

ノート

光 FZ 装置を使った β -Ga₂O₃ ナノ構造体の作製大平重男^{1,*}, 菅原孝昌², 穴戸統悦²¹三星電子株式会社, 730-722 慶尚北道亀尾市臨洙洞 94-1²東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1Fabrication of β -Ga₂O₃ Nanomaterials Using Optical FZ ApparatusShigeo OHIRA^{1,*}, Takamasa SUGAWARA², Toetsu SHISHIDO²¹SAMSUNG ELECTRONICS Co. Ltd., 94-1 Insoo-Dong, Gumi-City, Gyeong-Buk, Korea 730-722²Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Received April 6, 2009; E-mail: sohira550916@yahoo.co.jp

The influence of the fabrication conditions on the formation of β -Ga₂O₃ nanomaterials was investigated. The β -Ga₂O₃ nanomaterials were synthesized from the starting materials of sintered β -Ga₂O₃ and single crystalline β -Ga₂O₃ by using optical floating zone apparatus under the conditions of such as the gas atmosphere of Ar, N₂, and He, and the pressure of 1 and 2 atm. Characterization of the products was performed by means of X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, and optical properties were examined by Raman spectroscopy and cathodoluminescence measurements. It was found that the size and the shape of the β -Ga₂O₃ nanomaterials can be controlled by optimizing the starting materials, kinds of atmospheric gas and the pressure. The optical measurements suggest that the β -Ga₂O₃ nanomaterials produced by this method was high quality with high crystallinity due to the catalysis free preparation condition.

Key Words: β -Ga₂O₃, Nanomaterials, Nanosheet, Optical Floating Zone Apparatus

1. はじめに

酸化ガリウム (β -Ga₂O₃) は、バンドギャップが約 4.9 eV とワイドな酸化物半導体で、電氣的・光学的に優れた特性を有することから、深紫外域での透明導電膜、高温で安定なガスセンサー、FET、LED 用基板などへの応用が考えられ、薄膜、バルク単結晶、ナノ構造体の作製が報告されている。 β -Ga₂O₃ ナノ構造体は、ワイヤ[1-11]、ベルト[7,12-17]、リボン[18-21]、ロッド[22-25]、シート[13,18,26,27]、リング[28]、チューブ[29]など種々の形状が作製されている。このうち、ナノワイヤは酸素ガスセンサー[30]、FET[31]、Solar-blind photodetector[32]などへの応用が検討されている。これらの β -Ga₂O₃ ナノ構造体の製造方法としては、物理蒸着[1,15,16,19,21,26,27]、アーク放電[2,3,23]、Catalytic-assisted processes[4,5,8,9,20]、気相化学反応法[14,17,18,22,25]、MOVPE[10]、マイクロ波プラズマ CVD[11,28]などの手法が用いられている。これらの場合、出発原料として、一般に Ga メタルや GaN 粉末が用いられているが、高純度の β -Ga₂O₃ ナノ構造体を得るためには高純度の Ga メタルや GaN 粉末を準備する必要がある。また、Au, Ni, Fe などの触媒を用いた場合、これらが不純物として混入し、特性に影響を及ぼす問題がある。

我々は、FZ (Floating Zone) 法により β -Ga₂O₃ 単結晶の育成条件を最適化している過程で、 β -Ga₂O₃ のナノ構造体を製造する方法を見出した[33]。この方法は、単結晶育成に用いる光 FZ 装置を用いて、 β -Ga₂O₃ を出発原料とし、雰囲気ガスとして Ar など酸素を含まない不活性ガスに調整、加熱することで、 β -Ga₂O₃ ナノ構造体を簡便かつ短時間で作製できる特

長がある。高純度の Ga メタルや GaN 粉末、および触媒やフラックスを用いないため、高純度の β -Ga₂O₃ のナノ構造体を得ることができる。特に、原料に β -Ga₂O₃ 焼結体でなく、 β -Ga₂O₃ 単結晶を用いると、得られる β -Ga₂O₃ ナノ構造体の形状が制御できることも示した[33]。

本研究では、雰囲気ガスとして、Ar 以外のガスの効果を調べるため、窒素、ヘリウムガスを用いたときの製造条件について検討した。そして、 β -Ga₂O₃ ナノ構造体の形成における雰囲気ガス、圧力などの作製条件がナノ構造体の形状に及ぼす影響を調べたので、その結果について報告する。

2. 実験方法

実験装置として、単結晶育成装置に使用している光 FZ 装置(アスカ社製 FZ-SS35WV)を用いた。装置の概要を Fig.1 に示す。出発原料として、 β -Ga₂O₃ 焼結体およびこの焼結体から Fig.1 の装置を用いて作製した β -Ga₂O₃ 単結晶を用いた。 β -Ga₂O₃ 焼結体は、純度 99.99 % の β -Ga₂O₃ 粉末(高純度化学)を用いてロッド状にプレス成形し、1500 °C、10 h で大気中、電気炉で焼結した。 β -Ga₂O₃ 単結晶は、この焼結体を原料としてドライエア雰囲気中で、成長速度 5 mm·h⁻¹、1 気圧の条件で作製した[34]。

β -Ga₂O₃ 焼結体および β -Ga₂O₃ 単結晶を出発原料として、これを Fig.1 の光 FZ 装置の sintered rod の箇所 Pt 製ワイヤでつるし、石英管の中にセットした。石英管内を排気した後、雰囲気ガスとして、Ar, N₂ および He の各ガス(ガスの純度は各々 6 N)を石英管内に導入した。石英管内の圧力は常圧、および 2 気圧とした。ガスを導入後、Pt 線をつるした原料を

20 rpm で回転させながら、ハロゲンランプで加熱した。30 min ほどで原料表面に付着物が生成するので、この時点でハロゲンランプのヒータを切り、空冷させた。

得られた生成物は、粉末 X 線回折(XRD)により結晶構造を決定した。形状観察は走査型電子顕微鏡(SEM, Hitachi, S4500)を用いた。光学的特性として、ラマン分光およびカソードルミネッセンス法(CL)による発光スペクトルを測定した。ラマン分光は Ranishaw 製 System-3000 を用い、励起レーザー: Ar^+ (514.5 nm), レーザスポット: 約 $1 \mu\text{m}$, 照射パワー: 1.0 mW, 照射時間: 90 sec の条件で測定した。CL は, Shimadzu 製 CL-900 を用いて、電子線の加速電圧 15 kV, 室温測定した。

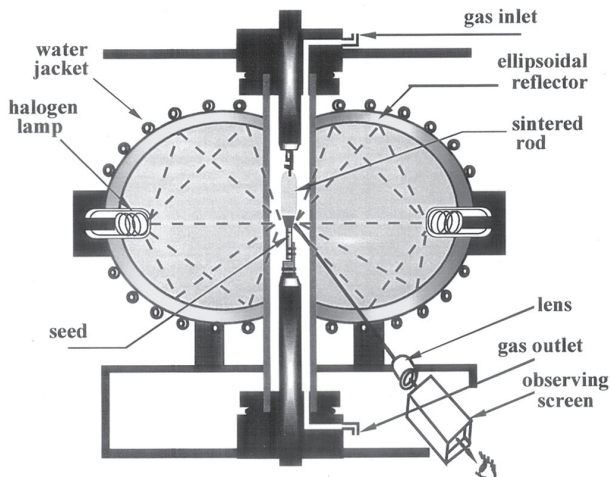


Fig.1 Experimental apparatus used for fabrication of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanomaterials.

3. 結果と考察

Fig.2(a)は、Fig.1の装置で $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を出発原料として、Ar ガス中で加熱後の石英管部の様子を示す。丸で囲んだ箇所に原料の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶がセットされている。実験後の石英管はうっすらと白く曇っており、原料を石英管から取り出してみると、Fig.2(b)に示すように原料として用いた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶表面には、白い綿のような物体が生成しているのが見られた。これを採取して、粉末 XRD で分析した結果、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と同定された[33]。

Fig.3 は、SEM 観察した結果を示す。出発原料が $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 焼結体の場合、(a)、(c)に示すように、雰囲気ガスを Ar から N_2 にしても、得られた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノ構造体の形状は、シート状あるいはロッド状が生成した。そのサイズは、幅 $2\sim 20 \mu\text{m}$, シートの厚さは $10\sim 50 \text{ nm}$ ほどと推定される。一方、出発原料が $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶になると、(b)、(d)、(e)に示すように、シート状では生成せずに、ベルト状やワイヤ状で生成していることがわかる。そのサイズは、幅が $1 \mu\text{m}$, 長さは $10 \mu\text{m}$ 以上とみられる。さらに注目されるのは、雰囲気ガスに He を用いた場合で、Fig.3(e)に示すように $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノ構造体の幅が細くなったことである。これは、He ガスの熱伝導率が最も大きいことから、雰囲気ガスの熱伝導率の違いなどが影響したと考えられる。

圧力の影響を調べるため、2 気圧に変えて同様な実験を行った。Fig.4 に、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を出発原料として、Ar ガス雰囲気下、圧力 2 気圧の条件で作製した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノ構造体の

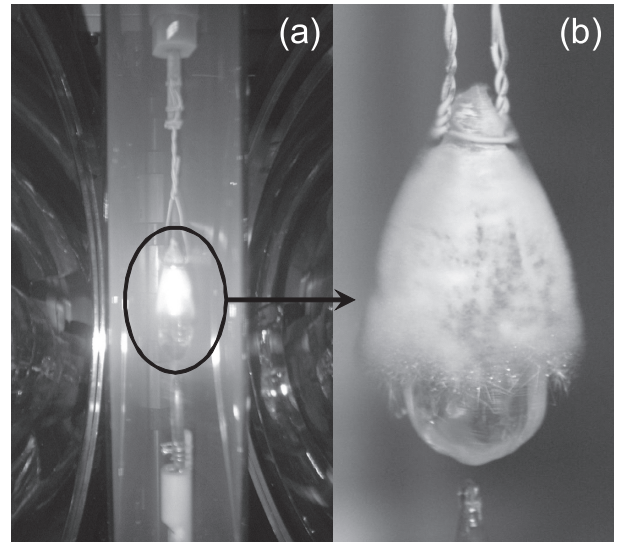


Fig.2 (a) Photograph of the quartz tube in FZ apparatus after the experiment, (b) photograph of the fabricated $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanomaterials on the surface of the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystal.

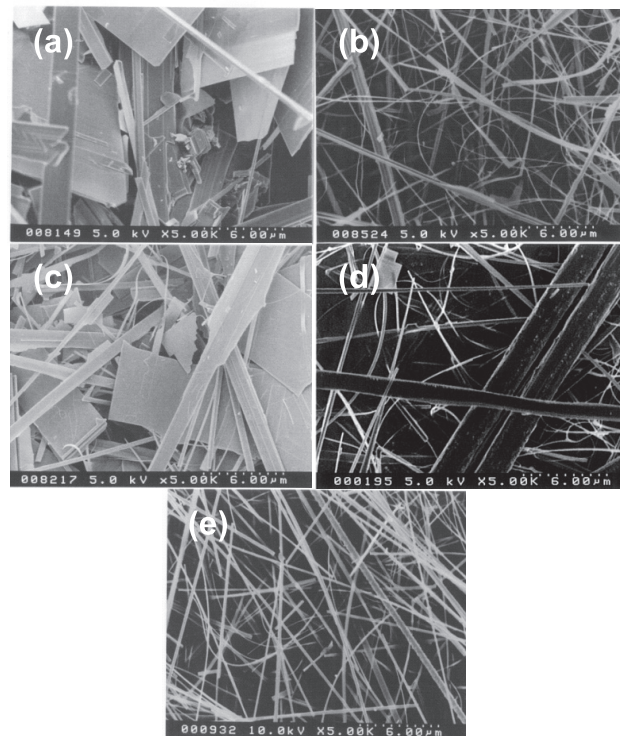


Fig.3 SEM observation of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanomaterials fabricated from the different starting materials in different atmosphere respectively, (a) sintered $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, Ar, (b) single crystalline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, Ar, (c) sintered $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, N_2 , (d) single crystalline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, N_2 and (e) single crystalline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, He.

SEM 観察結果を示す。作製された $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノ構造体の形状は、ワイヤ状でなく幅が広くベルト状、あるいはシート状であることが観察されている。これは、圧力 1 気圧で出発原料に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 焼結体を用いたときと同様な形状である。

本法におけるナノ構造体の生成機構は、V-S (Vapor-Solid) モデルであると考えられるので[33]、出発原料が蒸発してナノ構造体として固体化されるまで、蒸発量とガスの熱伝導率などの要素が影響すると考えられる。出発原料が単結晶か焼結体かで密度が異なるため、この違いが蒸発量と関係し、ナノ構造体の形状に影響したと推測される。また、Fig.3 (b), (d) と Fig.4 (a), (b) を比較すると、出発原料が同じ材料でも、1 気圧と 2 気圧の場合で、得られたナノ構造体の形状が異なっていた。これは、一般に、加圧した場合は、蒸発量が抑制されるため、この蒸発量の変化が形状変化に反映したと考えられる。

Ga メタルや GaN 粉末を出発原料として β -Ga₂O₃ ナノ構造体を作製する場合は、酸素の存在が不可欠となる。これに対し、本法では酸素の導入は必要としない。逆に、酸素が存在すると、 β -Ga₂O₃ 単結晶が成長して、 β -Ga₂O₃ ナノ構造体は作製されない。従って、光 FZ 装置を使って β -Ga₂O₃ ナノ構造体を作製するには、酸素を含まない Ar, N₂, He などのガス雰囲気にすることがポイントとなる。我々と同様に、出発原料に β -Ga₂O₃ を用いた報告[13,35]もあるが、 β -Ga₂O₃ 焼結体から Ar ガス中で作製した β -Ga₂O₃ ナノワイヤは形状の制御が十分でなく[35]、また β -Ga₂O₃ 粉末を還元性の水素ガスとグラファイトで加熱して作製した β -Ga₂O₃ ナノベルトは、製法が簡便とはいえない[13]。

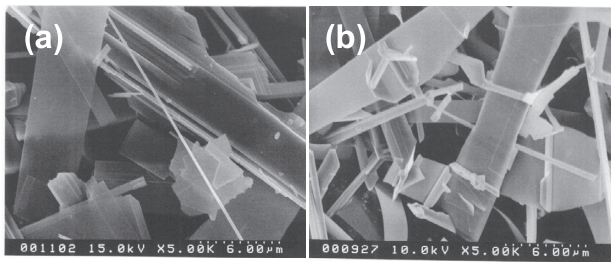


Fig.4 SEM observation of β -Ga₂O₃ nanomaterials fabricated from the starting materials of single crystalline β -Ga₂O₃ under 2 atm of (a) Ar and (b) N₂.

得られた β -Ga₂O₃ ナノ構造体の光学的特性を調べるため、ラマン分光と CL 測定による評価を行った。比較として、原料に用いた純度 99.99 % の β -Ga₂O₃ 粉末(高純度化学)についての測定も実施した。

Fig.5 (a) に、 β -Ga₂O₃ 単結晶を出発原料として Ar ガス雰囲気、1 気圧の条件で作製した β -Ga₂O₃ ナノ構造体のラマンスペクトルを示す。図中に記載した数字は吸収ピークの波数を示す。このピーク位置は、他の文献により報告された結果[2,3,18]とほぼ同じである。Fig.5 (b) は β -Ga₂O₃ 粉末の結果であるが、スペクトルを比べると吸収ピークの位置は、両者ほぼ同じでピークシフトは観察されていない。これは、不純物混入がないことを示唆する。触媒を用いて作製した β -Ga₂O₃ ナノ構造体、および欠陥がある場合にはレッドシフトする結果が報告されているが[8,24]、本手法で作製された β -Ga₂O₃ ナノ構造体は、高純度であると考えられる。また、スペクトルの形状と強度に関しては、 β -Ga₂O₃ ナノ構造体の方が β -Ga₂O₃ 粉末よりシャープで強いことがわかる。これは、 β -Ga₂O₃ ナノ構造体の結晶性が優れていることを示唆する。

Fig.6 には CL 発光スペクトルを測定した結果を示す。ラマン分光のときと同様に、 β -Ga₂O₃ 粉末と比較した。波長 380 ~ 390 nm 付近にピークがあり、比較として用いた β -Ga₂O₃ 粉

末に比べて、発光強度が強くスペクトルの半値幅が小さいことがわかる。また、他の方法で作製したナノ構造体[5,14,20,35]に比べても、発光スペクトルのピーク位置は短波長である。これは、得られた β -Ga₂O₃ ナノ構造体は不純物混入も少なく、結晶性に優れている結果を示し、ラマン分光結果と対応する。

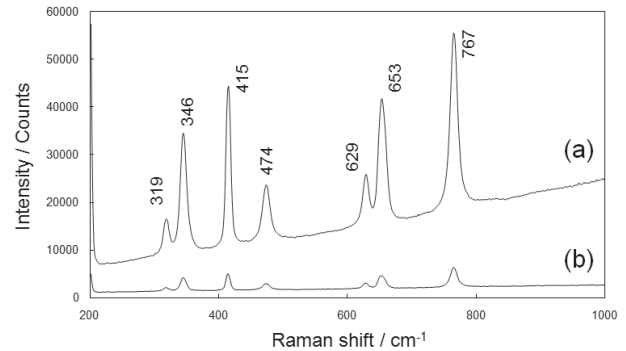


Fig.5 Raman spectra of β -Ga₂O₃ nanomaterials fabricated in 1 atm Ar atmosphere from starting materials of (a) single crystalline β -Ga₂O₃ and (b) β -Ga₂O₃ powder (4 N purity).

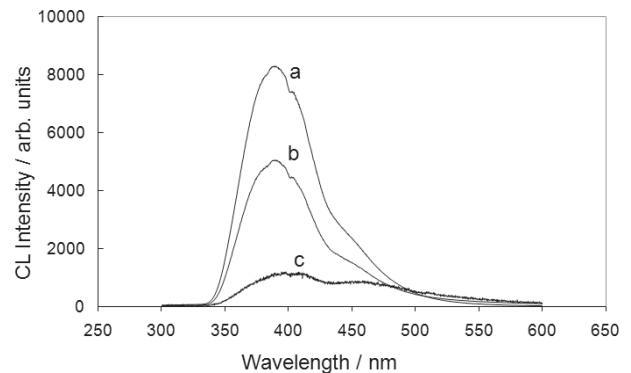


Fig.6 CL spectra of β -Ga₂O₃ nanomaterials fabricated from single crystalline β -Ga₂O₃ in (a) Ar and (b) N₂ atmosphere under 1atm, respectively and of (c) β -Ga₂O₃ powder (4 N purity).

4. まとめ

光 FZ 装置を用いて β -Ga₂O₃ のナノ構造体の作製における雰囲気ガス、圧力等の製造条件の検討を行った。その結果、今回新たに以下の知見を得た。

- (1) 雰囲気ガスとして Ar 以外に、N₂, He ガス雰囲気下においても β -Ga₂O₃ ナノ構造体を作製される。He ガスを用いた場合、Ar, N₂ ガスを用いたときより細いワイヤが作製できる傾向がある。He ガスの高い熱伝導度が影響していると考えられる。
- (2) 圧力を大気圧より 1 気圧加圧した雰囲気にすると、出発原料が単結晶の場合でも、シート状のナノ構造体が形成される。
- (3) ラマン分光、および CL 発光スペクトルの光学的特性を評価した結果、得られた β -Ga₂O₃ ナノ構造体はラマンシフトもないことから、高品質で、結晶性に優れていると考えられる。CL 測定では、波長 380 nm 付近で発光することを確認した。

謝辞

サンプルの分析に当たっては、日本軽金属株式会社グループ技術センター 分析グループのご協力を得た。記して感謝の意を表します。

References

- 1) H. Z. Zhang, Y. C. Kong, Y. Z. Wang, X. Du, Z. G. Bai, J. J. Wang, D. P. Yu, Y. Ding, Q. L. Hang, S. Q. Feng, *Solid State Commun.*, **1999**, 109, 677.
- 2) G. S. Park, W. B. Choi, J. M. Kim, Y. C. Choi, Y. H. Lee, C. B. Lim, *J. Cryst. Growth*, **2000**, 220, 494.
- 3) Y. C. Choi, W. S. Kim, Y. S. Park, S. M. Lee, D. J. Bae, Y. H. Lee, G. S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 746.
- 4) C. C. Tang, S. S. Fan, M. L. Chapelle, P. Li, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 333, 12.
- 5) C. H. Liang, G. W. Mebg, G. Z. Wang, L. D. Zhang, S. Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 3202.
- 6) B. C. Kim, K. T. Sun, K. S. Park, K. J. Im, T. Noh, M. Y. Sung, S. Kim, S. Nahm, Y. N. Choi, S. S. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 479.
- 7) G. Gundiah, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 351, 189.
- 8) H. J. Chun, Y. S. Choi, S. Y. Bae, H. W. Soe, S. J. Hong, J. Park, H. Yang, *J. Phys. Chem B.*, **2003**, 107, 9042.
- 9) K. W. Chang, J. J. Wu, *Appl. Phys. A*, **2003**, 76, 629.
- 10) H. W. Kim, N. H. Kim, *Appl. Phys. A*, **2005**, 81, 763.
- 11) F. Zhu, Z. X. Yang, W. M. Zhou, Y. F. Zhang, *Solid State Commun.*, **2006**, 137, 177.
- 12) J. S. Lee, K. Park, S. Nahm, S. W. Kim, S. Kim, *J. Cryst. Growth*, **2002**, 244, 287.
- 13) J. Zhang, L. Zhang, *Solid State Commun.*, **2002**, 122, 493.
- 14) L. Dai, X. L. Chen, X. N. Zhang, A. Z. Jin, T. Zhou, B. Q. Hu, Z. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 92, 1062.
- 15) B. Geng, L. Zhang, G. Meng, T. Xie, X. Peng, Y. Lin, *J. Cryst. Growth*, **2003**, 259, 291.
- 16) J. Zhang, F. Jiang, L. Zhang, *Phys. Lett.*, **2004**, A322, 363.
- 17) Y. C. Lan, M. A. Crimp, J. M. Zhang, *J. Cryst. Growth*, **2006**, 290, 585.
- 18) J. Li, X. Chen, Z. Qiao, M. He, H. Li, *J. Phys. Condens. Matter.*, **2001**, 13, L937.
- 19) Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem B.*, **2002**, 106, 902.
- 20) D. P. Yu, J. L. Bubendorff, J. F. Zhou, Y. Leprince-Wang, M. Troyon, *Solid State Commun.*, **2002**, 124, 417.
- 21) Z. X. Yang, Y. J. Wu, F. Zhu, Y. F. Zhang, *Phys. Stat. Sol.(a)*, **2004**, 201, 3051.
- 22) J. Y. Li, Z. Y. Qiao, X. L. Chen, L. Chen, Y. G. Cao, M. He, H. Li, Z. M. Cao, Z. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **2000**, 306, 300.
- 23) W. Q. Han, P. K. Redlich, F. Ernst, M. Ruhle, *Solid State Commun.*, **2000**, 115, 527.
- 24) Y. H. Gao, Y. Bando, T. Sato, X. Q. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 2267.
- 25) S. Kohiki, K. Yasui, K. Hori, M. Fukuta, W. Yamauchi, H. Shimooka, T. Shishido, M. Oki, M. Mitome, Y. Bando, *J. Mat. Sci. Lett.*, **2005**, 40, 4145.
- 26) X. Xiang, C. B. Cao, Y. J. Guo, H. S. Zhu, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 378, 660.
- 27) X. Xiang, C. B. Cao, H. S. Zhu, *J. Cryst. Growth*, **2005**, 279, 122.
- 28) F. Zhu, Z. X. Yang, W. M. Zhou, Y. F. Zhang, *Phys. Stat. Sol.(a)*, **2006**, 203, 2024.
- 29) U. M. Graham, S. Sharma, M. K. Sunkara, B. H. Davis, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 13, 576.
- 30) P. C. Chang, Z. Fan, W. Y. Tseng, A. Rajagopal, J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 222102.
- 31) P. Feng, J. Y. Zhang, Q. H. Li, T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 153107.
- 32) P. Feng, X. Y. Xue, Y. G. Liu, Q. Wan, T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 112114.
- 33) S. Ohira, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido, *J. Alloys Compd.*, **2005**, 402, 407.
- 34) S. Ohira, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido, *Thin Solid Films*, **2006** 496, 53.
- 35) E. Nogales, B. Mendez, J. Piqueras, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 113112.