

# Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Cr<sup>3+</sup> 蛍光体の相転移圧力と圧力スケール応用 Phase transition pressure and pressure scale application of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> phosphor

遊佐 齊, 宮川 仁

物質・材料研究機構, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

Hitoshi YUSA\* and Masashi MIYAKAWA

National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

## 1 はじめに

ルビーはコランダムに Cr<sup>3+</sup>をドーブしたものであり、その赤色蛍光 (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>線) の圧力依存性は、ダイヤモンドアンビルセルの (DAC) の圧力マーカーとして広く利用されている。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は常圧相としてはβ構造 (単射晶) であるが、高压相でコランダム構造が現れる。イオン半径 (6 配位) を考える限り、Ga<sup>3+</sup> (0.620 Å) は Al<sup>3+</sup> (0.535 Å) と比べ、Cr<sup>3+</sup> (0.615 Å) に近いため、Cr<sup>3+</sup>をより許容しやすいといえる。蛍光もルビー同様の R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub> 線を示すが、常圧でルビーの示す圧力よりも 10 GPa ほど高くなり、いわゆる化学的圧力効果を反映している。その励起波長範囲は、ルビーよりも広く、蛍光強度はルビーを凌駕することから、圧力マーカーとして、より有効性が高いことが報告されている[1]。ただし、ルビー同様、高压下で Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(II)型への構造相転移を起こす (図 1)。そのため、相転移圧力を追究し、圧力スケールの応用範囲を決定することは実用上重要といえる。DFT 計算や DAC レーザー加熱実験における平衡状態では、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ではおよそ 35 ~ 40 GPa に相転移境界があることを以前報告[2]しているが、室温での準安定状態での相転移圧力は決定されていない。そこで、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Cr<sup>3+</sup>の圧力マーカーとしての有効範囲を決定するために、室温下高压 X 線回折実験をおこなった。

## 2 実験

コランダム型 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>の合成は NIMS のベルト型装置で Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をモル比で 99:1 に調整したものを 1200°C、7.7GPa で 1 時間、固相反応によりおこなった。合成試料を粉砕し、DAC にアルコール混合媒体、もしくは、比較のため、圧媒体なしの直接加圧状態で詰め、ARNE1 もしくは BL18C で高压 X 線回折実験をおこなった。

## 3 結果および考察

図 2 に加圧しながら相転移を追跡した結果を示す。コランダム回折ピーク(104)と Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>II の回折ピーク(211)の強度比をプロットすることで、相転移の開始圧力を判断した。アルコール媒体では約 64 GPa、直接加圧の場合は約 53 GPa で Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(II)型への相転移が開始した。これは、DAC 試料室内の差応力の度合いにより、相転移圧力が変化することを示しており興味深い。いずれの場合も 50 GPa までは、コランダム構造が保たれていることから、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>の R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub> 線

を使用した圧力スケールは、少なくとも 50 GPa まで有効であるといえる[2]。

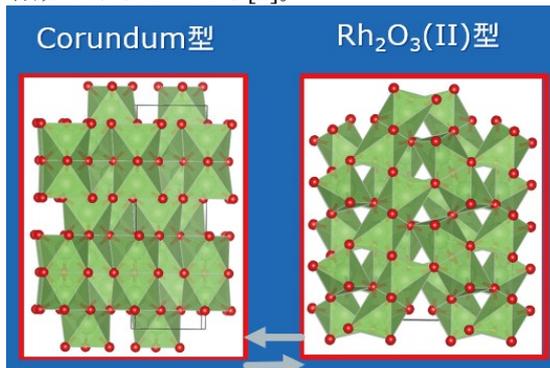
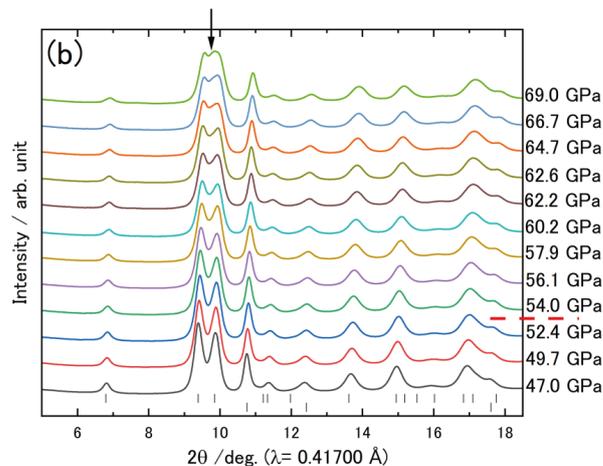
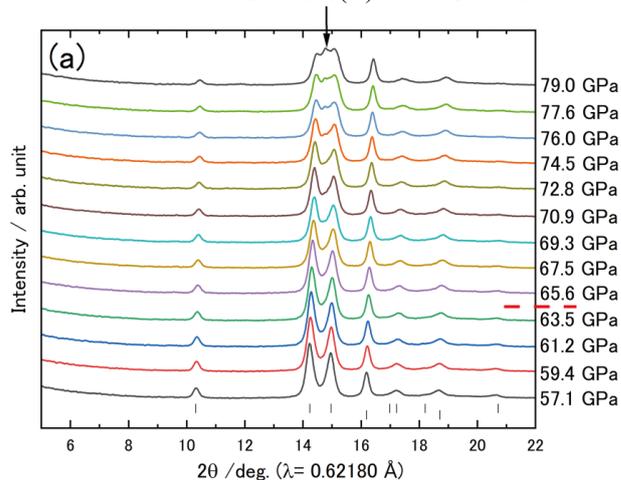


図 1 : コランダム型と Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(II)型の結晶構造



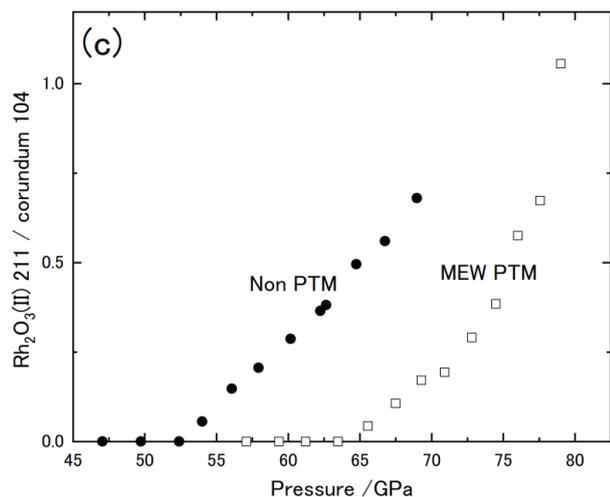


図2 :  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ の高圧下での X 線回折図形。(a) アルコール混合媒体中でのコランダム型と  $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ 型への転移と(b)圧力媒体なしでの相転移の追跡。(c)コランダム型の回折ピーク 104 と  $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ 型の回折ピーク 211 の強度比をプロットしたものの。

#### 謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP19H05790, JP19H02005, JP23K1771 の助成を受けたものです。

#### 参考文献

- [1] H. Yusa and M. Miyakawa, *Inorg. Chem.* 63, 2695 (2024).
- [2] H. Yusa and M. Miyakawa, *J. Appl. Phys.* 137, 035902 (2025)

\* yusa.hitoshi@nims.go.jp