

液体ガリウムナノ粒子を前駆体とした
単結晶酸化ガリウムナノ粒子の構造および発光特性
(北大院総化・北大院理) ○須藤慎也、小門憲太、佐田和己

Structure and luminescence property of single crystalline gallium oxide
nanoparticles prepared from liquid gallium nanoparticles

(Grad. Sch. Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ., Fac. Sci., Hokkaido Univ.)

○Shinya Sudo, Kenta Kokado, Kazuki Sada

【緒言】単斜晶系酸化ガリウム (β -Ga₂O₃) はワイドバンドギャップ半導体として広く知られており、その導電性・触媒活性・発光特性から、近年、ダウンサイズ化に関する研究が盛んに行われている。これまでにワイヤやベルト状、シート状構造等が報告されているが、球状粒子に関する報告例は少ないのが現状である。 β -Ga₂O₃ 球状粒子の作製例として高純度の熔融ガリウムを 1350℃、5 時間加熱後、室温まで冷却することで単結晶の β -Ga₂O₃ 球状粒子が析出することが報告されている^[1]。しかし、得られた β -Ga₂O₃ 球状粒子の粒径は 200 nm 程度と大きく、単結晶 β -Ga₂O₃ 球状粒子のナノサイズ化や量子サイズ効果に関する報告例は未だにない。他方、我々はこれまでに室温付近に融点を有する金属ガリウムが、水とオイルが形成するエマルションと同様の挙動を示すと考え、液体ガリウム/溶媒/界面活性剤の三成分系に超音波照射することで、分散相が液体ガリウム、連続相が溶媒から成るガリウムナノ粒子 (GaNPs) 分散溶液の調製に成功した^[2]。本研究では、GaNPs 粉末を焼成することで GaNPs を前駆体とした β -Ga₂O₃ 球状ナノ粒子 (GONPs) の作製を着想した (Fig. 1)。サイズがナノオーダーで制御された GaNPs を前駆体として用いることで、Ga₂O₃ のナノ粒子化と粒径、形状制御を同時に達成し、その光学特性について明らかできると考えられる。

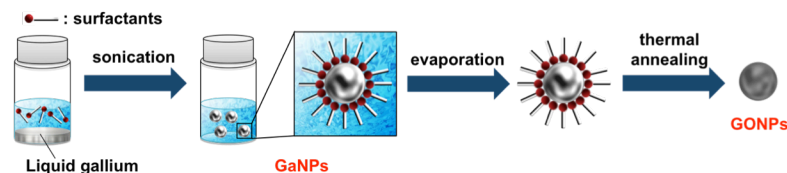


Fig. 1 Schematic illustration of prepare method for GONPs from GaNPs.

【実験】

・ GaNPs の作製

ガリウム (100 mg, 1.4 mmol) にドデシルアミンのクロロホルム溶液 (0.5 M, 2.4 mL) を添加したサンプルを用意し、80℃の恒温槽で15分間静置した。ガリウムが液体となっていることを確認し、バス型超音波照射機を用いて0℃の水浴中で10分間超音波を照射することで黒色懸濁液を得た。未分散のガリウムを除去した後、溶媒を減圧留去した。クロロホルムに再分散させ、遠心分離後、上澄みを除去した。沈殿物をクロロホルムに分散させ、再度遠心分離することで過剰量の保護剤を除去した。沈殿物を減圧乾燥することで黒色粉末 (GaNPs) を得た。

・ GONPs の作製

得られた GaNPs 粉末 (2 mg) をアルミナるつぼに加え、電気炉を用いて 500-900℃で1時間焼成した。焼成後、室温まで下がってからサンプル (GONPs) を回収した。

【結果・考察】

《結晶性・形状・粒径の評価》

・ XRD 測定

焼成後のサンプルを目視にて観察したところ、500-600℃で焼成した場合は灰色粉末が、700-900℃で焼成した場合は白色粉末が得られた。得られた粉末の XRD 測定の結果、GaNP_s ではアモルファスであった一方で、焼成した全てのサンプルでは結晶構造由来のピークが観測され、いずれも β -Ga₂O₃ の回折パターンと良い一致を示した (Fig. 2a)。

・ TEM 観察

500-700℃で焼成したサンプルではナノオーダーの球状粒子が多数観察された一方で、800-900℃で焼成したサンプルでは形状が歪な粒子が多数得られた (Fig. 2b)。高倍率での観察を行ったところ、700-900℃で焼成した粒子からは β -Ga₂O₃ 由来の格子縞が観察された一方で、500-600℃で焼成した粒子では β -Ga₂O₃ 由来の格子縞が観察された粒子の他にアモルファス部分が混在した粒子も観察された。これより前駆体として用いた GaNP_s 全てを酸化させるには 700℃以上の焼成温度が必要であることが示唆された。また 700℃での焼成前後における粒径ヒストグラム作製したところ、GaNP_s では平均粒径が 13.2 ± 4.9 nm であったのに対し、GONPs では平均粒径が 15.9 ± 4.2 nm とほとんど変化がなく、GONPs は GaNP_s の粒径を反映していることが示唆された。

・ 制限視野電子線回折 (SAED)

十分な酸化の進行が確認された 700、900℃で焼成したサンプルの粒子 1 個に対して SAED による結晶性の評価を行った。その結果、700℃で焼成したサンプルでは単結晶で得られる典型的な二次元点配列パターンが得られた一方で、900℃で焼成したサンプルでは二次元点配列とその配列パターンに一致しないスポットがいくつか観察された。これより 700℃で焼成した場合は単結晶 GONPs が、900℃で焼成した場合は多結晶 GONPs が形成したことが明らかとなった。

《物性の評価》

・ 吸収、励起、発光スペクトル測定

700℃で焼成することで得られた GONPs に対して発光特性の評価を行った。吸収スペクトル測定より 248 nm に吸収ピークが観測されたため、248 nm の励起波長において発光スペクトル測定を行った結果、451 nm に発光ピークが観測された (Fig. 2c)。

・ 拡散反射スペクトル測定

GONPs 粉末の拡散反射スペクトル測定の結果をもとに Tauc プロットを作製し、バンドギャップ (E_g) を算出した。その結果、 E_g は 4.84 eV と見積もられ、バルクと比較してわずかなバンドギャップシフトを示した (Fig. 2d)。

以上の結果より GaNP_s 粉末を 700℃、1 時間焼成することで単結晶 GONPs の作製に成功した。さらに得られた GONPs が青緑色発光およびバンドギャップシフトを示すことを明らかとした。

【引用文献】

- [1] Zhang, T.; Xue, Y.; Zou, J.; Tang, C. *J. Lumin.* **2013**, *140*, 30.
- [2] Sudo, S.; Nagata, S.; Kokado, K.; Sada, K. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1207.

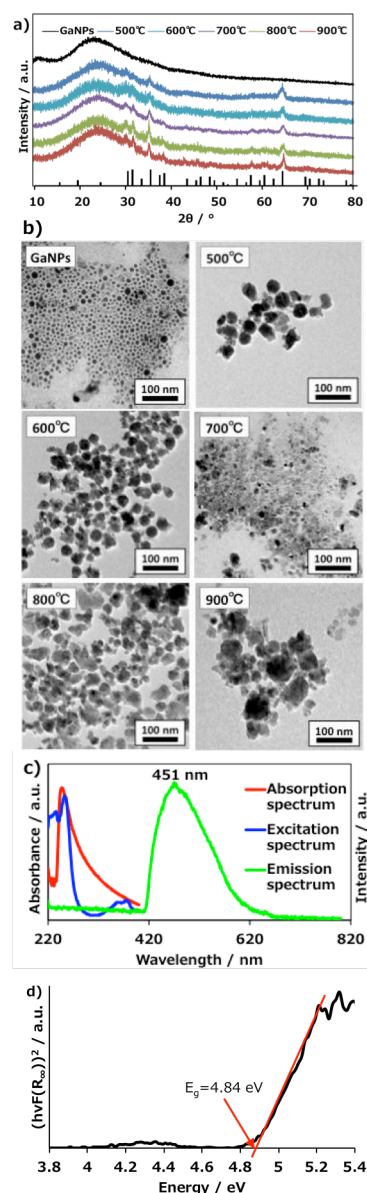


Fig. 2 a) XRD patterns, b) TEM images of GaNP_s and nanoparticles obtained from GaNP_s by thermal annealing at various temperatures. c) Absorption, excitation, and emission spectra of GONPs prepared at 700℃. d) Tauc plot prepared by diffuse reflectance spectrum of single crystalline GONPs.