

原著論文

β -Ga₂O₃ 連続ナノシートの成長に関する研究

糸戸統悦^{1,2,*}, 菅原孝昌², 野村明子², 成田一生², 湯蓋邦夫³, 黒澤俊介^{1,2,4},
吉川 彰^{1,2}

¹ 東北大学未来科学技術共同研究センター 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10

² 東北大学金属材料研究所 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

³ 九州大学大学院工学研究院 819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

⁴ 大阪大学レーザー科学研究所 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-6

Study on the Growth of β -Ga₂O₃ Continuous Nanosheets

Toetsu SHISHIDO^{1,2,*}, Takamasa SUGAWARA², Akiko NOMURA², Issei NARITA², Kunio YUBUTA³,
Shunsuke KUROSAWA^{1,2,4}, Akira YOSHIKAWA^{1,2}

¹New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, 6-6-10 Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579

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

³Faculty of Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395

⁴Institute of Laser Engineering, Osaka University, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

Received October 12, 2021; E-mail: toetsu.shishido.e6@tohoku.ac.jp

β -Ga₂O₃ nanocrystals have been prepared by the optical heating method in an inert atmosphere. Poly- and single-crystalline β -Ga₂O₃ were used as starting materials. To broaden the scope our target, we tried to grow aluminum-containing β -Ga₂O₃ nanomaterials. Single crystalline 80Ga₂O₃-20Al₂O₃ was used as starting material. Unfortunately, the obtained β -Ga₂O₃ nanomaterials did not contain aluminum. However, it was possible to grow β -Ga₂O₃ continuous nanosheets, which is an interesting result. Growth mechanism of the continuous nanosheets was investigated. The characterization of the newly discovered nanosheet structural form of β -Ga₂O₃ has been performed by the transmission electron microscopy (TEM). The growth direction and corresponding plane were determined.

Key Words: β -Ga₂O₃ nanomaterials, Continuous nanosheets, TEM observation, TG-DTA

1. 緒言

β -Ga₂O₃ (単斜晶系, 空間群: C2/m, 格子定数 $a = 1.221$ nm, $b = 0.3037$ nm, $c = 0.5798$ nm, $\beta = 103.83^\circ$) [1] はバンドギャップが 4.9 eV の氧化物系半導体である [2]。酸素欠損の導入, 陽イオン置換などの手段を講じることで導電性, 光電気・光磁気特性を制御することが可能で [3], 遠赤外線検出器 [4], 導電性窓 [5], 高温用酸素センサー [6] などへの応用面で注目されている。近年, バリガー性能指数が極めて高い点が注目され, パワーデバイス材料として脚光を浴びている [7]。ちなみに, Si, 4H-SiC, GaN, Ga₂O₃ に対する当該指数を記してみると, 順に 1, 340, 870, 3444 であり, Ga₂O₃ の数値が突出していることがわかる [8]。高温動作, 高速動作, 高耐圧の特性をもつ。

バルクの β -Ga₂O₃ 単結晶を作製する試みは帯域溶融法 [9], チョクラルスキー法 [10], 垂直ブリッジマン法 [11], フラックス法 [12] などを適用して行われてきた。近年, 大口径サファイヤ基板の製造で実績のある EFG (Edge-defined Film-fed Growth) 法, すなわち, 坩堝中にダイ (スリット) を設置し, 毛管現象でダイの上端まで昇ってきた融液を, 種結晶を用いて引き上げて結晶化させる方法で, β -Ga₂O₃ の基板が量産されている [13]。

著者らは, 赤外線加熱・帯域溶融 (IR-FZ) 装置を用いてバルク β -Ga₂O₃ 単結晶を作製し, それをアンモニア窒化法により GaN に転換し, GaN 成膜用の基板として応用する研究

[14,15] を行った。更に, Sn をドーブしたバルク β -Ga₂O₃ 単結晶を作製し, キャリヤー濃度を制御する研究 [16] を行った。

セスキオキサイド Ga₂O₃ の結晶構造については, これまでに α , β , γ , δ , ε の 5 種類が報告されている。最も安定な構造は β 型であり, それ以外は準安定とされる。著者らは β 型以外の Ga₂O₃ とそれらが示す性質に興味を抱き, 例えば γ 型の Ga₂O₃ の単結晶を水熱合成法により育成し, 結晶多形に関する研究を行った [17]。

さて, 著者らは高品位のバルク β -Ga₂O₃ 単結晶を成長させるに当たり, 光散乱の原因になる気泡の残留を抑制する目的から, 育成時の雰囲気ガスを様々変える実験を行った。不活性ガス N₂, Ar, He から一種類を選び, それと O₂ を組み合わせさせて雰囲気ガスを構成した。不活性ガスと O₂ のモル比を変えて実験を行い, 最終的に酸素をゼロにしてみた。つまり雰囲気を不活性ガスのみにした。その場合, β -Ga₂O₃ のバルク単結晶は得られず, 代わりに β -Ga₂O₃ ナノマテリアルが析出するという現象を見出した [18]。雰囲気を N₂, Ar, He と変えると, ナノマテリアルの析出形態が異なった。更に, 出発原料の密度の違い, 例えば β -Ga₂O₃ の単結晶であるか多結晶であるかが結果に影響を及ぼした。その後, 得られたナノマテリアルに対して, 詳しい評価を行ってきた [19-21]。

著者らは, 次の段階として, β -Ga₂O₃ ナノマテリアルへ異種陽イオン導入が可能か否かに興味を抱いた。第一歩として, 今回, Al を含む β -Ga₂O₃ ナノマテリアルの作製を試みた。光

FZ 装置を用い、 $80\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) の出発組成で単結晶を作製し、得られた単結晶棒を出発原料にして、Al を含むナノマテリアルの作製を試みた。結論からいえば、得られたナノマテリアルから Al は検出されなかった。しかしながら、今回の実験を通じて、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のナノシートが良発達して得られ、更に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 連続ナノシートが得られることが明らかになった。著者らは、このような連続ナノシートを得たという報告に接したことがない。極めて特殊な事例といえる。本稿ではナノシートが連続的に伸びる状況がわかりやすく伝わるように「連続ナノシート」という単語を用いる。

ナノマテリアルを対象とする任意形状制御の取り組みは、応用面での重要性は勿論のこと、“かたち”と“はたらき”を紐解く“モルフォロジクス科学”[22]を発展させる上において欠かせない。セラミックスの二次元ナノシートの作製は困難な部類に属する[23]。連続ナノシートの作製は更に困難性が増すと考えられる。今回著者らが見出した現象は、二次元ナノシートの提供に一つのブレークスルーをもたらす可能性を秘めている。今回の現象の背景を詳しく調べ、考察を試みることにした。得られた知見を整理し、報告する。

2. 実験方法

純度 4N、粉末状の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用い、原料棒に用いる単結晶の作製を行った。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の系の状態図[24]を参考にした。 $80\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成の原料を秤量し、混合を行った後に、混合粉をラバープレス法により約 7 mm 径、約 70 mm 長さの棒状に成型し、大気中で $1773\text{ K} \times 10\text{ h}$ 焼結した。焼結の完了した多結晶棒を光 FZ 装置(アスカル FZ-SS35WV)を用いて単結晶化した。雰囲気ガスにドライエアを用い、流量 500 mL/h の 1 気圧下で、フィードロッドと種子結晶ロッドを双方向 20 rpm で回転させ、5 mm/h の速度で成長させることで、直径が約 7 mm で長さが約 50 mm の単結晶を得た。

当該単結晶を今回のナノマテリアル作製の原料(母結晶)として用いた。単結晶ブールを光 FZ 炉の上軸シャフトに懸垂する形で固定し、ガスフロー用の石英筒の内部に Ar ガスを流量 500 mL/min 流した状態で、ブールの下端を光加熱法で溶融し、ナノマテリアルを原料棒自体の上方に析出させた。ブールを定点固定し、上軸と下軸が互いに逆向きで各々 15 rpm で回転させながら、下端が溶融した状態を 1 h 保った。

得られたナノマテリアルの形状観察を FE-EPMA 装置 (JEOL, JXA-8530F) を用いて行った。相の同定は粉末 XRD 装置 (Rigaku, Ultima IV) を用いて、線源 $\text{CuK}\alpha$ で行った。ナノマテリアルの成長方位および成長面の判定は TEM 装置 (TOPCON, EM-002B) を用いて、加速電圧 200 kV の下で行った。ナノマテリアルの生成機構の解明を、XRD および示差熱・熱重量分析 (TG-DTA) を手段に用いて行った。熱測定は、熱分析装置 (SEIKO, TG-DTA6300) を用いて、大気中で室温から 1473 K の温度範囲で行った。

3. 結果と考察

3.1 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノマテリアルの析出と成長機構

$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の相図は全率固溶型でなく、中間化合物 GaAlO_3 が存在し、その分、複雑である。本実験での原料となる単結晶棒の組成は、引用文献[24]を参考にして、Ga リッチの $80\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ とした。結果的に、 GaAlO_3 相の夾雑しない、(固溶体)単相の、原料棒として用いるに好適な単結晶を得ることが出来た。

Fig.1 に示すように $80\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶ロッド(母結晶)の表面に白色真綿状の物質が集積し、縦長の円錐体が形成さ

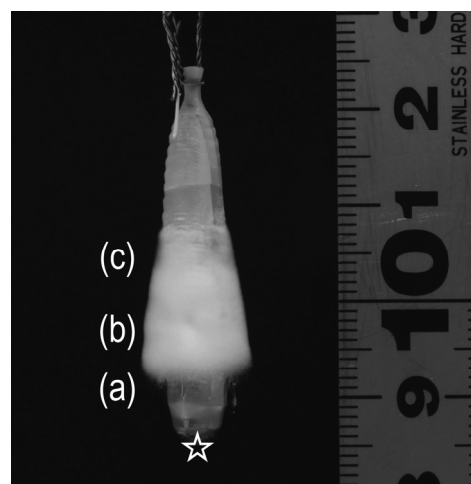


Fig.1 Photograph of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanomaterials extracted positions of (a), (b) and (c) along the surface of $80\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ single crystal boule. ☆; denotes melted position of boule.

れた。単結晶の下端を加熱中に、その側面にナノマテリアルが形成されていった。被加熱体の加熱溶融部位(☆印)に近い方から上に向かって順に部位 (a), (b), (c) と区分し、そこにおける析出物を拡大して観察したのが Fig.2 である。(a) の部位に対する析出物 (a-1) はナノリボン、(a-2) はナノワイヤと呼ぶに相応しい形状である。☆印から (a), (b), (c) へと距離が離れるに従い、析出物がより細くなる傾向を示した。析出物はいずれも $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のナノマテリアル、かつ単結晶であった。

融液が沸騰している様子は見られない。また、融液に表面張力が十分に働いていて、それが下方に垂れたり、あるいは落下したりする現象も見られない。従って、溶融部分(☆印)における温度は、融点 ($1740\text{ }^\circ\text{C}$) に対してあまり高くないと捉えている。単結晶の下端を加熱溶融して 1 h 経過した結果は Fig.1 に示すとおりであり、ナノマテリアルの成長と堆積は

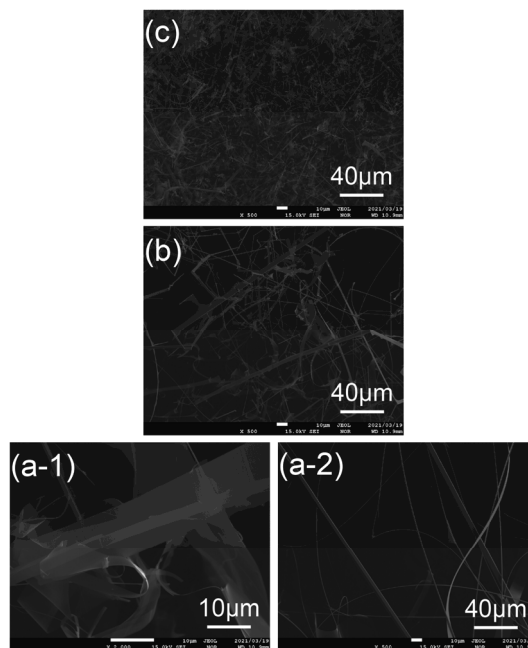


Fig.2 SEM images of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanomaterials extracted positions of (a), (b) and (c) in Fig.1. (a-1) and (a-2) shows nanoribbons and nanowires, respectively.

比較的ゆるやかに進行したと推量される。☆印を付した位置の温度が、1740 °Cと仮定されるほぼ融点であるとする、(a), (b), (c)の表面温度はおよそ1600 °C, 1500 °C, 1300 °Cと推量されるが、今後、実測を試みる必要がある。

格子定数値をTable 1にまとめる。位置(b), (c)における格子定数の値を求めているが、それらの値は位置(a)の値と同程度と考えられる。

Table 1 Crystallographic data of β -Ga₂O₃ nanomaterials grown from the "80Ga₂O₃-20Al₂O₃ single crystal boule".

Apparatus Rigaku Ultima IV	Phase β -Ga ₂ O ₃
Specimen β -Ga ₂ O ₃ nanomaterials*	Space group C12/m1 (# 12)
	Lattice parameters a = 1.223 nm b = 0.304 nm c = 0.580 nm β = 103.7°

* β -Ga₂O₃ nanomaterials grown from 80Ga₂O₃-20Al₂O₃ single crystal boule. Extracted position is (a) in Fig.1.

ナノマテリアルの成長実験を終えた時点で、Ar ガス流通用の透明石英管の内壁を観察すると、黒褐色の物質の付着が認められた。この物質には、ナノマテリアルの成長機構を探る上での、重要な情報が内包されていると考え、詳しく調べることにした。黒褐色物質は粉末状であり、そこにナノマテリアルは含まれていない。また、黒褐色の物質中の Al の含有量を EPMA 測定を通じて調べた結果、Al は検出限界以下の量であった。

著者らは前報で β -Ga₂O₃ の結晶を不活性ガス中で高温に加熱することで得られる β -Ga₂O₃ ナノマテリアルの成長機構について検討した。主に、Frosch と Thurmond による Ga₂O₃-Ga-

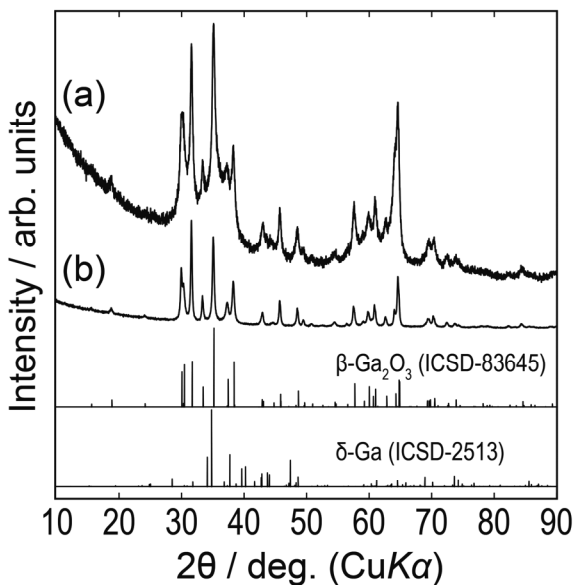
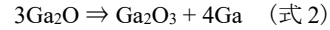
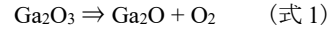


Fig.3 Powder XRD patterns for dark brown material. (a) as deposited, (b) heated up to 1473 K in air after TG-DTA measurement. XRD patterns for β -Ga₂O₃ and δ -Ga are given as references.

Ga₂O の相関係に関する論文[25]を参考に検討した結果、当該ナノマテリアルの成長機構は、V-S (Vapor-Solid) モデルに帰属し、以下に示す反応式 1 と反応式 2 が対を成して起こる、 β -Ga₂O₃ の不均化反応に基づく様式であると判断した。



β -Ga₂O₃ は融点が 1740 °C の酸化物である[26]。不活性ガス中で加熱すると、式 1 が起こり、揮発性の気体 Ga₂O が生成すると考えられる[27]。反応式 1 と反応式 2 に見られる亜酸化 Ga₂O は発生期(機)の気体であり、活性に優れ、 β -Ga₂O₃ ナノマテリアル生成における、養分の役割を果たすと考えられる。

今回、得られた β -Ga₂O₃ ナノマテリアル中に Al は含まれなかった。上記の反応式が示すように、 β -Ga₂O₃ は熱化学的に不安定な側面をもつ。一方、Al₂O₃ は、その融点が 2050 °C であることが示すように熱的に極めて安定な酸化物である。その安定性の故に、式 1, 式 2 に対して Al₂O₃ の関与が生じなかったと考えられる。後段で触れるが、80Ga₂O₃-20Al₂O₃ 単結晶ロッド(母結晶)が加熱を受けると、Ga は Ga₂O の形で選択的に蒸発し、一方の Al は母結晶中に留まる。結果として、Al を含む β -Ga₂O₃ ナノマテリアルは得られなかった。

上記の反応式 1, 反応式 2 中にみられる化合物の色調は Ga₂O₃ が白色、Ga₂O が黒褐色、Ga が銀灰色(微粒子の場合には灰黒色)である。これらを混合した場合の色調は、今回、透明石英管の内壁に付着していた黒褐色の物質の色調にほぼ一致する。上記の式 1 で発生する Ga₂O (酸化数が 1 のガリウム)は、室温では無定形の化合物である。融点は 923 K, 沸点は 1023 K (どちらも真空中での測定値)とされる[27]。式 2 で発生する Ga もまた微粒子の状態ではほぼ無定形と考えられる。

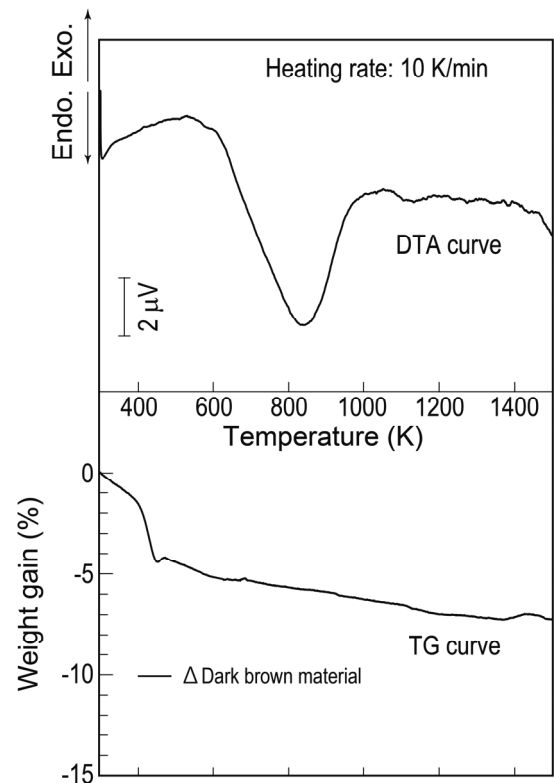


Fig.4 TG-DTA curves for dark brown material deposited on the inner wall of quartz tube after growing nanomaterials.

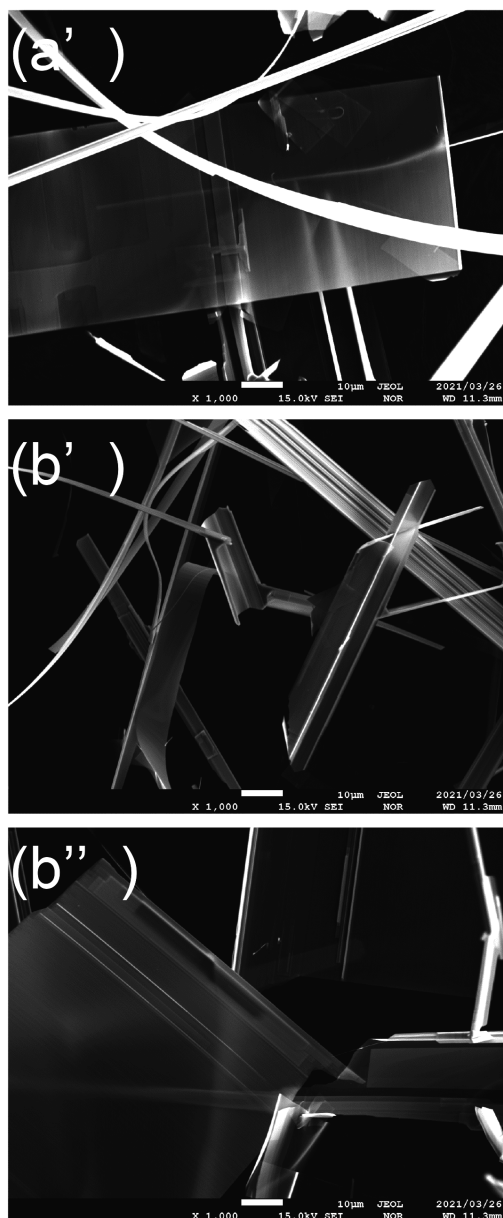


Fig.5 SEM images of typical rectangular β -Ga₂O₃ nanomaterials extracted positions of (a) and (b) in Fig.1. (a'): nanobelt, (b'): nanoribbons and (b''): nanosheets. Nanomaterials of (b') and (b'') are extracted almost close to the matrix.

Fig.3 は黒褐色の付着物(a)に対する XRD パターンである。観測される β -Ga₂O₃ のピークは比較のブロードであり、結晶化度はあまり高くない。黒褐色物質の一部を採取して TG-DTA 実験に供し、空气中で 1473 K まで加熱し、生成物を XRD で調べた。得られたパターンが Fig.3(b) であり、 β -Ga₂O₃ 相が確認される。空气中での加熱を受けて、Fig.3(a) における状態と比較すると結晶化度が向上している。Fig.4 は黒褐色の付着物に対する TG-DTA の結果である。まず、DTA カーブに注目してみると、800 K から 900 K にかけてミニマムをもつ、極めてゆるやかな吸熱カーブが観測される。主に、Ga₂O の蒸発を反映しているとみられる。Ga₂O の融点は 923 K、沸点は 1023 K(どちらも真空中での測定値)とされる[27]。一方、TG カーブに注目すると重量減少が継続して起こっている。混合物中の Ga₂O の連続的な蒸発を反映していると考えられる。

XRD, TG-DTA の結果から、黒褐色物質は粉末状で無定形の Ga₂O、微粉末状でほぼ無定形の Ga、粉末状で結晶化度の低い β -Ga₂O₃ の混合体であるといえる。混合体から Al は検出されなかった。このことから前述の式 1 と式 2 が対をなす反応が実際に発生していることが裏付けられる。

3.2 矩形 β -Ga₂O₃ ナノマテリアルの発達と成因

前報で、一次元 β -Ga₂O₃ ナノワイヤ(幅 20~200 nm, 長さ 10 μ m 以上, 厚さ 10~50 nm)を選択的に成長させる手法について述べた。要約すると、“原料体の密度の指定”および“雰囲気ガスの選択”を通じてそれが達成できた。

今回、実験を終えたところ、傾向として二次元の β -Ga₂O₃ のナノシートが良発達して得られ、特に β -Ga₂O₃ 連続ナノシートが得られることが明らかになった。

Fig.1 における (a), (b) の位置で矩形の鮮明なナノマテリアルが多く観測された。Fig.5 にあらためて例示する。便宜的に (a') をナノベルト(幅およそ 50 μ m, 厚さ 10~50 nm)と呼ぶ。重なって見える白線はナノワイヤである。また、(b') をナノリボン(幅およそ 10 μ m, 厚さ 10~50 nm)と呼ぶ。更に、(b'') をナノシート(幅およそ 100 μ m またはそれを超える, 厚さ 10~50 nm)と呼ぶ。これらの中で、(b') と (b'') は残留マトリックスに極めて近い箇所で見出された。

Fig.6(a) に示す β -Ga₂O₃ 連続ナノシートの析出は注目に値する。著者らは、このような連続ナノシートの獲得例に接したことがない。極めて特異な現象といえる。以下、連続ナノシートの析出機構に関して考察を試みる。

連続ナノシートは Fig.6(b) に示す、積層構造を有する残留マトリックスを起点に成長している可能性が高い。連続ナノシートが観測されたのは、出発原料の単結晶の熔融-凝固端から 6 mm 付近である。比較のために、熔融-凝固端に極端に近い距離 2.6 mm の箇所で観測される残留マトリックスの外観を示すと Fig.7 のとおりである。2.6 mm の位置では残留組織の様子は、パイルが平行に敷き詰められたかのようなものである。6 mm 付近で観測された積層構造が最初は形成されたと考えられるが、強い加熱に晒されて平行組織である積層構造の名残をとどめている。このように、積層構造が維持されるためには熔融-凝固点から一定の距離を置く必要がある。

EPMA により、上記 2.6 mm 付近の箇所の元素分析を実施したところ、出発時の単結晶から、Ga が選択的に抜け出ている結果となった。すなわち、熔融-凝固端から 2.6 mm 付近での元々の原料棒の Al と Ga の原子比は 22.9 : 77.1、それに対してナノマテリアル作製後におけるマトリックスのそれ

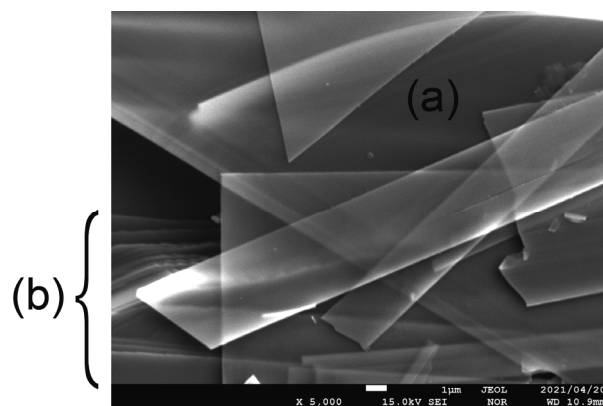


Fig.6 SEM image of continuous β -Ga₂O₃ nanosheets (a) grown near to layer-by-layer structural matrix (b). These well-developed sheets are extracted in the vicinity of 6 mm from (melted and) solidified edge of single crystal boule.

は 43.9 : 66.1 であった。Ga が Ga₂O (気体) の形で選択的に蒸発し続けたと考えられ、相対的に Al 濃度が高い値となっている。

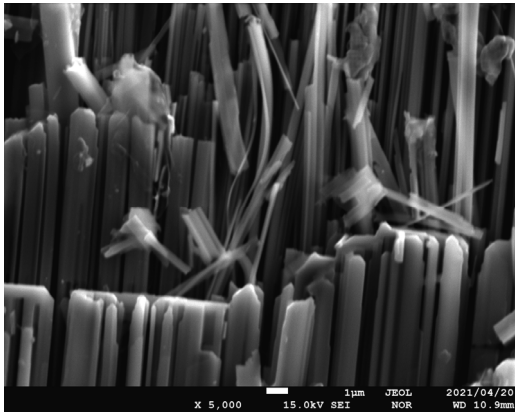


Fig.7 SEM image of remaining matrix which locates in the vicinity of 2.6 mm from (melted and) solidified edge of single crystal. Selective evaporation of Ga (as Ga₂O) was detected on this area by EPMA measurement.

ここでの積層構造マトリックスが連続ナノシートの形成に強く関係していると考えられる。積層構造は Ga₂O₃-Al₂O₃ 系固溶体の単結晶を原料棒にした際に特有であり、単一酸化物 β-Ga₂O₃ 単結晶を原料にした場合には出現しない。積層構造の組織の形成に、Al (残留マトリックスに留まっている) が深く関わっていることがうかがえる。Fig.6 は、ナノシートが連続して成長し、それが重畳される様子を端的に示している。同図からナノ結晶が極めて薄いこともわかる。若干のチャージアップがみられるので、加速電圧を現在よりも下げて観察するのが好ましいと考えられる。そうすることで、結晶表面に関する新たな知見の得られる可能性も向上すると考えられる。

“連続”ナノシートが形成されるには養分となる Ga₂O が持続的に供給されることも要件である。ここで、Fig.1 に目を戻してみる。縦長の円錐状の外形をもつナノ材料集合体の厚みは、(b) の付近で最大で、約 3 mm である。Ga₂O 分子はナノ材料集合体に対して吸着と脱着を繰り返し、一定濃度で存在し、β-Ga₂O₃ ナノシートの連続体の形成に原料供給の役割を果たしていると考えられる。

3.3 β-Ga₂O₃ ナノ材料の任意形状制御

ナノ材料を対象にした任意形状制御への取り組みは、応用面での重要性に加えて、“かたち”と“はたらき”を紐解く科学、モルフォロジクスを発展させる上で欠かせない。

著者らは以前に β-Ga₂O₃ のナノワイヤ (一次元) を選択的に成長させる方法について報告した [21]。その目的を達成するためには二つの要件を満たす必要があった。一つ目は β-Ga₂O₃ の高密度体を原料棒に用いることである。そのため、単結晶を用いた。単結晶が原料であると、加熱による Ga₂O の蒸発を抑制でき、かつ、蒸発量を一定に保てた。二つ目は、より熱伝導度の高いガスを雰囲気用いることである。ちなみに Ar, N₂, He の 0 °C における熱伝導率は順に 0.0164, 0.0241, 0.1442 W/(m·K) であり、He を用いた。一次元的に成長した β-Ga₂O₃ ナノ材料が、He ガスにより急速に熱を奪われ、幅方向に成長する余裕が与えられないことで、ワイヤ体が再現性良く得られた。

今回、β-Ga₂O₃ のナノシート (二次元)、特に連続ナノシートの成長が観測されたが、成因は原料の置き換え、すなわち β-Ga₂O₃ 単結晶を、それを基調にした固溶体 80Ga₂O₃-20Al₂O₃

単結晶に置き換えた点にある。当該固溶体の単結晶が加熱を受け、そこから Ga が Ga₂O の形で選択的に蒸発し続け、Al は残ることで、特徴的な積層構造の組織が形成された。

単結晶棒のフラットな面の表面に、シート様ナノマテリアルが多く成長した結果を踏まえ、“(100) 面基板でのエピタキシャル成長”という成長様式で説明がつく、と現状において解釈している。

記したように、β-Ga₂O₃ ナノワイヤ (一次元) の選択的成長は、“原料体の密度指定”および“雰囲気ガス選択”を手段として達成できた。今回、原料である単一酸化物 Ga₂O₃ を固溶体 80Ga₂O₃-20Al₂O₃ に置き換えること、すなわち“原料”の新構築を手段にすることにより、β-Ga₂O₃ ナノシート (二次元) の選択的成長が実現可能であることが示された。

3.4 β-Ga₂O₃ ナノ材料の成長方位と成長面

以前に報告した論文で示した単一酸化物 β-Ga₂O₃ を原料に作製した β-Ga₂O₃ ナノリボンの成長方位および成長面に関しての解析結果を参考として先ず Fig.8 に掲げる。β-Ga₂O₃ の (100) 面が薄帯状に [001] 方向に成長して形成された単結晶体であることがわかった。ここに示される平坦面 (100) 面は、β-Ga₂O₃ のバルク単結晶体を光 FZ 法で作製した際に晶癖面として観測された。晶癖面はその化合物の結晶構造を直接に反映し、自形結晶の外形を構成する面である。(100) 面はこの化合物の劈開面に相当する [28]。β-Ga₂O₃ では、その対称性から劈開面が二つ存在する。他の一つは (001) に平行な面である。β-Ga₂O₃ は半導体としては珍しく劈開性が強い。化合物結晶の、どの面が劈開しやすいかについては充分には理解されていない。“表面エネルギーが最小であるような面”とのみされていて、低指数の面である。β-Ga₂O₃ ナノ材料に観測される低指数面に関していくつかの報告がある [29-34]。尚、酸化物の劈開に関しては分極の面から考える必要もある。陽イオンの価数が大きいほど分極が大きくなり、結合に方向性が生じるからである。Ga³⁺ より一つ価数の大きい Zn²⁺ を含む六方晶の ZnO の場合はその典型例である。c 軸に平行に亜鉛で終端される面 (亜鉛面) と酸素で終端される面 (酸素面) が交互に現れ、結果として c 軸に平行に強い劈開性が現れる [35, 36]。

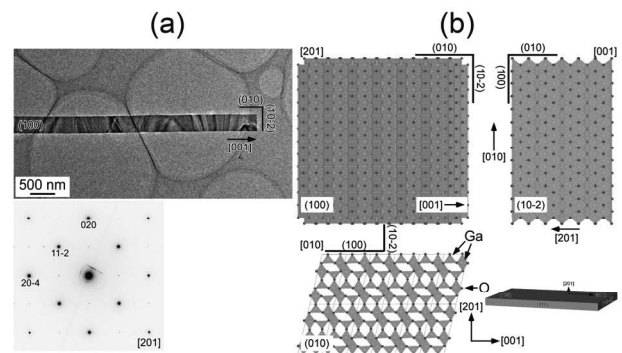


Fig.8 (a) Bright-field TEM image (top) and a corresponding electron diffraction pattern (left bottom) for β-Ga₂O₃ nanoribbon grown from “β-Ga₂O₃ single crystal boule”. (b) Schematic illustration of β-Ga₂O₃ structure.

Fig.9 に、固溶体 80Ga₂O₃-20Al₂O₃ の単結晶を出発原料にして育成した β-Ga₂O₃ ナノ結晶 [Fig.9 (a) ナノシート, Fig.9 (b) ナノベルト] の [201] 晶帯軸入射した明視野像と制限視野電子回折パターンを示す。図中の面指数などは、β-Ga₂O₃ 構造に基づいている。β-Ga₂O₃ 構造の主晶癖面である (100) 面が発達している結果は、これまでに報告してきた β-Ga₂O₃ ナノ結晶

の観察結果と同様である。一方、結晶の伸長方向には、違いが見られる。Fig.8 に示したナノ結晶では、[001]方向に伸長していたが、Fig.9 に示したナノ結晶では、[201]方向に直交する[010]方向に結晶が伸びている形態となっている。[001]方向に垂直な(20-4)面と[010]方向に垂直な(020)面の面間隔 $d(20-4)$ と $d(020)$ は、それぞれ0.1449 nmと0.1519 nmであり、それほど大きな差はない。そのため、[001]方向と[010]方向の成長様式が混在しているものと考えている。

Fig.10 に、ナノリボン結晶に対する興味ある観察結果を示す。一方に大きく伸長した単結晶のように見えるが、結晶の各所から電子回折パターンを観察すると異なる形態がわかる。結晶全域にわたって、晶帯軸方向は、 $\langle 1-10 \rangle$ 方向にほぼ一致している(30 μm 超の長さを持つ故、結晶は若干起伏しているため、結晶全体で電子線の入射方向が完全には一致していない)。また、 $\langle 1-10 \rangle$ 晶帯軸付近からの観察である点については、観察している結晶の方位関係を確認するため、大きく試料を傾斜させたためであり、先の観察結果と矛盾するものではない。試料をほとんど傾斜せずに観察した[201]晶帯軸入射では、結晶の伸長方向は[010]方向に一致しており、Fig.9 の結果と一致しているが、晶帯軸に垂直な面内での結晶方位には、2種類の方位(図中の逆格子ベクトル g_{001} の方向によって識別できる)が存在している。黒丸で囲んだ領域から観察した電子回折パターンは、双晶関係にある2つの結晶方位の異なる領域からの回折パターンが重なっていると理解できる。ここでの双晶ドメインは、 $\langle 1-10 \rangle$ 方向は一致しながら、(112)面と(11-2)面が双晶面になっている。この観察結果は、特定な結晶面で整合しながら、一方向に大きく結晶成長していることを示唆する。

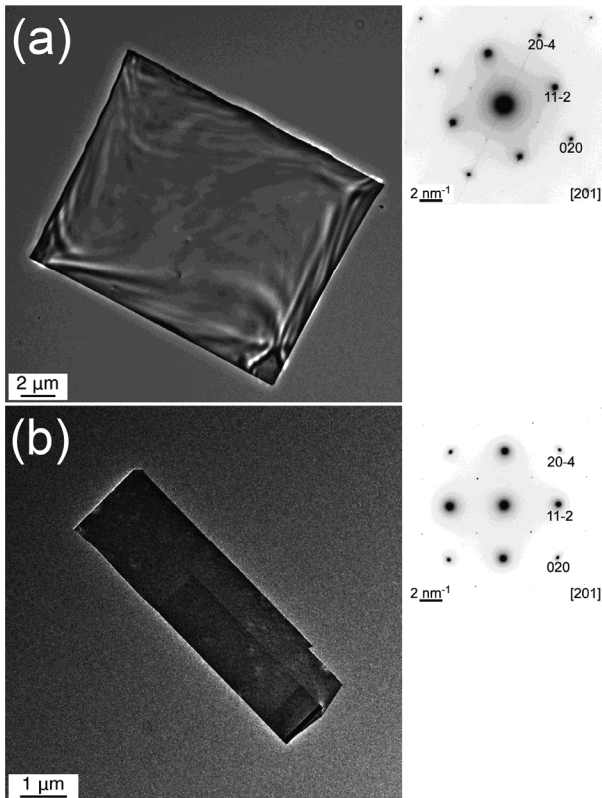


Fig.9 (a) Bright-field TEM image and a corresponding electron diffraction pattern for $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanosheet grown from the “80Ga₂O₃-20Al₂O₃ single crystal boule”. (b) Bright-field TEM image and a corresponding electron diffraction pattern for the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanobelt grown from the “80Ga₂O₃-20Al₂O₃ single crystal”.

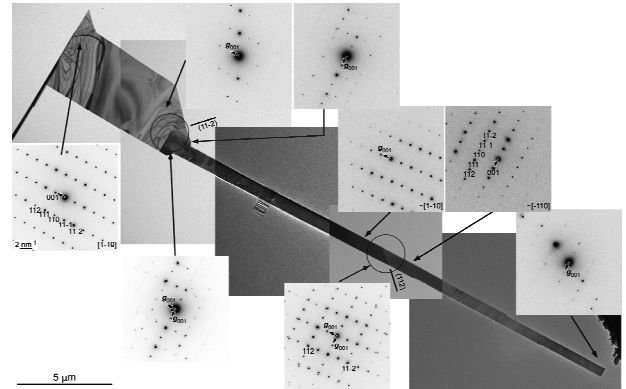


Fig.10 Bright-field TEM image for $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanoribbon grown from the “80Ga₂O₃-20Al₂O₃ single crystal”. It can be recognized that two domains with different growth directions have with a twin relationship.

(100) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上に metal-organic vapor phase epitaxy 法でエキタピシャル成長させた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 層では(100)面[37]、(-201) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上に plasma-assisted molecular epitaxy 法でホモエピタキシャルに成長させた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 層では{-201}面[38]、ナノグランディング(強加工)した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶試料中では(-201)面[39]が、それぞれ双晶面になっているという報告がある。ナノリボン結晶で観察した双晶関係は、上記関係とは異なっている。上記の既報三例の結晶成長メカニズムが、抑圧された環境下での結晶成長であるのに対して、本研究で育成・観察したナノ結晶の成長場には空間的な余裕(フリーな空間内での成長という意味)があり、真性な結晶欠陥の振る舞いが顕著に現れていると推測している。TEM 観察の結果は、著者らの得た $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノマテリアルが、結晶成長学的に典型的な希薄環境下で成長していることも示している。

4. 結言

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノマテリアルへの異種陽イオン導入に関する興味から、組成 80Ga₂O₃-20Al₂O₃ の固溶体の単結晶を出発原料に、Al を含有するナノマテリアルの作製を、光 FZ 装置を用い、Ar 雰囲気下で試みた。結果的に、得られた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノマテリアルから Al は検出されなかった。

しかし、この実験を通じて、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のナノシート(二次元)が良発達し、特に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 連続ナノシートが析出するという現象が見出された。当該ナノマテリアルの成長機構は、V-S モデル、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の不均化反応に基づく様式であると判断される。

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のナノシート(二次元)の成長、特に連続ナノシートの成長が顕著に認められたが、それは $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基調の組成80Ga₂O₃-20Al₂O₃の固溶体単結晶を原料(母結晶)にした帰結である。同母結晶が加熱され、そこからGaがGa₂Oとして選択的に蒸発し続け、Alは残留した。溶融-凝固端から2.6 mm付近での元々の原料棒のAlとGaの原子比は22.9 : 77.1、それに対してナノマテリアル作製後におけるマトリックスのそれは43.9 : 66.1であった。その結果、特徴的な積層構造のマトリックスが形成された。同マトリックスが矩形・ナノシートを生み出すのに有効に作用したことが考えられる。成長様式は“(100)面基板でのエピタキシャル成長”である、と現状において解釈している。

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の連続ナノシートが成長するためには、原料となる気体 Ga₂O を絶え間なく供給する環境もまた必要である。気体 Ga₂O が、既に構築されている充分な厚みをもつ真綿状のナノマテリアル集合体を足場にして、吸着と脱着を繰り返し、

一定の濃度で滞留し、ナノシートの成長に必要な養分として供給されていると考えられる。

ナノマテリアルにおける“任意の次元制御”は重要な課題である。前報で、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノワイヤ(一次元)の選択的成長は、“原料体の密度指定”および“雰囲気ガス選択”を手段に達成できた。今回、原料である単一酸化物 Ga_2O_3 を、組成 $80\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ の固溶体に置換すること、すなわち“原料の新構築”を手段にすることで $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノシート(二次元)の選択的成長が実現可能であることを示した。

今回、固溶体 $80\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ の単結晶を出発原料に育成した矩形 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノシート、ナノベルトでは $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 構造の主晶癖面である(100)面が発達している。この結果は、前報の、単一酸化物 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ から出発して得られた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノ結晶に対する観察結果と一致する。一方、結晶の伸長方向についてみると、前報で示したナノ結晶では、[001]方向に伸長していたが、今回のナノ結晶では、[201]方向に直交する[010]方向に結晶が伸びている。[001]方向に垂直な(20-4)面と[010]方向に垂直な(020)面の面間隔 $d(20-4)$ と $d(020)$ は、それぞれ 0.1449 nm と 0.1519 nm であり、近似していて、[001]方向と[010]方向の成長様式が混在していると考えられる。

謝辞

Dr. Jan Pejchal (Institute of Physics ASCR) に有益な討論をたまり、英文の厳密な校閲の面でご助力いただいた。大平重男博士[元 NLM(株)]には様々な支援をたまわった。東北大学金属材料研究所の村上義弘、伊藤 俊、戸澤慎一郎の各氏に技術面で協力いただいた。ここに記して謝意を表する。

References

- 1) S. Geller, *J. Chem. Phys.*, **1960**, *33*, 676.
- 2) H. H. Tippins, *Phys. Rev.*, **1965**, *140*, A316.
- 3) L. Binet, D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids*, **1997**, *59*, 1241.
- 4) T. Oshima, T. Okuno, S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2007**, *46*, 7217.
- 5) Y. Tomm, J. M. Ko, A. Yoshikawa, T. Fukuda, *Sol. Energy Mater., Sol. Cells*, **2001**, *66*, 369.
- 6) M. Bartic, I. Baban, H. Suzuki, M. Ogita, M. Isai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, *90*, 2879.
- 7) 岩室憲幸監修, 次世代パワー半導体の高性能化とその産業展開, シーエムシー出版, **2015**.
- 8) 羽深 等, 宮代文夫, 山田 端監修, 先端パワーデバイス実装技術, シーエムシー出版, **2021**.
- 9) E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, T. Ujiie, K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *92*, 202120.
- 10) Z. Galazka, K. Irmscher, R. Uecker, R. Bertram, M. Pietsch, A. Kwasinowski, M. Naumann, T. Schulz, R. Schewski, D. Klimm, M. Bickermann, *J. Cryst. Growth*, **2014**, *404*, 184.
- 11) K. Hoshikawa, E. Ohba, T. Kobayashi, *J. Flux Growth*, **2017**, *12*, 9.
- 12) A. B. Chase, J. A. Osmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1967**, *50*, 325.
- 13) A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Masui, S. Yamakoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2016**, *55*, 1202A2.
- 14) 大平重男, 吉岡正行, 菅原孝昌, 中嶋一雄, 宍戸統悦, 日本結晶成長学会誌, **2005**, *32*, 10.
- 15) S. Ohira, M. Yoshioka, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido, *Thin Solid Films*, **2006**, *496*, 53.
- 16) N. Suzuki, S. Ohira, M. Tanaka, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido, *Phys. Stat. Sol. C*, **2007**, *4*, 2310.
- 17) S. Ohira, T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2007**, *2*, 79.
- 18) S. Ohira, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido, *J. Alloys Compd.*, **2005**, *402*, 204.
- 19) T. Shishido, T. Sugawara, A. Nomura, K. Yubuta, S. Kurosawa, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2016**, *11*, 117.
- 20) T. Shishido, T. Sugawara, A. Nomura, K. Yubuta, S. Kurosawa, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2017**, *12*, 103.
- 21) T. Shishido, T. Sugawara, A. Nomura, K. Yubuta, S. Kurosawa, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2018**, *13*, 60.
- 22) 中西和樹, セラミックス, **2020**, *55*, 362.
- 23) 速水真也, セラミックス, **2020**, *55*, 550.
- 24) V. G. Hill, R. Roy, E. F. Osborn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1952**, *6*, 136.
- 25) C. J. Frosch, C. D. Thurmond, *J. Phys. Chem.*, **1962**, *66*, 877.
- 26) S. Lany, *APL Mater.*, **2018**, *6*, 046103.
- 27) 理化学辞典, 第5版, 岩波書店, **2001**, 529.
- 28) G. M. Wolten, A. B. Chase, *J. Solid State Chem.*, **1976**, *16*, 377.
- 29) V. M. Bermudez, *Chem. Phys.*, **2006**, *323*, 193.
- 30) R. Rao et al., *J. Appl. Phys.*, **2005**, *98*, 094312.
- 31) P. C. Chang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 222102.
- 32) H. J. Chun et al., *J. Phys. Chem.*, **2003**, *107*, 9042.
- 33) Z. R. Dai., *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, 9.
- 34) Z. R. Dai et al., *J. Phys. Chem.*, **2002**, *106*, 902.
- 35) N. Sakagami, M. Yamashita, T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, *J. Cryst. Growth*, **2001**, *229*, 98.
- 36) T. Shishido, K. Obara, N. Usami, Y. Sawada, K. Hayashi, K. Haga, K. Nakajima, *J. Flux Growth*, **2007**, *2*, 45.
- 37) A. Fiedler et al., *J. App. Phys.*, **2017**, *122*, 165701.
- 38) T.S. Ngo et al, *J. Alloys Compd.*, **2020**, *834*, 155027.
- 39) S. Gao et al, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2018**, *79*, 165.