

(様式第 6 号)

## 酸化ガリウム多形の局所構造解析※ Local Structure Analysis of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphs

吉岡聡<sup>1,2</sup>, 末松佑介<sup>1</sup>, 山本知一<sup>1</sup>, 安田和弘<sup>1</sup>, 松村晶<sup>1,2</sup>, 小林英一<sup>3</sup>  
Satoru Yoshioka<sup>1,2</sup>, Yusuke Suematsu<sup>1</sup>, Tomokazu Yamamoto<sup>1</sup>,  
Kazuhiro Yasuda<sup>1</sup>, Syo Matsumura<sup>1,2</sup>, Eichi Kobayashi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>九州大学工学研究院, 815-0395, 福岡市西区元岡 744

<sup>2</sup>九州大学シンクロトロン光利用研究センター, 816-8580, 春日市春日公園 6-1

<sup>3</sup>九州シンクロトロン光研究センター, 841-0005, 鳥栖市弥生が丘 8-7

<sup>1</sup>Kyushu University, Faculty of Engineering, Fukuoka, 815-0395 Japan

<sup>2</sup>Research Center for Synchrotron Light Applications, Kyushu University,  
Kasuga, 816-8580, Japan

<sup>3</sup> Kyushu Synchrotron Light Research Center, Tosu, 841-0005, Japan

- ※ 1 利用情報の開示が必要な課題は、利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアルユース、産学連携ユースを除く）。  
本様式は論文（査読付）の発表を行わなかった場合にご利用ください。
- ※ 2 1 課題につき 1 報告とします。
- ※ 3 実験の難易度が高く仮説の検証に至らなかった場合、或いは設定した仮説そのものの否定に至った場合等も、その内容を詳細に記載してください。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

酸化ガリウム(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と同様に多形でありα, β, γ, δ, ε相の存在が報告されている。安定相であるβ相は、パワーデバイスや触媒などへの応用が期待されている。一方、β相以外の準安定相も、電子材料のための薄膜合成法や、ナノ粒子作製のためのゾル-ゲル法などの非平衡プロセス法による合成の報告がある。しかし、それらの報告は触媒能等の特性に注目しているため、微細組織についての議論は十分にされていない。また、α相およびβ相中の Ga 原子の配位数は、α相では 6 配位のみであるのに対し、β相では 6 配位に加え 4 配位も等比で存在することが結晶構造から分かっている。しかし、このような局所的な違いを直接観察し議論した報告はこれまでにない。そこで本研究では、特に準安定α相について、透過電子顕微鏡(TEM)法を用いて安定β相と比較しながら微細構造を観察する。さらに、電子エネルギー損失分光(EELS)および X 線吸収分光法(XAFS)を用いて Ga 原子の電子状態を観察し、その局所状態の情報を得る。TEM 法及び XAFS 法により微細構造を調べた。菱面体型粒、微結晶の 2 種のα相組織が生成し、これらは多孔質構造であることが分かった。さらに結晶内に双晶が確認され、その双晶面は(300)と分かった。NEXAFS と EELS からα相とβ相のスペクトルの違いを明確に示した。理論計算による解析から、スペクトルの違いは 4 配位 Ga の存在に起因することが分かった。

### (English)

Gallium oxide polymorphs were synthesized selectively by sol gel method. They were characterized by X-ray diffraction (XRD), Ga L<sub>III</sub>-edge x-ray absorption near edge structure (XANES) and transmission electron microscopy (TEM). The microstructure of α phase formed porous nano-sized particles. The XANES spectra showed identical difference between α phase and β phase. The first principles XANES spectra revealed that the difference of experimental spectra was originated by gallium local coordination such as tetrahedral site or octahedral one.

## 2. 背景と目的

酸化ガリウム( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )は、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )と同様に多くの結晶構造を持つ多形であることが古くから知られている。1950年代にはR. Royらが金属ガリウムを出発原料として種々の $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 試料を作製し、X線回折法および電子線回折法から $\alpha$ 相、 $\beta$ 相、 $\gamma$ 相に加え新たに $\delta$ 相、 $\varepsilon$ 相を報告している<sup>(1)</sup>。このような5種の結晶相のうちで安定相は $\beta$ 相のみとされ、その他の相は準安定(非平衡)相である。S. Yoshiokaらは理論計算により各相の安定性を議論し、1600 K以下では、 $\beta > \varepsilon > \alpha > \delta > \gamma$ 相の順に安定であると報告している<sup>(2)</sup>。 $\alpha$ 相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ は、六方晶コランダム型構造、安定相の $\beta$ 相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ は単斜晶構造であり、これらの結晶構造モデルを図1.2に示す。それぞれの結晶構造でのガリウム原子の局所的な配位状態に注目すると、 $\alpha$ 相では6配位が1種類である。一方の $\beta$ 相では、4配位および6配位がそれぞれ1種存在し、その存在比は1:1である。これまで $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の構造解析および物性研究は、安定相である $\beta$ 相を中心に行われてきた。しかし近年、非平衡プロセスや添加元素のドーピングなどを行った材料合成の結果、 $\beta$ 相以外の準安定相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 生成の報告がされている。例えば化学プロセスによる結晶作成法の一つであるゾル-ゲル法による作製では、 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相、 $\gamma$ 相の形成が報告されている。しかし、それらの構造解析はXRD、ラマン分光等により結晶相を同定する程度に留まるものが多く、微細組織および局所構造構造の観察は十分に行われていない。特に $\alpha$ 相と $\beta$ 相ではGa原子の配位環境が異なっているため、微視的な組織には大きな違いがあることも予想されるが、これらを直接的に捉えることはできていない。そこで本研究では、シンクロトロンX線による吸収端近傍X線微細構造(NEXAFS)測定と電子顕微鏡による高分解能(S)TEM観察および電子エネルギー損失分光スペクトル(EELS)測定さらにそれらのスペクトルを解釈するために第一原理計算により $\alpha$ 相及び $\beta$ 相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の微細構造について知見を得ることを目的とした。

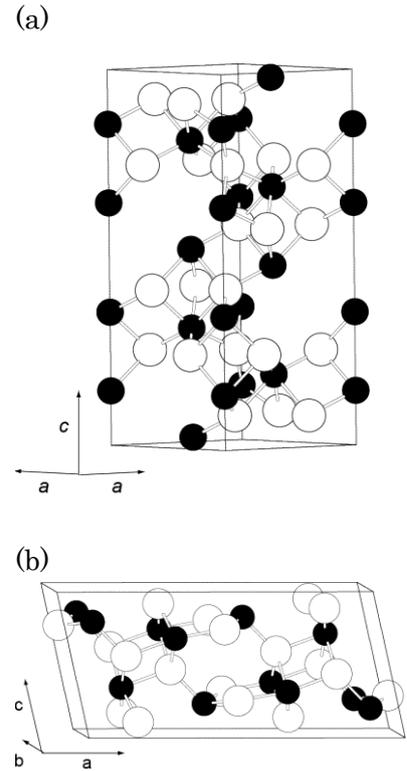


図1  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の結晶構造 (Ga : ●, O : ○) (a)  $\alpha$ 相, (b)  $\beta$ 相

## 3. 実験および計算方法

試料は、ゾル-ゲル法で作製した。出発原料に硝酸ガリウム、加水分解・重合反応の触媒にアンモニア水、溶媒に水を用いた<sup>(3)</sup>。試料作製過程での各段階での写真を図2に示す。ゲル化した試料は、濾紙を用いて、濾過(c)した。ゲル状態(d)の試料をPt箔に載せ、室温大気中で乾燥したのち(e)、電気炉で大気中焼成した。焼成温度は、300, 400, 500, 600, 700 °Cの各温度で行なった。得られた試料はいずれも白色粉末(f)であった。

NEXAFS測定は、九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)のビームラインBL12で行い、Ga  $L_m$ 吸収端(1.1 keV)を全電子収量法で測定した。試料をカーボンテープに固定し、 $1 \times 10^{-7}$  Pa、室温で測定した。

TEM観察及び走査透過電子顕微鏡(STEM)観察は、明視野像、電子回折図形、環状明視野(ABF)、高角度散乱環状暗視野(HAADF)法、電子エネルギー損失分光法(STEM-EELS)を用いた。実験は、九州大学超高压電子顕微鏡室のJEM-ARM200Fで行なった。全ての実験は、加速電圧200 kVで行った。XAFSおよびEELSの実験スペクトルを詳細に理解するために、第一原理FLAPW法による理論スペクトルを計算し比較した。

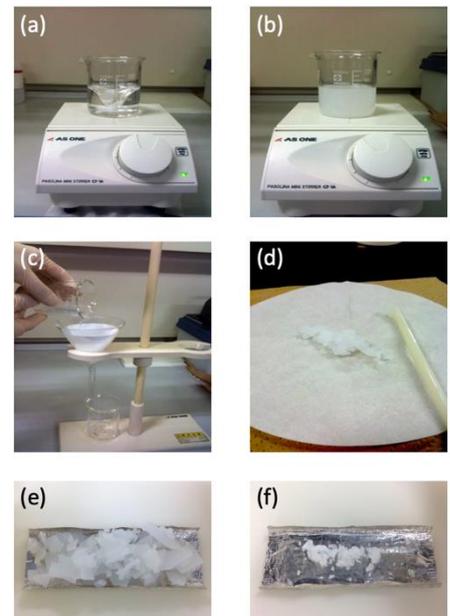


図2 試料合成 (a)  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  (b) アンモニア水滴下 (c) 濾過 (d) 乾燥 (e) 焼成前 (f) 焼成後

#### 4. 実験結果と考察

図3に各焼成温度での $\theta$ - $2\theta$ 法でのXRD回折パターンを示す。いずれの試料でも、明瞭な回折ピークが観察された。焼成温度 $300^\circ\text{C}$ では、全ての回折ピークがGaOOHに帰属された。 $400^\circ\text{C}$ ではGaOOH以外に $\alpha$ 相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ が生成している。 $500^\circ\text{C}$ 試料ではGaOOHピークが消失し、 $\alpha$ 相単相であることが確認された。それより高温の $600^\circ\text{C}$ では、安定相の $\beta$ 相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ が出現し、 $\alpha$ 相と共存している。 $700^\circ\text{C}$ の焼成では、安定相の $\beta$ 相単相であった。

図4(a)に $500^\circ\text{C}$ 焼成試料及び標準試料 $\beta$ 相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の低倍でのHAADF(ABF)-STEM像を示す。 $500^\circ\text{C}$ 焼成試料明視野像では、菱面体型の比較的大きな粒(A)とそれ以外の微細な粒(B)の2種類の組織が観察された。(A)および(B)の電子回折図形では、スポット状、リング状の違いがあるが、いずれも $\alpha$ 相に帰属された。すなわち $\alpha$ 相中には、形状の異なる2種の組織が存在することが明らかになった。さらに、(A)および(B)共に多数の孔が存在するメソポーラス構造をしていることも分かった。 $\alpha$ 相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と同じcorundum型構造を持つAl酸化物の $\alpha$ 相 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、このような2種類の組織の生成は報告されていない。また、比較のための $\beta$ 相では菱面体型粒子や微結晶、ポーラス構造は観察されていない。図4(b)に $\alpha$ 相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の(A)と同じ形状の領域からの高分解能(HR)TEM像及び電子回折図形を示す。明視野像、電子回折図形共に原子配列、スポットに鏡像関係性が現れ、双晶と確認できる。晶帯軸[021]の $\alpha$ 相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 格子モデルで示すように、双晶面は(300)であることがわかった。

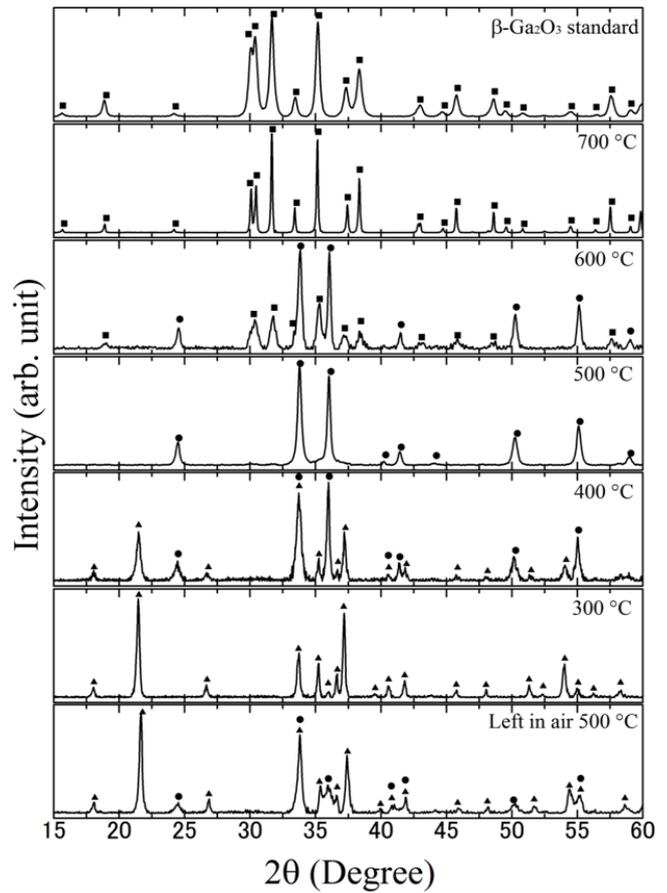


図3 各焼成温度での $\theta$ - $2\theta$ 法XRDプロファイル。

▲GaOOH, ● $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  
■ $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$

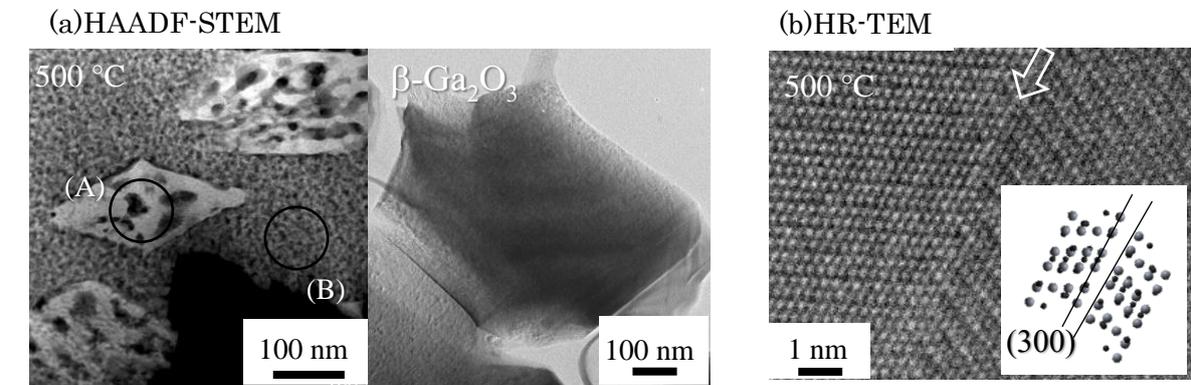


図4 (a) $500^\circ\text{C}$ 焼成試料及び $\beta$ 相の低倍でのHAADF-STEM像。(b)高分解能(HR)-TEM像

図5左に各焼成温度で合成した $\text{Ga L}_{III}$ 吸収端のNEXAFSの結果を示す。実験スペクトル $1120\sim 1130\text{ eV}$ で焼成温度の変化によってスペクトルが明瞭に変化している。 $300^\circ\text{C}$ および $500^\circ\text{C}$ 焼成の試料では、その領域にピークは見られないものの、 $600^\circ\text{C}$ で隆起が始まり、 $700^\circ\text{C}$ ではピークが出現している。XRD構造解析では、 $300^\circ\text{C}$ ではGaOOH相であり、 $500^\circ\text{C}$ では $\alpha$ 相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、さらに $600^\circ\text{C}$ で $\beta$ 相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ が出現し、 $700^\circ\text{C}$ では $\beta$ 相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単相に変化している。NEXAFSでの $500^\circ\text{C}$ および $600^\circ\text{C}$ 間のスペクトル変化は、 $\beta$ 相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の生成に伴うものと考えられる。

そこで第一原理法による理論スペクトルを $\alpha$ 相および $\beta$ 相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ について求め、実験スペクトルの変化を解析した。 $\beta$ 相 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ では、結晶内に4配位および6配位がそれぞれ1種存在し、その存在比は1:1である。そこで、理論計算でも、4配位および6配位のGaスペクトルをそれぞれ個別に求め、合計した。図5にそれらの計算スペクトルの結果を示す。 $\beta$ 相の計算スペクトルでは、図中の矢印の位

置で 4 配位と 6 配位のスペクトルでスペクトルに大きな違いが見られる。4 配位からのスペクトルでは、ピーク強度があるものの、6 配位からのスペクトルではほとんどピークを有しない。また、6 配位からのスペクトルは、 $\alpha$ 相のスペクトルとスペクトル形状やピーク位置が一致している。これは、 $\alpha$ 相中の Ga は全て 6 配位であり、どちらも 6 配位の局所構造であることに起因していると考えられる。このように計算スペクトルによって  $\alpha$ 相  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\beta$ 相  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  のスペクトルの違いを特徴付けているピークは 4 配位サイトによるものであることが明らかになった。さらにこの計算スペクトルの結果を用いて、実験スペクトルの変化を解析すると、実験スペクトルの矢印の位置が計算スペクトルの矢印の位置と一致する。すなわち、実験スペクトルでの形状変化は、4 配位サイトが生成し、その Ga からの信号に起因していることが分かる。このような局所構造変化は、XRD 実験で得られている  $\alpha$ 相  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  から  $\beta$ 相  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  への結晶相変化の結果とよい一致を示している。

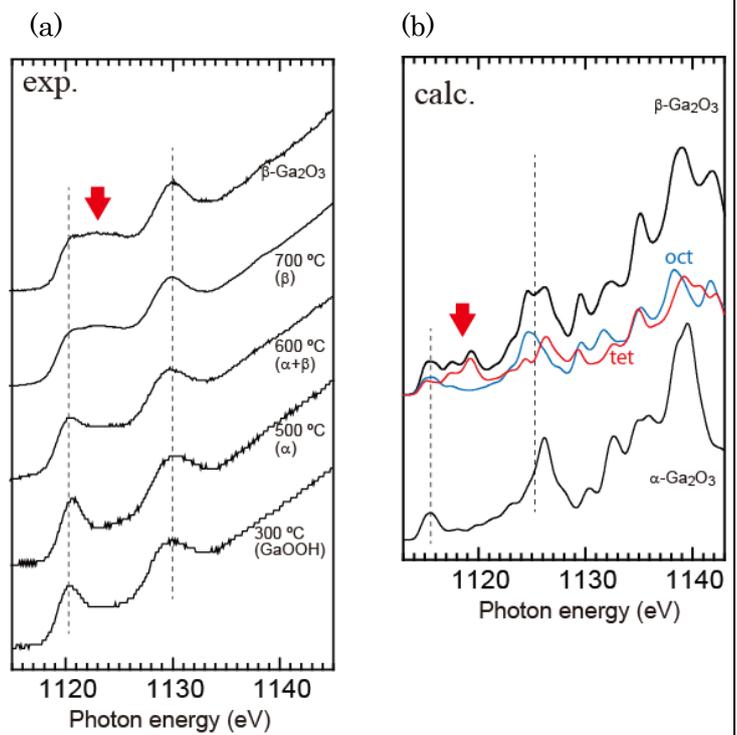


図 5 (a)各焼成温度での Ga L<sub>III</sub> 吸収端の NEXAFS 及び (b)理論計算による  $\alpha$ 相と  $\beta$ 相  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の Ga L<sub>III</sub> 吸収端 NEXAFS

## 5. 今後の課題

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  多形うち、特に準安定相である  $\alpha$ 相の微細組織について調べた。その結果、結晶は極めて微細であり、またポーラス状であるため、今後の応用面への展開には、十分な特性発現を示す程度までの結晶成長が必要と考えられる。そのための成長条件の検討が必要である。

## 6. 参考文献

- (1) M. Ristić, et al: Mater. Lett., 59(2005), 1227
- (2) S. Yoshioka et al.: J. Phy. Cond. Mat. (2007))
- (3) R. Roy, V. G. Hill, E. F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 719 (1952)

## 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

今後、早急に学術論文雑誌に投稿予定。

## 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

$\text{Ga}_2\text{O}_3$ , NEXAFS, Total electron yield.