

課題番号	Q18K-02
課題名 (和文)	マイクロ波水熱法を利用したスピネル型酸化物薄膜の低温合成とその電子状態
課題名 (英文)	Low temperature growth of spinel-type oxide thin films by microwave assisted hydrothermal method: structural characteristics and electric states
研究代表者	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 理工学部・理学系・助教 A 氏名 石井 聡
共同研究者	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 放射線医学総合研究所・放射線障害治療部・主任研究員 氏名 小西 輝昭
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 理工学研究科・理学専攻・修士課程 氏名 楠田 浩樹
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 氏名
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 氏名

研究成果の概要 (和文)

水熱法にマイクロ波照射を組み合わせた合成法により、スピネル型酸化物 ZnGa_2O_4 を合成した。その結果、合成温度を $129\text{ }^\circ\text{C}$ に低減し、合成時間は 90 s に短縮することができた。 ZnGa_2O_4 はワイドバンドギャップを有することから、本手法の薄膜成長技術への展開により新規の光・電子デバイスの開発が期待できる。

研究成果の概要 (英文)

ZnGa_2O_4 spinel-type oxide was synthesized by a microwave assisted hydrothermal technique. The synthesis temperature and time were reduced to $129\text{ }^\circ\text{C}$ and 90 s , respectively. Because of the wide bandgap of ZnGa_2O_4 , the present synthesis technique can be applied for the growth technique of thin film, and is expected to develop new opto-electrical devices.

1. 研究開始当初の背景

ワイドバンドギャップ半導体は、青色発光ダイオードの GaN (エネルギーギャップ: 3.4 eV) に代表されるように、光・電子デバイスの実用化が積極的に進められている。こうした半導体材料の合成には、高価な製造装置を用いた複雑なプロセスが必要であり、製造コストの低減が解決すべき課題のひとつとなっている。

一方、スピネル型酸化物の ZnGa_2O_4 は、エネルギーギャップが GaN よりも大きな 4.4~5.0 eV であることが知られている。さらに、他元素のドーピングや結晶構造による電子状態の制御が期待できるため、次世代の光・電子材料として有望視されている物質のひとつである。しかし、その合成温度は、一般的な焼結法で 1000 °C 以上と高温であることから、実用化に向けて成長温度の低減が必要不可欠となっていた。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では ZnGa_2O_4 の実用化を目指し、水熱法にマイクロ波を組み合わせることで、合成に必要となる温度と時間を低減させる合成方法の構築を目的とした。

3. 研究の方法

ZnGa_2O_4 は、压力容器に入れた前駆体水溶液をマイクロ波で加熱することで水熱合成した。前駆体水溶液の作製では、まず始めに、Zn と Ga の原料として、それぞれ $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を定比になるよう秤量した後、個別に水溶液を作製して攪拌した。続いて、これら 2 つの水溶液を混合した後、NaOH 水溶液で pH が 10 になるように調整し、これを前駆体水溶液とした。

前駆体水溶液を入れたマイクロ波試料分解容器を家庭用の電子レンジ内に設置し、500 W と 700W の出力でマイクロ波を照射し加熱した。照射 1 回当たりの時間は、圧力上昇による爆発を避けるため 30 s を限度とし、それ以上行う場合は、一旦室温まで冷却してから再度、照射を行った。照射終了後、容器から取り出した物質を遠心分離機に 8700 rpm で 30 min かけ、沈殿物を乾燥さ

せることで試料を抽出した。また、容器内の温度を照射終了直後に測定し、合成試料の結晶構造は X 線回折測定 (XRD) で評価した。

4. 研究成果

図 1 に、作製した試料の XRD スペクトルを示す。全ての試料でスピネル型構造の ZnGa_2O_4 によるピークを確認できた。特に、マイクロ波出力が 500 W で 30 s の照射を 3 回繰り返した場合、不純物のほとんどない試料を合成できた。照射直後の容器内の温度は、最高で 129 °C であったことから、一般的な水熱法の 180 °C と比較して、大幅に合成温度を低減することができた。また、合成時間も 90 s となり、短縮化することが可能となった。

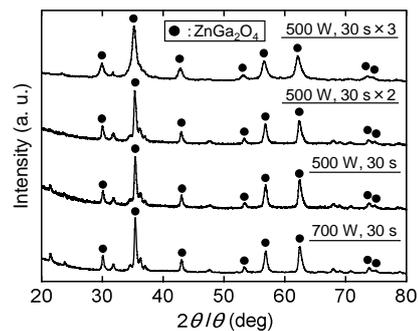


図 1 マイクロ波水熱法で合成した試料の XRD スペクトル。

しかし、他の試料では、 ZnGa_2O_4 のピークとともに未反応の前駆体物質と思われる不純物のピークが観測された。30 s 照射の場合、出力が 700 W のときの容器内温度は 151 °C であり 500 W より高かったものの、1 回の照射では不純物を抑制することはできなかった。この原因として、反応時間の不足が考えられるが、純度の高かった試料 (500 W, 30 s x 3) のように、複数回に分けた照射が有効であると考えられる。

以上の結果から、本研究では、マイクロ波水熱法により、 ZnGa_2O_4 における合成温度と合成時間を大幅に低減させることができた。今後、作製した試料の光・電気特性などの基礎物性を評価するとともに、本手法を ZnGa_2O_4 のデバイス化に必要な薄膜成長技術の構築へと展開する。