窒化リチウムを用いた LiGaO_2 の低温合成

馬淵 彰・岩瀬悠里子・杉浦 隆・箕浦秀樹

岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻, 501-1193 岐阜市柳戸 1-1

Low Temperature Synthesis of LiGaO_2 Using Lithium Nitride

Akira MABUCHI, Yuriko IWASE, Takashi SUGIURA and Hideki MINOURA

Environmental and Renewable Energy System Division, Graduate School of Engineering, Gifu University, 1-1, Yanagido, Gifu-shi 501-1193

A novel synthetic route to the preparation of lithium metagallate (LiGaO_2) crystals from Ga_2O_3 and Li_3N under condition milder than conventional methods has been explored. We have found that a reaction of Ga_2O_3 and Li_3N at temperatures ranging from 500°C and 800°C in chloride fluxes yields formation of LiGaO_2 single crystals. This technique has applicability to the synthesis of LiGaO_2 crystals, which are known to be suitable substrates for epitaxial growth of GaN. [Received December 8, 2004; Accepted February 17, 2005]

Key-words : LiGaO_2 , Li_3N , Ga_2O_3 , Chloride flux, Morphology, TEM

1. 緒 言

LiGaO_2 はウルツ鉱型複合酸化物であり、斜方晶系に属し透明でモース硬度7.5、化学的に安定な化合物である。その単結晶は誘電率が低く、電気機械結合定数の高い材料であることが知られ¹⁾、Marezio によってその結晶構造が明らかにされている²⁾。また LiGaO_2 は非線形光学特性をもつことから最初レーザー用材料として研究が始まった³⁾が、その後は下火となっていった。

ところが、最近 GaN 系半導体が青色発光ダイオードやレーザーダイオード用材料として実用化されるにつれて、その結晶成長用基板として新たな注目が集まり、研究が活発化してきている^{4)~8)}。GaN は従来、サファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長により作製されているが、その場合にはサファイアと GaN との間に16%⁹⁾という格子不整合を有し、これに起因して多くの欠陥が存在する問題がある。この格子不整合を緩和するために、AlN や GaN を低温バッファー層としてサファイア基板上に設ける技術が開発されて改善が図られた。GaN の結晶性は大幅に改善され^{10),11)}、これらに伴い電氣的、光学的特性が向上した。

しかし、こうして得られる GaN 薄膜も転位密度は $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ¹²⁾ となお高いため、サファイアに代わる基板の探索が行われてきた。これら候補材料中で、 LiGaO_2 は GaN との格子不整合が1~2%⁹⁾と極めて小さいところから、GaN の結晶成長用基板として最近注目されるようになってきた。

LiGaO_2 単結晶の作製は、 LiGaO_2 種結晶を LiOH と Ga_2O_3 の NaOH 溶解液を満たしたオートクレーブ中に置いて結晶成長を行う水熱法、 LiGaO_2 を原料に用いるフラックス法や Czochralski 法があり、Remeika らによってそれぞれ報告されている¹⁾。

水熱法は 350°C という比較的低い反応温度で合成できる特徴を有するが、約80 MPa という高压を必要とするため、これに耐える圧力容器が必要となる。しかも反応時間が2~10日と長い^{13),14)}。フラックス法は、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ などのフラックスを用いて結晶拡大をはかる方法であり、フラックスの除去が必要なおえ、 LiGaO_2 結晶中に PbO が混入する問題がある¹⁵⁾。

Czochralski 法は、多結晶 LiGaO_2 を原料とする融液から LiGaO_2 種結晶を核として大面積 LiGaO_2 単結晶を成長させる

方法である。 LiGaO_2 は 1600°C において congruent melting (congruent melting) を形成するため、 LiGaO_2 メルトから直接大きな単結晶の成長ができる。得られた単結晶から LiGaO_2 単結晶ウェハーを切り出し、その上へ電子線エピタキシ法 (MBE) などにより作製した GaN の特性が報告されている¹⁶⁾。Czochralski 法は、大面積基板が作製できる利点を有するが、成長温度が $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$ と非常に高いため、 Li_2O が揮発し融液組成が変化する欠点がある。

ここで、 LiGaO_2 単結晶の作製に関する従来の手法をまとめると、水熱法、フラックス法、Czochralski 法ではいずれも原料となる LiGaO_2 を合成したのち、これらを原料として結晶成長を行う。 LiGaO_2 の合成については、Tate と Oishi は Li_2CO_3 と Ga_2O_3 とをモル比 1 : 1 で 900°C , 3 h 固体反応させ¹⁵⁾、Ishii らは Li_2CO_3 と Ga_2O_3 を 1300°C , 20 h 空気中で反応させており¹⁶⁾ いずれも高温が必要である。

著者らは環境負荷の低い GaN 合成法に関する検討の中で、フラックスとして LiCl, KCl, NaCl を用い、 Ga_2O_3 と Li_3N とを反応させると、比較的低温で LiGaO_2 が生成することを見出した。そして、従来の合成法と比べると格段に温和な反応条件下で LiGaO_2 が合成できる点に着目した。これに基づいて、直接大面積で高品質の LiGaO_2 単結晶育成への手順の検討を開始した。本研究では、それに先立って、上記のフラックス中における反応温度、モル比等の反応条件と得られる生成物の関係を検討することを目的とした。

2. 実験方法

LiGaO_2 合成のための出発物質として Ga_2O_3 (キシダ化学、純度99.99%) と Li_3N (アルドリッチ、純度不明) を用いた。本研究では反応媒質として塩化物系フラックスを用いたが、種々の温度での実験を可能にするために、融点を考慮してフラックスの組成を表1のように選択した。すなわち、反応中のフラックスの揮発を極力防ぐため、反応はフラックスの融点よりやや高い温度になるようにした。反応温度 370°C については反応温度の下限を探るため、反応温度 450°C と同じフラックス組成に設定した。なお、用いたフラックスは LiCl (キシダ化学、純度99.9%)、KCl (ナカライテスク、純度99.5%)、NaCl (キシダ化学、純度99.5%) である。

Table 1. Composition of the Fluxes Used

Reaction Temperature (°C)	Melting point (°C)	LiCl (mmol)	KCl (mmol)	NaCl (mmol)
370	405	41	29	
450	405	41	29	
550	510	20	47	
600	550	42	24	
700	685		33	33
800	730		51	15

乾燥窒素を充填したグローブボックス中で、 Ga_2O_3 と Li_3N を SiO_2 63%, Al_2O_3 31% よりなる外径 ϕ 36 mm, 高さ 27 mm, 容量 15 ml のフタなしのつぼ中にフラックスとともに秤量しよく混合した。

石英ガラス管中につぼを収納したあとと密閉し、電気炉にセットした。次に流量 150 ml/min の窒素（純度 99.9995%）を通しながら 370~800°C まで昇温速度 15°C/min で加熱し、24 h 反応させた。反応終了後、石英ガラス管を室温まで冷却し、つぼをとり出した。つぼに蒸留水を加えフラックスを溶解させた後、ろ過により生成物をフラックスの溶解液をろ紙により分離して、80°C, 1 h 乾燥させた。

反応機構の解析のために示差熱分析、熱重量分析を行ったが、それには DTA-50（島津製作所製）、TGA-50（島津製作所製）をそれぞれ使い、高純度窒素ガス雰囲気中（100 ml/min）において測定した。昇温速度 5~20°C/min, 測定セルは Pt 製セル（ ϕ 5.2 mm, H 5.0 mm）を使用した。生成物は Cu K α 線（ $\lambda = 0.154183$ nm）を用いた X 線粉末回折装置（理学電機製、RAD-2R）により同定した。表面形態の観察は走査型電子顕微鏡（SEM；日立製作所製、S-4300）、結晶構造は透過型電子顕微鏡（TEM；日立製作所製、H-8100）を用い加速電圧 200 kV によりそれぞれ観察した。

3. 結果と考察

3.1 反応温度とモル比の影響

図 1 はフラックス中で Ga_2O_3 と Li_3N とを 370~800°C の温度範囲で加熱して得られた生成物の粉末 X 線回折（XRD）パターンである。まず融点より低い 370°C では、図 1(a) に示すように未反応の Ga_2O_3 の回折ピークのみが認められ、 Ga_2O_3 と Li_3N との反応は進行しないことが分かる。XRD パターンに Li_3N の回折ピークが認められないのは、未溶解のフラックスを除去するため生成物に蒸留水を加えたとき、 Li_3N と H_2O の反応により LiOH が生成し、これが水に溶解したためと考えられる。

450°C では図 1(b) に示すように、未反応 Ga_2O_3 による回折ピーク以外に LiGaO_2 に帰属される回折ピークが現れ、 LiGaO_2 の生成が認められた。

550°C 以上になると図 1(c)~(f) に示すように、すべての回折ピークが LiGaO_2 に帰属され、JCPDS カードとの比較から斜方晶 LiGaO_2 の形成が確かめられた。

Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of LiGaO_2 prepared by a reaction of Ga_2O_3 2 mmol with Li_3N 4 mmol in fluxes shown in Table 1 at (a) 370°C, (b) 450°C, (c) 550°C, (d) 600°C, (e) 700°C, and (f) 800°C.

Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of LiGaO_2 prepared by a reaction of Ga_2O_3 2 mmol with Li_3N (a) 2 mmol, (b) 4 mmol and (c) 9.74 mmol in fluxes shown in Table 1 at 600°C for 24 h.

図 2 は $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N}$ のモル比を変えて得られた生成物の XRD パターンである。 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N} = 2$ mmol/2 mmol の場合には、図 2(a) に示すように、未反応 Ga_2O_3 のピークが認められた。 Li_3N の量を増やして $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{N} = 2$ mmol/4 mmol, 2 mmol/9.74 mmol とすると、図 2(b), (c) のように得られた生成物はすべて LiGaO_2 となった。

3.2 熱分析

本反応系においては、 Li_3N が重要な役割を果たすことは言うまでもない。そこで LiGaO_2 形成に至る反応機構を解明するに当たって、昇温に伴う Li_3N 自身の変化についての検討を行うこととした。

Li_3N のみを Pt セル内にて 700°C まで 5°C/min, 10°C/min の昇温速度により加熱して得られた DTA 曲線と、800°C まで 20°C/min の昇温速度により加熱昇温して得られた DTA 曲線を図 3 に示す。この DTA 曲線によれば、250°C, 400°C に微小な発熱ピークが認められるものの、700°C までは大きな発熱

Fig. 3. DTA curves of Li₃N in pure nitrogen atmosphere. Heating rate was (a) 5°C/min, (b) 10°C/min, (c) 20°C/min. Weight of samples were 10 mg. N₂ flow rate was 100 ml/min.

Fig. 4. TG curves of Li₃N in pure nitrogen atmosphere. Heating rates were (a) 5°C/min, (b) 10°C/min, (c) 20°C/min. Weight of samples were 10 mg. N₂ flow rate was 100 ml/min.

ピークは認められない。800°Cまで加熱した図3(c)についてはLi₃Nの酸化分解と考えられる発熱ピークが認められた。

図4は図3と同一条件でLi₃NのみをPtセル内にて加熱して得たTG曲線である。いずれも650°C付近において昇温速度5°C/minでは7%, 10°C/minでは5%, 20°C/minでは3%の重量増加が認められた。用いた高純度N₂に含有される不純物の積算量は実測値(3~7%)に対し, 1%に満たないことから, この重量増加の原因は, TG, DTA装置内に吸着したH₂O, O₂などがキャリアガスのN₂により運ばれ, Ptセル内のLi₃Nと反応し重量が増加するものと考えられる。

図4(c)には800°CにおいてLi₃Nの分解によると考えられる10%の重量減少が認められた。図4(a), (b)については700°Cで加熱を停止しているが, 図4(c)と同様にLi₃Nの分解による重量減少の傾向が認められた。

図5は図3と同一条件で加熱した後, Ptセル内に残ったLi₃NのXRDパターンを示したものである。図5(a), (c)ではブロードな回折ピークが認められた。一部のLi₃Nが分解しLi-Li₃N共結組成をつくるためLi₃Nの結晶性が低下するためと考えられる¹⁷⁾。図5(b)のXRDパターンには未反応Li₃Nの回折ピークが認められた。この条件ではLi₃Nは比較的安定であると考えられる。

いずれのXRDパターンからも未反応Li₃Nに加えて, Li₂Oに帰属される強い回折ピークとLiOHに帰属される回折ピークが認められた。図3にはLi₂Oの生成に対応する発熱ピークは

Fig. 5. X-ray powder diffraction patterns of Li₃N. Heating rates were (a) 5°C/min, (b) 10°C/min and (c) 20°C/min.

認められない。Li₃NはH₂OやO₂と反応しやすいことが知られている¹⁸⁾。

そこで, Li₂OがLi₃NとO₂の反応により生成すると仮定すると, 次のように書かれよう。

また, Li₂OがLi₃NとH₂Oの反応によりLiOHが生成し, 更に脱水されLi₂Oが生成すると仮定すると次のように書かれよう。

図5(a)ではLi₂Oのみが認められ, 図5(b), (c)ではLiOH, Li₂Oが認められた。Li₃Nを長時間N₂中で加熱すると(1)式の反応によりLi₂Oが生成し, (2)式の反応によりLiOHが生成するが最終的には(3)式の反応によりLi₂Oが生成するものと考えられる。

フラックス中において, Li₃NはH₂OとO₂のどちらと主として反応するかを調べるため, カールフィッシャー法によりLiCl, KCl, NaCl, Ga₂O₃の水分含有率をそれぞれ測定した。その結果によれば, LiClの水分含有率は7.22%と多く, KClのそれは0.06%, NaClのそれは0.04%, Ga₂O₃のそれは0.45%あることが分かった。

以上の結果を考慮して, LiGaO₂の生成メカニズムを以下のように推定した。まずフラックスやGa₂O₃に含まれるH₂OがLi₃Nと反応してLiOHが生成し, それが(4)式に示すようにGa₂O₃と反応してLiGaO₂を与えるものと結論される。

(4)式で生成したH₂OはさらにLi₃Nと(2)式のように反応しさらにLiOHを生成するものと考えられる。

また, Li₃NとO₂との反応により生成したLi₂OもGa₂O₃と(5)式のように反応しLiGaO₂が生成することが考えられる。

そこで, 確認のためにLi₂O 2 mmolとGa₂O₃ 2 mmolをフラックス中で図1(e)と同一の条件で反応させ, 生成物のX線回折による同定を行ったところ, 図6に示すように確かにLiGaO₂の生成が認められたものの, 多くのGa₂O₃が未反応のまま残り, Li₃Nを用いた場合と異なることが分かった。これに関しては, フラックス中でも(4), (5)式の反応によりLiGaO₂が生成するばかりでなく, より活性なLi₃NがGa₂O₃

Fig. 6. X-ray powder diffraction patterns of LiGaO₂ prepared by a reaction of Ga₂O₃ 2 mmol with Li₂O 2 mmol in NaCl 33 mmol, KCl 33 mmol at 700°C for 24 h.

Table 2. Lattice Constants and Crystallite Sizes of LiGaO₂ Prepared at 450–800°C

Temperature(°C)	a(nm)	b(nm)	c(nm)	D ₁₁₀ (nm)
450	0.5416	0.6382	0.5019	40.9
550	0.5419	0.6377	0.5019	46.8
600	0.5411	0.6379	0.5019	45.4
700	0.5408	0.6378	0.5017	58.9
800	0.5414	0.6375	0.5017	59.2
Marezio ²⁾	0.5402	0.6372	0.5007	* *

を還元し、これが有効に LiGaO₂ 生成へと導いているものと考えられる。

著者らは、るつぽを圧力容器に格納し、H₂O、O₂を減圧により除いた後、N₂加圧下でフラックスを使用せず Li₃N と Ga₂O₃ を反応させると、Ga₂N と Li₂O が生成することを確認している¹⁹⁾。その反応は(6)式のように書くことができる。

しかし、微量の H₂O が存在すると、Ga₂N に代わって LiGaO₂ が生成するが、このように反応条件におけるわずかな違いによって生成物の作りわけを可能にする点は興味深い。H₂O が存在する場合には、Ga₂O₃ の還元が不十分となり、LiGaO₂ が生成するものと推測される。

3.3 得られた LiGaO₂ の格子定数及び結晶子径

表 2 には 450–800°C で反応させて得られた LiGaO₂ の X 線回折データより見積もられた格子定数及び結晶子径を示す。後者は(110)面からの回折ピークから評価した。これによると、反応温度を変えてもその格子定数の値は $a = 0.5408 \sim 0.5419$ nm, $b = 0.6375 \sim 0.6382$ nm, $c = 0.5017 \sim 0.5019$ nm というきわめて小さな変化しかなく、Marezio によって求められた LiGaO₂ の格子定数 $a = 0.5402$ nm, $b = 0.6372$ nm, $c = 0.5007$ nm²⁾ とほぼ一致している。結晶子径は反応温度の上昇とともに大きくなる傾

Fig. 7. SEM photographs of LiGaO₂ prepared by a reaction of Ga₂O₃ 2 mmol with Li₃N 4 mmol in fluxes shown in Table 1 at (a) 450°C, (b) 600°C, (c) 700°C, and (d) 800°C for 24 h.

向を示し、700–800°Cにおいて約59 nmであった。この温度においては、Li₃N がフラックス中で解離し、これにより生成した Li と Li₃N とが共晶組成を形成して融体となり¹⁷⁾、このことが粒成長を引き起こしているのではないかと推測される。

3.4 SEM による表面形態観察

図 7 は Ga₂O₃/Li₃N = 2 mmol/4 mmol の組成で仕込み、種々の温度で反応させて得られた LiGaO₂ の SEM 写真である。450°Cでは、図 7(a)に示すように、微小な棒状の LiGaO₂ 結晶が認められたが、結晶はほとんど成長していないことが分かる。600°Cでは、微細な LiGaO₂ 粒子中に約 5 μm の結晶が認められた。更に、反応温度を 700, 800°Cとした場合には、図 7(c), (d)に示すように、約 2 μm の結晶が認められる。フラックス中で LiGaO₂ 結晶が成長することがうかがわれる。結晶の角が取れているのは、フラックスを除くためにるつぽ中の生成物に水を加えるが、その際に LiGaO₂ 表面がわずかに溶解したことによるものではないかと考えている。このことは実際に生成物をろ過分離した後のろ液の蒸発乾固物から LiGaO₂ が検出されたことから確かめられた。

次に、モル比を Ga₂O₃/Li₃N = 2 mmol/2 mmol として各種温度で 24 h 反応させた。こうして得られた生成物の SEM 写真を図 8 (a), (b), (c)に示す。また、図 8(d), (e), (f)はモル比を Ga₂O₃/Li₃N = 2 mmol/9.74 mmol として同様に得られた生成物の SEM 写真である。モル比が 2 mmol/2 mmol の場合、粒子の拡大は小さいが、モル比が 2 mmol/9.74 mmol の場合 LiGaO₂ 粒子が拡大しているように見える。前述したように、この温度においては過剰に存在する Li₃N がフラックス中で解離し、その結果生成した Li と Li₃N とが共晶組成を形成するためと考えられる¹⁹⁾。すなわち、600°Cでは、Li–Li₃N 液相中で Ga₂O₃ の還元が進むため LiGaO₂ 粒子の成長が進むものと考えている。

3.5 TEM による構造観察

反応により得られた試料をマイクログリッドに搭載し、TEM 観察をおこなった。図 9 (a)はその一例であるが、ここには約 1 μm の大きさの結晶が認められる。それに対応する制限視野電子線回折像を図 9(b)に示す。得られた試料はいずれも高結晶性であったが、図 9(b)に示した例では晶帯軸[2 5 4]に対応しており、LiGaO₂ による回折点は図中に示されたように指数付けされることが分かった。

Fig. 8. SEM photographs of LiGaO_2 prepared by a reaction of Ga_2O_3 2 mmol with Li_3N 2 mmol in molten salts at (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C for 24 h and prepared by a reaction of Ga_2O_3 2 mmol with Li_3N 9.74 mmol in fluxes shown in Table 1 at (d) 600°C, (e) 700°C, (f) 800°C for 24 h.

4. まとめ

KCl-LiCl-NaCl 系フラックス中で Ga_2O_3 と Li_3N を反応させることにより LiGaO_2 結晶を合成できることが分かった。 Ga_2O_3 と Li_3N のモル比や反応温度を変えても広い範囲で LiGaO_2 の生成が確認されたが、これはわずかに含まれる H_2O が影響するものと推測された。すなわち H_2O が存在する場合には、 Li_3N による Ga_2O_3 の還元が不十分となって、結果として GaN ではなく LiGaO_2 が得られるものと考えられる。

フラックス法、Czochralski 法においては、まず多結晶 LiGaO_2 を合成した後に 1400~1500°C にて LiGaO_2 単結晶成長を行うのに対して、本法は、これらの方法に比べると、常圧でしかも 500~800°C という温和な条件下で直接 LiGaO_2 単結晶を合成できる点に大きな特徴を有する。これは水熱法の反応温度 350~400°C に比べるとやや高いが、圧力容器を必要としない点は有利である。

References

- 1) Remeika, J. P. and Ballman, A. A., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 5, pp. 180-181 (1964).
- 2) Marezio, M., *Acta Cryst.*, Vol. 18, pp. 481-484 (1965).
- 3) Miller, R. C., Nordland, W. A., Kolb, E. D. and Bond, W. L., *J. Appl. Phys.*, Vol. 41, pp. 3008-3011 (1970).
- 4) MacKenzie, J. D., Donovan, S. M., Abernathy, C. R., Pearton, S. J., Holloway, P. H., Linares, R., Zavada, J. and Chai, B., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, pp. 2581-2585 (1998).
- 5) Matyi, R. J., Doolittle, W. A. and Brown, A. S., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 32, pp. A61-A64 (1999).
- 6) Seo, S. W., Lee, K. K., Kang, S., Huang, S., Doolittle, W. A., Jokerst, N. M. and Brown, A. S., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, pp. 1372-1374 (2001).
- 7) Shen, J., Johnston, S., Shang, S. and Anderson, T., *J. Cryst. Growth*, Vol. 240, pp. 6-13 (2002).
- 8) Takahashi, H., Fujita, H., Ohta, J., Oshima, M. and Kimura, M., *J. Cryst. Growth*, Vol. 259, pp. 36-39 (2003).
- 9) Kung, P., Saxler, A., Zhang, X., Walker, D., Lavado, R. and Razeghi, M., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, pp. 2116-2118 (1996).
- 10) Amano, H., Sawaki, N. and Akasaki, I., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 48, pp. 353-355 (1986).
- 11) Nakamura, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, pp. L1705-L1707 (1991).
- 12) Lester, S. D., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, pp. 1249-1251 (1995).
- 13) Marshal, D. J. and Laudise, R. A., *J. Cryst. Growth*, Vol. 1, pp. 88-92 (1967).
- 14) Kolb, E. D., Capraso, A. J. and Laudise, R. A., *J. Cryst. Growth*, Vol. 8, pp. 354-358 (1971).
- 15) Tate, I. and Oishi, S., *Nippon Kagaku Kaishi*, Vol. 2, pp. 200-203 (1977).
- 16) Ishii, T., Tazoh, Y. and Miyazawa, S., *J. Cryst. Growth*, Vol. 186, pp. 409-419 (1998).
- 17) Saitoh, Y. and Maruyama, T., "Kotai no Ion Dendo," Uchida Rokakuho (1999) [in Japanese].
- 18) Schönherr, E., Müller, G. and Winckler, E., *J. Cryst. Growth*, Vol. 43, pp. 469-472 (1978).
- 19) Mabuchi, A., Iwase, Y., Yasuda, E., Sugiura, T. and Minoura, H., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 113, pp. 291-296 (2005) [in Japanese].

Fig. 9. (a) TEM photograph and (b) the corresponding selected area diffraction pattern of LiGaO_2 prepared by a reaction of Ga_2O_3 2 mmol with Li_3N 9.74 mmol in fluxes shown in Table 1 at 600°C for 24 h.