

(様式第5号)

## Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多形ナノ結晶からの NEXAFS Local structure analysis of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphs by NEXAFS

吉岡 聡, 岩本恭平, 津留啓吾  
Satoru Yoshioka, Kyouhei Iwamoto, Keigo Tsuru

九州大学 工学研究院  
Faculty of Engineering Kyushu University

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二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。(トライアルユースを除く)

### 1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

ゾル・ゲル法により作製した酸化ガリウム(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)多形の微細構造を明らかにすることを目的に、Ga-L<sub>2,3</sub>吸収端 X線吸収端微細構造(NEXAFS)を測定した。試料焼成温度の上昇に伴って局所構造がGaOOH → α-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と変化していることがNEXAFSで示された。これはXRD測定やラマン分光測定から得られた相変化の結果とよい一致を示した。

### (English)

Gallium oxide polymorphs were prepared by sol-gel method and local structure of them were investigated by Ga L<sub>2,3</sub>-edge NEXAFS. With increasing temperatures of sintering, the spectra showed that the sol changed to GaOOH, α-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the order. These results were consistent with those of XRD and Raman spectroscopy.

### 2. 背景と目的

酸化ガリウム(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、深紫外域までの透明性(E<sub>g</sub> = 4.9 eV)から、可視光域での透明導電材に限らず幅広い光・電子デバイスへの応用が期待される。また、NO<sub>x</sub>、メタン、ベンゼンなどの有機物の分解触媒としての利用も検討され、最も注目される酸化物セラミックス材料の一つである。このGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、1950年代よりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同様に多くの結晶構造(α, β, γ, δ, ε相)を有する多形であることが知られ、β相のみが安定相であり、それ以外は準安定相とされている<sup>(1)</sup>。近年は新規電子デバイス材やナノ結晶創生を目的として、パルスレーザー堆積法などの薄膜合成プロセスおよびゾル・ゲル法などの化学プロセスといった非平衡状態での材料合成法が数多く試みられ、その結果、安定相であるβ相以外の結晶相が報告されている。しかし、それらの研究は、応用性に重点を置くものが多く、必ずしもβ相以外の結晶相の基礎的知見は十分に得られてはいないのが現状である。例えば、β相以外のバンドギャップや温度をパラメータとした相変化などの情報は皆無である。また、このようなGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多形では基礎物性のみならず、準安定相の生成過程や他の相への転移過程での微細組織変化も全く明らかになっていない。そのため相の制御等は経験、試行錯誤的に頼っている。これら基礎物性、微細構造の理解は、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を機能材料としての最大限に活用するために必要不可欠である。

そこで、本課題では、ゾル・ゲル法を用い、焼成温度をパラメータとして作製したGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多形について、その微細構造を明らかにすることを目的にGa-L<sub>2,3</sub>吸収端でのX線吸収端微細構造測定を行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

#### 3.1 試料作製

硝酸ガリウム $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液に、アンモニア水を滴下し、白色のゲルが生成・沈殿した。アンモニア水滴下後にゲルが生成した様子を図1に示す。この溶液をろ過し、得られたゲルを室温にて乾燥後、電気炉で1時間焼成した。焼成温度は $300^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ とした。一連の実験は大気中で行った。

#### 3.2 分析

得られた試料の相の同定は、粉末X線回折法を用いた。 $\text{Ga-L}_{2,3}$ 端 ( $1116\text{ eV}$ ～) NEXAFSは、SAGA-LS BL12にて測定した。粉末状試料をカーボンテープ上に固定し、全電子収量法で計測した。



図1 ゲル化した $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液の写真。

### 4. 実験結果と考察

XRD 測定による相の同定では、焼成温度  $300^\circ\text{C}$  では酸化ガリウム水酸化物  $\text{GaOOH}$ 、 $500^\circ\text{C}$  では $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $600^\circ\text{C}$  では $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  および $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の混相、 $700^\circ\text{C}$  では $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の生成が明らかとなった。

これらの試料の $\text{Ga-L}_{2,3}$ 端 NEXAFS の測定結果を図2に示す。図には、参照試料として $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (高純度科学製) から得られたスペクトルも合わせて示す。NEXAFS は、吸収元素近傍の局所構造の状態を反映する手法であり、 $\text{Ga}$  配位環境の変化に敏感である。本実験で得られた  $\text{Ga}$  酸化物系各相の  $\text{Ga}$  配位状態は、 $\text{GaOOH}$  および $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  中では、6 配位である。一方、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  では4 配位を有し、4 配位 : 6 配位が 1:1 で存在している。図2に赤矢印で示したエネルギー位置では、生成している相によってスペクトル形状が大きく異なっている。6 配位のみを有す  $\text{GaOOH}$  ( $300^\circ\text{C}$  焼成) および $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ( $500^\circ\text{C}$  焼成) のスペクトルでは、 $1120$ 、 $1130\text{ eV}$  の二つのピークに挟まれた  $1125\text{ eV}$  付近 (矢印) が極小になっている。一方の4 配位を有した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  では、 $1125\text{ eV}$  は緩やかではあるが極大にある。理論計算によって、このエネルギー位置には、4 配位に起因するピークが存在することが示唆され、実験結果での配位数によるスペクトルの変化とよい対応をする。現在詳細な解析を継続中である。

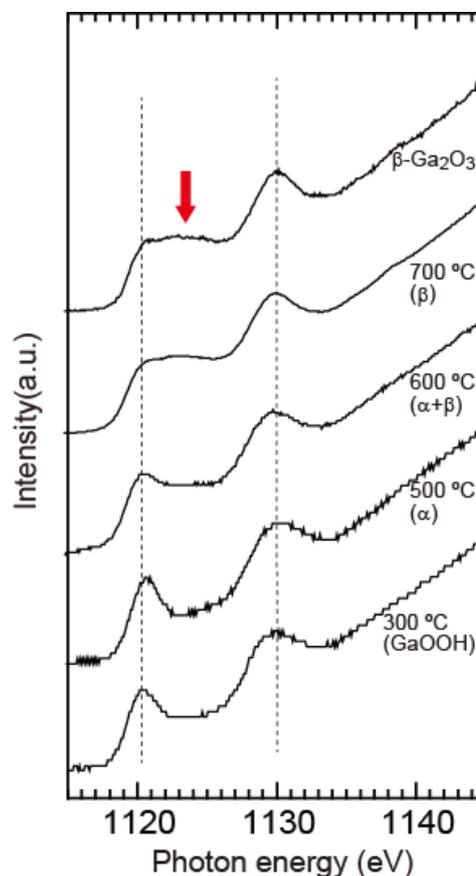


図2 各温度で焼成した試料および参照試料 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の $\text{Ga-L}_{2,3}$ 端 NEXAFS。

## 5. 今後の課題

焼成温度 500 °C および 300 °C 試料の NEXAFS 測定では、シグナル/ノイズ (S/N) 比が低いスペクトルとなった。これらの試料の Ga 濃度は他の焼成温度試料と同じであり、低 S/N となった原因の一つには、測定が夕方以降のため入射ビームが大きく減衰し、十分な収量電子量が得られなかったことが考えられる。700 °C 焼成試料と同様に良質な S/N のスペクトルを得るためには、入射ビーム強度の高い時点での測定や積算時間の増加などの対応をとる必要がある。また、スペクトルへの試料チャージアップの影響を考慮し、蛍光法での測定も検討したい。また、前述のようにデータの解析を進める。

## 6. 参考文献

(1) R. Roy et al., J. Chem. Soc. 74 [3], 719-22 (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)

## 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)

酸化ガリウム NEXAFS ゴル・ゲル法

## 9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

- |                |                   |
|----------------|-------------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期： 2013年 10月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期： 年 月)       |