水熱条件下で生成する結晶相

［研究代表者］平野正典（工学部応用化学科）

研究成果の概要

水熱法を用いて、アンモニア水の存在する 240℃以下の弱塩基性条件下で、Ga^{3+}の塩水溶液から析出（水熱結晶化）する微粒子の結晶相について調べた。金属イオンが Ga^{3+}のみの場合は比較的低温から 180℃の温度範囲の弱塩基性条件下でベーマイト型結晶 GaO(OH)が単一相で生成した。AB_2O_4 のスピネル組成に対して、A＝Zn^{2+}イオンが 60moL%~100moL%の割合で Ga^{3+}と共存する場合は、欠陥スピネル構造を含むスピネル結晶（$Zn_{0.6\sim1.0}Ga_2O_4$）が単一相として生成（結晶化）した。Zn^{2+}イオンが共存しない場合は、水熱条件下、比較的低温から 240℃の合成温度までベーマイトが安定相として生成すると考えられた。これに対し、ベーマイトが生成する温度領域で Ga^{3+}が錯体を形成するクエン酸ナトリウムを共存させ、ベーマイト相の生成を阻止することにより、Ga^{3+}の塩水溶液から直接スピネル型の γ -Ga_2O_3 を単一相として析出（水熱結晶化）させることが可能であることを見出した。これら水熱結晶化した γ - Ga_2O_3 あるいは $Zn_{0.6\sim1.0}Ga_2O_4$ スピネル結晶は、ナノサイズの結晶であった。なお準安定相であるスピネル型の γ -Ga_2O_3 は大気中 600℃付近までは安定に存在したが、800℃の加熱処理により安定相である β - Ga_2O_3 へ相転移した。

研究分野：無機材料化学

キーワード：酸化ガリウム、ガリウム酸亜鉛、スピネル、水熱合成、固溶体

1. 背景

無機材料の合成手法は、主として気相を介するもの、あるいは液相を介する場合や固相を介する方法に大別される。それぞれの方法には長所と短所があり、目的に応じて使い分けられている。絶え間ない技術革新により、身の周りに新しい技術を搭載した装置や製品あるいは新しいサービスなどが登場し、より便利で豊かな生活を可能ならしめている。これらの技術革新はそれを支える新しい材料の出現あるいは開発・合成によってなされる場合が多い。当時、日亜化学工業(株)の中村修二氏は、ツーフロー方式の発明により窒化ガリウム(GaN)結晶の合成および青色発光ダイオードを実用化に至らしめた。この窒化ガリウムは、パワー半導体として炭化ケイ素(SiC)の次の次世代候補として、実用化を目指し研究開発されている。パワー半導体用の窒化ガリウム単結晶ウェハは、当初発明された青色発光ダイオード用とは全く異なる合成法が採用されている。現在、東北大の山根久典氏によって発明された Na フラックス法を基にして、多数の企業にて研究、開発、製造されている。

水を溶媒に用いる水熱合成法は、積層セラミックコンデンサ用のチタン酸バリウム微粒子など、無機材料の結晶微粒子の調製手法として有用である。また、大気中の高温加熱を必要とする固相反応法と比較すると、比較的低い温度で金属酸化物結晶を微粒子として調製できる長所がある。固相反応法を用いた場合には不可欠な微細粒子化のための粉砕処理（ブレイクダウンプロセス）が必要でないため、粉砕時におけるコンタミネーション、不純物の混入という観点からも水熱合成法は優れている。原料に無機金属塩を使用しているので、取り扱いが容易であり、グリーンなプロセスでもある。これまで各種の金属酸化物や複合金属酸化物結晶微粒子[1)-3)]の調製について検討を行ってきた。

2. 研究の目的

ワイドバンドギャップ半導体に属する酸化ガリウム Ga_2O_3 とガリウム酸亜鉛 $ZnGa_2O_4$ は、準安定相を含めると、両者に共通する結晶構造としてスピネル構造がある。いずれも紫外線励起により青色の蛍光を発する。本研究では、水熱法を用いて、アンモニア水の存在する弱塩基性の

240℃以下の温度条件下で、Ga^{3+}イオンの硝酸塩水溶液から結晶として析出（水熱結晶化）する微粒子の結晶相について調べた。また水熱法を用いて γ-Ga_2O_3-$ZnGa_2O_4$系のスピネル型固溶体ナノ粒子の直接合成の可能性について検討した。クエン酸ナトリウムの共存による影響を調べた。水熱合成した結晶の相安定性について調べた。

3．研究の方法

組成 x$ZnGa_2O_4$-(1-x)Ga_2O_3 となるように原料試薬を混合し、溶解した水溶液に NH_3 水を加えて弱塩基性とした試料をテフロン容器内にて調製した。その後圧力容器に密栓し 180℃2 時間の条件で水熱処理した。生成物は、分離、洗浄、乾燥後、解砕して粉末試料とし、大気中 1300℃で熱処理した。粉末試料は、X 線回折(XRD)により結晶相の同定を行い、結晶子径を測定した。また紫外可視分光光度計、分光蛍光光度計を用いて光学的性質、蛍光特性などを測定した。

4．研究成果

図 1 は水熱処理により生成した試料の XRD パターンを示す。金属イオン Ga^{3+}のみの場合は比較的低温から 180℃の温度範囲の弱塩基性条件下でベーマイト型結晶 GaO(OH)が単一相で生成した。AB_2O_4 のスピネル組成で A＝Zn^{2+}イオンが 60moL%~100moL%の割合で共存する場合は、欠陥スピネル構造を含むスピネル結晶（$Zn_{0.6\sim1.0}Ga_2O_4$）が単一相として生成（結晶化）した。Zn^{2+}イオンが共存しない場合は比較的低温において、水熱条件の 240℃まで安定なベーマイト相が生成するのと考えられた。

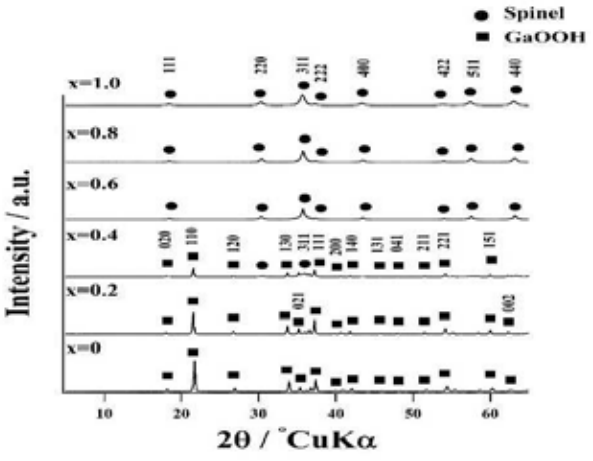

図 1.　XRD パターン（組成 x$ZnGa_2O_4$-(1-x)Ga_2O_3）

次に、ベーマイトが生成する温度領域で Ga^{3+}が錯体を形成するクエン酸ナトリウムを共存させ、ベーマイト相の生成を阻止することができるか検討した。図 2 は、クエン酸ナトリウムを共存させた組成 x=0（x$ZnGa_2O_4$-(1-x)Ga_2O_3）すなわち組成 Ga_2O_3 の場合の水熱処理生成物の XRD パターン示す。ベーマイト相の生成が阻止され、硝酸ガリウム水溶液から直接スピネル型の γ-Ga_2O_3 が単一相として析出（水熱結晶化）した。γ-Ga_2O_3 は大気中の熱処理により。800℃以上で安定相である β-Ga_2O_3 へ相転移した。

以上の結果から、クエン酸ナトリウム共存下の弱塩基性条件下、180℃、5h の水熱処理により、γ-Ga_2O_3スピネル型ナノ結晶を合成することができた。

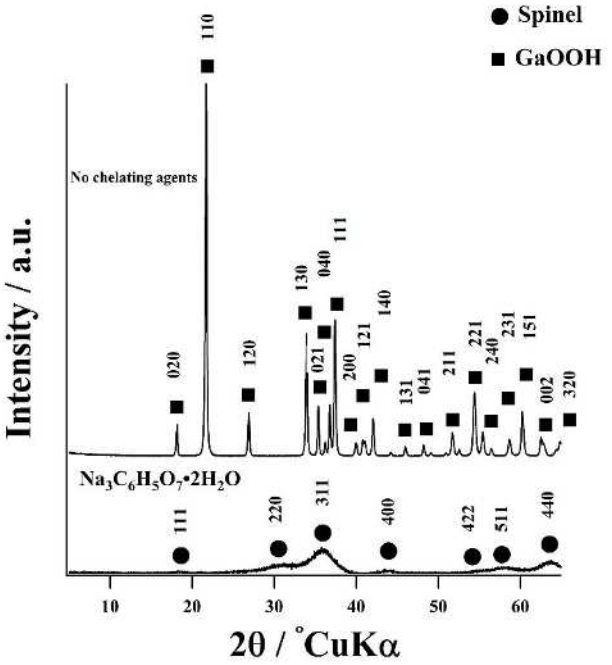

図 2.　XRD パターン（組成 Ga_2O_3）

5．参考文献

1) M. Hirano and H. Makino, "Synthesis, photoluminescence, and up-conversion luminescence properties of $YTiTaO_6$:Er^{3+}/Yb^{3+}," *J. Solid State Chem*., Vol. 313 123316-123316, 2022.

2) M. Hirano, M. Sakurai, and H. Makino, " Preparation and characteristics of $YTiTaO_6$ and $YTiTaO_6$:Er^{3+}/Yb^{3+}: Synthesis, aeschynite phase, and photoluminescence of $YTiTaO_6$," *J. Ceram. Soc. Jpn*., Vol.129, No.7, pp.432-437, 2021

3) M. Hirano, T. Iwata, K. Komaki, H. Iwata, and K. Tanaka, "Hydrothermal synthesis of luminescent niobate thin rods," *J. Ceram. Soc. Jpn*., Vol.128, No.11, pp.875-882, 2020.