



高圧合成における高配位構造の探索と凍結性に関する研究

遊佐 齊

国立研究開発法人物質・材料研究機構

キーワード：超高压合成，酸化ガリウム，蛍光体

1. 背景と研究目的

酸化ガリウム (Ga_2O_3) は、近年、パワー半導体材料として注目を集めているが、主として β 構造 (単斜晶) の研究が多い。その直上の高圧相はコランダム構造であり、クロムをドープすることで、250~620nm の広い可視領域光の励起において、赤色蛍光を示すことが報告されている。そこでは、ルビー ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) と同様の R1,R2 の狭線の蛍光を示し、その蛍光強度はルビーより強いため、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) での圧力スケールとしての応用が示されている^[1]。今回、R1,R2 への格子収縮による影響を考察する目的で、コランダム型 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ の低温 X 線回折実験をおこなったので報告する。

2. 実験内容

測定に利用したコランダム型 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ は、NIMS のベルト型高圧装置 (NIMS:FB30H) を用いて、固相反応法により合成した。合成条件は、7.7 GPa, 1200 °C であり、1 時間の保持後、急冷減圧により試料を取り出した。試料をポリイミドのキャピラリーに取り付け、BL2S1 において単色 X 線回折実験 (17.14 keV)

をおこなった。冷凍機により冷却した窒素ガスを吹き付けることで、95 – 285 K の温度範囲で測定した。検出器は PILATUS 1M を用い約 100mm のカメラ長で測定した。温度の較正は試料に付着させた、ごく少量の金粉末を内部標準に用いて、文献値^[2]と比較することでおこなった。

3. 結果および考察

格子定数の温度変化を Fig. 1 に示す。低温下に於いて、R1,R2 は著しく狭線化していくが、X 線回折において、構造相転移は観察されなかった。格子定数変化から求めた熱膨張係数をコランダム (Al_2O_3)^[3,4] と比較した図を Fig. 2 に示す。 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ は低温でコランダムに比べ緩やかな変化を示すことが明らかとなった。低温下での R1,R2 スペクトルの波長依存性は定積状態でのフォノン-電子相互作用と、格子の収縮の双方が影響することが理論的に示されているが^[5]、今回の結果から $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ は後者の効果がルビーの場合より小さいことが確認できた。

4. 参考文献

1. H. Yusa and M. Miyakawa, *Inorg. Chem.* **63**, 2695 (2024).
2. M. G. Pamato et al., *J. Appl. Crystallogr* **51**, 470 (2018).
3. Y. V. Shvyd'ko et al., *J. Sync. Rad.* **9**, 17 (2002)
4. M. Lucht et al., *J. Appl. Crystallogr* **36**, 1075 (2003).
5. D. E. McCumber and M. D. Struge, *J. Appl. Phys.* **34**, 1682 (1963)

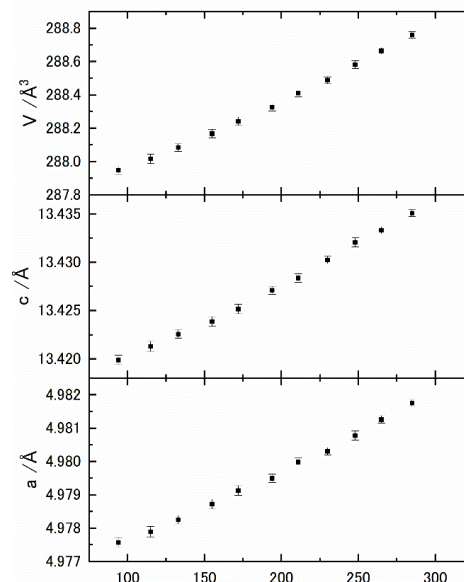


Fig.1 コランダム型 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ の格子定数の温度変化

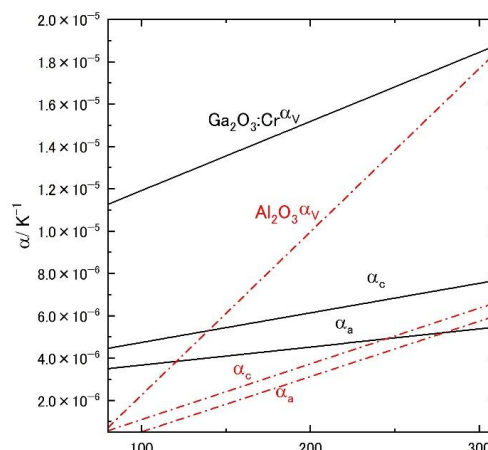


Fig. 2 コランダム型 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ と Al_2O_3 の熱膨張係数の比較