

	カワミナミ シュウイチ
氏名	川南 修一
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博第 965 号
学位授与の日付	平成 26 年 12 月 17 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当 課程博士
学位論文題目	アルミナおよびチタネート単結晶の育成とその光学特性に関する研究 (Growth of alumina and titanate crystals, and their optical properties)
論文審査委員	主査 教授 太田 敏 孝 准教授 安 達 信 泰 准教授 橋 本 忍

論文内容の要旨

本研究は、工業的に重要な酸化物である Al_2O_3 （アルミナ）、および SrTiO_3 , Al_2TiO_5 のチタネートについて、結晶育成とドーブ元素や点欠陥による光学特性についてまとめたものである。各章は次のように要約される。

第 1 章は緒言であり、酸化物単結晶が工業的に使用されている状況、酸化物単結晶の育成方法を概観し、成長著しいサファイアと火炎熔融法 (FFM) により育成されるチタネート単結晶を研究対象として選択する意義および本研究の目的について述べた。

第 2 章では、FFM によりアルミナ単結晶（サファイア）に各種の元素をドーブし、着色などの光学特性について調査した結果について述べた。その中で、Ti をドーブし酸化処理した試料において、UV 照射により茶色に着色する現象が見られたが、そのメカニズムを実験により詳細に調査し、その原因は正孔（ホール）が Al 空孔にトラップされてできるカラーセンターによると推論した。そして欠陥生成のメカニズムを解明し、Fe や Mg ドーブの場合にもホールがトラップされてカラーセンターが生成することを明らかにした。さらに、Ti と Fe, Ti と Mg を共ドーブすることで、カラーセンターによる着色が軽減することを実験にて証明した。

第3章では、白色発光ダイオード(LED)等の基板として需要が拡大しているサファイアの育成とその光学特性について述べた。大型サファイアの育成方法として新たに開発したTSMG(Top Seeded Melt Growth)法の特徴と、育成した結晶がLED用8インチウェハに対応できるサイズと品質を備えていることを述べた。この大型サファイアは還元雰囲気中で育成されることから、酸素欠損に起因するカラーセンターが生成し、主に紫外域で吸収が生じることを明らかにした。そして紫外域での光透過特性を改善するための熱処理条件について検討した結果、酸素欠損型のカラーセンターを解消し、透過率を改善する熱処理条件として、酸水素炎中の熱処理が効果的であることを見だし、150nm以上の波長で吸収係数 $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ と真空紫外域(VUV)で有用な透過材料が得られた。

第4章では、耐火材料、低熱膨張材料として実用化されているチタネート結晶である Al_2TiO_5 の結晶育成の結果について述べた。 $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ は結晶の異方性が大きく、1000°C前後の温度で Al_2O_3 と TiO_2 に分解することから、これまでに単結晶を育成したという報告がないが、FFMは育成速度が速く、急冷も可能なことから結晶を育成できる可能性があると考えられたため結晶育成を試みた。その結果、針状結晶の集合体で、*c*軸方向に成長した結晶を得ることに成功した。 Al_2TiO_5 は屈折率が大きく異方性があることから光学材料として有望であったが、透明化のための熱処理で分解が起こり、透明な結晶を得ることはできなかった。

第5章では、チタネート結晶として各種の薄膜成長用基板として利用されている SrTiO_3 (STO)の結晶成長とその光学特性について調査した結果について述べた。固相反応により合成した原料粉末は高純度であり、育成した結晶は優れた結晶性を有していた。またFFMにより育成されたSTOは、還元雰囲気中での育成であるためas-grownでは濃青色をしていた。これを酸化雰囲気中で熱処理すると茶色に着色し、水素存在雰囲気中で熱処理すると薄い黄色になり、ともに絶縁体となった。そのメカニズムについて検討した結果、酸化処理による着色は、Sr空孔にトラップされた正孔(ホール)によるブロードな吸収によるものであり、薄い黄色の着色は、酸素空孔にヒドリド(H)として存在する水素によるものであると推論された。また、STO結晶中に水素は格子間イオン(H⁺)としても取り込まれ、O-H結合として比較的安定に存在することがわかった。

第6章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

以上のように、本論文は代表的な酸化物である Al_2O_3 , SrTiO_3 , Al_2TiO_5 について、結晶の育成技術を改良、発展させ、ドーパ元素による光学特性への影響、酸素欠損や格子間水素、正孔などに起因するカラーセンターについて、そのメカニズムの解明、カラーセンター減少のための方策を明らかにした。この成果は実際の結晶製品の品質向上に活かすことができる技術であり、産業の発展にも貢献することができる価値ある研究である。

論文審査結果の要旨

本論文は、工業的に重要な Al_2O_3 (サファイア)、 SrTiO_3 および Al_2TiO_5 の結晶育成とドーブ元素や点欠陥に起因する光学特性についてまとめたものである。

第1章では、酸化物単結晶が工業的に使用されている状況および酸化物単結晶の育成方法を概観し、LED 基板等として需要が拡大しているサファイアおよび火炎溶融法により育成されるチタネート単結晶を研究対象として選択する意義と目的について述べている。

第2章では、サファイアに Ti をドーブして酸化処理した試料において、UV 照射により茶色に着色する現象が見られることについて、その原因が正孔が Al 空孔にトラップされてできるカラーセンターによるものであることを推論した。そして欠陥生成のメカニズムを解明し、Ti と Fe、Ti と Mg を共ドーブすることで、カラーセンターによる着色が軽減することを実験にて証明した。

第3章では、大型サファイアの育成方法として新たに開発した TSMG (Top Seeded Melt Growth) 法の特徴と、育成した結晶が LED 用 8 インチウエハに対応できるサイズと品質を備えていることを述べている。この大型サファイアは還元雰囲気中で育成されることから、酸素欠損に起因するカラーセンターが生成し、主に紫外域で吸収が生じることを明らかにした。そして、酸素欠損型のカラーセンターを解消し、透過率を改善する熱処理条件として、酸水素炎中の熱処理が効果的であることを見だし、真空紫外域で有用な透過材料を得ることに成功した。

第4章では、耐火材料、低熱膨張材料として実用化されている Al_2TiO_5 の結晶育成の結果について述べ、針状結晶の集合体として c 軸方向に成長した結晶を得ることに成功した。

第5章では、各種薄膜成長用基板として利用されている SrTiO_3 の結晶成長とその光学特性について調査した結果について述べている。育成された SrTiO_3 単結晶は、還元雰囲気中での育成であるため as-grown では濃青色をしていた。これを酸化雰囲気中で熱処理すると茶色に着色し、水素存在雰囲気中で熱処理すると薄い黄色になり、ともに絶縁体となった。そのメカニズムについて検討し、酸化処理による着色は Sr 空孔にトラップされた正孔によるブロードな吸収によるものであり、薄い黄色の着色は酸素空孔にヒドリド (H^-) として存在する水素によるものであると推論した。

第6章は総括である。

以上のように、本論文は代表的な酸化物結晶である Al_2O_3 、 SrTiO_3 、 Al_2TiO_5 について、結晶の育成技術を改良、発展させ、ドーブ元素による光学特性への影響、酸素欠損や格子間水素、正孔などに起因するカラーセンターについて、そのメカニズムの解明、カラーセンター減少のための方策を明らかにした。この成果は実際の結晶製品の品質向上に活かすことができる技術として産業の発展に大いに貢献するものと判断される。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分価値あるものと認める。