプルを用いた。

### 3. 結果と考察

鉱化剤に  $\text{KOH}$  のみを用いて水熱反応を行った結果、 $\text{KOH}$  濃度が  $3\text{ M}$  の場合、結晶成長域にセットした  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶は  $3$  日間の保持で消失した。これに対し、溶液濃度を  $1\text{ M}$  として実験した結果、 $7$  日間の反応後も消失しなかった。Fig.1 は、 $1\text{ M}$   $\text{KOH}$  溶液を用いたときの水熱反応後の粉末 XRD 結果を示す。分析に当たっては、乳鉢で粉碎してサンプルとした。結晶育成域にセットした  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶からは、Fig.1 (a) に示すように、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  からの回折ピークが観察され、その他の相の存在は検出されず、変化は見られなかった。一方、原料溶解域にセットした  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  焼結体からは、Fig.1 (b) に示すように、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  以外に黒丸で示した  $\text{GaOOH}$  の存在を示す回折ピークが検出された。ただし、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が主であり、 $\text{GaOOH}$  は単相ではない。

このとき得られた  $\text{GaOOH}$  の生成機構として、以下の (1) 式の反応が生じたと考えられる [11]。

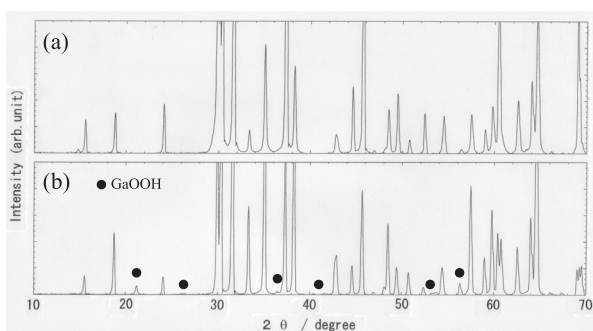
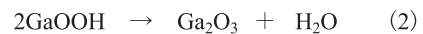


Fig.1 XRD patterns of (a) sintered  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , and (b) single crystalline  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  after hydrothermal treatment using  $1\text{ M}$   $\text{KOH}$  solvent for  $7$  days.



すなわち、 $\text{KOH}$  溶液中で  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が溶解し、溶出した  $\text{Ga}$  と溶媒中の水分が反応して  $\text{GaOOH}$  を生成したというものである。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶を用いた耐薬品性の評価において、 $\text{KOH}$  溶液中で  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は溶解しないことを示した [21]。しかし、これは常温常圧下における条件であり、本実験のように  $395^\circ\text{C}$ 、 $1170$  気圧と高温高压の水熱条件下においては、 $\text{KOH}$  水溶液の溶解力が向上し、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  を分解したと推測される。

Laubengayer と Engle によると、 $\text{GaOOH}$  を  $300^\circ\text{C}$  以上で加熱すると、以下の (2) 式の反応により  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が形成されることが報告されている [5]。



この逆の反応についても調べているが、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  を  $\text{LiCl}$  と  $\text{KCl}$  雰囲気中で  $380^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$  の温度で  $2$  日間加熱した結果において、相変化がなかったと報告している [5]。これに対し、今回の結果は (2) 式とは逆の反応も起こりえることを示唆する。これは、高温高压下の  $\text{KOH}$  溶液中において、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が溶解・分解した結果と考えられる。

Fig.2 は、 $\text{LiOH}$  溶液中に  $32$  日間保持したとき、白金製のつぼの最上部の裏蓋に付着した物質を XRD 分析した結果を示す。回折ピークを指数付けした結果、 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の JCPDS 値 [22] と一致し、生成物は  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と同定された。 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  以外の相は検出されなかった。 $\text{LiOH}$  溶液で  $9$  日間保持した場合、溶媒中の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  焼結体表面上にはフラワー状の  $\text{LiGaO}_2$  結晶が成長することを示したが、白金製のつぼの最上部の裏蓋には付着物は見られなかった。一方、保持時間を  $32$  日と長くすると、溶媒中のフラワー状  $\text{LiGaO}_2$  結晶の成長は観測されず、白金製のつぼの最上部の裏蓋には  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が付着した。このように、 $\text{LiOH}$  溶液を用いたとき反応時間に応じて  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が生成されたことは、 $\text{LiOH}$  が  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の相転移に関与すると推測される。また、 $\text{KOH}$  は  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の分解、および分解した  $\text{Ga}$  と  $\text{Li}$  との反応促進に関係すると考えられるが、これは  $\text{LiOH} + \text{KOH}$  混合溶液を用いたとき、 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が生成されずに  $\text{LiGaO}_2$  が生成したことからわかる。なお、 $\text{LiOH}$  溶液を用いたときの種結晶の挙動については、文献 [19] で既に報告したように、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の一部が  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  に転移したが、 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単相は得られなかった。

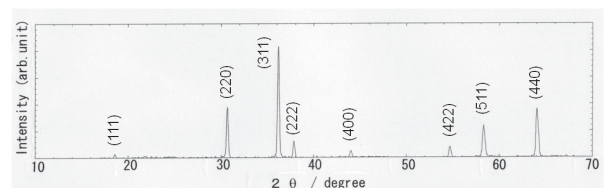


Fig.2 XRD pattern of the products deposited on the upper part of autoclave after hydrothermal treatment using  $1\text{ M}$   $\text{LiOH}$  solvent for  $32$  days.

Fig.3 (a) は、Fig.2 で得られた  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  を SEM 観察した結果を示す。また、Fig.3 (b) は Fig.3 (a) の写真のなかでマークした個所を FIB でサンプリングし、これを試料として電子回折したときの像を示す。スポット状の回折パターンを示すことから、得られた  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は単結晶であると見られる。この単結晶のサイズは、TEM 制限視野像から  $10$  数  $\mu\text{m}$  から数  $10\ \mu\text{m}$  程度と考えられる。また、色は半透明の乳白色から白色であった。 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶の合成に関する報告はなかったの

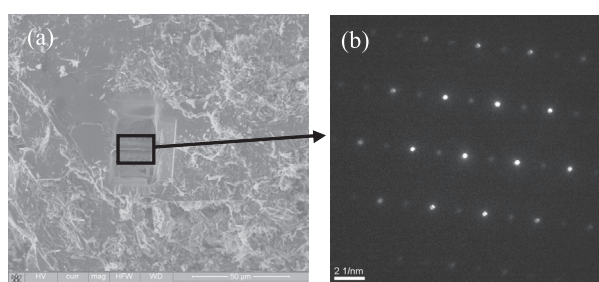


Fig.3 (a) SEM image of the synthesized  $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  crystals which correspond to Fig.2, and (b) transmission electron diffraction pattern of  $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  crystals. Sampling was made in the area indicated by the arrow of Fig.3(a).

で、本手法により初めて $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶が得られたことになる。

同様に、LiOH + KOHの混合溶媒中で $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の相転移から作製された $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ についても電子回折した結果、スポット状の回折パターンが得られ、 $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶であることが示唆された。

以上の今回の結果にこれまで行ってきた実験結果[18-20]を加えて整理すると、Table 1のようになる。用いた鉱化剤の種類に対して、水熱反応後に原料溶解域の $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 焼結体と結晶育成域の $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶から検出された相を示している。溶媒に純水を用いた場合、既に報告したように出発原料に用いた $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 結晶は何ら変化なく[19]、 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 以外の新たな材料創製には、LiOHやKOHのアルカリ溶媒の存在は不可欠である。鉱化剤としてLiOH + KOHの混合溶媒を用いた場合、压力容器上部裏蓋にはLiGaO<sub>2</sub>単結晶が成長したが[18]、溶媒がLiOH単独の場合、 $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶が合成できることを今回新たに見出した。また、LiOH + KOHの混合溶媒を用いた場合、 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶は成長せず $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ に相転移することは既に報告したが[19]、このとき作製された $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ は単結晶であることを新たに確認した。さらに、KOH単独溶媒の場合、溶液中の $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ に相転移は起こらず、GaOOHが生成されることも見出した。

このような水熱条件下におけるGa系酸化物の合成におけるアルカリ溶媒の果たす影響については、Table 1に示した実験結果から推測することができる。

Table 1の1) LiOH + KOHと3) LiOHを比較するとわかるように、LiOH単独の場合、出発原料の $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ が残留して検出されているのに対し、LiOHにKOHを添加することで、出発原料の $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ が完全に $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ に相転移しているのがわか

る。このことから、 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の水熱反応において、LiOHは $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の相転移に関わり、KOHは $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の溶解による反応性を促進させる役割を果たすものと考えられる。前報でLiOHが相転移に最も深く関与し、必要不可欠であること、一方KOHは $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の溶解を高めることには寄与するが、 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と反応して化合物を形成することではなく、 $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単相の形成を助長させる作用をするという推測をしたが、本実験結果はこれを支持するものと考えられる。

また、Table 1の2)と3)でLiOH溶媒を用いたときの $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 焼結体から検出された生成物をみると、保持時間が短いと生成物はLiGaO<sub>2</sub>、長くなるとLiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>が生成しており、保持時間の長短により反応生成物に違いがあるのがわかる。これは、以下の(3)式に示すようにLiOHと $\text{Ga}_2\text{O}_3$ との反応で生成したLiGaO<sub>2</sub>が、反応時間が長くなるに従い更に $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と(4)式に示すような反応を進行させ、LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>を形成したものと考えられる。



アルカリ溶媒を用いたときGaOOHの生成に関して、Satoらは塩化ガリウム溶液中へのアルカリ添加剤の効果を調べているが、その結果によると、NaOH、KOH、NH<sub>4</sub>OH、NaHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>などのアルカリ溶媒を添加したとき、添加剤の組成によらずGaOOHが結晶化し、そのときの活性化エネルギーは24~33 kJ·mol<sup>-1</sup>であることが報告されている[8]。しかしながら、水熱反応におけるGaOOHの形成には、アルカリ添加剤の組成に選択性があることが示唆される。GaOOH以外のLiGaO<sub>2</sub>やLiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>、あるいは安定な $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ から準安定な $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 結晶への相転移、単結晶化などこれまで我々の実験で確認された現象については、高温高圧の水熱条件下において、添加されたアルカリ溶媒によりガリウム系酸化物の生成における活性化エネルギーの増大などの影響が起因していることも考えられるので、さらに検討が必要と思われる。

#### 4. まとめ

$\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の水熱反応(395 °C, 1170 気圧)を利用して、ガリウム系酸化物の生成に及ぼす鉱化剤の組成、濃度、反応時間など水熱条件の影響を検討した。その結果、今回新たに以下の知見を得た。

(1) 鉱化剤としてKOH溶液を単独で用いた場合、溶液濃度が3 mol·l<sup>-1</sup>の場合、 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 焼結体は溶解して材料創製はできなかったが、1 mol·l<sup>-1</sup>に調製すると、GaOOHが生成した。

Table 1 Results for the production of gallium oxide compounds under various hydrothermal conditions.

Hydrothermal conditions		Extracted portion* and detected phase		
Kinds of solvent	Holding time (days)	*Sintered $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$	*Single crystalline $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$	*Upper part of autoclave
1) LiOH+KOH	30	$\gamma$ , LiGaO <sub>2</sub> , LiGa <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	$\gamma$ <sup>19)</sup>	LiGaO <sub>2</sub> <sup>18)</sup>
2) LiOH	9	$\beta$ , $\gamma$ , LiGaO <sub>2</sub> , **LiGaO <sub>2</sub> <sup>20)</sup>	$\beta$ , $\gamma$	—
3) LiOH	32	$\gamma$ , $\beta$ , LiGa <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	$\beta$ , $\gamma$	$\gamma$
4) KOH	7	$\beta$ , GaOOH	$\beta$	—
5) H <sub>2</sub> O	30	$\beta$	$\beta$	—

$\beta$  and  $\gamma$  mean  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and  $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , respectively. \*\*LiGaO<sub>2</sub> crystals had a flower-like form.

(2) 鋳化剤として LiOH 溶液を単独で用いて 32 日間保持したとき、圧力容器上部裏蓋には $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の生成が XRD と TED 分析から確認された。

(3) LiOH と KOH の混合水溶液溶媒を用いたとき、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の相転移により作製された $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶は、単結晶であることが確認された。

以上の結果から、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の水熱反応における鋳化剤の組成の役割として、LiOH は  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の相転移に関わり、KOH は  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解による Li および H<sub>2</sub>O との反応性の促進に関与すると推測される。

#### 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) S. Cho, J. Lee, I. Y. Park, S. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, *41*, 5237.
- 2) S. Cho, J. Lee, I. Y. Park, S. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, *41*, 5533.
- 3) R. Roy, V. G. Hill, E. F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 719.
- 4) T. Sato, T. Nakamura, *Thermochimica Acta*, **1982**, *53*, 281.
- 5) A. W. Laubengayer, H. R. Engle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, *61*, 1210.
- 6) Y. Zhao, R. L. Frost, W. N. Martens, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 16290.
- 7) G. S. Pokrovski, I. I. Diakonov, P. Benezeth, V. M. Gurevich, K. S. Gavrichev, V. E. Gorbunov, J. L. Dandurand, J. Schott, I. L. Khodakovsky, *Eur. J. Mineral.*, **1997**, *9*, 941.
- 8) T. Sato, T. Nakamura, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1982**, *32*, 469.
- 9) S. Avivi, Y. Mastai, G. Hodes, A. Gedanken, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 4196.
- 10) S. Hamada, K. Bando, Y. Kubo, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1984**, *6*, 1068 [Japanese].
- 11) A. C. Tas, P. J. Majewski, F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**, *85*, 1421.
- 12) S. Fujihara, Y. Shibata, E. Hosono, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, C764.
- 13) M. Ristic, S. Popovic, S. Music, *Mater. Let.*, **2005**, *59*, 1227.
- 14) G. Sinha, K. Adhikary, S. Chaudhuri, *Opt. Mater.*, **2007**, *29*, 718.
- 15) C. C. Huang, C. S. Yeh, C. J. Ho, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 4940.
- 16) S. Ohira, M. Yoshioka, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido, *Thin Solid Films*, **2006**, *496*, 53.
- 17) T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira, S. Fujita, *Appl. Phys. Express*, **2008**, *1*, 011202.
- 18) S. Ohira, T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2007**, *2*, 48 [Japanese].
- 19) S. Ohira, T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2007**, *2*, 79 [Japanese].
- 20) S. Ohira, N. Arai, K. Nakajima, T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2007**, *3*, 24 [Japanese].
- 21) S. Ohira, N. Arai, *Phys. Status Solidi C*, in press.
- 22) JCPDS No.06-0180