

酸化ガリウム多形の局所構造解析

吉岡聡¹, 末松佑介¹, 山本知一¹, 安田和弘¹, 松村晶¹, 小林英一²

¹九州大学, ²九州シンクロトロン

酸化ガリウム(Ga_2O_3)は、酸化アルミニウム(Al_2O_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。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、 β 相以外の準安定相 Ga_2O_3 生成の報告がされている。本研究では、吸収端近傍 X 線微細構造 (NEXAFS) 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 α 相及び β 相 Ga_2O_3 の微細構造について知見を得ることを目的とした。

試料は、ゾル-ゲル法で作製した。NEXAFS測定は、九州シンクロトロン光研究センターのビームラインBL12で行い、 Ga L_3 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、 1×10^{-7} Pa, 室温で測定した。

図 1 に各焼成温度で合成した Ga L_3 吸収端の NEXAFS の結果を示す。実験スペクトル 1120~1130 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 °C および 500 °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 °C で隆起が始まり、700 °C ではピークが出現している。計算スペクトルによる解釈および XRD 構造解析およびによる結果から、500 °C および 600 °C 間のスペクトル変化は、 β 相 Ga_2O_3 の生成に伴うものであると考えられる。

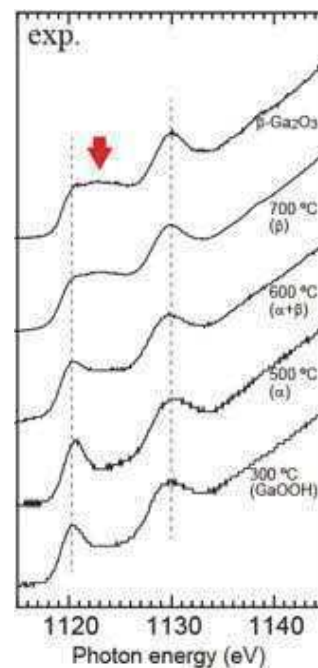


図 1 各焼成温度での Ga L_3 吸収端の NEXAFS



酸化ガリウム多形の局所構造解析

九州大学 ○吉岡 聡、末松 佑介、山本知一、安田 和弘、松村 晶
九州シンクロトロン光研究センター 小林 英一

研究背景

酸化ガリウム(Ga_2O_3)

- α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 相からなる多形
- 理論計算上1600 Kまで β 相安定、その他 α 、 γ 、 δ 、 ϵ 相は準安定相
- ワイドギャップ半導体
- 有機化合物の分解触媒
- ゾル・ゲル法による合成では、低温で $GaOOH$ 生成



Ga_2O_3 代表的な結晶構造と $GaOOH$ の結晶構造

目的

α 相から β 相への変化過程では、 Ga 原子の配位数が変化するため、原子配列や組織も大きく変化することが予想される。しかしこの過程についての知見は得られていない。

透過型電子顕微鏡(TEM)観察により、 α 相から β 相への変化過程での微細組織を観察

試料作成及び分析

試料作製 ... ゾル・ゲル法



焼成 温度500°C 昇温・降温 1h、保持時間72h

試料作製の様子

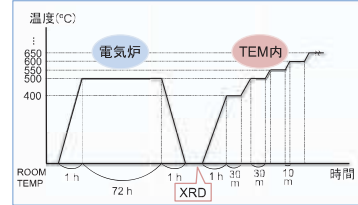
粉末X線回折(XRD)法

1. 使用装置 MultiFlex (RIGAKU製、 $Cu-K\alpha$ 線源)
2. 測定条件 $2\theta = 15^\circ \sim 90^\circ$, $0.030^\circ/\text{step}$

透過型電子顕微鏡(TEM)観察

JEM-1300NEF (加速電圧1250 kV)

観察条件



試料加熱の条件

- TEM内での加熱
- 500°C ~ 800°C, 50°C/10minで昇温
 - 各温度30分保持
 - 10分ごとに明視野像と電子回折図形撮影

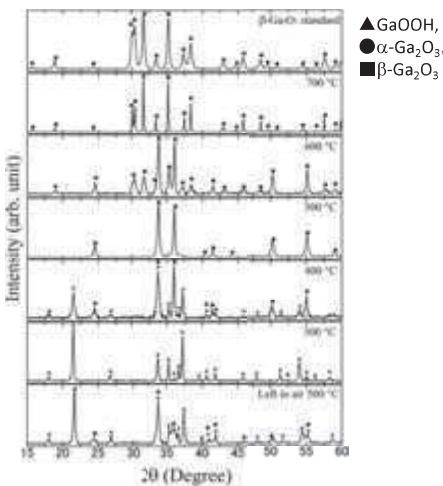
NEXAFS実験

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

- $Ga L_3$ -edge (1.1 keV)
- 全電子収量法

結果および考察

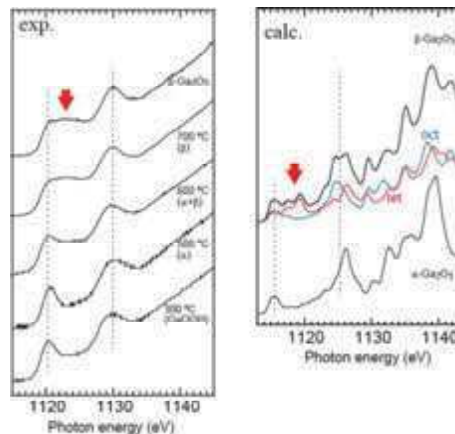
1. 粉末XRD



各焼成温度での θ - 2θ 法XRDプロファイル。

- 各温度での結晶相を同定
- 300°C: $GaOOH$ 単相
 - 400°C: α - Ga_2O_3 が生成
 - 500°C: α - Ga_2O_3 単相
 - 600°C: β - Ga_2O_3 が生成
 - 700°C: β - Ga_2O_3 が単相

2. $Ga L_3$ -edge NEXAFS



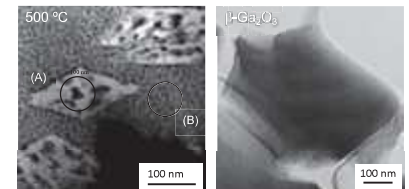
各焼成温度での $Ga L_3$ -edge NEXAFS及び α 相、 β 相の計算スペクトル

• 実験スペクトル1120~1130 eVで焼成温度の変化によってスペクトルが明瞭に変化。300°Cおよび500°C焼成の試料では、その領域にピークは見られないもの、600°Cで隆起が始まり、700°Cではピークが出現。

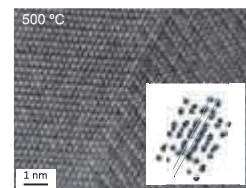
• 計算スペクトルによって α 相 Ga_2O_3 と β 相 Ga_2O_3 のスペクトルの違いを特徴付けているピークは4配位サイトによると解釈。

3. TEM & STEM

HAADF-STEM



HR-TEM



• 500°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種類の組織を観察。

• (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 α 相に帰属された。すなわち α 相中には、形状の異なる2種の組織が存在。

• (A)および(B)共に多数の孔が存在するメソポーラス構造で形成。

• 高分解能(HR)TEM像及び電子回折図形では、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 α 相 Ga_2O_3 格子モデルで示すように、双晶面は(300)。

まとめ

ゾル・ゲル法によって作製した Ga_2O_3 の微細構造をNEXAFS, XRD, TEMを用いて観察した。

$Ga L_3$ -edge NEXAFSで観察された焼成温度によるスペクトル変化は、理論スペクトルから Ga_4 配位サイトに起因するものであり、XRD測定及びTEM観察の結果とも良い一致をした。