

博士論文

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

2014年

川南 修一

目 次

博士論文題目：

「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”

第1章 緒言	1
1.1 酸化物単結晶の製造の歴史と現状	1
1.2 酸化物単結晶の育成方法	3
1.3 本研究の目的	14
1.3.1 サファイアを取り巻く環境	14
1.3.2 チタネート単結晶の現状	17
1.3.3 本研究の目的	18
1.4 本論文の構成	20
参考文献 (第1章)	21
第2章 火炎溶融法によるサファイアの育成とその光学特性	22
2.1 はじめに	22
2.1.1 火炎溶融法の原理と特徴	22
2.1.2 本章における研究の目的	24
2.2 実験方法	26
2.3 実験結果および考察	28
2.3.1 遷移金属ドーピングサファイアの光学特性	28
2.3.2 Tiドーピングサファイアの光学特性	33
2.3.2.1 結晶育成	33
2.3.2.2 UV照射による着色	35
2.3.2.3 欠陥反応式によるカラーセンターについての考察	39
2.3.2.4 フォトルミネッセンス (PL)	44
2.3.2.5 Ti-Fe, Ti-Mg 共ドーピングの効果	47

2. 4 本章のまとめ	49
参考文献(第2章)	50
第3章 大型サファイアの育成とその紫外域における光学特性	53
3. 1 はじめに	53
3. 2 TSMG 法の原理と特徴	54
3. 3 実験方法	56
3. 4 結果および考察	59
3.4.1 結晶育成	59
3.4.2 育成方法の違いによる透過率	59
3.4.3 TSMG 法で育成したサファイアの光学特性	61
3.4.3.1 as-grown 結晶の透過率	61
3.4.3.2 熱処理による透過率変化	62
3.4.3.3 強還元 TSMG サファイアの光学特性	67
3. 5 本章のまとめ	73
参考文献(第3章)	74
第4章 火炎熔融法による Al_2TiO_5 単結晶の育成	76
4. 1 はじめに	76
4. 2 実験方法	78
4. 3 実験結果および考察	79
4.3.1 原料粉末の仮焼および育成雰囲気の影響	79
4.3.2 結晶のキャラクタリゼーション	83
4.3.3 Al/Ti 比を変更した結晶育成	86
4.3.4 熱処理による変化	90
4.3.5 光学特性	92
4. 4 本章のまとめ	93
参考文献(第4章)	94

第5章 火炎溶融法による SrTiO ₃ 単結晶の育成とその光学特性	95
5.1 はじめに	95
5.2 実験方法	97
5.2.1 原料粉末の調製	97
5.2.2 結晶の育成と光学特性の測定	98
5.3 実験結果および考察	99
5.3.1 FFM 用原料粉末の調製	99
5.3.1.1 スプレードライヤーによる造粒	99
5.3.1.2 分散剤量と水分量の調査	99
5.3.1.3 アジテーションミルでの造粒	101
5.3.2 結晶育成および育成した結晶の評価	104
5.3.3 SrTiO ₃ 単結晶の熱処理による透過率の変化	108
5.3.3.1 as-grown 結晶の透過率	108
5.3.3.2 空气中熱処理後の透過率	109
5.3.3.3 熱処理雰囲気の影響	112
5.3.3.4 透過率に及ぼす不純物の影響	117
5.4 本章のまとめ	121
参考文献 (第5章)	122
第6章 総括	124
原著論文リスト	128
関連論文リスト	129
学会発表リスト	130
謝辞	131

第1章 緒言

1. 1 酸化物単結晶の製造の歴史と現状

今日、酸化物単結晶は様々な分野で利用が進んでいる。代表的なものとして、水熱合成法による水晶 (Quartz, SiO_2)、火炎溶融法 (Flame-Fusion Method、以下「FFM」と記述) によるコランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、ルチル (TiO_2)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、チョクラスキー法 (Czochralski Method、以下「CZ 法」と記述) による LiNbO_3 、 LiTaO_3 、YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) などがある。これらの結晶は電子部品、光学部品、薄膜成長用基板などに使用されており、産業上不可欠の材料となっている。

本研究で対象とした結晶の一つであるコランダム (アルミナ単結晶) に関してみると、古くより天然結晶がその色合いや輝きからルビーやサファイアなどの宝石として珍重されてきた。そのためこれを人工的に作ろうという試みは古くからなされている。実際に人工のルビーが市場に出回ったのは 1800 年代後半くらいで、その時は天然のルビーの屑を再溶融していたようである[1]。1904 年にフランスのベルヌーイ (Verneuil) によって発明されたベルヌーイ法、すなわち火炎溶融法 (FFM) によって人工単結晶ルビーが作られると、これまでより格段に高品質のルビーが大量に市場に出回り、装飾品用宝石の他、電力メーターや時計用の軸受け石などの工業用途に利用されるようになった。コランダムは融点が高く [2]、るつぼ、耐火物、ヒーターなどの材料に制約があるため結晶育成は容易ではないが、今日では様々な方法で結晶が育成されている [3]。

日本においてルビーなどの単結晶が製造されるようになったのは 1930 年代頃からで、当初から軸受け石などの工業用途に使用する目的で、ベルヌーイ法による開発が進められた [1]。戦後いくつかの会社がベルヌーイ法による生産を開始したが、終戦直後は工業用途ではなく、米兵などに販売する装飾品用途が主であった。その後、腕時計用の窓材料として量産され、現在に至っている。さらにサファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、鉱物名: Corundum、以下アルミナ単結晶の一般名称である「サファイア」を使用する) は、硬く (モース硬度: 9)、化学的・熱的に安定であり、絶縁性、透明性に優れるなどの多くの特徴を有することから、酸やアルカリに接する部材、理化学機器部品、半導体製造装置用部品などに使用される工業的に重要な材料となっている [4]。また、1990 年代に青色発光ダイオード (LED) が開発され、その基板材料にサファイアが使用されると、サファイアの需要は急速に高まり、キロプロス法 (Kyropoulos Method、以下「KY 法」)、

熱交換法 (Heat Exchange Method、以下「HEM」)、EFG法 (Edge Defined Film Fed Growth Method) など種々の方法でサファイアが育成され市場に供給されている。

チタネート系単結晶の代表であるチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3 : 以下「STO」) は、ペロブスカイト型の結晶構造をとり、正方晶から立方晶への転移が 105K 付近であり、室温付近では立方晶として安定である。そのため STO 単結晶は、超電導、強誘電体、磁気抵抗メモリ、熱電素子、半導体素子など各種の薄膜成長用基板として広く使用されている[5]。STO の単結晶は、そのほとんどが火炎熔融法 (FFM) で育成されている[6]。STO は屈折率が 2.407(at 589nm)とダイヤモンドに近く、当初は模造ダイヤモンド用として結晶が製造された。ルチルと同様 FFM 以外の方法で結晶を育成することが困難であり、現在もほとんどの結晶は FFM で育成されている。FFM は、育成速度が速く、るつぼを使用しないため高純度化できる、ドーピングが容易であるなどの特徴を有し、現在、市販品としては、直径約 30mm、長さ約 50mm の結晶が薄膜成長用基板などに製造されている。

1. 2 酸化物単結晶の育成方法

酸化物単結晶は様々な方法で育成されているが、本研究では FFM と TSMG 法による育成を行った。以下に、その結晶育成方法を他の育成方法とともに示す。

①火炎熔融法 (Flame-Fusion Method)

前述の通り、古くからルビーやサファイアの育成に利用されている。るつぼを使用しない、原料として粉末が使用できる、育成速度が比較的速いなどの利点を有する。しかし、育成できる結晶のサイズに限界がある、育成速度が速いため結晶性はそれほどよくないという欠点もある。

サファイアその他、酸化チタン (ルチル)、チタン酸ストロンチウムなどの結晶もこの方法で育成されており、発明されてから 100 年以上経つ方法であるが、今なお重要な育成方法の一つである。

詳細については、第 2 章で述べる。

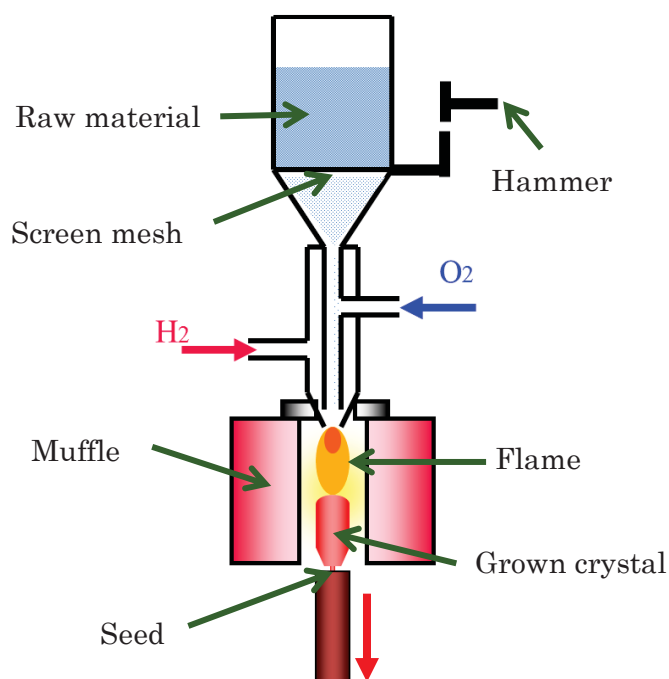


Fig. 1-1 Schematic view of Flame-Fusion Method.

②回転引き上げ法（チョクラルスキー法；「CZ法」）

シリコンなど多くの結晶育成に使用されている最もポピュラーな育成方法である。加熱方法はワークコイルによる誘導加熱または抵抗加熱方式であるが、誘導加熱方式が多く用いられている。誘導加熱方式の場合は、るつぼが発熱体となるため効率が良く、装置も簡易になるためである。LiNbO₃、LiTaO₃、サファイア、Gd₂SiO₄:Ce、Bi₄Ge₃O₁₂、Lu₂SiO₅:Ce などのシンチレータ結晶、さらに YAG (Y₃Al₅O₁₂:Nd) 等のレーザー用結晶など、多くの結晶がこの方法で育成されている。サファイアを育成する場合、イリジウム(Ir)るつぼが使用されることが多く、直径 100mm×300mmL 程度の大きさの結晶が工業的に育成されている。径の制御性がよく、自動で径制御することも行われている。一般にるつぼ径に対し半分程度の径の結晶が得られることから、大型化するにはるつぼや装置も大型化することになり、コスト面で課題がある。

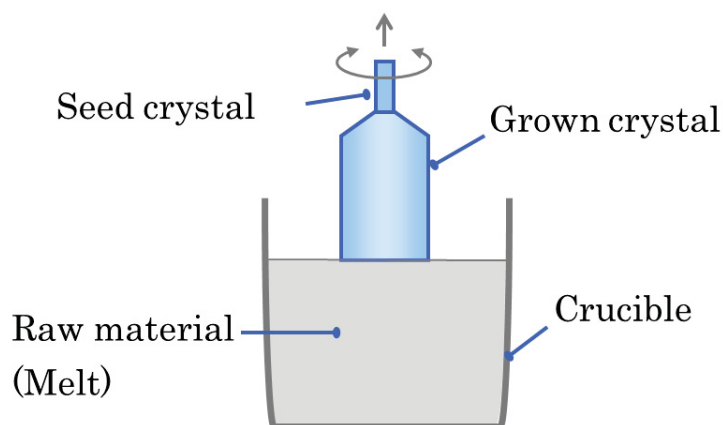


Fig. 1-2 Schematic illustration of CZ method.

③水熱合成法

水晶（Quartz）は 573°C で相転移があるため、CZ 法などによる融液からの結晶成長が困難である。そのため、オートクレーブにより水熱合成法で製造されている。Fig. 1-3 にその概念図を示すが、育成炉の下部にラスカと呼ばれる天然原料を入れ水酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウムの希アルカリ溶液で満たす。オートクレーブは下部を約 400°C に加熱すると内部は約 140MPa になり、 SiO_2 が溶液に溶解過飽和状態となり対流で上部に移動し、上部に設置したシードに析出する。このようにして結晶が成長する。

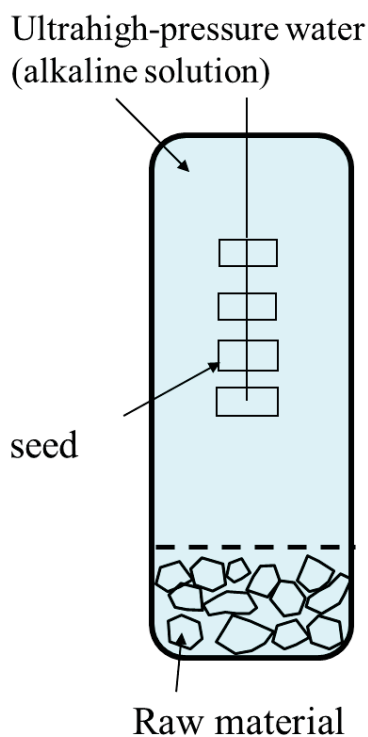


Fig. 1-3 Schematic of hydrothermal method.

④フラックス法

原料をアルカリなどの溶液に溶解し、過飽和状態とし析出させる方法である。結晶の融点よりも低温で育成できることが最大の特徴で、装置もシンプルにできる。

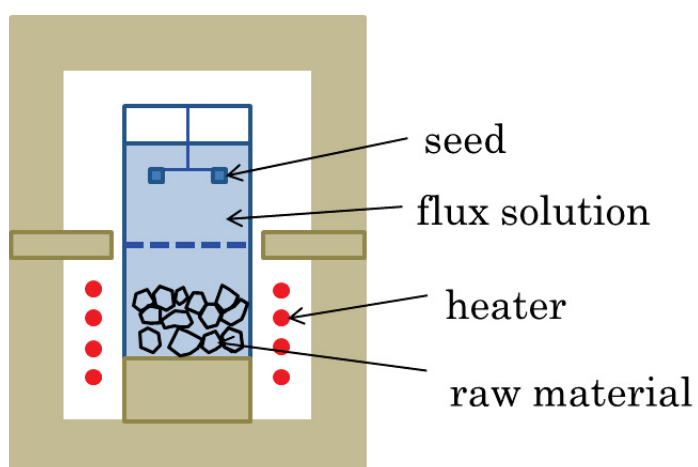


Fig. 1-4 Schematic of Flux growth method.

⑤浮遊帯溶融法（Floating Zone Method ; 「FZ 法」）

Fig. 1-5 にハロゲンランプの光をミラーで一点に集め、局所的に加熱する方法のイメージ図を示す。るつぼを必要とせず、比較的簡単に単結晶が得られるため、小型の結晶や実験で使用するのに適した方法である。しかし、大型で高品質の結晶を得るのは難しく、工業的にはあまり使用されていない。

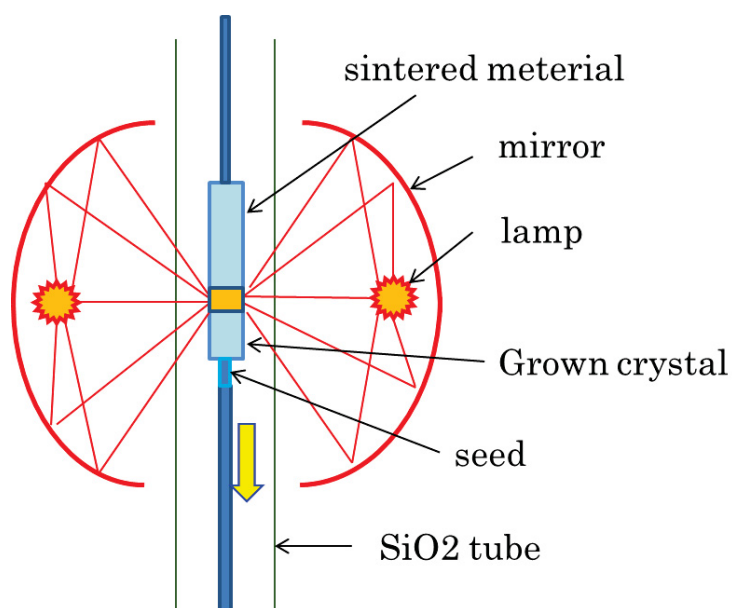


Fig. 1-5 Schematic of Floating Zone method.

⑥キロプロス法 (Kyropoulos 法 : KY 法)

ロシアで開発された結晶育成方法で、ロシアやアメリカのメーカーでサファイアが量産されている。近年では、中国や韓国にもこの技術が導入されているようで、大型のサファイアを育成する代表的な方法の一つになっていて、最大 200kg のインゴットを育成したという報告もある[7]。Fig. 1-6 に示すように、上部からシードを接液し、そのまま固化させる方法である。通常は回転や引き上げは行われず、融液内部で徐々に固化させる。結晶性はよく大型の結晶が得られるが、るつぼと接触すること、育成方向が a 軸方向に限定されることがデメリットである。

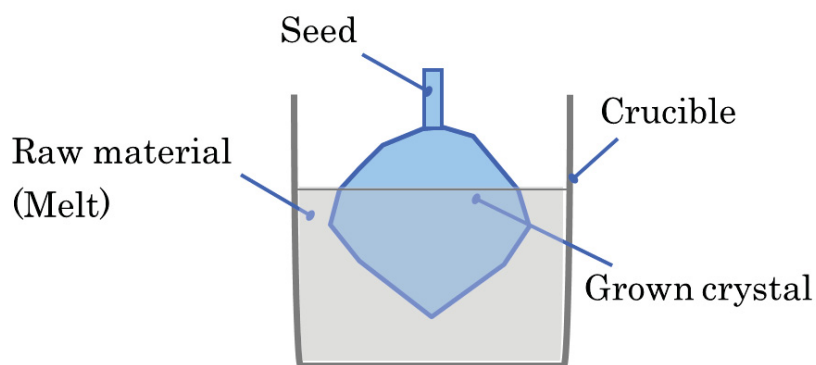


Fig.1-6 Schematic illustration of KY method.

⑦熱交換法 (HEM)

アメリカのメーカーが開発した方法で、最近では装置と育成方法をセット販売する形で、中国や韓国のメーカーに広がっている。Fig. 1-7に示すように、るつぼの下部にシードをセットし、るつぼ軸からの冷却で固化させる方式である。大型の結晶が容易に得られるという特徴があるが、るつぼと接触するため、その剥離や外周部の結晶性に課題がある。

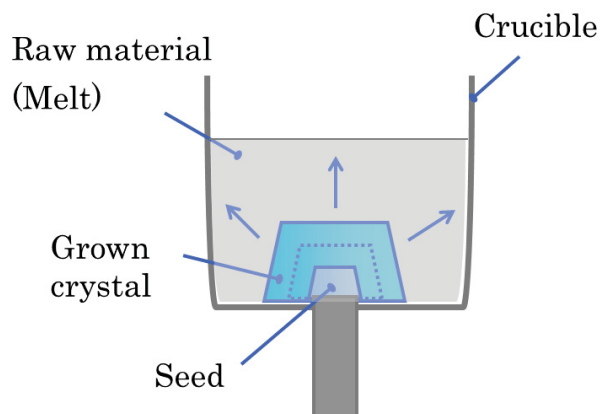


Fig.1-7 Schematic illustration of HEM.

⑧TSMG 法 (Top Seeded Melt Growth Method)

著者らが開発した方法で、キロプロス法と CZ 法の長所を取り入れた方法である[8]。キロプロス法と異なる点はゆっくり回転させながら少し引き上げる点で、高品質の大型結晶が得られ、るつぼとの接触もなく、育成方位も任意選択できるという利点がある。詳細については第3章で述べる。

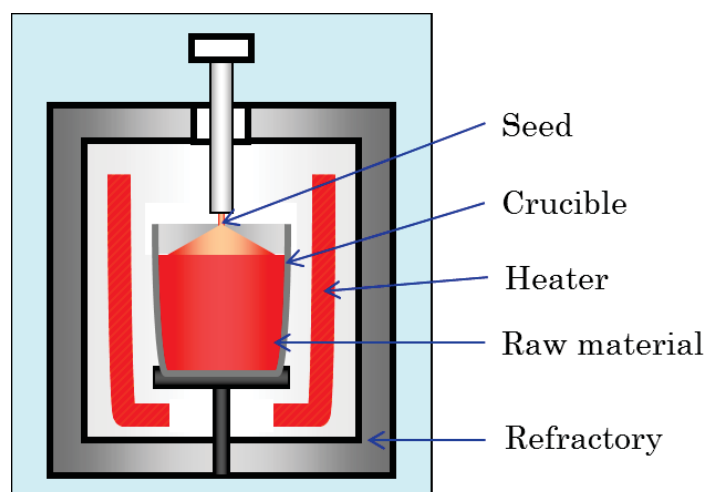


Fig. 1-8 Schematic illustration of the TSMG method.

⑧垂直ブリッジマン法 (Vertical Bridgeman method)

水平方向と垂直方向のブリッジマン法がある。ともに Mo などのるつぼ中に原料を入れ、ヒーターまたはるつぼを移動させ、ゾーンメルト法のように固化させる方法である。

Fig. 1-9 に垂直ブリッジマン法 (VB 法 : Vertical Bridgeman Method) のイメージ図を示すが、この場合はるつぼを徐々に降下させながら固化する方法である。結晶径の制御が容易であるが、結晶とるつぼとの固着、結晶性などに課題がある。

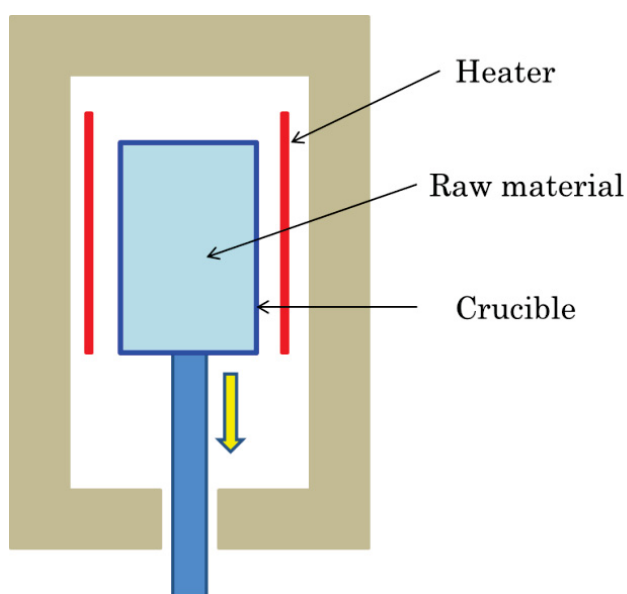


Fig.1-9 Schematic illustration of VB(Vertical Bridgeman) method.

⑨水平結晶化法（Horizontally Directed Crystallization Method ; 「HDC 法」）

水平方向結晶化法（HDC 法、Fig.1-10）はバグダサロフ法とも呼ばれ、ブリッジマン法の分類に入れることもできる。300mmx500mmx40mm のサファイアを育成した例もあり[9]、大きな平板を育成するのに適した方法である。

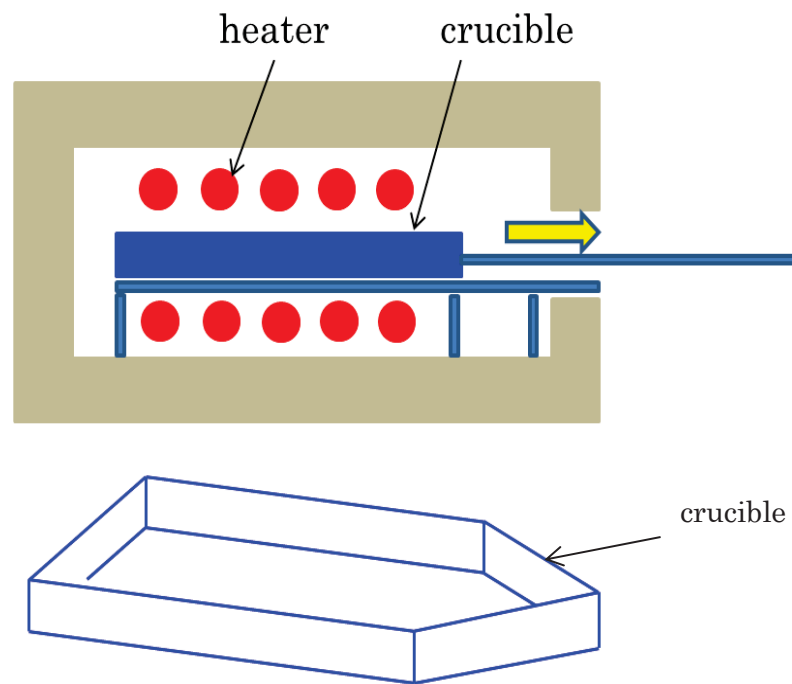


Fig.1-10 Schematic illustration of HDC method.

⑩EFG法 (Edge defined Film-Fed Growth method)

Moなどの金型(ダイ)を使用して、毛管現象で上がってくる融液を固化し引き上げる方法である。Fig. 1-11に示すように板状の結晶やチューブ状の結晶を育成することが可能で、これらの形状を育成する場合は生産性に優れた方法である。板状の場合には、一度に数十枚引き上げることが行われており、サファイア基板としても使用されている。金型を使い比較的速く引き上げることから、結晶性に課題がある。また厚みのある試料は引き上げが困難である、金型に接するところでは泡が入りやすい、オフ角など厳密な方位制御が困難であるなどの課題がある。

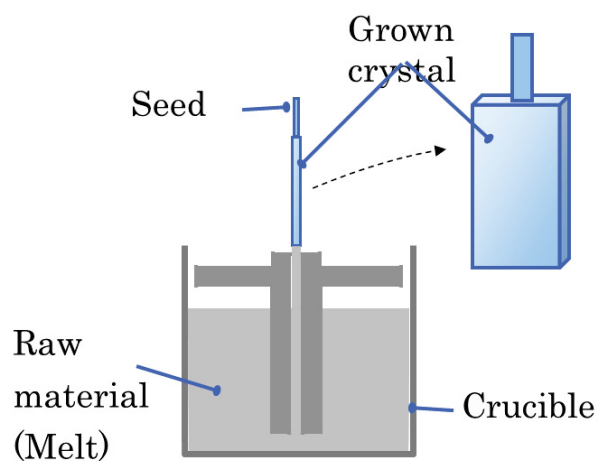


Fig.1-11 Schematic illustration of EFG method.

1. 3 本研究の目的

1.3.1 サファイアを取り巻く環境

現在サファイアは、軸受け石などの耐摩耗部品、時計用窓、装置用機械部品など多くの用途に使用されている。約 40 年前から量産されている腕時計用の窓は、今でもそのほとんどが FFM により育成されており、さらなるコストダウン、品質改善が求められている。その内の一つとして、UV 照射やスパッタによる耐光性の向上が課題として残されている。

90 年代後半から、サファイアは LED 用基板として利用されているが、近い将来、白色 LED の世界市場は 1 兆円に達する規模であると見込まれ、サファイアウェハの世界市場は 500 億円程度と推定されている[10]。青色、白色 LED は日本発の技術で、これまで日本メーカーは優位な立場にあったが、市場の拡大により中国、韓国、台湾などのメーカーが台頭し、日本メーカーのシェアは急激に低下している。これに伴いサファイアウェハの価格も急激に低下しており、競争が激化している。

Table 1-1 に GaN 用基板の比較を示す。LED 用基板としてのサファイアは窒化ガリウム(GaN)との格子定数のミスマッチが比較的大きく、熱膨張係数も異なることから、エピ膜の高品質化、ウェハの大型化は困難であると言われている。しかし 1000°C 近い高温の活性ガス雰囲気下での処理に耐え、可視域で透明であり、価格も比較的安いなど多くの利点を持つため、今後も LED 基板として需要は拡大するものと思われる (Fig. 1-12)。

最近では、スマートフォンのカバーにサファイアが採用されるなど、サファイアの需要はさらに拡大している。今後は LED 基板としてより大型化が進み、結晶育成技術の高度化、高品質化、加工技術開発が重要となる。さらにエピタキシャル基板としての用途だけではなく、光学特性と機械、電気、熱、化学的特性などを複合した機能を併せ持ったサファイア部品の需要が見込まれる。

Table 1-1 Comparison of substrate materials for GaN.

	GaN	Sapphire	SiC	Si	AlN	ZnO
Lattice matching	⊙	△	○	×	△	○
Crystallinity	△	⊙	△	⊙	×	△
Thermal conductivity	○	△	⊙	○	⊙	×
Heat resistance	⊙	⊙	⊙	△	⊙	×
Chemical durability	⊙	⊙	⊙	×	○	×
Workability	×	△	×	⊙	×	△
Band Gap Energy(eV)	3.4	9	2.9	1.1	6.3	3.3
Cost	×	○	×	⊙	×	△
Availability	×	⊙	△	⊙	×	△

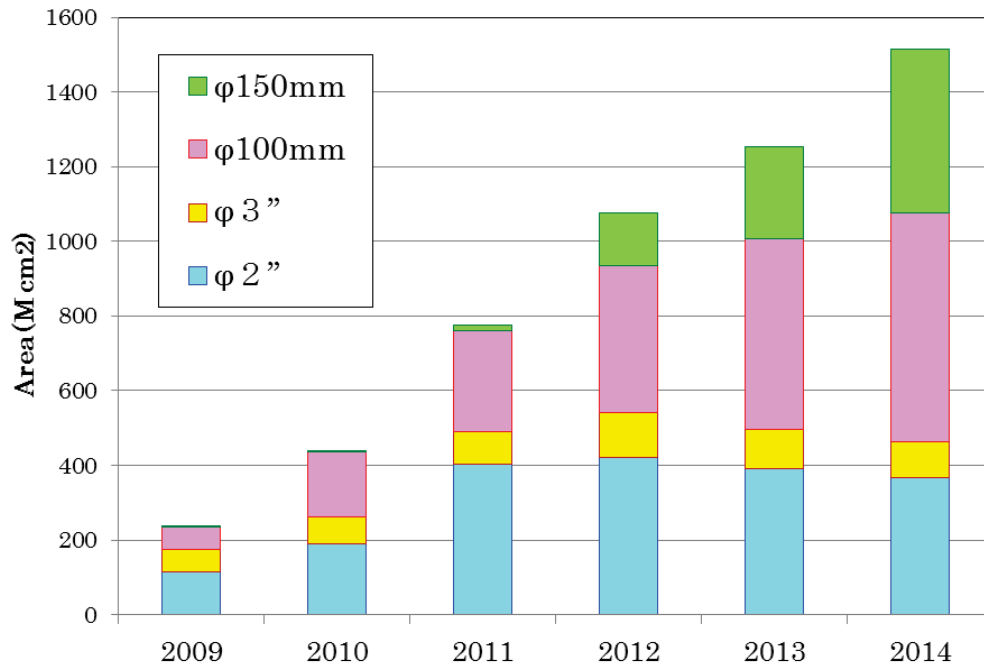


Fig. 1-12 Demand of sapphire substrate.
 (Estimated by some marketing companies data)

1.3.2 チタネート単結晶の現状

SrTiO_3 はペロブスカイト構造を持つ安定な酸化物であり、多くの機能性酸化物薄膜の成長用基板として使用されていて、今後も利用が拡大すると見込まれる。現在そのほとんどは研究開発用途であるが、近い将来機能部品として実用化されれば、高品質化、大型化、安定供給などがニーズとして顕在化すると思われる。また、 SrTiO_3 の持つ光触媒機能や光照射発光など、光学特性を利用した用途開発も期待されている。しかし、高純度な原料を安価に入手することは困難である、結晶の加工や熱処理などの影響が明瞭でないなどの課題が存在している。

また、 TiO_2 や SrTiO_3 結晶は、FFM 以外の方法で育成するのは困難なため、FFM による結晶育成技術の向上は産業上重要な課題である。そのため、FFM の利点を生かした新規チタネート単結晶の需要は潜在的に存在しており、そのニーズに応えることは重要な課題である。

1.3.3 本研究の目的

以上のような背景から、アルミナ単結晶（サファイア）およびチタネート単結晶は、その結晶育成技術向上、光学特性をはじめとする品質向上が強く望まれている。

そこで本研究では、サファイアおよびチタネート単結晶の育成技術向上、ならびに、これら育成した結晶の格子欠陥（点欠陥）と光学特性の関連を探索することにより、光学特性を改善することを目的とした。

具体的な研究の目的は以下の通りである。

①サファイアの結晶格子欠陥と光学特性の調査、および光学特性の改善

まず、**FFM** により育成したサファイアの結晶格子欠陥による光学特性の調査とその改善を目指した。ここでは実験的に様々な元素をドーピングし、その光学特性を調査することで不純物や格子欠陥と光学特性の関連を把握することを目的とした。その中でも **Ti** を微量ドーピングしたサファイアは時計用の窓として利用されていて、**UV** 照射によりカラーセンターを生成するという課題を有するため、その解明と低減を目的とした。

次に、**TSMG** 法により育成した大型サファイアの紫外域における光学特性の探索と透過率改善を目的とした。サファイア結晶中の酸素欠損などの格子欠陥と光学特性の関連を明らかにし、熱処理により紫外域における光透過率を改善することを目的とした。

②チタネート単結晶の育成技術向上、および格子欠陥と光学特性の関連調査

新規チタネート単結晶の育成技術開発を目的に、**FFM** による Al_2TiO_5 単結晶の育成を試みた。**FFM** はチタネート単結晶の育成に適しており、 Al_2TiO_5 単結晶は光学材料としても期待できるためである。

次に、結晶の高品質化、コストダウン等を目的に、 SrTiO_3 の原料粉末の高純度化と **FFM** 原料として利用するための原料調製のプロセス開発を目指した。さらに、 SrTiO_3 の結晶格子欠陥や不純物と光透過特性の関係、および熱処理による透過率変化を調査することを目的にした。

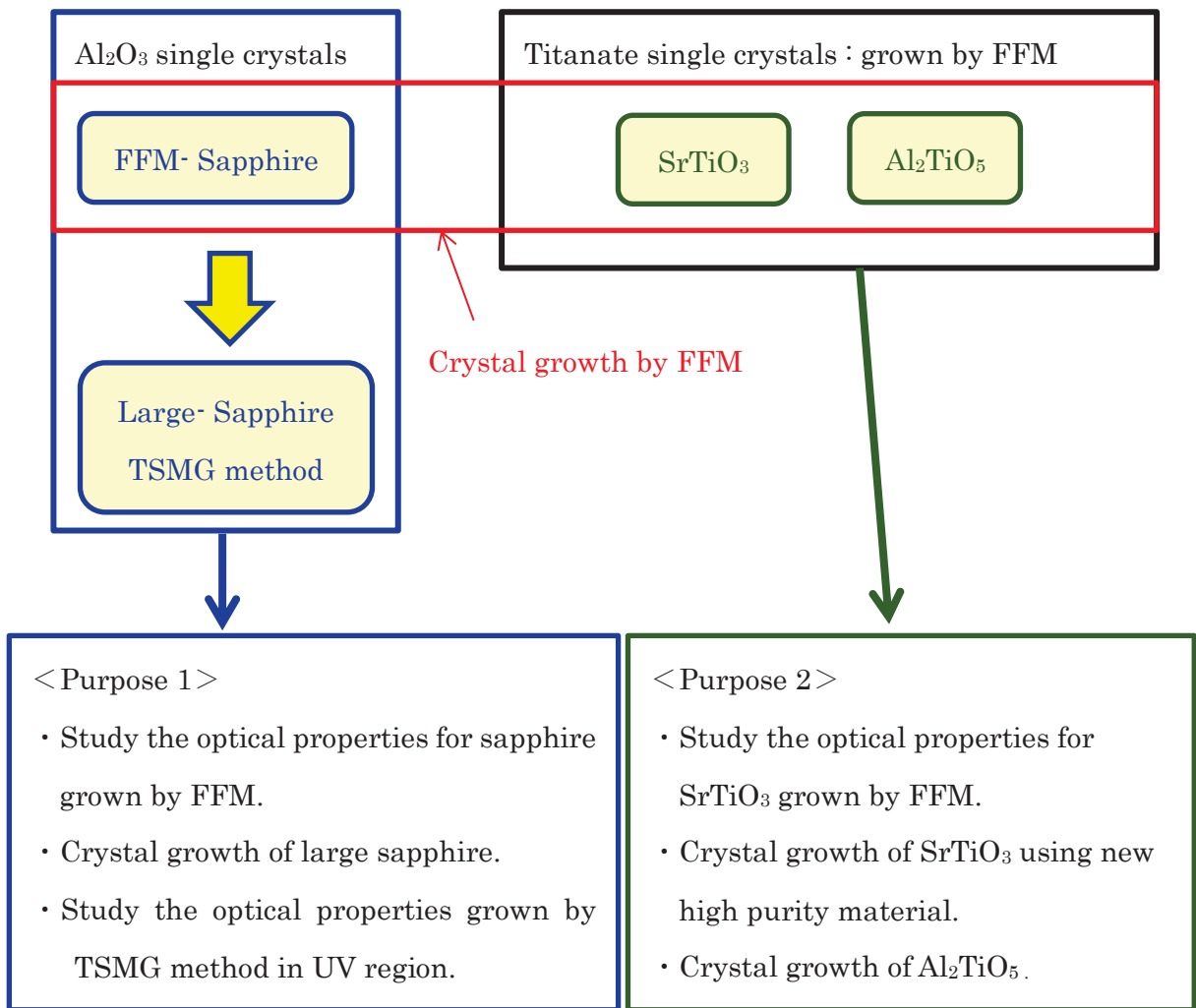


Fig.1-13 The objectives of this study. (Conception diagram)

1. 4 本論文の構成

本論文は6章からなる。

第1章：酸化物単結晶の工業的利用、酸化物単結晶の結晶育成方法を概観し、本研究の目的を明らかにする。

第2章：FFMで育成したサファイアの光学特性について述べる。FFMにより各種元素をドーピングしたサファイアを育成し、その光学特性を調査した結果を述べる。特にTiをドーピングしたサファイアは工業的にも有用であるが、そのカラーセンター生成メカニズムについて詳細に検討した結果を報告する。

第3章：大型サファイアの需要に対し、新規に開発したTSMG法により育成したサファイアの特長、特に紫外域での光学特性とその改善について詳細に報告する。

第4章：FFMによる Al_2TiO_5 結晶の育成について報告する。 Al_2TiO_5 は単結晶育成の報告がないため、FFMによる結晶育成とその結晶のキャラクタリゼーションについて述べる。

第5章：FFMによる SrTiO_3 単結晶の育成とその光学特性について述べる。ここでは、固相反応法による SrTiO_3 原料の調製、FFMによる結晶育成、そして SrTiO_3 結晶の雰囲気や温度を変化させて熱処理した場合の透過率変化、各種元素をドーピングした場合の透過率について述べる。

第6章：本研究を総括する。

参考文献（第1章）

- [1] 広瀬三夫「宝石をつくる」全国出版社刊（1983）
- [2] JCPDS46-1212
- [3] H. Tang, H. Li and J. Xu, in *Advanced Topics on Crystal Growth*, Ed. by S. O. Ferreira, InTech, Croatia (2013) pp. 307-333.
- [4] 米澤卓三、望月圭介「サファイア単結晶の育成と応用」化合物半導体の最新技術大全集，技術情報協会 p55-66 (2007)
- [5] <http://lippmaa.issp.u-tokyo.ac.jp/>
- [6] H. J. Scheel, J. G. Bednorz, and P. Dill, *Ferroelectrics*, **13**, 507-509 (1976)
- [7] <http://www.rubicontechnology.com/>
- [8] K. Mochizuki, H. Shimura, S. Kawaminami, *Japan patent*, P4810346 (2011)
[in Japanese].
- [9] <http://www.isc.kharkov.com/>
- [10] LED 市場、富士キメラ : <http://www.fcr.co.jp/pr/12025.htm>

第2章 火炎溶融法によるサファイアの育成とその光学特性

2. 1 はじめに

2.1.1 火炎溶融法の原理と特徴

火炎溶融法 (Flame-Fusion Method : FFM) は 1902 年にフランスのベルヌーイ (A. Verneuil) によって発明され、ベルヌーイ法 (Verneuil Method) とも呼ばれている。発明されたのは百年以上も前であるが、今なお有力な結晶育成方法の一つとして工業的に利用されている。FFM による人工宝石の育成はルビー ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$) が最初で、当初は宝飾用途が主であった。日本でも昭和 10 年頃から製造されていたようであるが、本格的に生産されるようになったのは戦後である。宝飾用のみならず、電力メーターや時計などの軸受け石としてルビー、サファイア (Al_2O_3) が工業的に利用されるようになって生産が本格化した[1,2]。その後 1970 年頃から腕時計用の窓材料として、硬くてキズが付きにくく、高級感のあるサファイアが使用されるようになり、現在でも FFM により量産されている。

FFM は CZ 法などのようにるつぼを必要とせず、装置がシンプルである[3]。FFM 装置の外観写真を Fig. 2-1 に示す (概略図 : Fig.1-1 参照)。

原料粉末を入れたタンクが上部にあり、スクリーンメッシュによって保持されている。このスクリーンをハンマーでたたくなどして振動させることにより、少量ずつ原料粉末を落下させる。そして酸素および水素を混合した燃焼炎中を通過させることにより熔融し、種結晶上に堆積させる育成方法である。結晶成長が進行している部分はバーナーの炎で熱せられているので融液が表面張力で保たれている。そのため育成方法としては融液法に分類することができる。

FFM では原料粉末の粉体特性をどう制御するかが重要なポイントである。結晶中の泡、インクルージョンを防止する観点から、原料は比表面積が大きな微粉末が使用されることが多い。落下量の経時変化を少なくするためには粉末の圧縮度が小さい方が望ましく、スプレードライヤーで造粒することも行われている。

装置構成上、マッフルの材質、形状、内径、ガスノズルの径とその組み合わせ、結晶成長界面の位置などを最適化する必要がある。結晶育成のパラメーターは、 H_2 ガス量、 O_2 ガス量、原料落下量、結晶降下速度であり、これらをプログラム制御で最適化することが行われている。

FFM は装置が単純でるつぼを使用しないため、るつぼからのコンタミネーションがない、育成速度が速いなどの優れた特徴を有している。さらに、ドープが容易であるため実験的に結晶を試作評価するにも適している。

一方、結晶サイズは直径数十 mm、長さ 100mm 程度で大型化は困難である。さらに成長速度が速いために結晶品質を向上させるには限界があり、用途が限られている。また育成中の温度勾配が大きいため、結晶には歪みが残っている。これを高温でアニールしなければならない点がデメリットである。



Fig. 2-1 Photograph of FFM Furnaces.



Fig. 2-2 Photograph of sapphire boules grown by FFM.

2.1.2 本章における研究の目的

高純度のサファイアは無色透明であるが、Fe や Cr などの不純物により着色することはよく知られている。そのためサファイアを利用する上でドーパ元素による着色を把握しておくことは工業的に重要なことである。

単結晶の着色の原因として、おおまかに3つの原理が報告されている[4]。1つ目は、遷移金属が結晶格子中に存在することで、結晶格子が歪み電子状態が変化することでその変化に対応した固有の吸収を示すための発色である (d-d 遷移)。2つ目は複数の元素がドーパされた場合などで電荷が移動することにより生じる電荷移動遷移 (Charge Transfer Transition) である。3つ目は点欠陥に電子やホール (正孔) がトラップされたカラーセンターによる着色である。

サファイアの場合も、Cr や Ni などの遷移金属をドーパすると、Al サイトに置換した遷移金属の配位状態に固有の吸収を示すことから、着色することが知られている[5]。しかしそのドーパ量依存性や熱処理雰囲気によってどのような発色をするかは意外に知られていない。そこでドーパサファイアの育成に有利な FFM により、各種サファイアを育成しその光学特性を調査することを第1の目的とした。

腕時計用のサファイアは、今日でもそのほとんどが FFM により生産されている。FFM サファイアは結晶欠陥を少なくするため *a* 軸方向に育成することが多いが、このときブール側面に *c* 面のファセットが出やすい。時計用の窓材に使用するには直径 ϕ 20 ~ 45mm の円柱状のブールにすることが好ましく、ファセット面を抑制するため Ti を微量ドーパすることが行われている[6]。Ti のドーパは微細な泡の発生を少なくする上でも効果があるが、Ti をドーパすることによって別の問題が生じる。近年、サファイア窓をケースに固定する際、紫外線 (UV) 硬化接着剤が多用されているが、紫外線照射によりカラーセンターによる吸収が生じ茶色に着色するという問題がある。これは UV 硬化接着剤を使用する場合だけでなく、反射防止膜 (AR コート) を施す際プラズマの照射によっても起こるため、工業上解決すべき重要な問題である。

Ti ドーパサファイアは、近赤外域の波長可変レーザーとして利用されており、Ti ドーパサファイアに関する研究は数多く存在するが、その多くは Ti を数百 ppm 以上ドーパしたサファイアについての研究である[7,8]。また、UV 照射による発光とその後の着色に関する研究もいくつか報告されている[9~15]。しかしながら、それらの報告では、測定に使用した単結晶の育成方法や不純物が様々であり、実験条件や測定機器も異なる

ため、UV 照射による着色（可視域のカラーセンター）については不明な点が多い。

そこで、Ti を微量ドープした場合の光学特性について詳細に調査しカラーセンターの生成原因を検討することにより、UV 照射による着色を軽減することを第 2 の目的とした。

2. 2 実験方法

原料は純度 4N 以上、粒径約 $0.1\ \mu\text{m}$ の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を使用した。原料中の不純物として GD-MS 分析で Na, K がそれぞれ約 15ppm、Si が約 10ppm、Fe が約 5ppm、Ca が約 3ppm 含まれていたが、FFM で育成した結晶中の不純物は ICP 分析で、Si が数 ppm 検出されたものの、その他の元素はすべて検出限界以下であった。これに Cr, Ni, Co, Fe, Ti, Mg, Si の酸化物を 1at% の組成になるように、ボールミルで 2h 乾式混合した後、目開き $180\ \mu\text{m}$ のふるいを通過させた。また 1at% の混合粉末をさらに希釈することで、1000ppm(at)~10ppm(at) の所定量になるよう乾式混合し、結晶育成用の原料とした。結晶育成は FFM にて、育成方位： a 軸<11-20>方向、降下速度 10mm/h で実施した。育成条件は、サファイアの直径が 10~15mm、長さ 30~60mm になるよう、水素ガス流量、酸素ガス流量および原料落下量をプログラムで調整した。育成した結晶は、電気炉（大気中）1923K、 $\text{H}_2\text{-O}_2$ ガス炉 1923K、または Ar 雰囲気中 2273K でアニールを施した後、 a 面 {11-20} の試料となるように育成方向と垂直に輪切り切断し、研削、両面研磨して厚み約 1mm の試料とした。UV の照射は低圧水銀ランプを使用し 30 分以上照射を行った。透過率測定は HITACHI U-4100 を、フォトルミネッセンス (PL) は HITACHI F-7000 を使用した。



Fig. 2-3 Photograph of spectrophotometer.

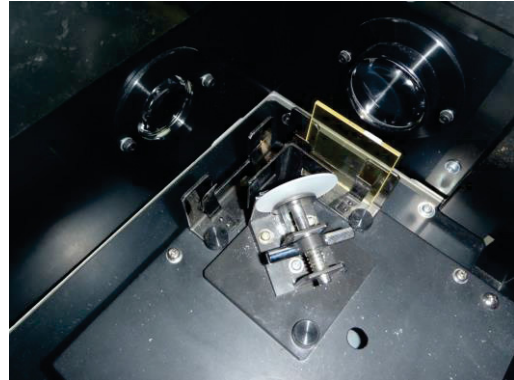


Fig. 2-4 Photograph of Photoluminescence spectrometer.

2. 3 実験結果および考察

2.3.1 遷移金属元素をドーピングしたサファイア

Fig. 2-5にCrをドーピングした場合の透過率を示す。ドーピング量に比例して250nm、410nm、550nm 付近の吸収が増加している。410nm 付近は青紫色、550nm 付近は貴緑色の吸収であり、Crをドーピングした結晶は赤く着色することと対応していることが確認できた。この着色は、配位子場（結晶場）の作用で不対電子の励起による配位子場吸収帯がこの波長に存在するため起こる発色である。また Fig. 2-6に示すように、紫外光により赤色の発光を示すことから、ルビーはより赤く輝いて見えると考えられる。

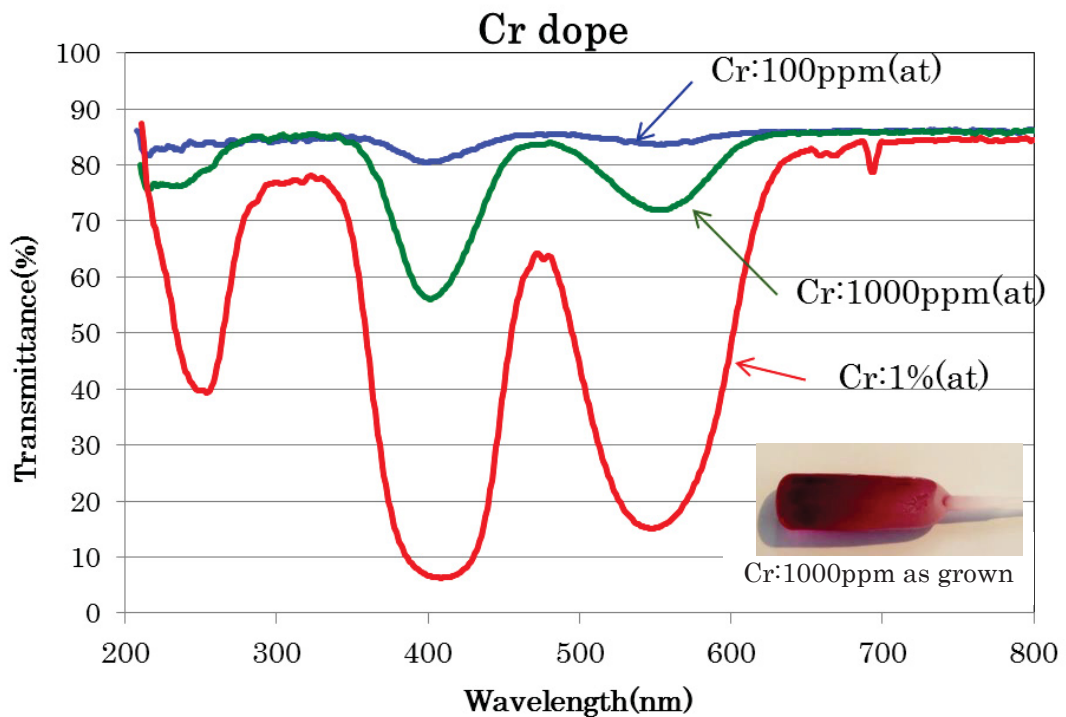


Fig. 2-5 Transmittance of Cr-doped Al₂O₃ (Ruby).

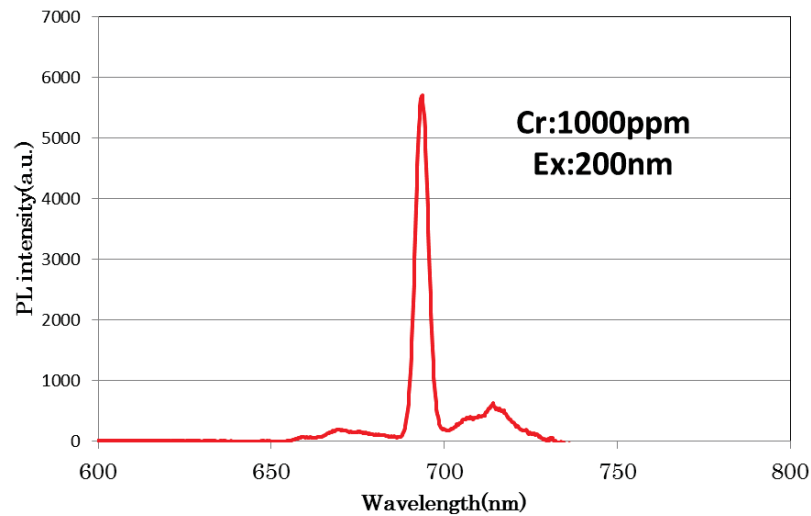


Fig. 2-6 Photoluminescence of Cr-doped Al₂O₃ (Ruby).

Fig. 2-7 に Ni:1000ppm ドープ、Fig. 2-8 に Co:1000ppm ドープサファイアの大气中及び H₂-O₂ 燃焼炉 (H₂-O₂ ガス炉) にてアニールした試料の透過率を示す。いずれの場合も大气中でアニールすると吸収が増加していて、Ni の場合は 500nm 以下の波長で吸収が増加し、400nm 付近の青色の吸収が大きくなり黄色に着色していた。Co の場合も 300nm 以下の吸収が増加し、同時に 450nm 付近 (青) と 680nm 付近 (赤) に少し吸収が見られ薄く緑色に着色した。このように Ni や Co の場合は熱処理雰囲気により価数変化することにより電子状態が変化し、それに伴い吸収が変化すると考えられる。これらの結晶は FFM で育成しているが、この時の雰囲気は水素過剰の H₂-O₂ 燃焼炎であるため H₂/H₂O 雰囲気であると考えられる。エリンガム図から酸素分圧を推定すると 10⁻⁶atm と見積もることができ、弱還元雰囲気であるため、Ni, Co は 2 価としてサファイア中に存在していると考えられる。H₂-O₂ ガス炉アニールも同様の雰囲気であるため、Ni, Co の多くは 2 価で存在し、酸素欠損と電荷のバランスを取っていると考えられる。これを大气中でアニールすると酸化が進み、Ni, Co は 3 価としてサファイア中に存在するものと考えられる。3 価として存在する場合にサファイア結晶中での配位状態が安定し、d 電子軌道に対応した遷移吸収が起こると考えられる。

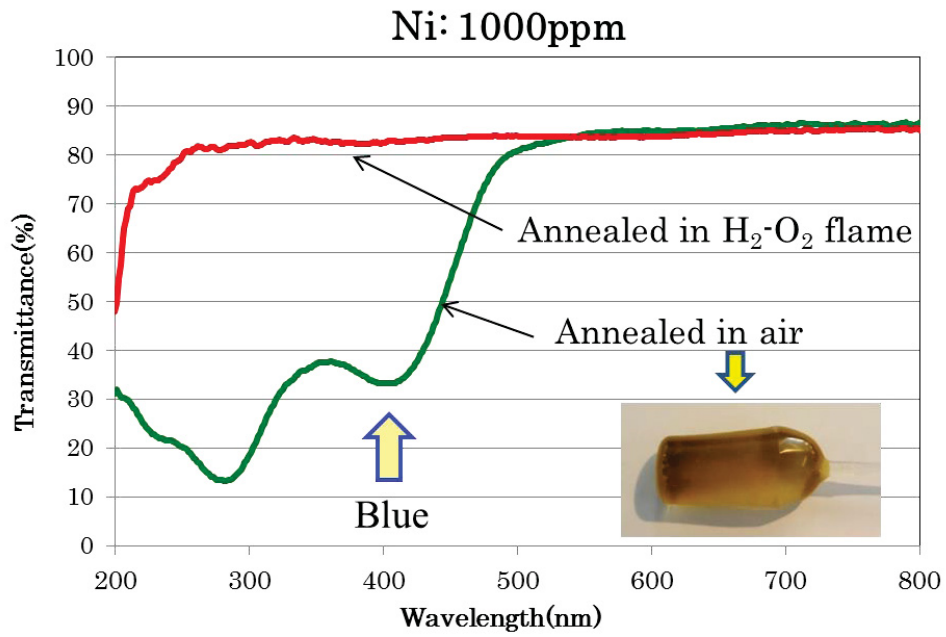


Fig. 2-7 Transmittance of Ni-doped sapphire.

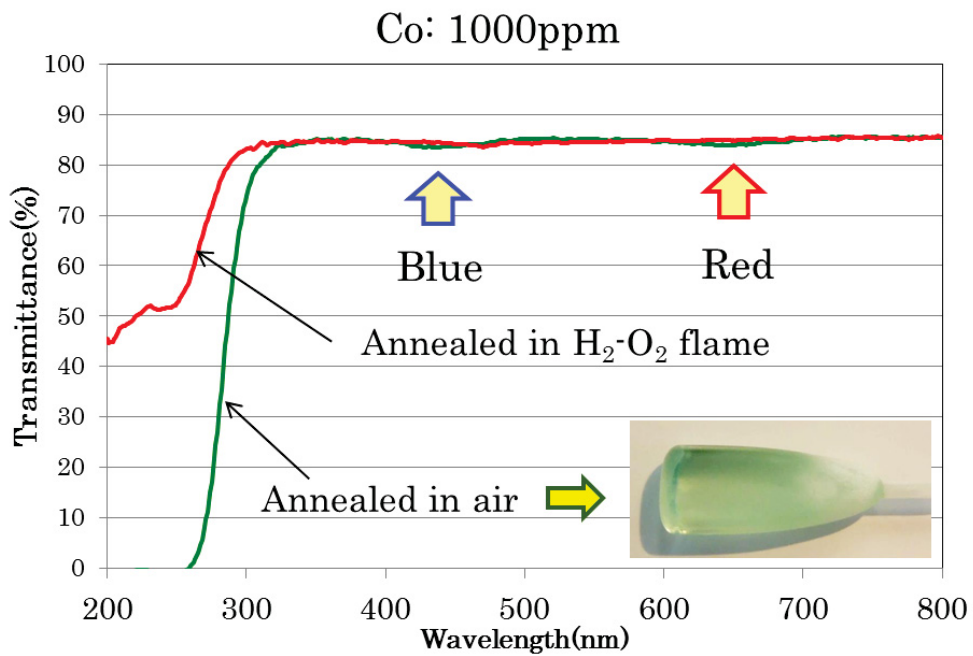


Fig. 2-8 Transmittance of Co-doped sapphire.

Fig. 2-9 に Fe をドーピングした場合の透過率を示す。雰囲気を変えても透過率はほとんど変化しなかった。Fe の場合は 3 価として比較的安定に存在し、酸化雰囲気でもアニールした場合も弱還元雰囲気下でもアニールした場合も、Al サイトに 3 価として置換しているものと考えられる。そして Fe 固有の吸収は 300nm 以下にあるため、着色はなかったものと考えられる。

Fig. 2-10 に Fe と Ti を同時にドーピングした場合の透過率を示す。これはよく知られているように電荷移動型の発色である。酸化雰囲気でもアニールした場合も弱還元雰囲気でもアニールした場合も同様の呈色を示すが、弱還元雰囲気でもアニールした場合の方が少し濃い青色になった。この試料は約 1250°C の温度でアニールするとルチル結晶の析出が起こり、いわゆるスターサファイアとなる。

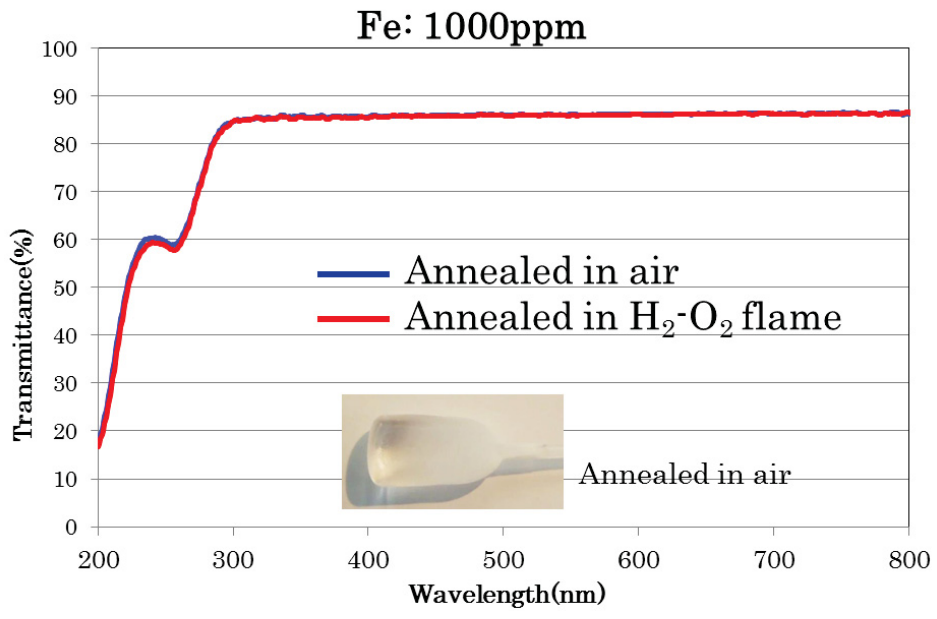


Fig. 2-9 Transmittance of Fe-doped sapphire.

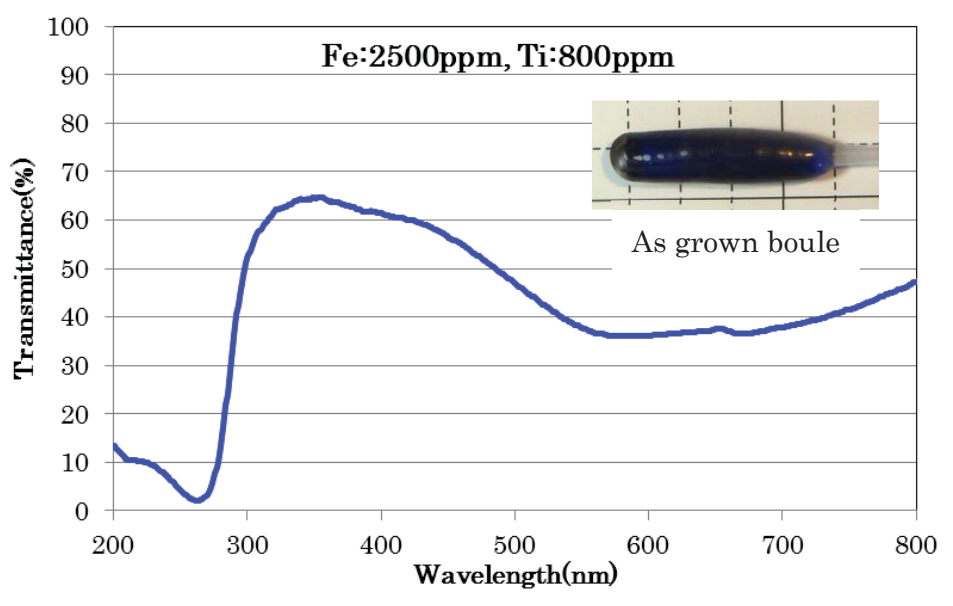


Fig. 2-10 Transmittance of Fe and Ti doped sapphire.

2.3.2 Ti ドープサファイアの光学特性

2.3.2.1 結晶育成

Ti をドープして育成した結晶の写真を Fig. 2-11 に示す。Ti を少量ドープしただけでもファセットが見られなくなり、円柱状に成長した。また **as grown** 結晶は Ti ドープ量に比例してピンク色に着色した。これらを大気中でアニールするとピンク色の着色はなくなり無色透明になった。結晶育成は、 H_2 ガス過剰の H_2-O_2 ガス燃焼炎中、すなわち H_2 と H_2O が存在する雰囲気中で結晶を育成したため、エリングラムダイアグラムより育成中の酸素分圧はおおよそ $10^{-6}atm$ であると見積もることができる。そのため育成後の結晶には酸素空孔が多数存在し、電荷のバランスを取るために Ti イオンは Ti^{3+} として存在していると考えられる。この時サファイア中では Al サイトに Ti が 3 価で存在することから、サファイア中における Ti^{3+} 固有のピンク色に着色している。この着色は遷移金属元素である Ti の配位子場吸収によるものである。これを大気中（酸化雰囲気）でアニールすると酸素が導入され酸素空孔が消滅し、 Ti^{3+} は酸化され Ti^{4+} となることで、可視域に吸収はなくなり無色になったと考えられる。

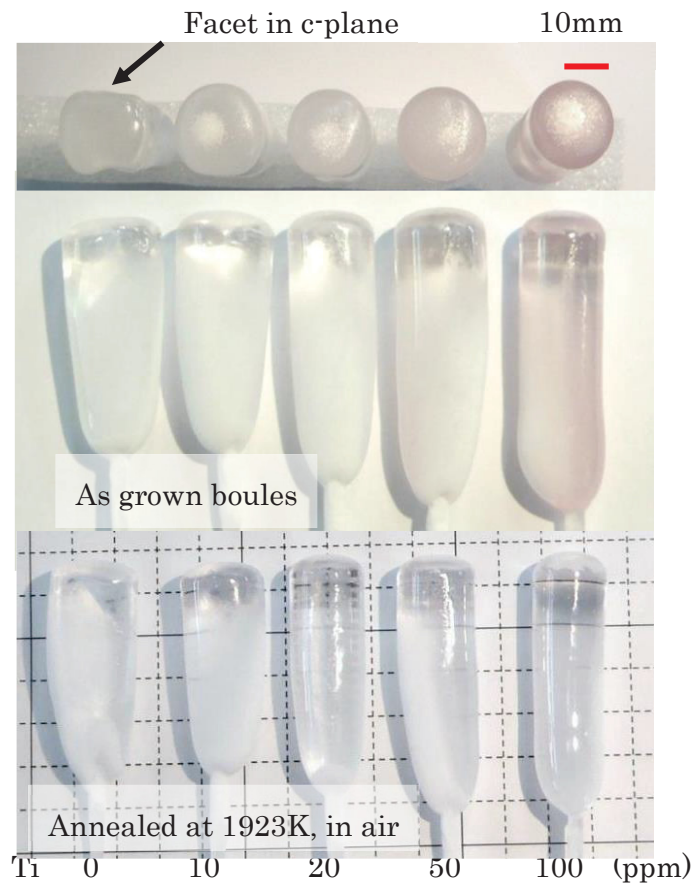


Fig.2-11 Ti-doped Sapphire boules.

2.3.2.2 UV 照射による着色

Fig. 2-12 に Ti、Mg、Fe、Si をドーブした結晶を、電気炉（大気中）、 H_2-O_2 ガス炉、高温 Ar ガス中電気炉でアニールした試料の UV 照射前後の色の変化を示す。大気中でアニールした Ti ドーブ試料は、UV 照射により Ti 量の増加とともに茶色く変色した。 H_2-O_2 燃焼炎中 1923K(1650°C) でアニールした試料は、大気中でアニールした場合よりも色は薄茶色に着色した。これに対し高温の還元雰囲気アニールした試料は UV 照射による変色はほとんど見られなかった。

H_2-O_2 ガス炉は H_2 の燃焼により H_2 と H_2O が存在する雰囲気であり、結晶育成中の雰囲気とほぼ同様で、酸素分圧は 1923K(1650°C) で 10^{-8} atm 程度の弱い還元雰囲気である。これに対し 2273K(2000°C)、Ar ガス雰囲気中アニールの場合、炉内はカーボンヒーターを使用しているため、より酸素分圧の低い強い還元雰囲気となっていると考えられる。したがって、 H_2-O_2 燃焼炎中では弱還元雰囲気により Ti^{3+} および Ti^{4+} が混在したが、高温強還元雰囲気アニールした場合にはそのほとんどが Ti^{3+} となったと考えられた。以上のことから、Ti が 4+ で存在する場合に UV 照射による着色が生じるものと考えられた。

Mg ドーブ試料では as grown および H_2-O_2 ガス炉でアニールした場合は無色であったが、大気中で熱処理した場合、黒褐色に変化した。これらのいずれの試料に対しても、UV 照射前後で色の変化はなかった。Fe ドーブ試料では H_2-O_2 ガス炉アニール後でも大気中アニール後でも無色であった。しかし、大気中アニール試料は UV 照射によりごく薄い茶色に着色した。Si ドーブ試料は H_2-O_2 ガス炉アニール後でも大気中アニール後でも無色で、UV 照射でも全く色の変化がなかった。以上のことから UV 照射による着色は、Ti が 4+ で存在する場合に顕著に見られる現象であることがわかった。

Fig. 2-13(a) に un-doped、Ti:50ppm、Ti:100ppm ドーブ試料に対して大気中でアニールした後、UV 照射を行なった時の透過率の変化を示す。また Fig. 2-13(b) に Ti:100ppm ドーブした as grown および大気中アニール処理試料の UV 照射前後の透過率変化を示す。アンドーブ試料ではほとんど吸収が見られず、UV 照射前後で透過率に変化はなかった。これに対し、Ti ドーブ試料では、UV 照射前試料は、200~300nm の波長領域において、 Ti^{4+} に起因する 5.4eV の吸収、F センター (6.05eV)、 F^+ センター (5.95eV、5.4eV、4.8eV) 等[16~19]が複合していると考えられる吸収が観察された。UV 照射後、これら紫外域の吸収は全体的に増加し、240nm 付近の Ti^{4+} と考えられる吸

吸収ピークは明瞭でなくなり、225nm 付近に吸収ピークがシフトした。これは UV 照射により、 Ti^{4+} が減少し、 F^+ センターが増加したためと考えられる。また、410nm をピークとする可視域での吸収が顕著に現れ、茶色の着色と一致した。

Fig. 2-15 は、Si、Mg、Fe ドープサファイアの UV 照射前後の透過率を示す。Si ドープ試料の場合は UV 照射により透過率に変化はなかった。Mg ドープ試料の場合には、大気中でアニールすると黒褐色と対応する可視域にブロードな吸収が現れたが、UV 照射による透過率の変化はなかった。Fe ドープ試料の場合には、紫外域に遷移吸収が見られた。また UV 照射により 400nm 付近にごくわずかではあったが吸収が見られ、淡い着色と一致した。

以上の結果から、価数変化しやすい Ti および Fe において、UV 照射による可視域での吸収、すなわち、着色が起きると結論付けられた。

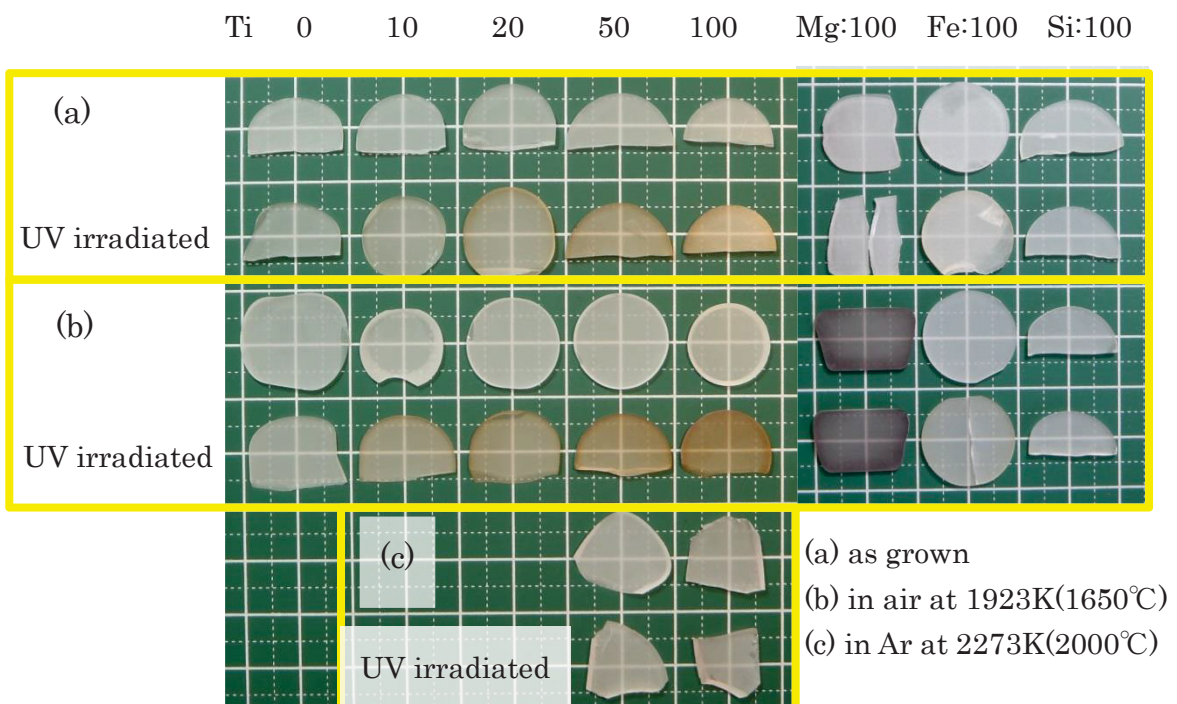


Fig. 2-12 Color change of specimens before and after UV irradiation. Specimens were (a) as grown, (b) annealed in oxidized atmosphere, (c) annealed in reduced atmosphere.

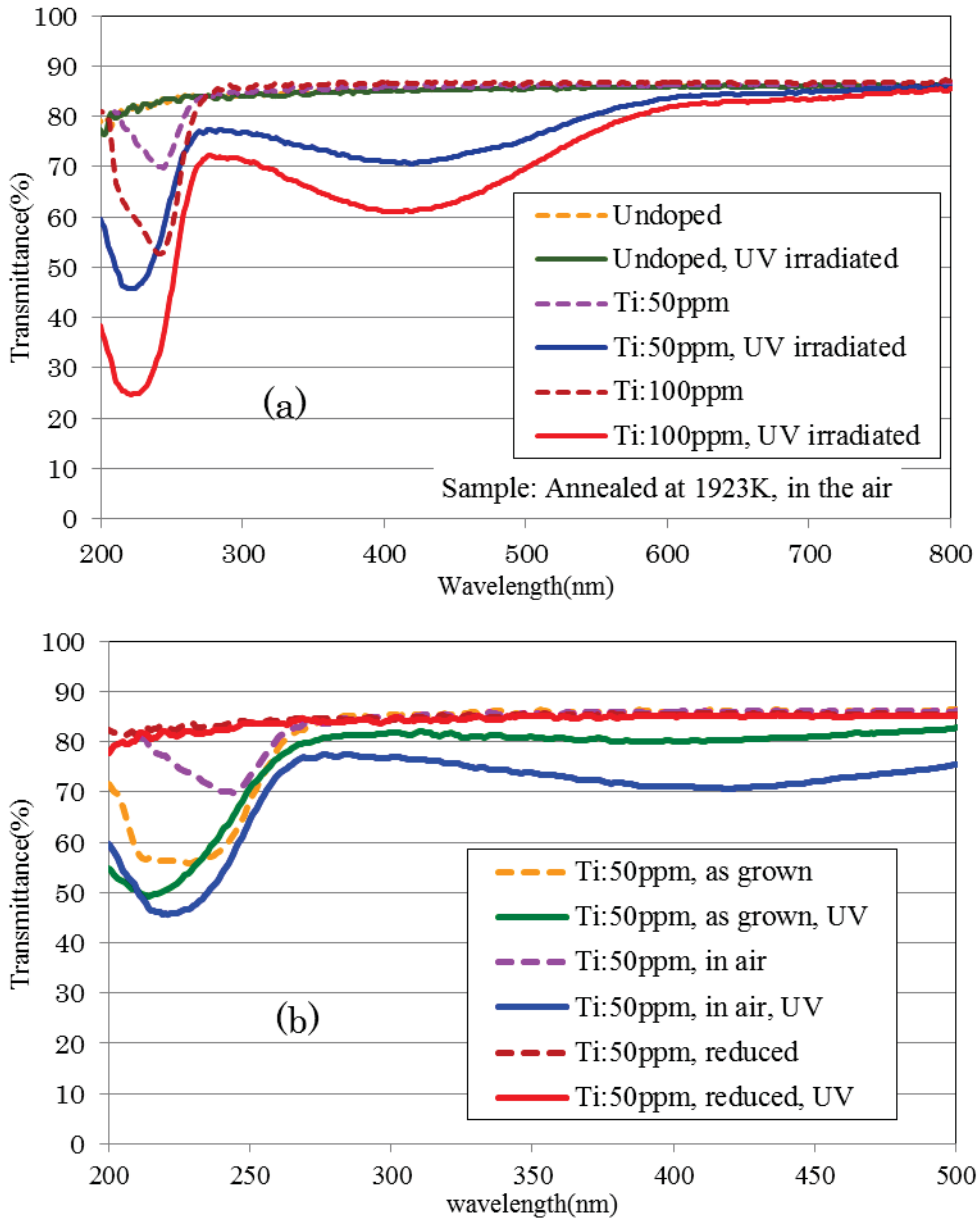


Fig.2-13 Transmittance change before and after UV irradiation
 (a) Compare between before and after UV irradiation
 (b) Detail of transmittance change in the UV region

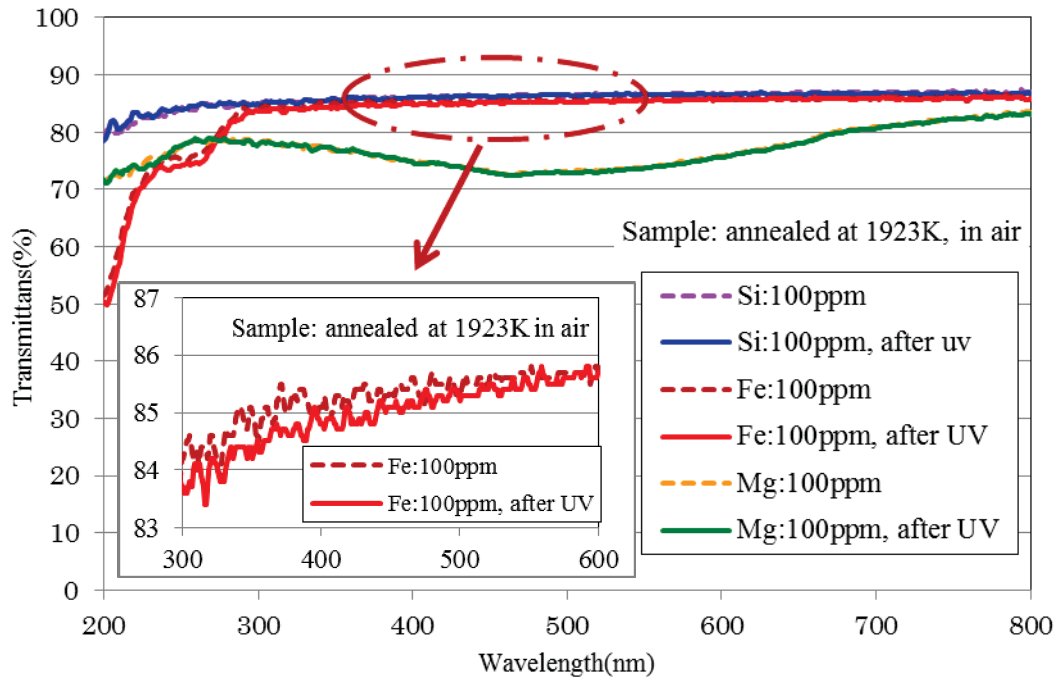


Fig.2-14 Transmittance of Si, Fe and Mg doped sapphire

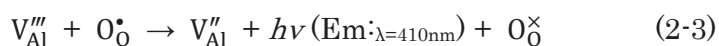
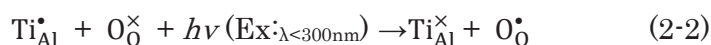
2.3.2.3 欠陥反応式によるカラーセンターについての考察

サファイア中の欠陥については非常に多くの研究がなされている[20~37]。サファイアは融点が高く結晶を育成する際には Ir、Mo、W などの高融点金属を使用するため還元雰囲気中で育成することが多い。そのため、酸素空孔($V_O^{\bullet\bullet}$)、F センター(V_O^{\times})、F⁺センター(V_O^{\bullet})など多種類の酸素空孔に起因する欠陥が確認されている[21,23,24]。(2-1)式の平衡は温度や酸素分圧により変化する。

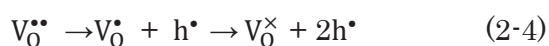


Ti ドープサファイアに関するこれまでの報告によると、Ti⁴⁺による吸収は 5.4eV(230nm)、5.2eV(240nm)に、F センターは 6.05eV(205nm)、F⁺センターは 5.95eV(210nm)、5.4eV(230nm)、4.8eV(260nm)に存在する。

またこれまで Ti ドープサファイアについて、UV 照射による可視域における吸収、すなわち 410nm 付近を中心とするブロードな吸収（以降「カラーセンター (410nm)」と記す）を論じている報告は少ないが、次の(2-2)式および(2-3)式に示されるように、Evans ら[20]、および Moskvina ら[13]は、Al サイトの空孔にホールがトラップされたことが着色の原因だと説明している。ここで、 O_O^{\bullet} は活性な酸素イオンを、 V_{Al}'' は Al 空孔にトラップされたホールを表す。

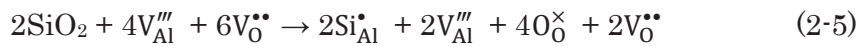


さらにショットキー型の欠陥 ($2V_{Al}''' + 3V_O^{\bullet\bullet}$) がサファイア中には存在すると考えられる。この欠陥は熱力学的に安定であるためである。また(2-4)式に示すように $V_O^{\bullet\bullet}$ が V_O^{\bullet} や V_O^{\times} に変化する際にはホール (h^{\bullet}) が生成する。この h^{\bullet} が Al 空孔 V_{Al}''' にトラップされカラーセンターが生成すると考えられている。

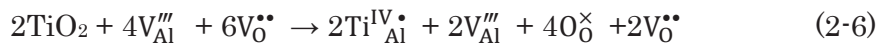


育成後のノンドープサファイアはFセンターによる200nm付近の吸収がほとんどない。また V_O^\bullet や $V_O^{\bullet\bullet}$ は電荷のバランスを取る必要があるためほとんど生成しないと考えられることから、ノンドープの as grown 結晶には、 V_{Al}''' , $V_O^{\bullet\bullet}$ と少量の V_O^\times が存在すると考えられる。空气中でアニールすると200nm付近の吸収はさらに減少することから、(2-1)式に示すようにほとんどの V_O^\times は O_O^\times に酸化される。そのためUV照射によるカラーセンターの生成はなかったものと考えられる。

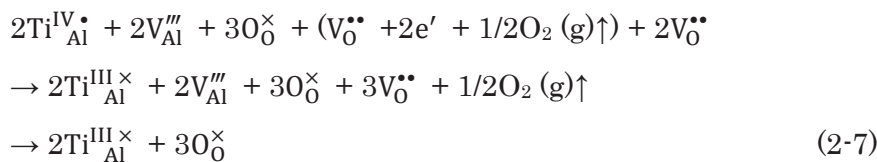
SiO₂をドープした場合、ノンドープと変わらない結果であった。このときSiイオンとOイオンはショットキー型の空孔に置換すると考えられ、(2-5)式のように $2Si_{Al}^\bullet + 4O_O^\times$ と $2V_{Al}''' + 2V_O^{\bullet\bullet}$ が生成すると考えられる。 Si_{Al}^\bullet は酸化、還元で価数変化はなく、 O_O^\times のごく一部が V_O^\times に還元されるのみで、ノンドープの場合と同様、光学特性に影響を与えなかったものと考えられる。



TiO₂をドープした場合もSiO₂の場合と同様、 $Ti^{4+}O_2^{2-}$ が $2Ti_{Al}^{IV\bullet} + 4O_O^\times$ と $2V_{Al}''' + 2V_O^{\bullet\bullet}$ を生成すると考えられる(2-6)。以降、 Ti^{IV} 、 Ti^{III} はそれぞれ Ti^{4+} 、 Ti^{3+} として存在する状態を示すものとする。



もしTiO₂が完全にTi₂O₃に還元されているとしたら、 O^{2-} は酸素ガスとして放出され同時に e' を生成する。この電子が Ti^{4+} を Ti^{3+} に還元することから、(2-7)式が(2-1)と(2-6)式から導かれる。



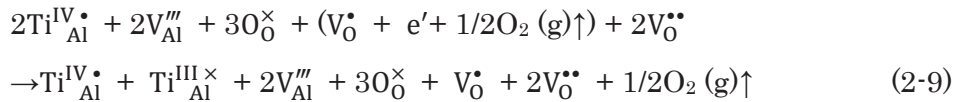
還元されたTiドープサファイアでは、(2-7)式に示すように $Ti_{Al}^{IV\bullet}$ が完全に $Ti_{Al}^{III\times}$ になったとすれば、 V_O^\times (F-center) や V_O^\bullet (F⁺-center)などの酸素欠損型カラーセンターは存在

しないため、UV 領域での吸収がほとんどない。

一方、as-grown の Ti ドープサファイアは完全な還元状態ではなく、酸素分圧は 10^{-6} atm 程度の弱還元雰囲気である。そのため(2-7)式において、電子(e) は $2\text{Ti}_{\text{Al}}^{\text{IV}\bullet}$ や酸素空孔 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ にトラップされ、 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ (F⁺-center) や $\text{V}_{\text{O}}^{\times}$ (F⁻-center)が(2-8)式に示すように生成する。

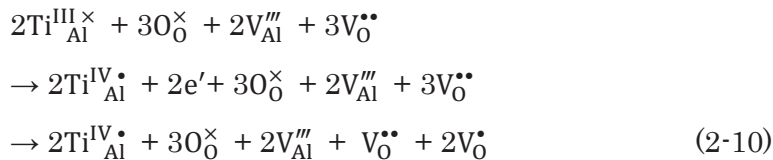


さらに電子(e)は、(2-1)式に示す $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ の形成によっても生成するため、(2-9)式が導かれる。



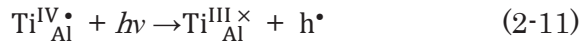
結果として as-grown の Ti ドープサファイアには、 $\text{V}_{\text{Al}}^{\text{III}}$, $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$, $\text{Ti}_{\text{Al}}^{\text{III}\times}$, $\text{Ti}_{\text{Al}}^{\text{IV}\bullet}$, $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$, $\text{V}_{\text{O}}^{\times}$ の各種の欠陥が存在する。そのため UV 領域にブロードな吸収が存在する。

酸化された Ti ドープサファイアでは、Ti は Ti^{4+} に酸化され、 $\text{V}_{\text{O}}^{\times}$ は容易に $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ に電荷の変化なく酸化される。これは Fig. 2-9(b)において、240nm のピークが明瞭になっているのに対して、210nm の吸収が減少していることと対応する。式(2-7)および(2-9)において、 $\text{Ti}_{\text{Al}}^{\text{III}\times}$ は $\text{Ti}_{\text{Al}}^{\text{IV}\bullet}$ は逆の反応で酸化され電子が生成し、 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ にトラップされ、再度 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ が生成する。よってこれらの式から(2-10)式が導かれる。

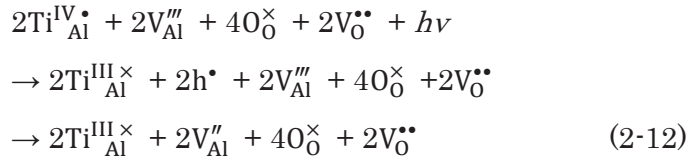


そして、酸化された Ti ドープサファイア中には $\text{V}_{\text{Al}}^{\text{III}}$, $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$, $\text{Ti}_{\text{Al}}^{\text{IV}\bullet}$, $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ が存在することとなり、メインの Ti^{4+} による吸収とわずかに F⁺センターによる吸収が見られる。

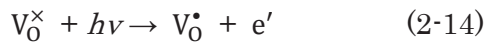
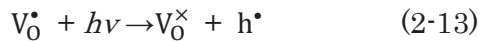
UV 照射により、 $\text{Ti}_{\text{Al}}^{\text{IV}\bullet}$ は UV を吸収し、 $\text{Ti}_{\text{Al}}^{\text{III}\times}$ とホール (h^{\bullet})となる。



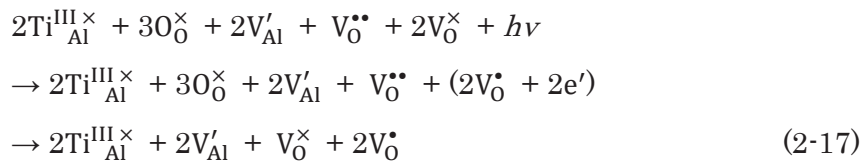
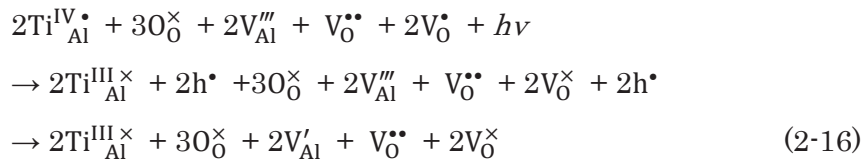
生成したホール(h[•])は Al 空孔にトラップされ、新たなカラーセンターが生成し、茶色に着色する。しかしこのカラーセンターがV_{Al}^{''}, V_{Al}['], V_{Al}[×] のいずれであるかはこの研究からはわからない。



それと同時に、F-center (V₀[×]) と F⁺-center (V₀[•]) も UV により励起されホール (h[•]) と電子 (e['])を生成する。この電子が酸素空孔(V₀^{••}) にトラップされ F⁺-センター(V₀[•])を新たに生成する。



この(2-13)から(2-15)式の連鎖反応により、F-center (V₀[×]) と F⁺-center (V₀[•]) が増加し、結果として 200~300nm の吸収が増加する。さらに(2-10)式は次の(2-16)、(2-17)式のよりに書き換えることもできる。



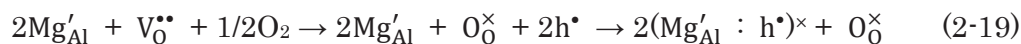
結局、UV 照射後には Ti_{Al}^{III×}, V_{Al}^{'''}, (V_{Al}^{''}, V_{Al}['], V_{Al}[×]), V₀^{••}, (V₀[•], V₀[×]) の点欠陥が存在するこ

とになる。そして Al 空孔にトラップされたホール (V_{Al}'' , V_{Al}' , V_{Al}^{\times}) が可視域での吸収の原因であると考えられる。

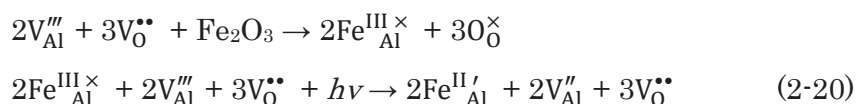
MgO をドーブした場合、(2-18)式のように表される。



この場合、 V_O^{\times} や V_O^{\bullet} は存在せず、as-grown で Mg ドープサファイアは無色である。しかしながら、大気中でアニールすると 450nm 付近にピークを持つブロードな吸収が現れ、黒褐色に着色する。この吸収は Ti ドープサファイアに UV を照射したとき茶色に着色する Al 空孔にトラップされたカラーセンターと類似している。おそらく酸化時に、 $V_O^{\bullet\bullet}$ からホールが放出されこれが Mg'_{Al} にトラップされたと考えられる。ここで $(Mg'_{Al} : h^{\bullet})^{\times}$ は Al サイトに置換した Mg イオンに、ホールがトラップされた状態を示す。UV 照射で色や吸収に変化がなかったのは、Mg の価数変化がなく、 V_O^{\times} や V_O^{\bullet} の UV 域に吸収のあるカラーセンターがないためと考えられる。



Fe ドープサファイアの場合、Fe のほとんどは Al サイトに Fe^{3+} として置換していると考えられる。しかしごく少量は Fe^{2+} として存在し、この時ホールを放出することから F センターや F^+ センターは as-grown 結晶にはほとんど存在しない。しかし、UV 域には Fe^{3+} の遷移吸収が存在するため、UV を照射すると $Fe_{Al}^{III \times}$ が Fe_{Al}^{II} となりホールを生成する。このホールが Al 空孔にトラップされ、Ti ドープサファイアと同様のカラーセンターを生じたものと考えられる。しかし Fe は 3+ として比較的安定にサファイア中に存在していると考えられ、カラーセンターによる吸収は極くわずかである。



2.3.2.4 フォトルミネッセンス (PL)

Ti ドープサファイアにおけるカラーセンターと青色発光には関係があることが知られている。これまで青色発光が Ti^{4+} 、 Ti^{3+} 、 F^+ センターによるなどのいくつかの報告があるが、実際にはよくわかっていないことが残されている。

Fig. 2-15 に 254nm で励起した場合の PL スペクトルを示す。254nm の波長は、低圧水銀ランプの主波長であり、 Ti^{4+} (240nm)や F^+ センター(258nm)の波長とも近い。酸化された Ti ドープサファイアは、410nm にピークを持つ顕著な発光を示した。この波長は UV 照射後のカラーセンターの吸収ピークの波長とも一致する。発光強度は Ti^{4+} の量に比例して増加した。これに対し、ノンドープサファイアや還元された Ti^{3+} ドープサファイアにおいてはほとんど発光は見られなかった。Si, Fe, Mg ドープサファイアにおいても発光はほとんど観察されなかった。よってこの青色の発光は、 Ti^{4+} に起因するものであると考えられる。

Fig.2-16 に、410nm の発光の励起波長依存性を示す。200nm から照射するため初期に発光強度が低下していることを考慮する必要があるが、励起波長のピークは約 230~240nm である。この波長は F^- center(205nm)の波長とは異なることから、 Ti^{4+} に起因するものと考えられることができる。

Fig. 2-17 に、Fig. 2-15 における発光強度と Fig. 2-12 における UV 照射後の 410nm における吸収係数の関係を示す。発光強度と吸収係数はともに Ti^{4+} 量に比例してほぼ直線的に増加している。この強い相関からも、UV 照射による着色が Ti^{4+} に起因するものであることがうかがえる。FFM による育成では、ブールの外周部にドープした元素が偏析することが知られている。これまでの実験で、変動の大きい値ではあるが、中心部でドープ量の 20~50%、外周部で 120~180%の濃度になることがわかっている。今回 Ti を 50ppm ドープした試料では、中心部で 14ppm、外周部で 78ppm が ICP 分析で検出された。他の濃度でも、発光強度や吸収係数の結果から、ほぼ同様の割合で Ti がドープされているものと考えられる。

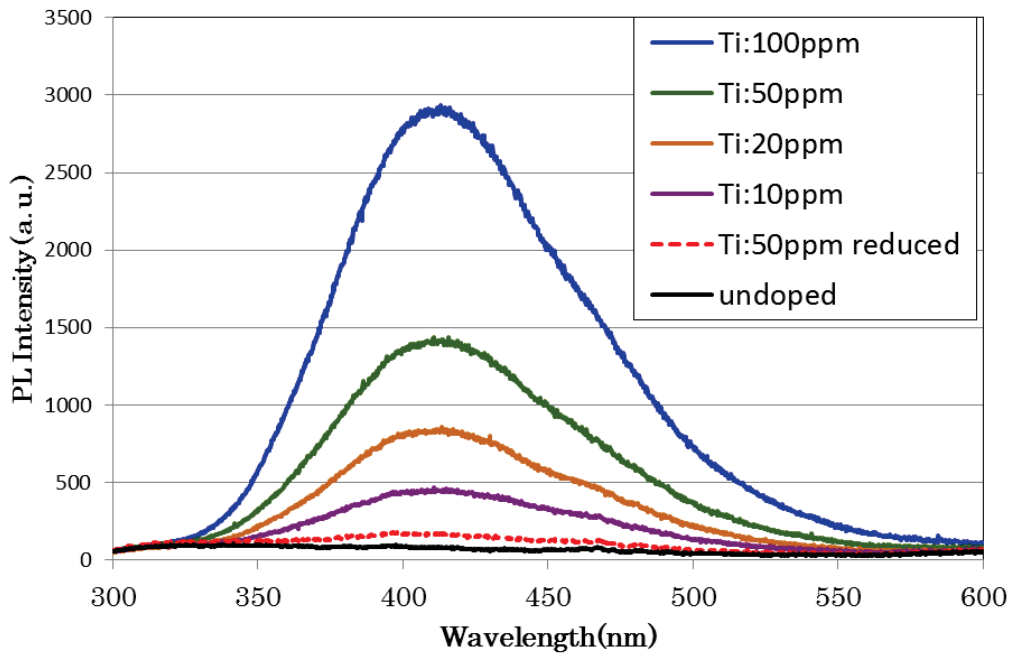


Fig. 2-15 Photoluminescence spectrum of Ti-doped sapphire.

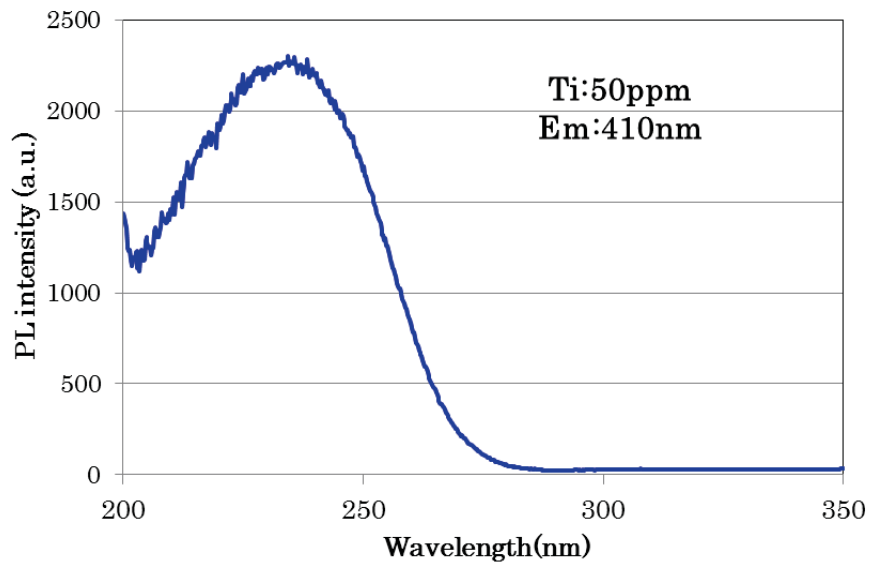


Fig. 2-16 Exiting-wavelength dependence for 410nm emission.

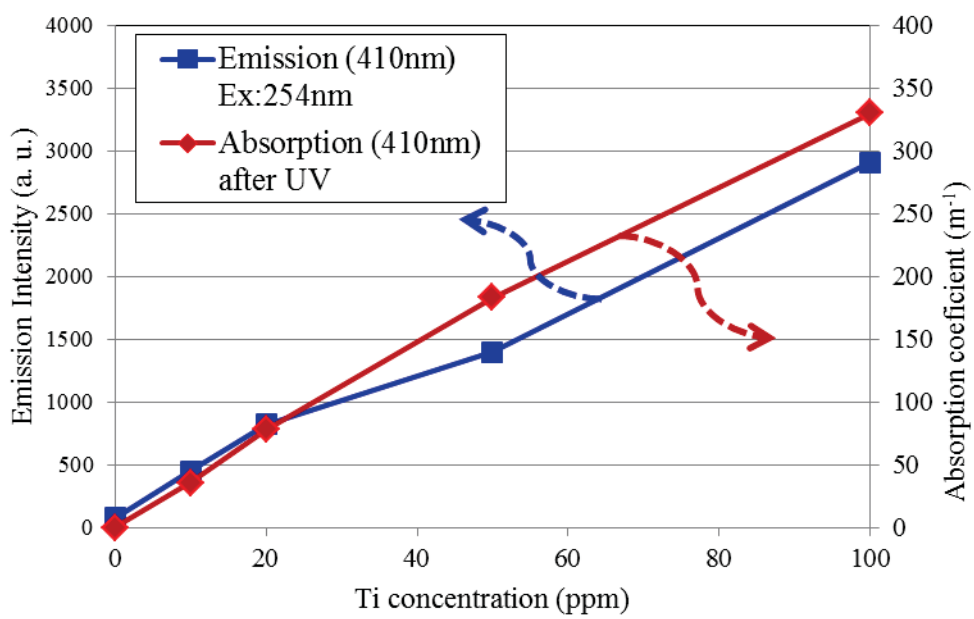


Fig. 2-17 Emission and absorption versus Ti concentration

2.3.2.5 Ti-Fe、Ti-Mg 共ドーブの効果

アルミナセラミックスにおいては、UV 照射着色が Mn と Fe の共添加によって防止できることが報告されている[38]。そこで Ti^{4+} を Fe^{2+} や Mg^{2+} と共ドーブすることにより、着色が防止できないか実験した。前述の通り着色のメカニズムは、(1) UV 照射により Ti^{4+} が Ti^{3+} となりホールを生成する、(2) そのホールが Al 空孔にトラップされカラーセンターを生成する、というプロセスである。そこで $(1/2Ti^{4+} + 1/2Fe^{2+})^{3+}$ または $(1/2Ti^{4+} + 1/2Mg^{2+})^{3+}$ のペアを形成すれば Ti^{4+} は電荷が補償され安定である。さらに Ti^{4+} から Ti^{3+} となりホールを生成したとしても、 Fe^{2+} が Fe^{3+} となりホールを消費する $(Ti^{4+} + Fe^{2+}) \rightarrow (Ti^{3+} + Fe^{3+})$ ことが期待できる。

Fig. 2-19 に UV 照射後の吸収係数と PL 発光強度を示す。いずれも Ti-Fe、Ti-Mg の共ドーブにより期待通り減少していた。これらの値は Ti のみの場合に比べ約半分に減少していたものの、完全にはなくならなかった。これは共ドーブした元素が約半分しか有効にペアを形成していないためであると考えられる。

また Mg ドープサファイアは大気中でアニールすると黒褐色に着色したが、Ti と Mg を共ドーブした場合は、大気中でアニールしても無色であった。これは Ti^{3+} が Ti^{4+} に酸化され電子を放出するが、その電子が式(2-16)で生成するホールと打ち消し合うことで電荷のバランスを取り、無色になったものと考えられる。

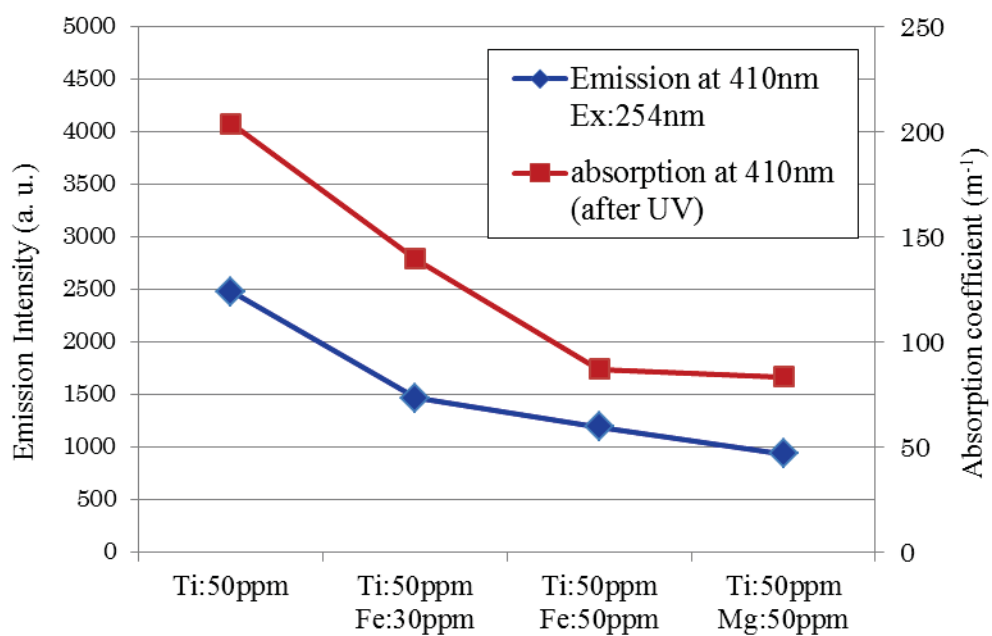


Fig. 2-18 PL emission and absorption after UV irradiation of co-doped sapphire.

2. 4 本章のまとめ

本章においては、FFMにより各種の元素をドーピングしたサファイアを育成し、その光学特性について調査を行った。

まず、遷移金属元素をドーピングした場合のドーピング量や熱処理雰囲気での透過率がどのように変化するかを調査した。その結果、3価の状態ではAlサイトに置換すると遷移金属固有の吸収を示し、着色することが明らかになった。

次に、Tiドーピングサファイアにおいて、UVを照射すると茶色に着色するという問題の解決を図るべく、そのメカニズムを他の元素(Fe, Mg, Si)をドーピングした場合と比較して調査した。Tiドーピングサファイアは、育成直後Ti³⁺に起因する薄いピンク色をしているが、空気中でアニールするとTi⁴⁺に変化し無色になった。これにUV照射すると茶色く変色した。UV照射により着色するメカニズムは、UV照射によりTi⁴⁺がTi³⁺へ変化し、同時に生成されるホールがAl空孔にトラップされることにより、300~600nmにかけてのブロードな吸収が生じたと推定された。UV照射時に青色の発光が見られるが、これはFセンターやF⁺センターによるものではなく、Ti⁴⁺に起因するものであると考えられた。このUV照射による着色は、Fe³⁺がFe²⁺に変化することによっても生じるが、Feは3価で比較的安定であるため、着色はごくわずかであった。さらにMgドーピングサファイアを空気中で熱処理すると黒褐色に着色した。この現象も酸化時にホールがAlサイトに置換したMgイオンにトラップされ起こるものと推論した。

これらの考察を元に、Tiによる着色を電荷補償により軽減することを試みた。その結果、Ti+FeおよびTi+Mgのコドーピングにより、Tiの価数変化を制御し、UV照射による着色が軽減することを確認した。

参考文献 (第2章)

- [1] 広瀬三夫「宝石をつくる」全国出版社刊 (1983)
- [2] 米澤卓三「メルトから製造される宝石と用途」、セラミックス、31、501-504 (1996)
- [3] 米澤卓三、山本博文「ベルヌーイ法 ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$)」バルク単結晶の最新技術と応用開発、シーエムシー出版、p195-201 (2006)
- [4] http://www.is.nagoya-u.ac.jp/dep-cs/morilabo/pdf_file_quantum/1.pdf
- [5] 川南修一、安達信泰、太田敏孝、名古屋工業大学先進セラミックス研究センター年報、**Vol.1**, 3-8 (2012)
- [6] S. Kawaminami, H. Yamamoto, Y. Murata, J. Toyoshima and K. Uwe, *Publication of Patent applications in Japan*, P2004-123467A (2004).
- [7] P. F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am.*, **B3**, 125 (1986).
- [8] K. F. Wall and A. Sanchez, *The Lincoln Laboratory Journal*, **3**, 447-462 (1990).
- [9] B. Macalik, L. E. Bausa, J. Garcia-Sole, F. Jaque, J. E. Munoz Santiuste and I. Vergara, *Appl. Phys.*, **B55**, 144-147 (1992).
- [10] G. Blasse and J. W. M. Verweij, *Materials Chemistry and Physics*, **26**, 131-137 (1990).
- [11] Y. V. Malyukin, A. N. Lebedenko, N. L. Pogrebnyk, L.A. Litvinov, M. Roth and N. I. Leonyuk, *Optics Communications*, **186**, 121-125 (2000).
- [12] T. Daimon, H. Naruse, H. Watanabe, H. Oda and A. Yamanaka, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **18**, 102012 (2011).
- [13] N. A. Moskvin, V. A. Sandulenko and E. A. Sidorova, *J. Appl. Spectroscopy*, **32**, 592-596 (1980).
- [14] J. Kvapil, B. Perner, J. Sulovsky and J. Kvapil, *Kristall und Technik*, **8**, 247-251 (1973).
- [15] G. Molnar, M. Benabdesselam, J. Borossay, D. Lapraz, P. Iacconi, V. S. Kortov and A. I. Surdo, *Radian Measurements*, **33**, 663-667 (2001).
- [16] K. H. Lee, and J. H. Crawford, Jr., *Physical Review B*, **19**, 3217-3221 (1979).
- [17] J. D. Brewer, B. T. Jeffries, and G. P. Snmmers, *Physical Review B*, **22**, 4900-4906 (1980).

- [18] S. Choi and T. Takeuchi, *Physical Review Letters*, **50**, 1474-1477 (1983).
- [19] R. C. Powell, J. L. Caslavsky, Z. AlShaieb and J. M. Bowen, *J. Appl. Phys.*, **58**, 2331-2336 (1985).
- [20] B. D. Evans, G. J. Pogatshnik, and Y. Chen, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B91**, 258-262 (1994).
- [21] B. D. Evans and L. S. Cain, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **134**, 329-332 (1995).
- [22] S. V. Solov'ev, I. I. Milman, and A. I. Syurdo, *Physics of the Solid State*, **54**, 726-734 (2012).
- [23] V. S. Kortov, I. A. Vainshtein, A. S. Vokhmintsev, and N. V. Gavrilov, *J. Appl. Spectroscopy*, **75**, 452-455 (2008).
- [24] A. I. Surdo, V. S. Kortov, and V. A. Pustovarov, *Radiation Measurements*, **33**, 587-591 (2001).
- [25] W. Chen, H. Tang, C. Shi, J. Deng, J. Shi, Y. Zhou, S. Xia, Y. Wang, and S. Yin, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 317-319 (1995).
- [26] M. Yamaga, T. Yosida, S. Hara, N. Kodama, and B. Henderson, *J. Appl. Phys.*, **75**, 1111-1117 (1994).
- [27] N. A. Kulagin, *Optics and Spectroscopy*, **101**, 402-409 (2006).
- [28] M. J. Springs and J. A. Valbis, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **125**, k165 (1984).
- [29] S. K. Mehta and S. Sengupta, *Nuclear Instruments and Methods*, **164**, 349-354 (1979).
- [30] P. A. Kulis, M. J. Springs, I. A. Tale, V. S. Vainer, and J. A. Valbis, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **104**, 719 (1981).
- [31] G. Molnar, J. Borossay, M. Benabdesselan, P. Iacconi, D. Lapraz, K. Suvegh, and A. Vertes, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **179**, 249-260 (2000).
- [32] R. Reisfeld, M. Eyal and C. K. Jorgensen, *Chimia*, **41**, 117-119 (1987).
- [33] P. Lacovara, L. Esterowitz, and M. Kokta, *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-21**, 1614-1618 (1985).
- [34] N. D. M. Hine, K. Frensch, W. M. C. Foulkes, M. W. Finnis, and A. H. Heuer, www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/esdg_slides/hine030609.pdf (2009).

- [35] D. Lapraz, P. Iaconi, Y. Sayadi, P. Keller, J. Barthe, and G. Portal, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **108**, 783-794 (1988).
- [36] B. Li, S. L. Oliveira, S. C. Rand, J. A. Azurdia, T. R. Hinklin, J. C. Marchal, and R. M. Laine, *J. Appl. Phys.*, **101**, 053534 (2007).
- [37] S. Sanyal, and M. S. Akselrod, *J. Appl. Phys.*, **98**, 033518 (2005).
- [38] M. Yanagisawa, I. Sugiura, T. Hotta, J. Tsubaki and H. Hosono, *J. Cer. Soc. Japan*, **101**, 1189-1191 (1993).

第3章 大型サファイアの育成とその紫外域での光学特性

3.1 はじめに

サファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶) は紫外から赤外までの広い範囲で吸収が無く透明である、化学的、熱的に安定である、材料が入手しやすいなど多くの利点を有し、各種の用途に使用されている[1]。1990年代に青色LEDが開発されて以来、サファイアの需要は急拡大している。現在では照明や液晶(LCD)のバックライトなどに使用される白色LEDのほとんどにサファイア基板が使用されている。

LED用のサファイア基板は、シリコンウェハと同様プロセスコストを減少させるために大型化が望まれている。2000年代当初は2インチのウェハであったものが、3インチ、4インチのウェハが使用されるようになった。現在は4インチが主流であるが、6インチウェハも量産に使用され始めており、8インチウェハも近い将来量産されると思われる。

現在LED基板用として使用されているサファイアの育成方法は、KY法、HEM、EFG法、水平ブリッジマン法などがあり、多くのメーカーが様々な育成方法で品質と低コスト化を競っている。

一方、近年紫外線発光LEDが開発されるなど[2,3]、UV光を利用したアプリケーションが数多く開発されており、サファイアがLED基板としてはもちろん、UV透過材料としても注目されている。しかし、製造方法や不純物によって吸収を生じることもあり、酸素欠損によるカラーセンターについての報告もいくつかなされている[4~9]。

サファイアの融点は 2050°C と高いため、単結晶の育成にはIr, Mo, Wなどの高融点金属をるつぽに使用する。そのため不活性ガス中や還元雰囲気中で結晶を育成することが多く、酸素欠損型の欠陥が生じやすい。サファイアのバンドギャップは約 9eV で、約 140nm 以上の波長の光が透過する[10~12]。しかし実際には 200nm 付近で吸収が存在することが多く[13,14]、真空紫外域で透過率の高い材料が望まれている。サファイアのVUV域での吸収やルミネッセンスに関する研究も多くされているが[15~18]、製法や欠陥による特性はまだよく理解されていないところが残されている。

3. 2 TSMG 法の原理と特徴

大型サファイアの育成は、TSMG (Top Seeded Melt Growth) 法と呼ぶ独自の方法で実施した[19]。Fig. 3-1 に装置の写真を示す (TSMG 法の概念図は Fig.1-8 参照)。また Table 3-1 に TSMG 法の特徴を CZ 法、KY 法と比較して示す。

TSMG 法はゆっくり回転させながら少しだけ引き上げる点が回転引き上げ法 (CZ 法) やキロプロス法 (KY 法) と異なる。CZ 法は成長界面がメルトの表面付近であるため温度勾配が比較的大きいのに対して、TSMG 法は液中でゆっくり成長させるため温度勾配の小さな条件で育成が可能で結晶品質に優れるという特徴がある。この点では KY 法と同様であるが、ゆっくり回転させながら少しだけ引き上げる点が KY 法と異なり、るつぼとの接触がなく、形状の制御が容易であるという特徴がある。結晶を少しだけ引き上げながら回転させることによって、結晶を円柱状に成長させることが可能で、引き上げ速度と冷却速度を制御することにより希望の形状が得られ、固化率を 90%以上とすることが可能である。さらに結晶成長方位を任意に選択できるため、必要とする面方位に適した結晶を育成できるという利点がある。

しかしながら TSMG 法はヒーターなどにカーボン部材を使用していることから、酸素欠損型の吸収を生じやすい。そこで本研究では、TSMG 法で育成したサファイアの光透過特性と、熱処理による紫外域での透過率変化を詳細に調査することとした。併せて製法や雰囲気の違いによる光透過特性を調査し考察することにした。



Fig. 3-1 Photograph of the TSMG furnaces.

Table 3-1 Comparison table of growing methods.

	CZ	TSMG	KY
Classification	Melt Growth	Melt Growth	Melt Growth
Pull-up	Yes	Yes	No
Rotation	Yes	Yes	No
Growth Point	Near the Fluid Level	In the Melt	In the Melt
Temperature Gradient	Large	Small	Small
Crystal's Diameter	Small	Large	Large
Contact with Crucible	None	None	Yes
Control of Shape	Easy	Possible	Difficult
Growing Direction	<i>a, c</i>	<i>a, c, r, m</i>	<i>a</i>

3. 3 実験方法

大型サファイア結晶はクラックル (FFM で結晶化後粉砕) を原料とし、TSMG 法で育成した。育成した結晶中の不純物は ICP 分析ではすべて検出限界以下であった ($\text{Fe}<1\text{ppm}$, $\text{Cr}<2\text{ppm}$, $\text{Ti}<0.5\text{ppm}$, $\text{Si}<10\text{ppm}$, $\text{Mo}<5\text{ppm}$)。育成方法や育成雰囲気の違いを比較検討するために、CZ 法、火炎溶融法 (Flame-Fusion Method 「FFM」) でもサファイアを育成した。

Table 3-2 に本実験の結晶育成条件を示す。TSMG 法での育成は Ar ガス雰囲気中で実施したが、ヒーターなどの炉材にカーボンを使用しているため還元雰囲気下での育成となっている。比較の目的で、通常よりも CO が多く存在する強還元雰囲気下での育成も行った (以下「SR-TSMG」と記す)。CZ 法は Ir りつぼを使用し、 $\text{N}_2+\text{O}_2(2\%)$ 中で育成を行った。FFM は水素-酸素燃焼炎中で育成した。

得られた結晶は、 $c(0001)$ 面または $a(11-20)$ 面が透過面になるように切り出し、厚み 2~10mm になるように鏡面研磨した。これを雰囲気調整が可能な縦型管状炉 (雰囲気: 乾燥空気 (露点 -70°C)、 O_2 、湿潤 $\text{H}_2(2\%)/\text{N}_2$ ガスを 1LPM フロー) で 1400°C および 1500°C で処理した。さらに SR-TSMG 試料については、電気炉 (大気中、 $1650^\circ\text{C}-10\text{h}$)、およびガス炉 (H_2-O_2 燃焼炎中、 $1650^\circ\text{C}-10\text{h}$ および $1750^\circ\text{C}-10\text{h}$) でアニールした。

200nm~2000nm の透過率は HITACHI U-4100 分光光度計、120~300nm の透過率は JASCO KV-201、また赤外の透過率は JASCO FT/IR 4100 を使用した。フォトルミネッセンス(PL)は HITACHI F-7000 を使用した。X 線ロックアップカーブ(XRC)は RIGAKU Smart Lab 4 結晶法にて測定した。

Table 3-2 Growing conditions and preparation of specimens.

	FFM	CZ	TSMG
Growing direction	<i>a</i> -axis	<i>c</i> -axis	<i>c</i> -axis
Pulling (growing) rate	10 mm/h	2 mm/h	0.2 mm/h
Rotating speed	none	10 rpm	0.2 rpm
Atmosphere	H ₂ -O ₂ flame	N ₂ +O ₂ (2%)	Ar, Ar+CO
Crystal size	φ20x40mm	φ50x100mm	φ250x300mm
Specimens	5mmt	φ23x5mmt	φ23x1,2,5mmt φ33x10mmt

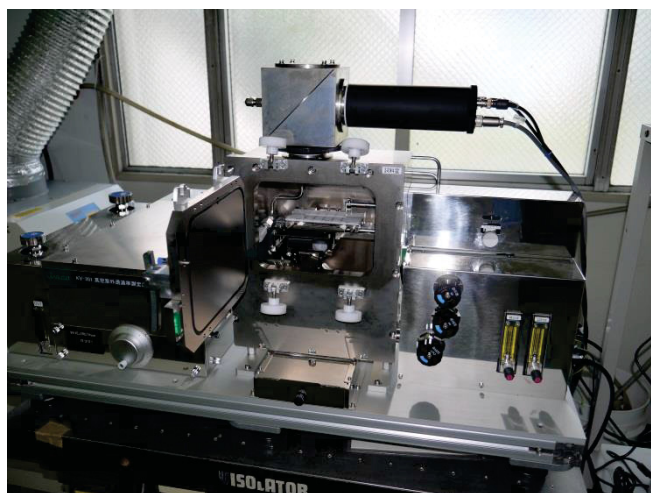


Fig. 3-2 Photograph of Vacuum Ultra-Violet Spectrophotometer.

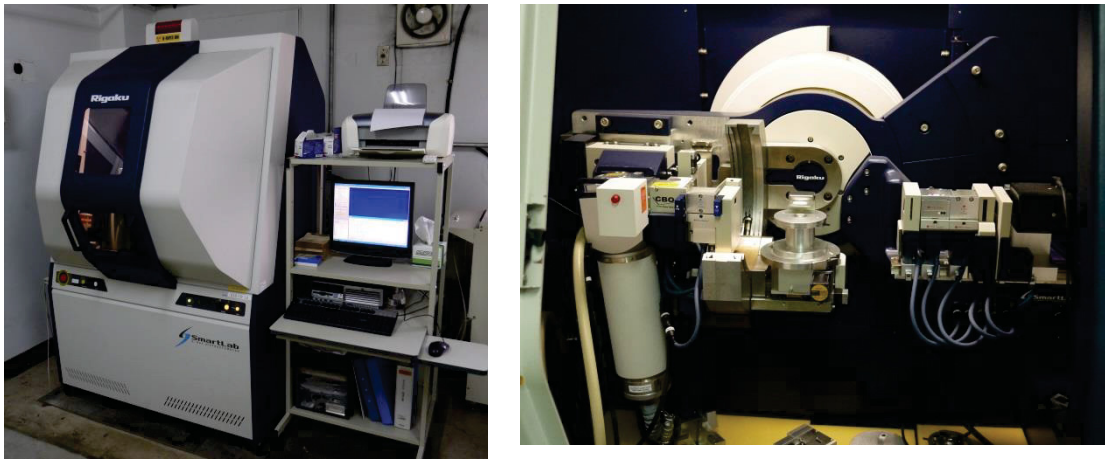


Fig. 3-3 Photograph of X-ray diffractometer.

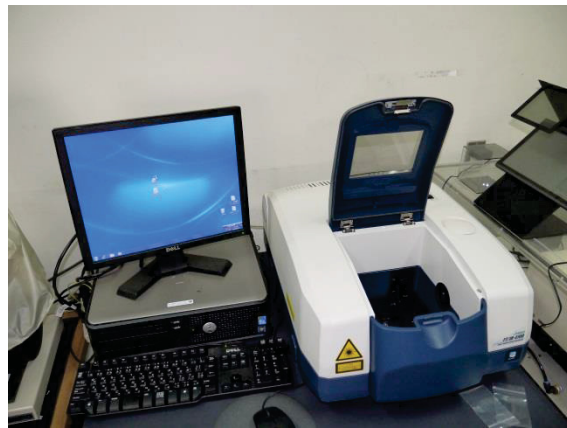


Fig. 3-4 Photograph of FT-IR spectrophotometer.

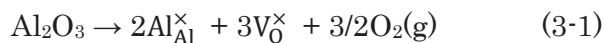
3. 4 実験結果及び考察

3.4.1 結晶育成

3種類の方法で育成した結晶の写真と XRC を Fig. 3-5 に示す。FFM で育成した結晶は、ピーク割れが見られた。FFM は育成速度が速く温度勾配の大きな育成方法であり、結晶上部の融液層の厚みが薄いためサブグレインバウンダリが生成したためと考えられる。CZ 法で育成したサファイアは、FFM のようなピーク割れはなかったが半値幅は 12arcsec であった。これに対し TSMG サファイアの XRC (X 線ロッキングカーブ) の半値幅は 5arcsec 以下で装置分解能の限界に近く優れた結晶品質であった。

3.4.2 育成方法の違いによる透過率

Fig. 3-6 に 3種類の方法で育成した結晶の透過率を示す。計算値はセルマイヤーの屈折率分散式[21]を用いて算出した。TSMG 法で育成した結晶は、200nm 付近に顕著な吸収が見られ、これはこれまでに報告されている酸素欠損によるカラーセンター (F-center (205nm)) によるものである[5~10]。F センターは(3-1)式のように生成する。サファイアは還元雰囲気中で酸素欠損が生じやすいが、Al はサイトの 2/3 しか占有していないため、Al 空孔は生成しにくく、F センターが生成する。また、TSMG 結晶では、F⁺-center (230nm, 258nm)による吸収もしばしば観察される。



CZ 法で育成した結晶は F センターの吸収は顕著ではないが、258nm、180nm および 160nm 付近に吸収があった。これらの吸収ピークは何によるものか不明で、F⁺センター、または他のカラーセンターと思われる。FFM で育成したサファイアも CZ と同様 258nm、180nm、160nm 付近に吸収が見られたが、CZ よりも吸収は小さく透過率は高かった。CZ 結晶は O₂ が 2%存在する雰囲気下で育成しているのに対して、FFM サファイアは酸素分圧が約 10⁻⁶atm の酸素-水素燃焼炎中で育成している。酸素-水素燃焼炎中では、O 原子は雰囲気中に十分に存在しているため F センターの吸収がなく、F⁺センターの吸収が CZ に比べ小さかったことから、水素がカラーセンターの生成に有効である可能性も考えられる。

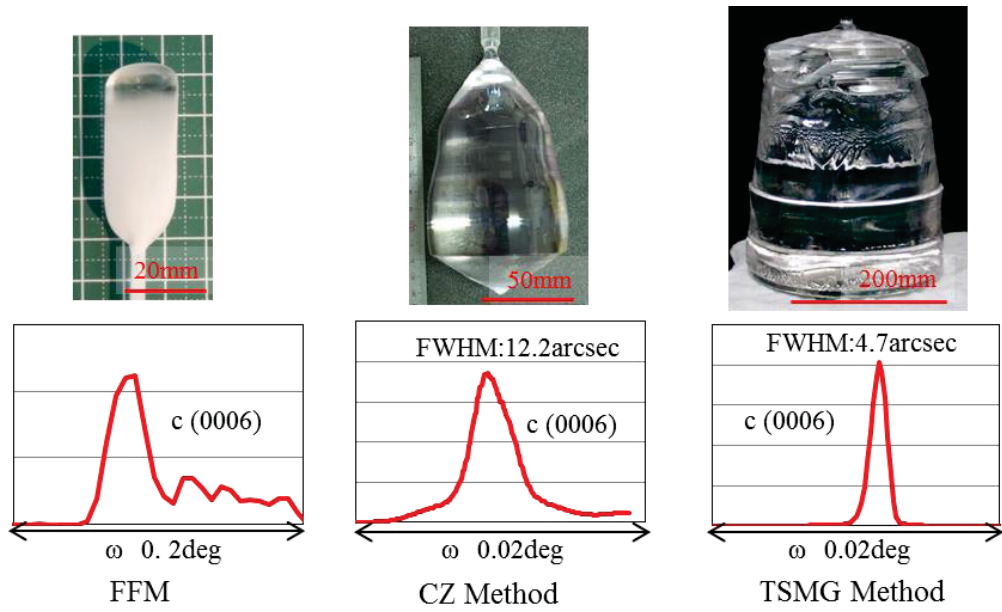


Fig. 3-5 Photograph of grown crystals and their XRCs.

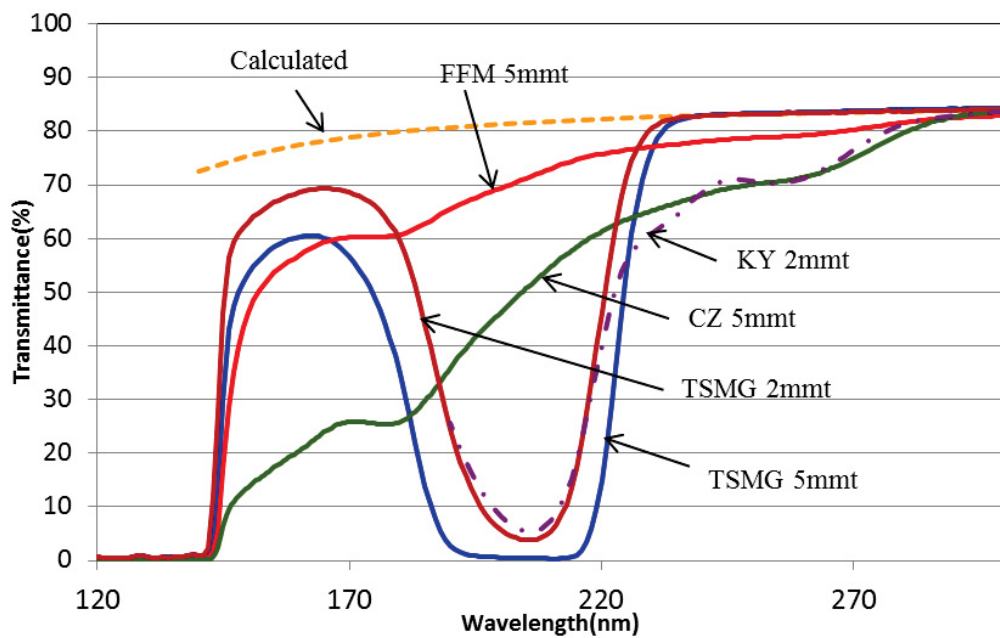


Fig. 3-6 Transmittance of as grown crystals in UV region.
(specimens: *c*-plane)

3.4.3 TSMG 法で育成したサファイアの光学特性

3.4.3.1 as-grown 結晶の透過率

Fig. 3-7 に TSMG 法で育成したサファイアの as-grown での透過率を示す。F センターによる吸収がいずれの試料にも見られ、厚い試料や強還元試料では F⁺センターの吸収も見られた。

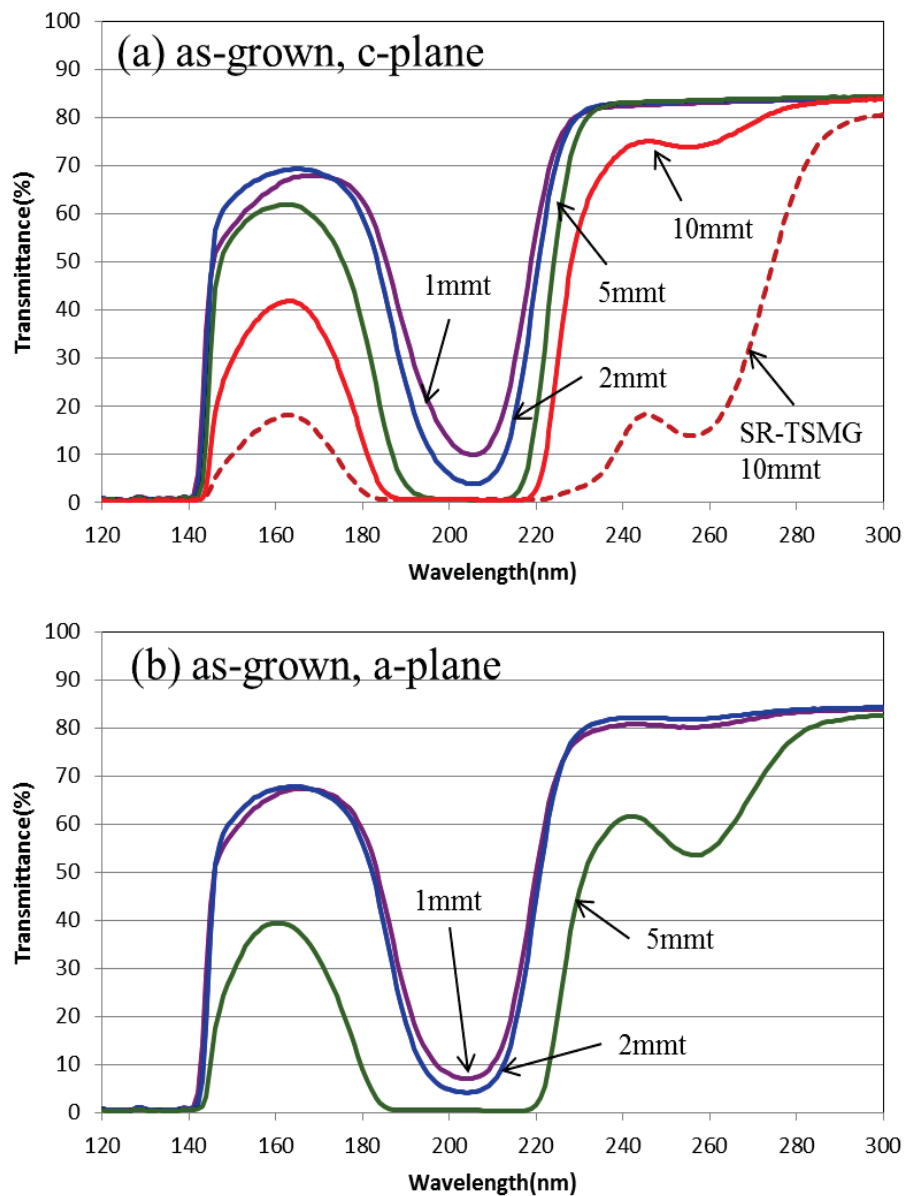
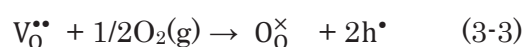
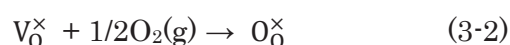


Fig. 3-7 Transmittance as-grown crystals, (a) *c* (0001) plane, (b) *a* (11-20) plane.

3.4.3.2 熱処理による透過率変化

Fig. 3-8 に 1400°C, 10h、雰囲気を変えて熱処理した後の透過率を示す。O₂ 中アニールが最も F センターの解消に効果があり、*c* 面 2mmt の試料では F センターの減少による透過率改善が見られ、205nm で約 60%まで改善した。また同じ *c* 面 2mmt の試料で、H₂(2%)-H₂O(2%)/N₂ ガスおよび空気中で熱処理した場合、205nm で約 30%まで透過率が改善した。H₂(2%)-H₂O(2%)/N₂ ガス雰囲気の酸素分圧は 1400°C で約 10⁻¹⁰atm で、FFM の育成雰囲気と H₂/H₂O 比は同程度である。それでも空気中と同程度の透過率向上が見られたことから、活性な O 原子が有効に機能していると考えられる。*c* 面と *a* 面を比べると、*c* 面の方が F センターが減少していて、透過率が改善している。これは結晶構造が *c* 軸方向に酸素とアルミニウムのレイヤーを重ねた構造をしており、アルミニウムイオンは 3 分の 2 のサイトしか占めていないため、*c* 軸方向の酸素の拡散速度が速いためと考えられる[22,23]。

O₂ 中で熱処理をした場合(3-2)式に示すように F センターの吸収は減少する。しかし 258nm 付近と 195nm 付近にピークがあり、VUV 域の吸収が増加した。170nm と 195nm に F⁺センターによる吸収があるとの報告がある[18,26]。サファイア中ではショットキー型の欠陥(2V_{Al}^{'''} + 3V_O^{••})が少なからず存在していて、これらは熱力学的に安定な欠陥である。しかし V_O^{••} はカラーセンターとして振る舞わないと考えられ、O_O[×] に酸化されるときホール(h[•])を生成する(3-3 式)。このホールが V_O[×] にトラップされて V_O[×] を生成すると考えられる(3-4 式)。



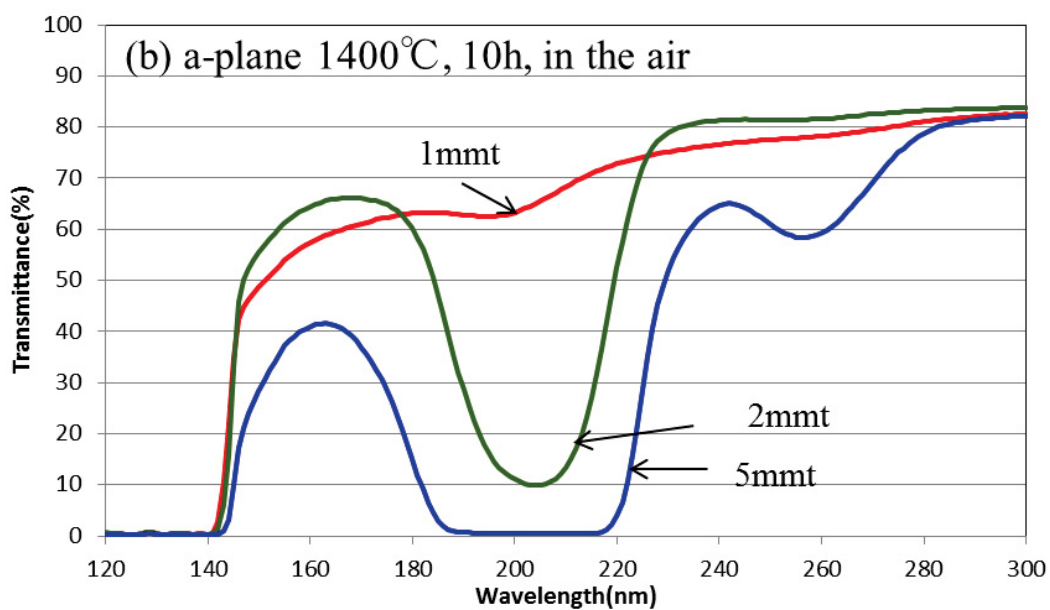
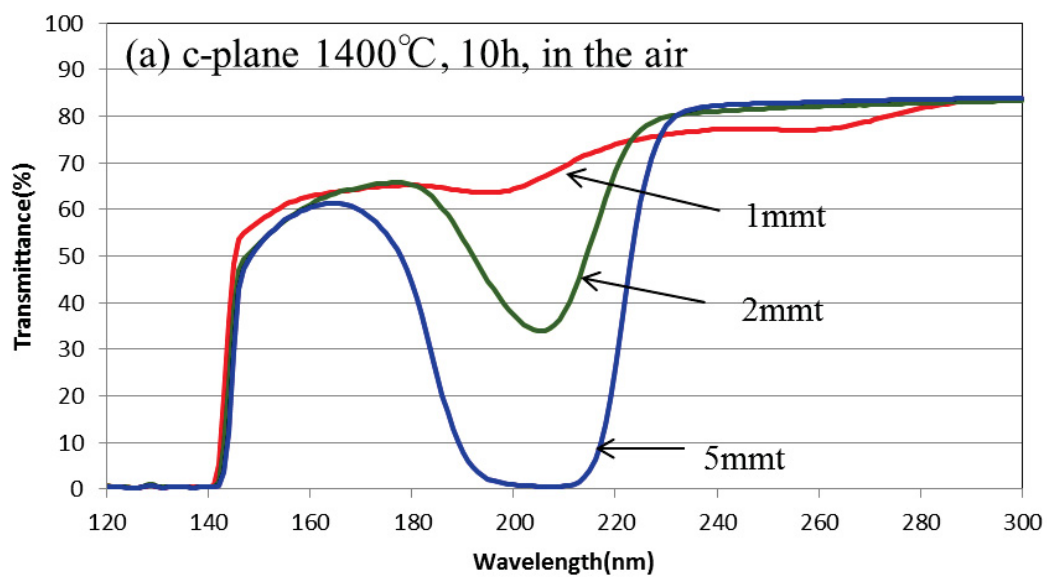


Fig. 3-8 Transmittance after heat treatment at 1400°C for 10h,
 (a) *c*(0001) plane, (b) *a*(11-20) plane.

Fig. 3-9 に乾燥空气中で熱処理した場合の透過率変化を示す。1400°C、10h の焼成を繰り返すと、200nm 付近の透過率は、2 回処理後が最も高く、3 回目では透過率が低下し、トータル 50h 熱処理するとさらに透過率の低下が見られた。また 1500°C で焼成した場合にも 1400°C で長時間熱処理した場合と同様、透過率が低くなっていた。この時、170nm、195nm、258nm に吸収ピークがあり、熱処理を繰り返すとこれらの吸収が増大することで透過率が低下した。

これらの吸収が F⁺センターによるものであるとすれば、酸化により F センター V₀^x(F-center)と V₀[•]が減少し ((3-2)、(3-3))、F⁺センター(V₀[•])が増加すると考えられる ((3-3)、(3-4))。

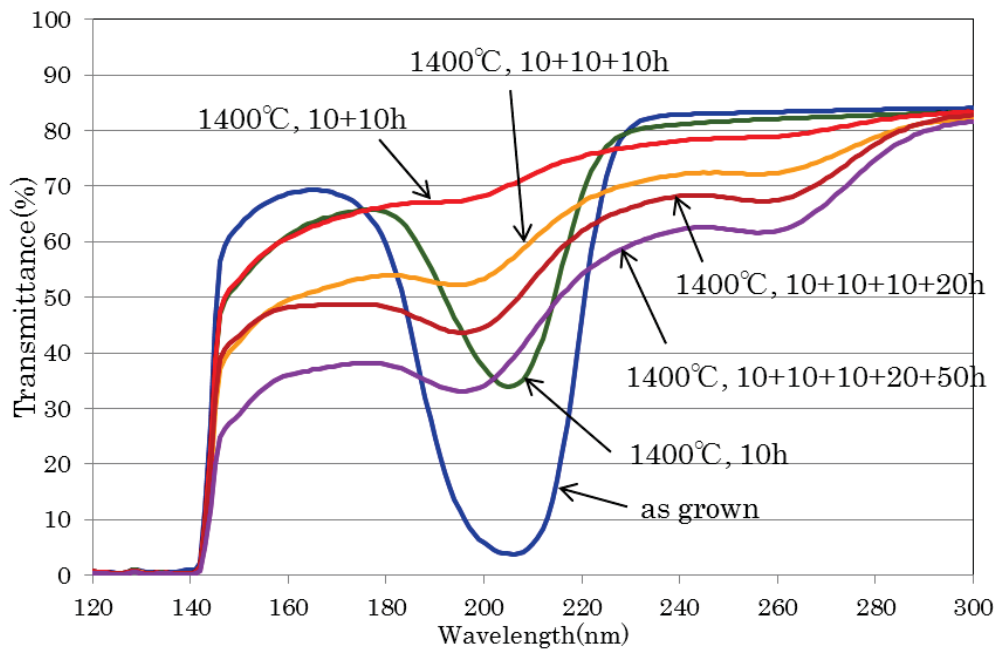


Fig. 3-9 Transmittance change annealed in the air.
(Specimens; *c* (0001) plane, 2mmt)

Fig. 3-10 に H₂-H₂O/N₂ 雰囲気中で処理した場合の透過率を air 中で処理した場合と比較して示す。Air 中、1500°C で熱処理した場合は、前述の 170nm、195nm、258nm に吸収ピークがあり、F センターが消滅した後、F⁺ センターが生成し透過率が低下していると考えられる。これに対して H₂-H₂O/N₂ 雰囲気中で処理した場合にはこれらの吸収ピークは見られず、155nm、180nm、230nm 付近にわずかに吸収が見られたが、全体に吸収は小さかった。155nm、180nm の吸収は、as grown の FFM および CZ にも見られ (Fig. 3-7)、F⁺ センターとは異なる吸収であると考えられる。これらの結果から、H₂-H₂O/N₂ 雰囲気中で処理した場合には、水素が結晶中に取り込まれ、(3-3)式で生成したホール(h[•])と反応し、格子間水素(H_i[•])を生成すると考えられる(3-5 式)。



このように、H₂O や H₂ が存在する雰囲気では、(3-5 式)に示すように格子間水素が生成し(3-4)式で生成したホール(h[•])を消費するため、(3-4)式に示す F⁺ センターの生成を抑制する効果があり、高い透過率が得られたと考えられる。

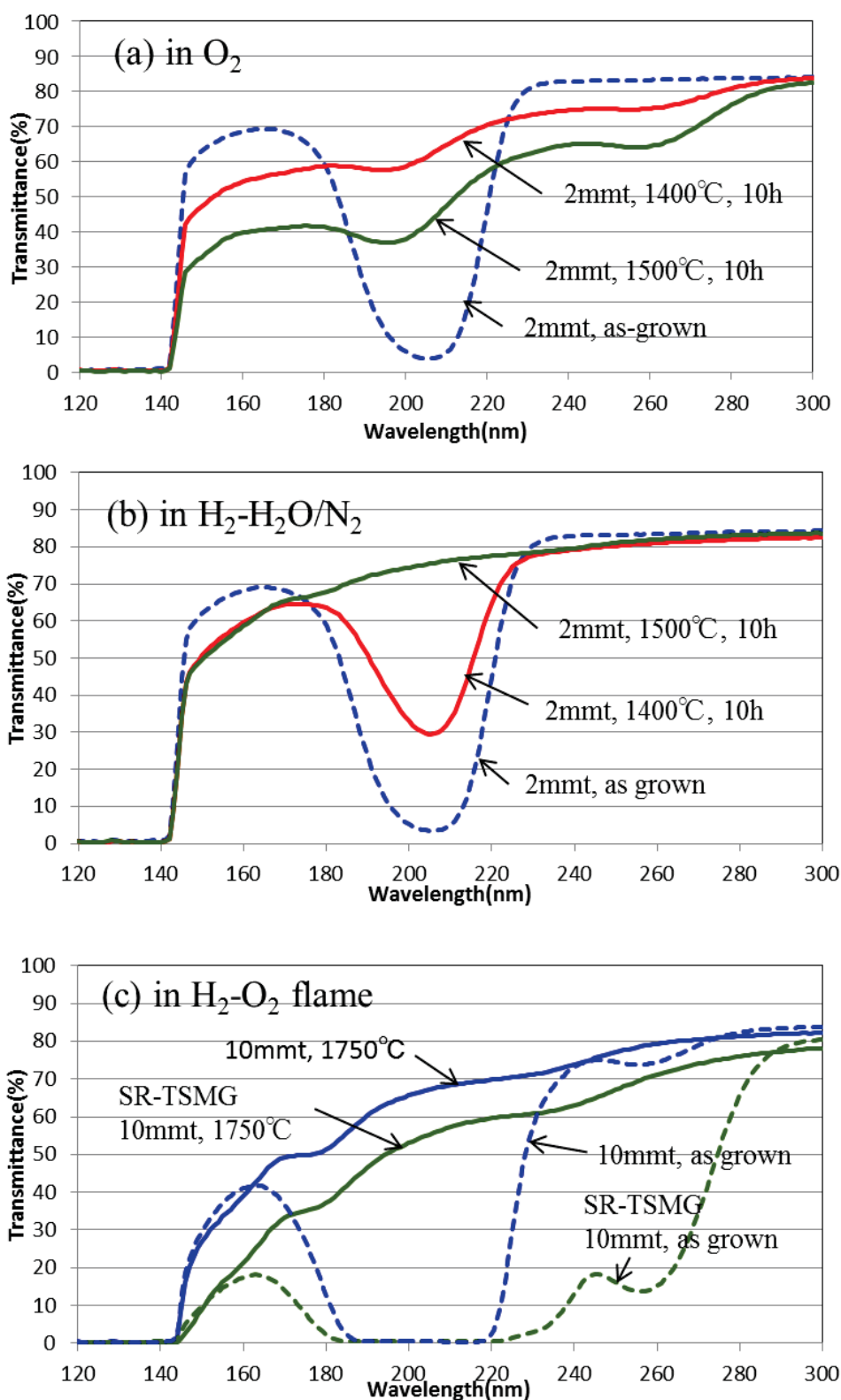


Fig. 3-11 Transmittance after heat treatment in the air and H₂-H₂O/N₂ atmosphere. (Specimens; *c* (0001) plane, 2mmt)

3.4.3.3 強還元 TSMG サファイアの光学特性

結晶育成雰囲気は育成ごとに多少ばらつくため、意識的に通常よりも還元が強い雰囲気
 で育成したサファイアについて調査を行った。本実験では吸収を顕著にするためφ
 33x10mmt の試料を使用した。強還元雰囲気で作成した結晶は薄黄色をしていた。Fig.
 3-11 に強還元雰囲気で作成したサファイアの透過率を示す。強還元された試料では
 F-center の吸収波長幅が広くなり、F⁺の吸収が増加していた。さらに、F₂⁺-center の吸
 収ピークが 355nm に現れ、F₂-center (300nm)、F₂²⁺-center (285nm, 455nm)と思われ
 る吸収も確認された。455nm における F₂²⁺-center の吸収が薄黄色の原因である。

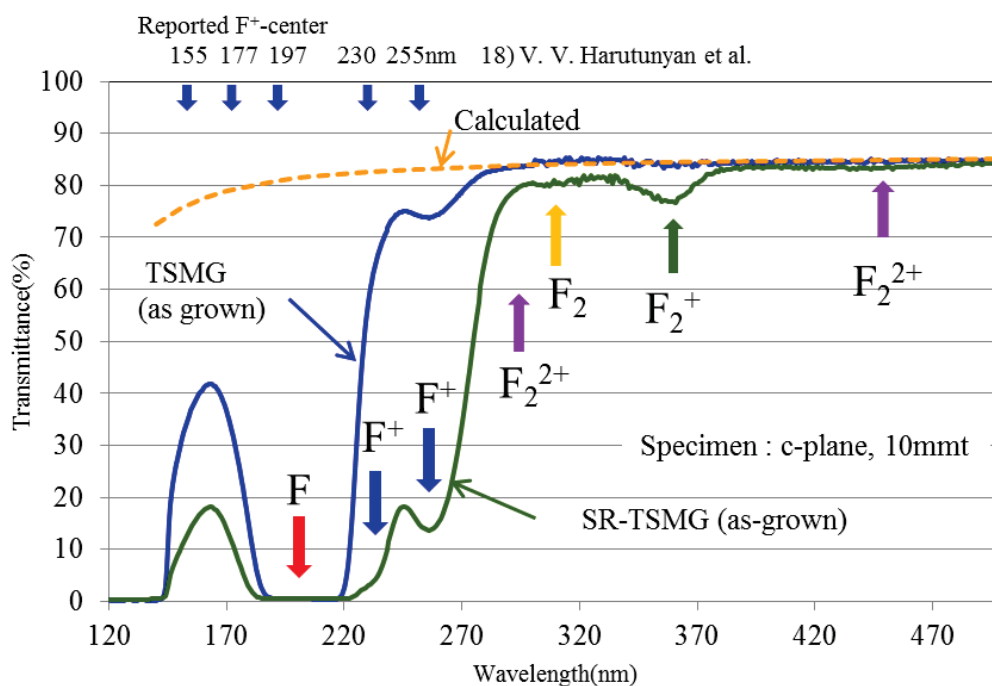


Fig. 3-11 Transmittance of strongly-reduced TSMG (SR-TSMG) sapphire.
 (Specimens: *c*-plane, 10mmt)

Fig. 3-12 に強還元試料について熱処理前後の透過率変化を示す。1650°Cでアニールした場合、大気中でも $H_2 \cdot O_2$ 燃焼炎中でも F センターの吸収は完全になくならなかった。

これに対し、1750°C、 $H_2 \cdot O_2$ ガス炉でアニールした場合には、F センター、 F^+ センター、 F_2^+ センターなどほとんどのカラーセンターに起因する吸収ピークは見られなくなった。しかし 400nm 以下の UV 域で計算値よりも少し透過率が低い結果となった。これは FFM の場合などと同様、水素をサファイア中に取り込んだ結果、別の吸収が生じたためと考えられる。

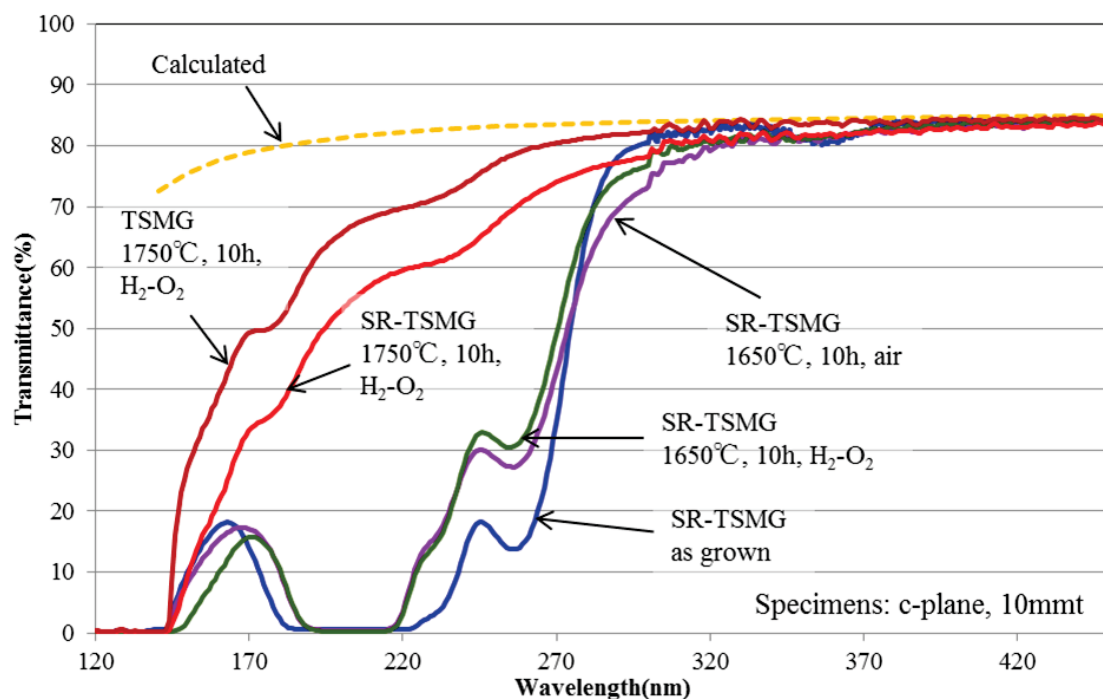


Fig. 3-12 Transmittance change of normal and strongly-reduced TSMG sapphire.
(Specimens: *c*-plane, 10mmt)

Fig. 3-13 に赤外域の透過率を示すが、 H_2-O_2 燃焼炎中でアニールすると 3050nm に吸収ピークが現れる。FFM で育成した場合には 2923nm, 3050nm, 3066nm のピークが観察され、これらの吸収は OH 基によるもので、ベーサルプレーンに平行な酸素イオン三角形の中心に水素が取り込まれていると考えられている [27,28]。as grown の TSMG サファイアにはこれらの吸収ピークは観察されないが、水素-酸素炎熱処理により水素が結晶中に取り込まれていると考えられる。

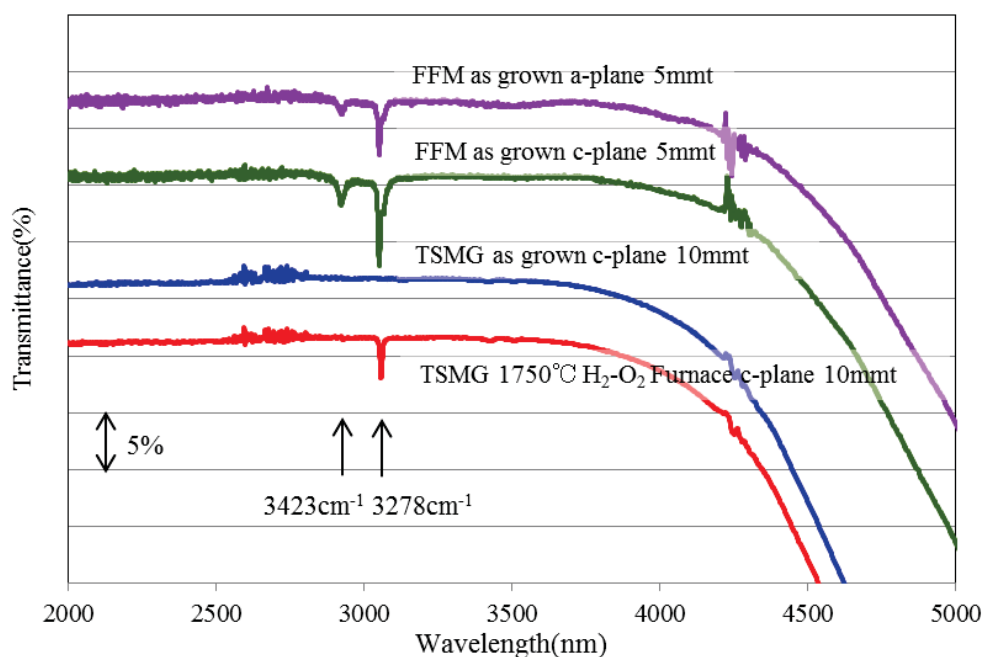


Fig. 3-13 Transmittance of sapphire in IR region.

UV 透過材料は、UV 域に吸収がないことは当然であるが、UV 照射による発光がないことも重要であり、F センターや F⁺センターによる発光は好ましくない。Fig. 3-14 に TSMG 法で育成したサファイアの PL スペクトルを示す。F-center の吸収波長である 205nm で励起した場合には 410nm 付近にピークをもつ発光スペクトルが観察され、通常の育成の場合と強還元で育成した試料間にそれほど強度の差はなかった。一方低圧水銀ランプの輝線の波長であり、F⁺センターの吸収に近い 254nm で励起した場合には、330nm をピークとする発光が確認された。通常育成に比べ強還元試料では発光強度が強くなり、F⁺センターの吸収が増加したことに対応していた。強還元雰囲気下で育成した試料でも、1750°C、H₂-O₂ 燃焼炎中で処理した場合は、PL はほとんど観察されなかった。TSMG サファイアを熱処理した試料では、完全に吸収はなくならなかったが、CZ 試料、FFM 試料においても顕著な発光は見られなかったことを考慮すると、これらの材料における吸収は F⁺による吸収ではないと考えられる。このことは、F センター、F⁺センターがほとんど消滅し、UV 域において問題となるカラーセンターによる発光も抑えられたことを示しており、UV 用材料として有益な材料であると考えられる。

Fig.3-15 に吸収係数のグラフを示すが、TSMG 法で育成したサファイアを H₂-O₂ 燃焼炎中で熱処理したサファイアは、FFM や CZ 法で育成したサファイアよりも吸収が小さく、VUV 域で吸収の小さな材料であることがわかった。

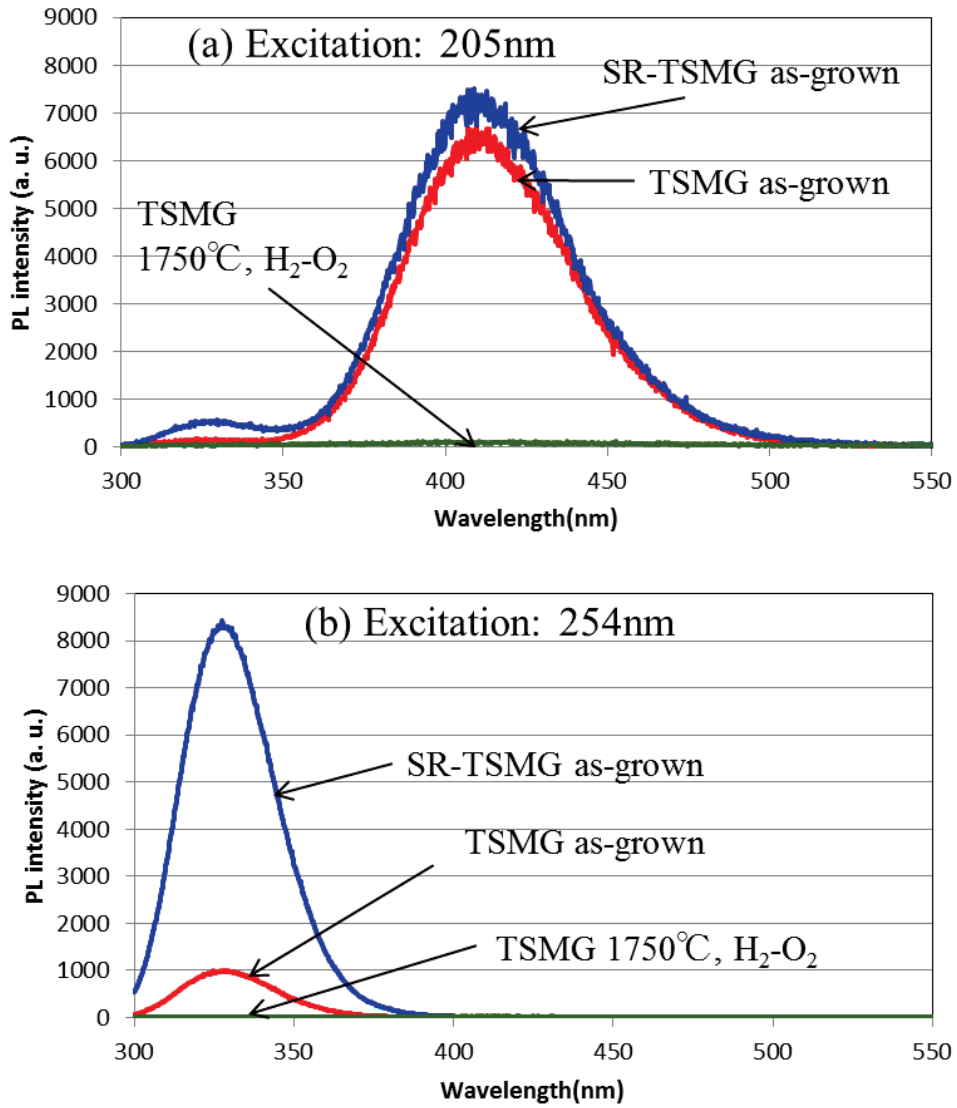


Fig. 3-14 Photoluminescence spectrum of sapphire.

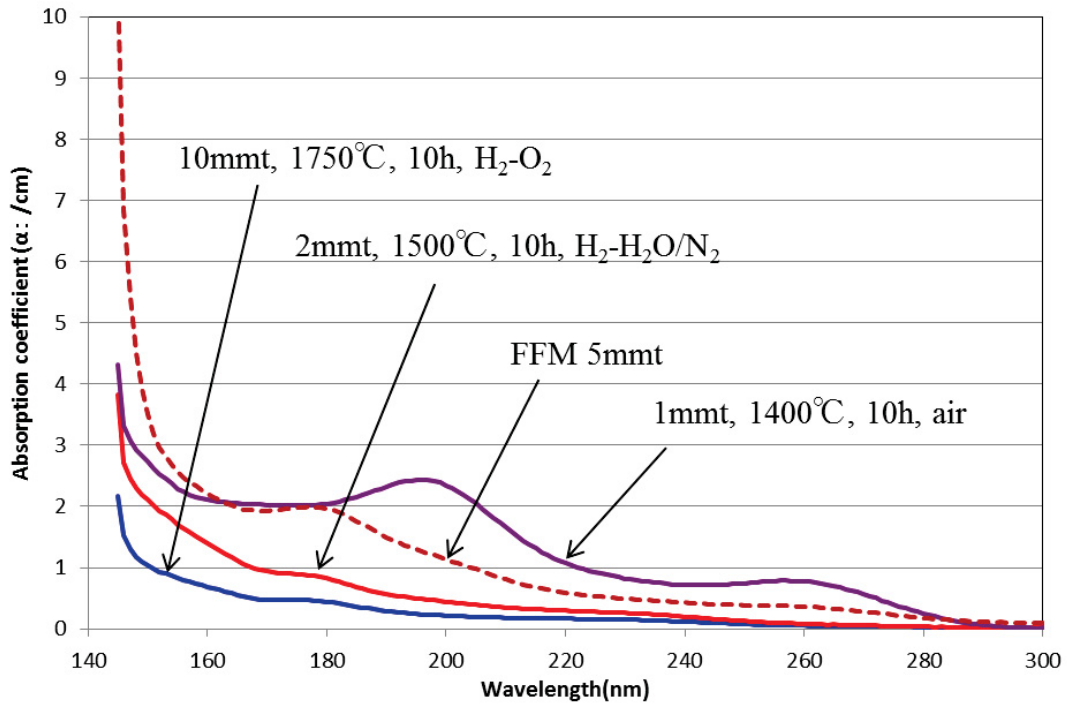


Fig. 3-15 Absorption coefficient of TSMG-sapphire after heat treatment compared with FFM-sapphire. (Specimens; c (0001) plane)

Absorption coefficient (α) : $\alpha = - (1/x) \ln(I/I_0)$ x :thickness

3. 5 本章のまとめ

TSMG 法により 200mm ウェハが取得できる大型サファイアを育成した。この方法で育成したサファイアは、LED 基板としての品質を十分満足するものであった。しかし、TSMG サファイアは還元雰囲気中で育成するため F センター、F⁺センター等酸素欠損型のカラーセンターに起因する吸収が存在した。

これを酸化アニール処理することで、カラーセンターは減少し透過率は改善するが、*a* 軸方向は *c* 軸方向より拡散が遅く長時間の処理を要すること、厚みが増すと内部まで酸化するには高温、長時間の熱処理が必要であることがわかった。また、空気中や O₂ 中の酸化熱処理により、F センターの吸収は減少するが、F センターの消滅後は水素の脱離により放出される電子が酸素空孔にトラップされたことにより生じたと考えられる F⁺センターの吸収が増加した。

この吸収を増加させないためには、H₂-H₂O/N₂ 雰囲気での熱処理が有効であった。F センター、F⁺センターは強い PL 発光を示したが、熱処理によりカラーセンターによる吸収と PL 発光が消滅した。特に H₂-O₂ ガス炉でのアニールは酸素の供給ができる雰囲気中で高温処理が可能なることから、強還元されたサファイアや厚みのあるサファイアの熱処理方法として有効であることがわかった。

- [1] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov and V. Pishchik, “*Sapphire Material, Manufacturing, Applications*”, Springer Science+Business Media, New York (2009).
- [2] Tokyo University of Agriculture and Technology , and Tokuyama corporation, http://www.tuat.ac.jp/~koukai/gakuho/2012/529/news2_siryoku.pdf (2013) [in Japanese].
- [3] T. Oto, R. G. Banal, K. Kataoka, M. Funato and Y. Kawakami, *Nature Photonics*, **4**, 767-770 (2010).
- [4] A. Ren, Q. Sun, S. Y. Kwon, J. Han, K. Davitt, Y. K. Song, A. V. Nurmikko, W. Liu, J. Smart and L. Schowalter, *Phys. Stat. Sol.*, (c) **4**, 2482-2485 (2007).
- [5] A. I. Surdo, V. S. Kortov and V. A. Pustovarov, *Radiation Measurements*, **33**, 587-591 (2001).
- [6] S. V. Solov’ev, I. I. Milman and A. I. Syurdo, *Physics of the Solid State*, **54**, 726-734 (2012).
- [7] B. Li, S. L. Oliveria, S. C. Rand, J. A. Azurdia, T. R. Hinklin, J. C. Marchal and R. M. Laine, *J. Appl. Phys.* **101**, 053534 (2007).
- [8] K. H. Lee and J. H. Crawford, Jr., *Physical review*, **19**, 3217-3221 (1979).
- [9] V. S. Kortov, I. A. Vainshtein, A. S. Vokhmintsev and N. V. Gavriliv, *J. Applied Spectroscopy*, **75**, 452-455 (2008).
- [10] B. D. Evans, G. J. Pogatshnik and Y. Chen, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B91**, 258-262 (1994).
- [11] T. Tomiki, Y. Ganaha, T. Shikenbaru, T. Futemma, M. Yuri, Y. Aiura, S. Sato, H. Fukutani, H. Kato, T. Miyahara, A. Yonesu and J. Tamashiro, *J. Phys. Soc. Japan*, **62**, 573-584 (1993).
- [12] M. E. Thomas, W. J. Tropf and S. L. Gilbert, *Optical Engineering*, **32**, 1340-1343 (1993).
- [13] V. N. Abramov, B. G. Ivanov, A. I. Kuznetsov, I. A. Merilco and M. I. Musatov, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **48**, 287-292 (1978).

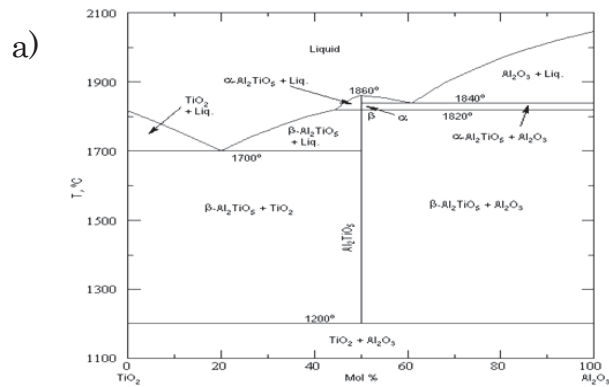
- [14] Y. M. Puzikov, A. Y. Dan'ko, G. T. Adonkin, N. S. Sidel'nikova, V. F. Tkachenko and A. T. Budnikov, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **3**, 185-190 (2000)
- [15] G. Zhou, Y. Dong, J. Xu, H. Li, J. Si, X. Qian and X. Li, *Materials Letters*, **60**, 901-904 (2006).
- [16] R. H. French, H. Mullejans and D. J. Jones, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2549-2557 (1998).
- [17] V. A. Arutyunyan, A. K. Babayan, A. N. Belskil, V. A. Gevorkyan, V. N. Makhov and U. M. Martirosyan, *J. Applied Spectroscopy*, **62**, 585-588 (1995).
- [18] V. V. Harutunyan, V. A. Gevorkyan and N. E. Grigoryan, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **A308**, 200-202 (1991).
- [19] V. I. Baryshnikov, E. F. Martynovich, L. I. Shchepina and T. A. Kolesnikova, *Opt. Spectrosc.*, **64**, 455-457 (1988).
- [20] K. Mochizuki, H. Shimura and S. Kawaminami, *Japan patent*, P4810346 (2011) [in Japanese].
- [21] I. H. Malitson, *J. Opt. Soc. Am.*, **52**, 1377 (1962).
- [22] Nicholas D. M. Hine, K. Frensch, W. M. C. D'Foulkes, M. W. Finnis, and A. H. Heuer, www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/esdg_slides/hine030609.pdf (2009).
- [23] J. H. Harding, K. W. Atkinson and R. W. Grimes, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 554-559 (2003).
- [24] V. I. Baryshnikov, T. A. Kolesnikova, E. F. Martynovich and L. I. Shchepina, *Opt. Spectrosc.*, **66**, 930-932 (1989).
- [25] N. A. Kulagin, *Optics and Spectroscopy*, **101**, 402-409 (2006).
- [26] W. Chen, H. Tang, C. Shi, J. Deng, J. Shi, Y. Zhou, S. Xia, Y. Wang, and S. Yin, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 317-319 (1995).
- [27] N. Fukatsu, N. Kurita, Y. Oka and S. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **162-163**, 147-159 (2003).
- [28] A. K. Kronenberg, J. Casting, T. E. Mitchell and S. H. Kirby, *Acta Mater.*, **48**, 1481-1494 (2000).

第4章 火炎溶融法による Al_2TiO_5 単結晶の育成

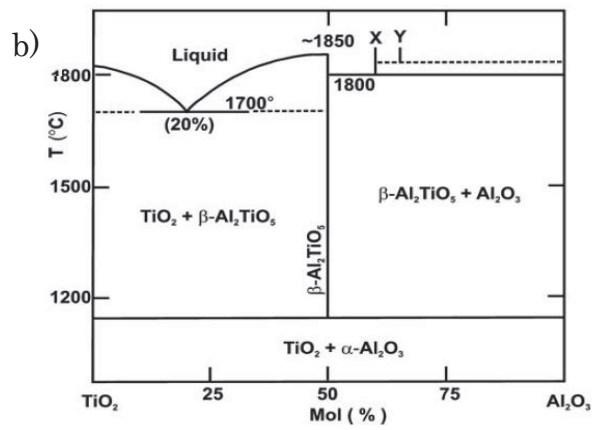
4.1 はじめに

チタン酸アルミニウム(Al_2TiO_5)は耐火材として有用な材料であり、その合成や結晶構造などについて多くの研究がなされている[1~7]。 $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ は斜方晶の擬ブルッカイト構造をとり、熱膨張の異方性が大きく、 c 軸方向(軸の取り方はJCPDS 41-0258に準じた。)で負の熱膨張を示す[5~7]。その焼結体であるセラミックスは低熱膨張の耐熱衝撃性材料として工業的に利用されている[8,9]。図4-1に報告されている状態図をいくつか示すが、約 1200°C 以下で Al_2O_3 と TiO_2 に分解する。セラミックスの場合にも、約 900°C ~ 1200°C の温度で分解し Al_2O_3 と TiO_2 が生成することから、その分解を防止することが試みられている[10~16]。また $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の組成は、共晶温度が約 1800°C と高いことから、耐火材料としても有望なため最近でもいくつかの研究がなされている[17~19]。このように $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ 結晶は、異方性が大きく熱的に不安定であることから、単結晶を育成したという報告は知る限りではない。

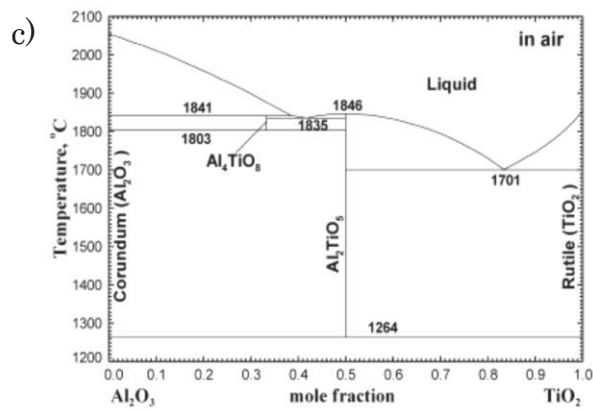
FFM はるつぼを必要としない、装置が簡易である、短時間で育成できる、組成変更が容易であるなど、新規に結晶育成を試みるには優れた方法である。また FFM は結晶の冷却速度を早くすることが可能なため、 $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ を分解せずに冷却できる可能性がある。そこで本研究では、FFM により $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ 単結晶を育成することを試みた。



A.M. Lejus, D. Goldberg and A. Revcolevschi, C.R.Seances



S. Hoffmann, S. T. Norberg, M. Yoshimura, *J Electroceram*, **16**,



In-Ho Jung, G. Eriksson, P. Wu, A. Pelton, *ISIJ International*, **49** (2009) 1290-1297

Fig. 4-1 Phase diagrams of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system.

4. 2 実験方法

γ - Al_2O_3 (99.99%)とルチル型 TiO_2 (99.99%)粉末をボールミルで乾式混合し、メッシュパスし FFM 原料とした。一部の実験については原料粉末を 1300°C ,10h 仮焼し FFM 原料とした。これら原料粉末のゆるめ嵩密度をパウダテスタ (ホソカワミクロン製) にて測定した。FFM による育成は水素過剰の場合 H_2 :15~25LPM、 O_2 :5~10LPM、酸素過剰の場合 H_2 :8~18LPM、 O_2 :7~12LPM の範囲でプログラムにてガス量を調整した。また結晶の引き下げ速度は 8mm/h とした。通常の実験ではシードを使用せずチョップン棒法[20]と呼んでいる、原料を降り積もらせ円錐状になった頂点から結晶を成長させる方法で育成した (Fig. 4-2)。育成した結晶は X 線回折装置 (RIGAKU Smart Lab) で成長方位、格子定数等を測定した。格子定数は粉末法で Si を内部標準に用い、最小二乗法で算出した。

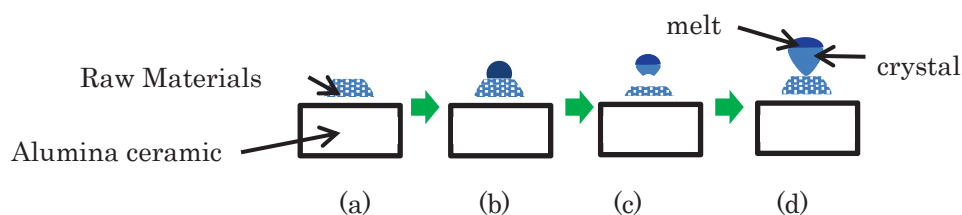


Fig.4-2 Schematic illustration of the “Chopping-Stob Method”

- (a) the raw materials accumulate conically on alumina ceramic plate,
- (b) the top of the cone melts,
- (c) the top part crystallizes to form a seed,
- (d) crystal growth proceeds.

4. 3 実験結果および考察

4.3.1 原料粉末の仮焼および育成雰囲気の影響

Fig.4-3 に混合粉末と仮焼粉末を原料として、酸素リッチ雰囲気と水素リッチ雰囲気
で育成した結晶の写真を示す。また Fig.4-4 に雰囲気を変更して育成した結晶の粉末X
線回折データ (XRD) を示す。

FFM 原料として γ - Al_2O_3 と TiO_2 (ルチル) の混合粉末を使用した場合、 γ - Al_2O_3 原
料の嵩密度は 0.25g/cm^3 、 TiO_2 原料は 0.89g/cm^3 であり、FFM で原料を落下させる場
合の組成変動の影響、融点の違いによる変動などが懸念されたため、原料混合後仮焼に
ついても検討した。分解温度とされている 1200°C より少し高い 1300°C で 10h 仮焼す
ると、 β - Al_2TiO_5 、 Al_2O_3 、 TiO_2 が検出され、 β - Al_2TiO_5 単一相にはなっていなかったが、
粉体特性が大きく変化した。仮焼粉末の嵩密度は 1.61g/cm^3 であり、混合粉末の嵩密度
 0.48g/cm^3 と比べ大きく、粒成長が進んでいた。そのため、原料の落下条件を大幅に変
更する必要があった。

育成した結晶は O_2 過剰雰囲気の場合、混合粉末、仮焼粉末いずれの場合も単一相に
なっていて、仮焼の効果は特に見られなかった。したがって、以後の実験は混合粉末で
実施した。

Fig.4-3 に示すように、育成した結晶はいずれも黒色をしていた。これは TiO_2 単結晶
や SrTiO_3 単結晶の場合と同様、結晶育成時に酸素空孔が生じ自由電子が生成するため
と考えられる。水素過剰雰囲気では、燃焼炎は $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ の雰囲気となっていることから、
育成中の酸素分圧はエリンガム図より 10^{-7}atm 程度と弱還元雰囲気であり、還元により
酸素空孔が生じていると考えられる。一方、酸素過剰雰囲気では、 O_2 と H_2O が共存す
る雰囲気では O_2 分圧はおよそ 0.2atm であり大気中と同程度の酸素分圧であるが、高温
では、Ti の一部は 3 価として存在する方が安定で、酸素空孔と電子を生成するためと
考えられる。

酸素過剰雰囲気では育成した場合には β - Al_2TiO_5 単一相であったが、水素過剰雰囲気
で育成した場合、第 2 相が確認された。この第 2 相のピークの一部は α - Al_2TiO_5 相 (JCPDS
18-0068) と一致していた。D. Goldberg ら [21] の相図によると α 相は β - Al_2TiO_5 の高温
相である。S. Hoffmann ら [1,2] の研究によると、中間化合物である $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ (ICDD
04-011-9466) や $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$ (ICDD 04-011-8572) の存在が報告されていて、第 2 相の
ピークはこれらのピークとほとんど一致していた。しかしこれら Al リッチ相は主ピー

クの位置が近く、いずれであるかは明らかではない。さらに In-Ho Jung ら[18]による相図からは、 $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ よりもさらに Al リッチの Al_4TiO_8 相である可能性もあるが、 Al_4TiO_8 相については確認されていない。In-Ho Jung らの研究によると、酸素分圧が 10^{-7}atm の場合には Ti_2O_3 と TiO_2 の割合はおよそ 1:9 であり、チタン酸化物の融点は低下し、 Al_2TiO_5 の融点も空気中では 1846°C であるのが約 1700°C になるとしている。さらにこの時の融液からの初晶はコランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) になると報告している。そのためコランダムが先に析出し、コランダムと融液の反応により $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ または $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$ が晶出することが考えられる。Fig.4-4 に示す水素過剰雰囲気中で育成した結晶の粉末 XRD において、第 2 相に加えわずかではあるが TiO_2 が生成していることから、第 2 相は高温相ではなく Al リッチの中間相であると考えられる。

結晶の上面を観察すると、酸素リッチ雰囲気中で育成した結晶は固化した部分に気泡が多く存在している。これに対し水素リッチ雰囲気中で育成した場合には、気泡は少なかった (Fig.4-3)。酸素リッチ雰囲気の育成では融液から時々気泡が出ているのが観察され、固化したときに泡が内包されたものと思われる。これに対し水素過剰雰囲気の育成では、析出した結晶と融液が共存する状態で固化するため泡の生成が少なくなったものと考えられる。

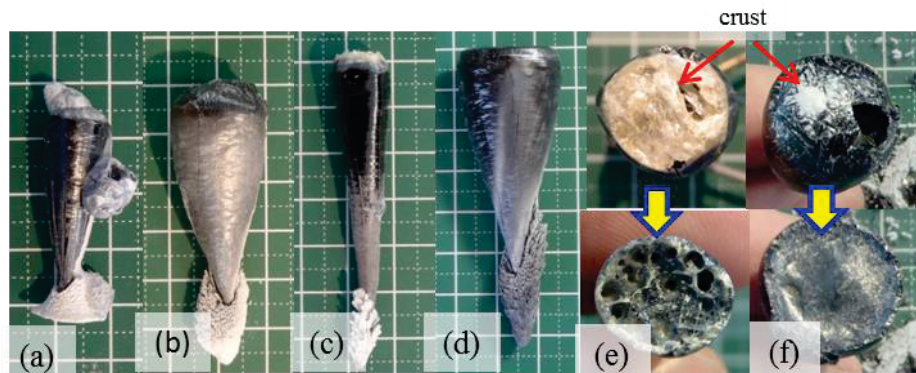


Fig. 4-3 Crystals grown under various atmosphere and raw materials.

- (a) Grown in O_2 rich atmosphere using mixed powder,
- (b) Grown in H_2 rich atmosphere using mixed powder,
- (c) Grown in O_2 rich atmosphere using calcined powder,
- (d) Grown in H_2 rich atmosphere using calcined powder,
- (e) Grown in O_2 rich atmosphere using mixed powder,
voids were seen in removed the crust,
- (f) Grown in H_2 rich atmosphere using mixed powder,
voids were less than O_2 rich boule.

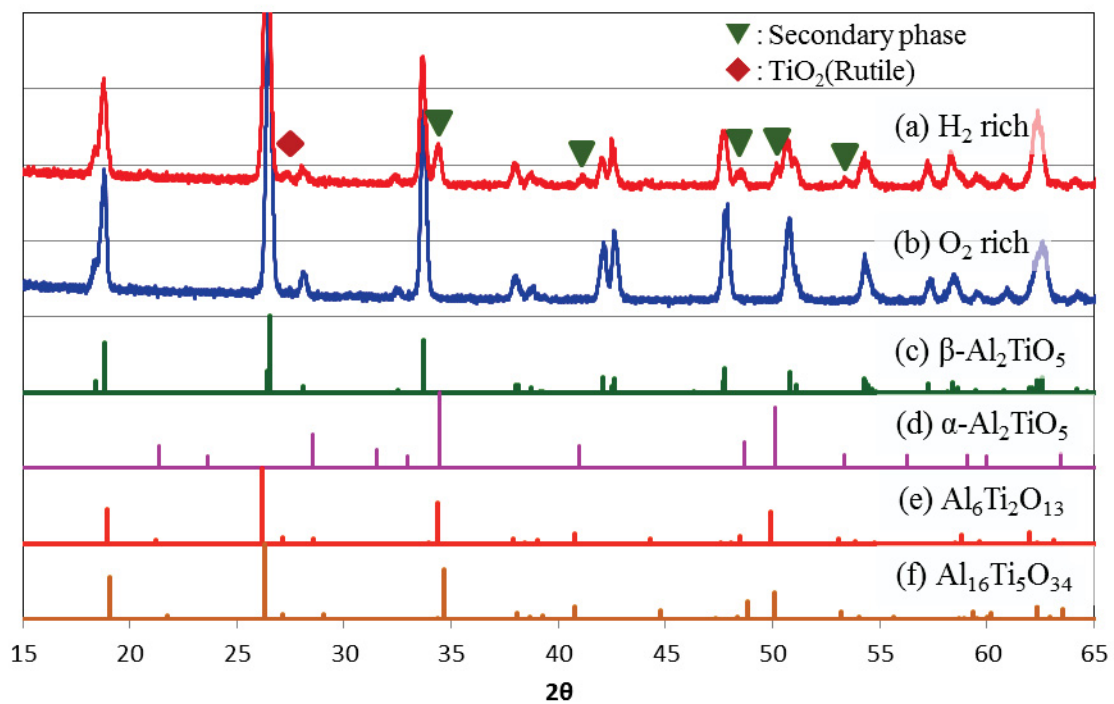


Fig.4-4 Powder XRD patterns, (a) grown in H₂ rich atmosphere, (b) grown in O₂ rich atmosphere, (c) β-Al₂TiO₅, (d) α-Al₂TiO₅, (e) Al₆Ti₂O₁₃[1] and (f) Al₁₆Ti₅O₃₄[1].

4.3.2 結晶のキャラクタリゼーション

育成した結晶について成長方位を調査した。Fig. 4-5 に成長方向に平行と垂直な断面の XRD パターンを示す。成長方向に垂直な面では(002)のピークが、成長方向に平行な面では(240)のピークが確認された。成長方向に垂直な切断面における(002)のピークは分離していたが、これは少しチルトした面の反射によると考えられる。また成長方向に平行な面では、(240)以外に、(430)、(250)、(200)等が確認できた。以上のことから、結晶は *c* 軸と平行に成長しているが、結晶は育成方向と平行に針状または柱状に破断し、劈開面は(240)面など様々な面があることがわかった。Fig. 4-6 にそのイメージを示す。このような針状結晶の集合体となったのは、チョッピン棒法では結晶が最も成長しやすい方位に自由に成長していると考えられるが、核が複数生成するために少しずつ角度のずれた針状結晶が複数生成したものと考えられる。

Fig. 4-7 に示す破断面の写真から、内部に気泡やクラックが存在しているのがわかる。FFM では結晶上部に火炎が吹き付けられているためメルト層が形成されていて、 Al_2O_3 はその厚みが薄いのにに対し TiO_2 や SrTiO_3 は比較的メルト層が厚いことがわかっている。 Al_2TiO_5 の場合も TiO_2 などと同様メルト層の厚みは比較的厚く、目視でメルト層から気泡のはじけるのが観察された。これはメルト内部からガスが排出されたものと考えられ、一部の気泡はメルト内部に閉じ込められたものと推察される。クラックは多数の針状又は柱状の結晶が少しずつ異なった角度で密集していて、*a* 軸方向の熱膨張係数 ($9 \times 10^{-6} / \text{deg}$) と *b* 軸方向の熱膨張係数 ($18 \times 10^{-6} / \text{deg}$) も大きく異なることから[16]、冷却時にクラックが発生したものと考えられる。 H_2 過剰雰囲気で育成した場合には内部の気泡は減少しているが、前述の通り固体と液体が共存する状態から固化したためであると考えられる。これは Fig. 4-7(e)に示すように、 1600°C で熱処理すると白い部分と黒い部分のまだらな組織になり、これは第 2 相や界面から分解が起こったためであると考えられる。

育成した結晶をシードにして育成することも試みたが (Fig. 4-7 (f))、単一のバルクは得られず、シードを使用しない場合と大差のない結晶の集合体であった。これはシードが複数の結晶の集合体であること、メルト内部に気泡が多く存在しそこから新たな核が生成するためであると考えられる。このことは Fig. 4-7(b)において、途中から少しチルトした結晶が成長している様子からも推察される。

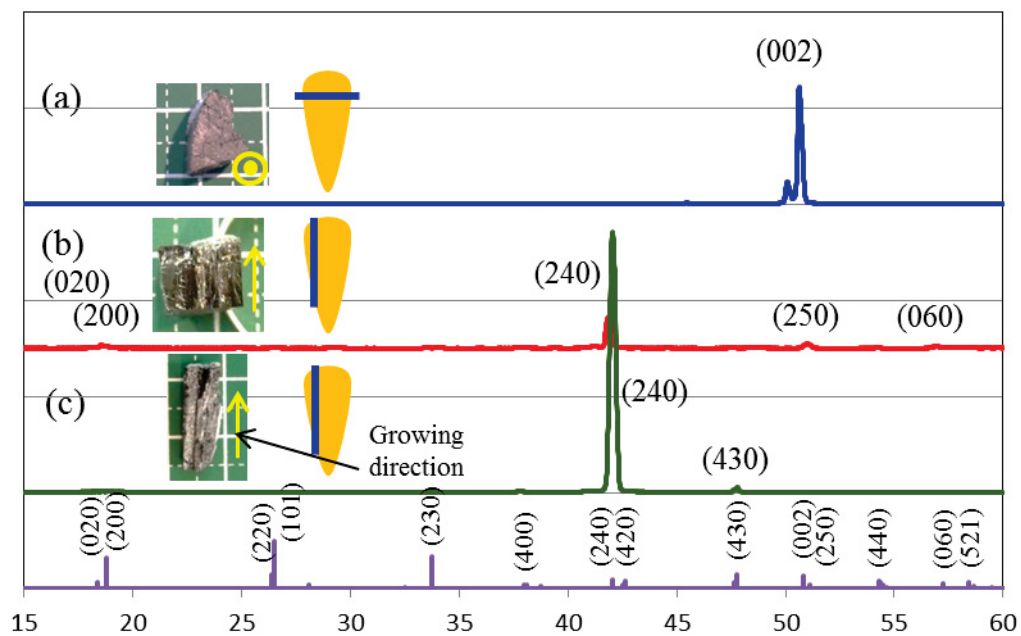


Fig.4-5 XRD patterns of cross-sectional surfaces,
 (a) cut surface perpendicular to growing direction,
 (b) and (c) fractured surfaces parallel to growing direction.

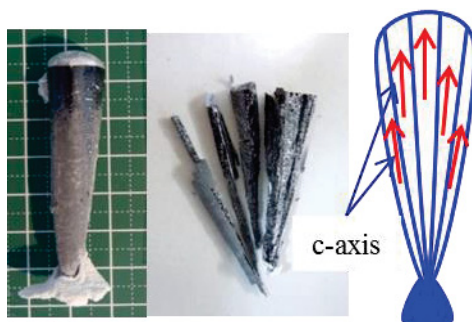


Fig.4-6 Image of crystal growth.
 Needle or pillar crystals were aggregated into bulk.

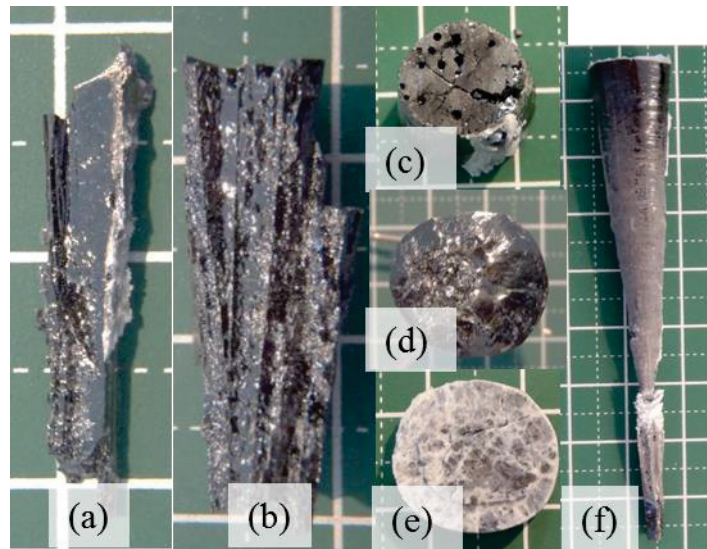


Fig.4-7 Fracture or cut surfaces and boules using seed crystal.

- (a) ; Fracture surfaces, cleavage were seen on (100) surface,
- (b) ; Fracture surface, tilted pillar were grown in the middle of growing,
- (c) ; Cross-sectional view (cut surface) grown in O₂ rich atmosphere,
- (d) ; Cross-sectional view grown in H₂ rich atmosphere,
- (e) ; Grown in H₂ rich atmosphere and annealed at 1600°C, 5h, in air,
- (f) ; Boule using seed crystal.

4.3.3 Al/Ti 比を変更した結晶育成

Al/Ti 比を 0.96~1.08 まで変化させて酸素リッチ雰囲気中で結晶育成を試みた。育成した結晶を Fig. 4-8 に、粉末の XRD パターンを Fig. 4-9 に示す。Ti リッチの組成では、育成中にメルトが流れやすく結晶育成が困難であった。これは、相図[14,22,30]からもわかるように Ti リッチ側のメルトの融点は 1700°C と低いためであると考えられる。一方 Al リッチにした場合、育成中のメルトの流れが抑えられ、ファセット面を持つ結晶を育成することができた。しかし、Al/Ti=1.04 より Al リッチの場合には、粉末 XRD において第 2 相が観察された。この第 2 相は水素過剰雰囲気中で育成した場合と同様、 α -Al₂TiO₅ 相 (JCPDS 18-0068) のピークと一致した。Al リッチの場合、酸素分圧が pO₂=0.2atm であれば、共晶点は 1835°C で Al₂TiO₅ の融点である 1846°C とほとんど変わらない[17]。そのため育成中、結晶成長部のメルトは流れにくく、一見するとファセット面の出たバルク結晶が得られたように思われた。これは Al₂TiO₅-Al₂O₃ 系セラミックスを融液から生成した報告[18]と同様、複数の結晶相の混合物であると考えられる。

Al リッチで生成した第 2 相は、高温相といわれている α 相のピークと一致しているが、S. Hoffmann らが報告している[1,2] Al₆Ti₂O₁₃ のピークとも一致している。彼らの報告では Al₆Ti₂O₁₃ は $a=0.3633$, $b=0.9322$, $c=1.249$ nm の斜方晶である。4 つの強度の高い XRD パターンのピークがあり、2 つ (格子定数より計算した (020): $2\theta=19.0$, (110): $2\theta=26.3$) は β 相の主ピークとほとんど重なっており、残り 2 つ ((024): $2\theta=34.5$, (200): $2\theta=50.2$) のピークは α 相としているメインピークと一致した。Fig. 4-10 に Al₆Ti₂O₁₃ (ICDD04-011-9446) および Al₁₆Ti₅O₃₄ (ICDD 04-011-8572) を示すが、第 2 相のピークとよく一致していることから、第 2 相は高温相である α 相ではなく、Al₆Ti₂O₁₃ または Al₁₆Ti₅O₃₄ であると考えられる。

Al/Ti 比を変えて育成した結晶の格子定数を各組成 2~3 試料ずつ測定した結果を Fig. 4-11 に示す。 b 軸の格子定数が Al リッチになるにつれ少し小さくなる傾向が見られたが、それ以外は Al/Ti 比による違いはほとんどなかった。これは Al/Ti 比が化学量論比からずれる場合には異相が生成するため、格子定数の大きな変化はなかったためと考えられる。Al/Ti 比を一元配置実験として分散分析により信頼区間を推定すると、Al/Ti=1.00 の時、 $a=0.9432\pm 0.0006$ nm, $b=0.9640\pm 0.0002$ nm, $c=0.3595\pm 0.0002$ nm であった。JCPDS41-0258 では、 $a=0.9439$, $b=0.9647$, $c=0.3592$ であり、 a および b は JCPDS の値より少し小さく、逆に c は少し大きい結果であった。また Morosin

らの報告[5] では $a=0.9429$, $b=0.9636$, $c=0.3591$ であり、これと比較するとすべての軸で少し大きい近い値であった。しかし S. I. Norberg ら[4] の報告している $a=0.9445$, $b=0.9653$, $c=0.3605$ と比べるといずれも少し小さい値であった。結晶が黒色をしており酸素欠損の影響で数値が異なっている可能性があるため同じ粉末を 700°C 大気中でアニールして測定したところ、粉末は白色になったが、格子定数は変化しなかったことから、酸素欠損や Ti の価数による格子定数の違いではないと考えられる。今回測定した格子定数は中村らの報告 $a=0.9432$, $b=0.9639$, $c=0.3594$ [6] と最も近い値であった。中村らは固相反応で作製した試料を粉末 X 線回折でリートベルト解析により求めているが、Norberg らはアークイメージ炉でメルト後固化した試料を単結晶構造解析による手法で求めており、試料作製、解析方法の違いにより結果が異なったものと考えられる。

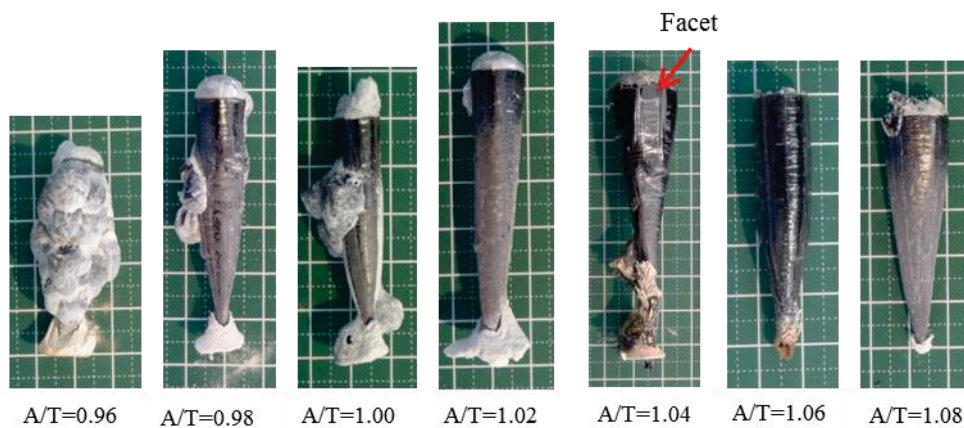


Fig.4-8 Al_2TiO_5 crystals grown at various Al/Ti ratios.

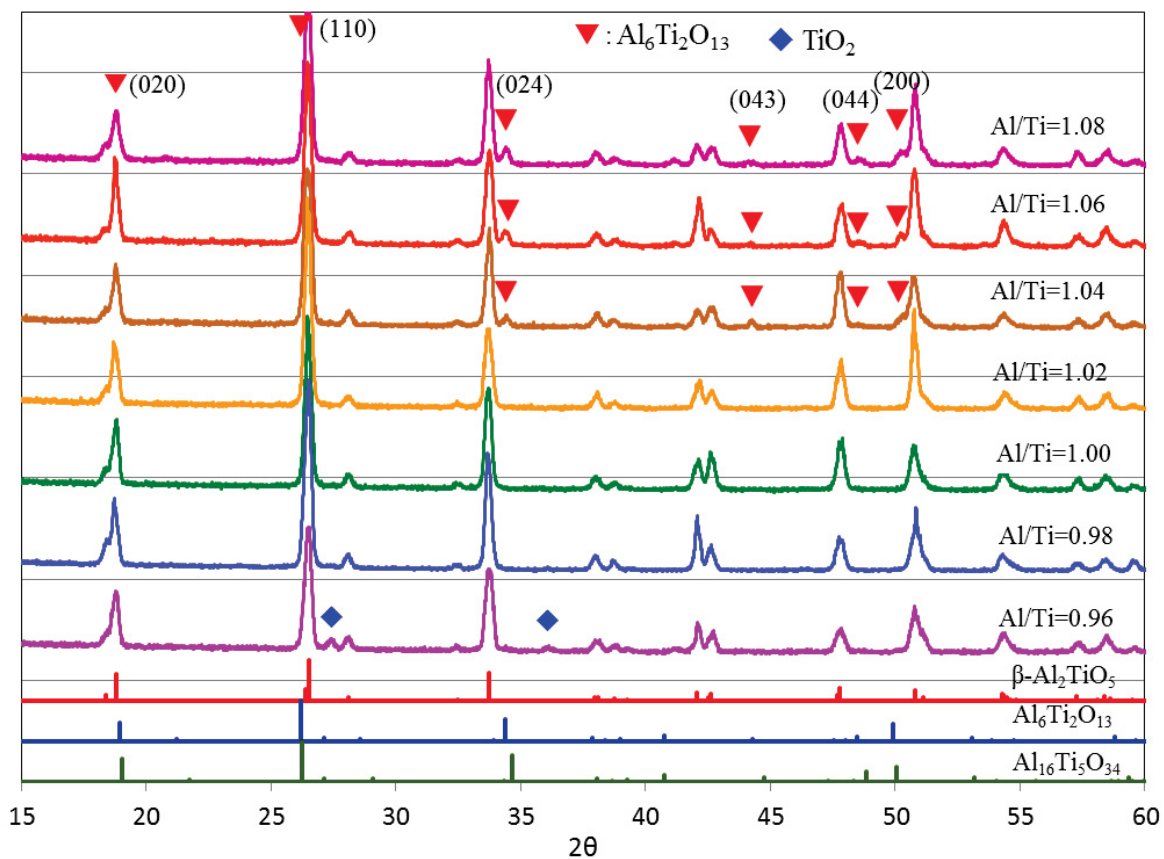


Fig.4-9 Powder XRD patterns of crystals changed Al/Ti ratio.
 Miller indexes indicate Al₆Ti₂O₁₃[ICDD 04-011-9446].

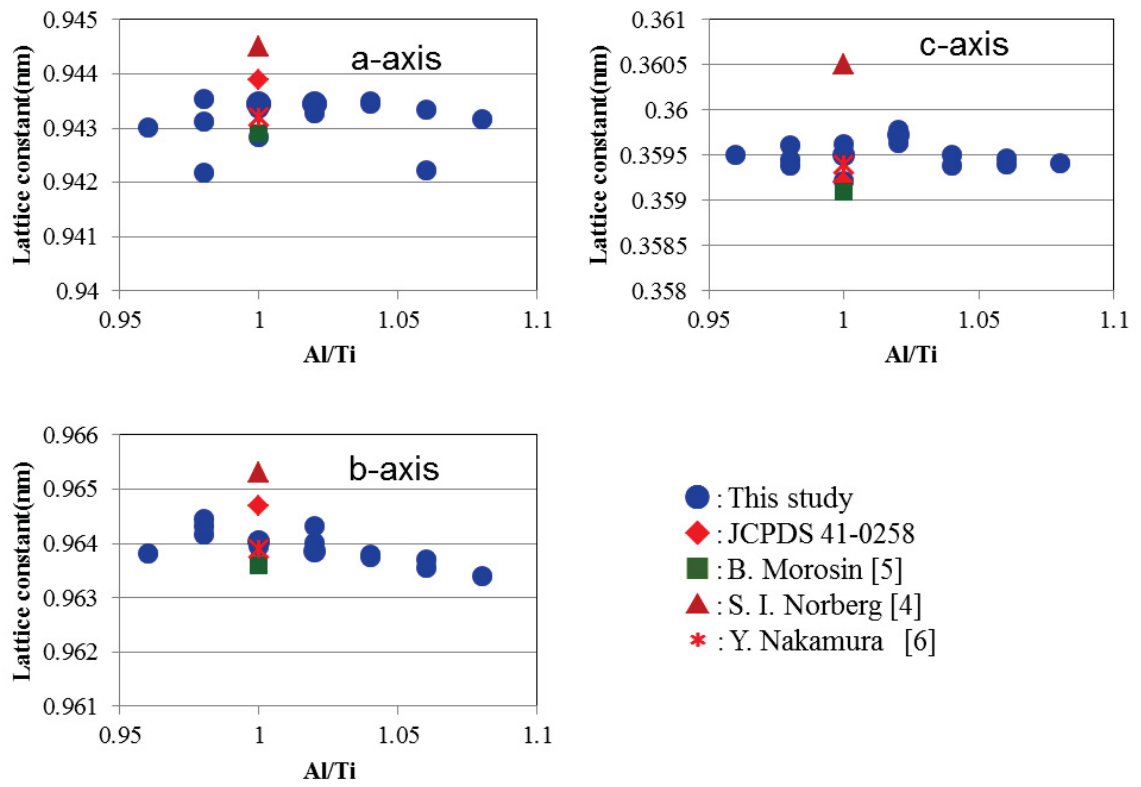


Fig.4-10 Lattice constant of grown crystals.

4.3.4 熱処理による変化

育成した結晶は黒色で不透明であったため、無色化するための熱処理について検討した。分解温度より高い 1300°C、分解が予想される 1000°C、および 800°C で 120h 熱処理した後の写真と粉末 X 線回折パターンを Fig. 4-11 に示す。1300°C では昇降温時に分解温度を通過するため表面が少し白くなっていたが、XRD でアルミナやルチルのピークは認められなかった。しかし黒色は抜けず、透明にはならなかった。1000°C 処理の場合は、全体が白色になり XRD でアルミナとルチルのピークが認められ、 β - Al_2TiO_5 のピークは消失し完全に分解していた。800°C で処理した場合は、表面はわずかに白くなっていたが、透明化はごく先端部分などに限られ、XRD でアルミナ、ルチルは検出されなかった。800°C においては、熱力学的に分解する温度であるが分解反応速度が遅く、ほとんど分解しなかったものと考えられる。これらの結果は、Fig. 4-7 (e) に示す第 2 相が混在している場合や粉末を 700°C で処理すると白色化する結果と比べても、結晶内部への酸素拡散は進行が非常に遅いことが考えられる。

800°C では表面が少し白くなったため、750°C、150h の熱処理を試みた。その結果を Fig. 4-12 に示す。空气中で熱処理した場合はほとんど色の変化はなく、表面も白色にならなかった。また、第 5 章で述べる SrTiO_3 の場合と同様、水素が存在する雰囲気での脱色を試みたが、この場合も色の変化はなく、 SrTiO_3 とは異なる機構であることがわかった。

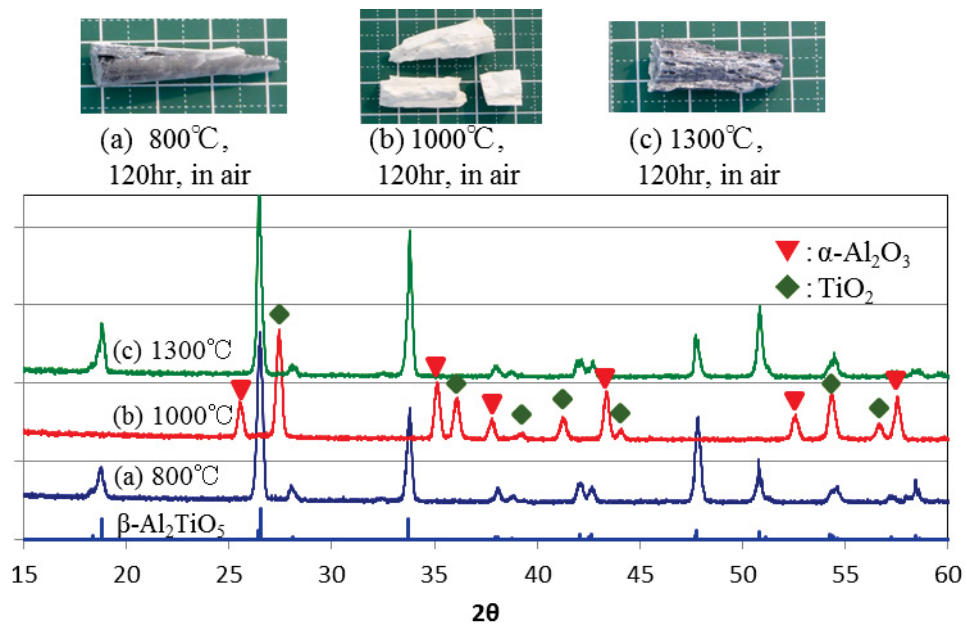


Fig.4-11 Heat treated boules and its powder XRD patterns.

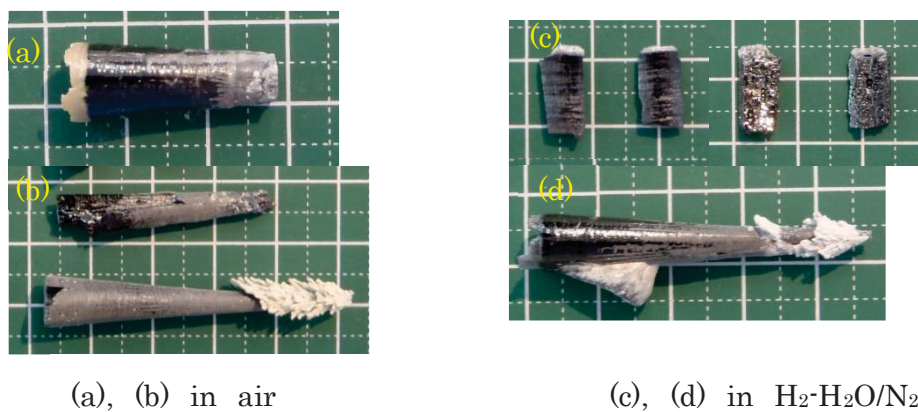


Fig.4-12 Heat treated boules at 750°C, for 150h.

(Sample: Al/Ti=1.02, in O_2 rich atmosphere)

4.3.5 光学特性

本研究においては、透明な試料が得られなかったことから、透過特性については測定ができなかった。PLの測定結果を Fig. 4-12 に示す。200nm で励起した時には 470nm 付近と 900nm 付近に発光が見られた。250nm など他の波長で励起した場合にもわずかに同様の波長に発光が見られた。SrTiO₃ や TiO₂ でも近いところに発光が見られたことから、Ti に起因する発光であることが考えられる。

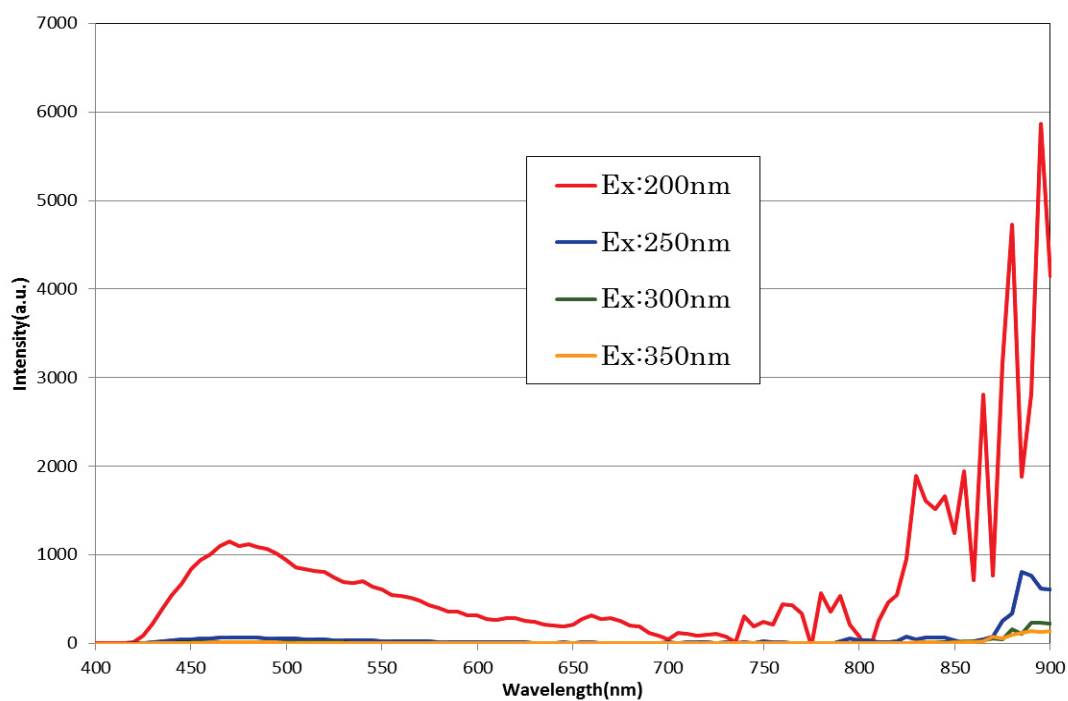


Fig. 4-13 Photoluminescence of Al₂TiO₅.

4. 4 本章のまとめ

β - Al_2TiO_5 単結晶は、異方性を持つ光学材料として有望であるため FFM にて結晶育成を試みた。 Al_2O_3 と TiO_2 の混合粉を原料として、酸化炎中で育成することにより、単一相の結晶を得ることができた。堆積した粉末から自由に成長させた場合、その成長方位は c 軸方向であり、育成方向と平行に劈開する針状結晶の集合体を得られた。原料の Al/Ti 比については、単一相が得られる組成範囲は Al/Ti=0.98~1.02 に限定されていて、Ti リッチ組成では融液の融点が低くなり融液が流れやすく結晶育成が困難であった。一方、Al リッチ組成にした場合、外観上ファセットが見られるバルク形状になったが、 $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ または $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$ と考えられる異相が生成し、単一相が得られなかった。育成した β - Al_2TiO_5 単結晶の格子定数を測定した結果、 a 、 b は JCPDS41-0258 の数値より少し小さく、逆に c は少し大きな値であった。

このように、針状晶の集合体を得られたが、均質で実用的な大きさを持つバルク結晶を育成することはできなかった。また、育成した結晶は還元炎中での育成のため黒色をしているため透明化のための熱処理を検討したが、 1000°C 付近の熱処理で Al_2O_3 と TiO_2 に分解するため透明化は困難であることがわかった。

これまで結晶育成をしたという報告はなかったが、本研究により数 mm 程度の結晶育成ができることがわかった。また本研究において、 β - Al_2TiO_5 の結晶成長挙動、Al/Ti 比が異なる場合の生成する結晶相、雰囲気の効果など、FFM による結晶育成の可能性を示すことができ、いくつもの新たな知見を得ることができた。

参考文献 (第4章)

- [1] S. Hoffmann, S. T. Norberg, M. Yoshimura, *J. Solid State Chemistry*, **178**, 2897-2906 (2005)
- [2] S. Hoffmann, S. T. norberg, M. Yoshimura, *J. Electroceram*, **16**, 327-330 (2006)
- [3] S. T. Norberg, S. Hoffmann, M. Yoshimura, N. Ishizawa, *Acta Cryst.*, **C61**, i35-i38 (2005)
- [4] S. T. Norberg, N. Ishizawa, S. Hoffmann, M. Yoshimura, *Acta Cryst.*, **E61**, 1160-1162 (2005)
- [5] B. Morosin, R. W. Lynch, *Acta Crystallogr.*, **B 28**, 1040-1046 (1972)
- [6] Y. Nakamura, Y. Fujimori, *Annual Meeting of Japan Society for Molecular Science*, 4P010 (2008)
- [7] R. D. Skala, D. Li, I. M. Low, *J. European Ceramic Soc.*, **29**, 67-75 (2009)
- [8] I. J. Kim, L. J. Gauckler, *J. Ceramic Processing Research*, **9**, 240-245 (2008)
- [9] I. J. Kim, *J. Ceramic Processing Research*, **11**, 411-418 (2010)
- [10] E. Kato, K. Daimon, J. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 355-356 (1980)
- [11] V. Buscaglia, P. Nanni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2645-2653 (1998)
- [12] S. Djambazov, D. Lepkova, I. Ivanov, *J. materials Science*, **29**, 2521-2525 (1994)
- [13] T. S. Liu, D. S. Perena, *J Materials Science*, **33**, 995-1001 (1998)
- [14] R. W. Grimes, J. Pilling, *J. Materials Science*, **29**, 2245-2249 (1994)
- [15] I. M. Low, D. Lawrence, R. I. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 2957-2961 (2005)
- [16] I. M. Low, W. K. Pang, *J. Australian Ceramic Society*, **49**, 48-52 (2013)
- [17] I. H. Jung, G. Eriksson, P. Wu, A. Pelton, *ISIJ International*, **49**, 1290-1297 (2009)
- [18] S. Abali, *J. Ceramic Processing Research*, **12**, 21-25 (2011)
- [19] M. H. Berger, A. Sayir, *J. European Ceramic Society*, **28**, 2411-2419 (2008)
- [20] <http://jacg.gakushuin.ac.jp/jacg/>
- [21] D. Goldberg, *Rev. Int. Hautes Temper. Refract*, **5**, 181-194 (1968)

第5章 火炎溶融法による SrTiO₃ 単結晶の育成とその光学特性

5. 1 はじめに

チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃: 以下『STO』) は、ペロブスカイト型の結晶構造をとり、正方晶から立方晶への転移が 105k 付近であり、室温付近では立方晶として安定である。そのため STO 単結晶は、超電導、強誘電体、磁気抵抗メモリ、熱電素子、半導体素子など各種の薄膜成長用基板として広く使用されている[1]。また STO は、光励起による発光、光電機能、光触媒機能、イオン導電機能等も報告されていて、多くの研究が盛んに行われている[2-7]。

STO のバンドギャップは 3.2eV(385nm)であり、可視域では吸収がなく透明で絶縁体であるが、還元雰囲気では処理すると酸素欠損ができやすく n 型半導体となる。また A サイトや B サイトのイオンを他の元素で置換することにより酸化物半導体としては高い電気伝導性を示すことから各種デバイスへの応用や物性に関する研究がなされている[8-13]。さらに、エッチングによる表面構造の制御、酸化雰囲気中のアニールによる SrO や RP 相(Ruddlesden popper phase)の生成についての報告がある。[14-16]。

STO の単結晶は、そのほとんどが火炎溶融法(Flame-Fusion Method: 以下『FFM』)で育成されている[17]。STO は屈折率が 2.407(at 589nm)とダイヤモンドに近く、当初は模造ダイヤモンド用として結晶が製造された。ルチルと同様 FFM 以外の方法で結晶を育成することが困難であり、現在もほとんどの結晶は FFM で育成されている。FFM は、育成速度が速く、るつぼを使用しないため高純度化できる、ドーパが容易であるなどの特徴を有し、現在、市販品としては、直径約 30mm、長さ約 50mm の結晶が薄膜成長用基板などに製造されている。

As-grown 結晶は、還元性の H₂-O₂ 燃焼炎中で育成されることから、酸素欠損を有し濃青色に着色して導電性がある。その結晶中には酸素空孔、格子間水素、Sr 空孔などの格子欠陥が存在することが考えられ、これらの欠陥や構造、物性に与える影響も議論されている[18-24]。STO は水素中でのアニールにより無色透明になることが知られており[11]、この方法によりほとんどの STO 透明結晶が製造されている。しかし、現在市販されている STO 原料は、純度が 99.98%であり、さらなる高純度化とコストダウンが求められている。

そこで本研究では、出発原料として高純度の SrCO₃ と TiO₂ を使用し、固相合成によ

り原料を調製することを試みることにした。FFM 用の原料には、火炎にて熔融しやすいこと、落下量の経時変化が少なく安定していることが求められる。本研究においては、混合、造粒プロセスの最適化と得られた原料粉末の粉体特性、結晶育成とその特性まで、系統的に条件を確立することを目的に実験を行った。

さらに本研究では、FFM により育成した結晶を様々な熱処理条件にて処理した場合の光学特性について詳細に調査した。さらに不純物をドーピングした場合の光学特性についても調査を行った。

5. 2 実験方法

5.2.1 原料粉末の調製

Fig.5-1 に実験手順を示す。SrCO₃(純度：99.99%)および TiO₂(純度：99.99%)を出発原料として使用した。SrCO₃については比較のため純度 99.9%の原料についても評価した。これらの原料中の GD-MS による不純物を表 1 に示す。これらを水および分散剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩)とともにボールミルにて混合し、乾燥後 1000℃で焼成することにより、SrTiO₃ 原料を調製した。原料粉末の混合、造粒については、工業化のための造粒実験として、高速攪拌ミル(アジテーションミル：ダルトン製)にて Table 2 に示す直交表配列実験(タグチメソッド：L8 実験)を実施した。嵩密度、タップ密度、安息角等の粉体特性はパウダテスタ(ホソカワミクロン製)にて、原料粉末の落下量は結晶育成に使用するバーナーを使用して 1 分間の落下量とその経時変化を測定した。

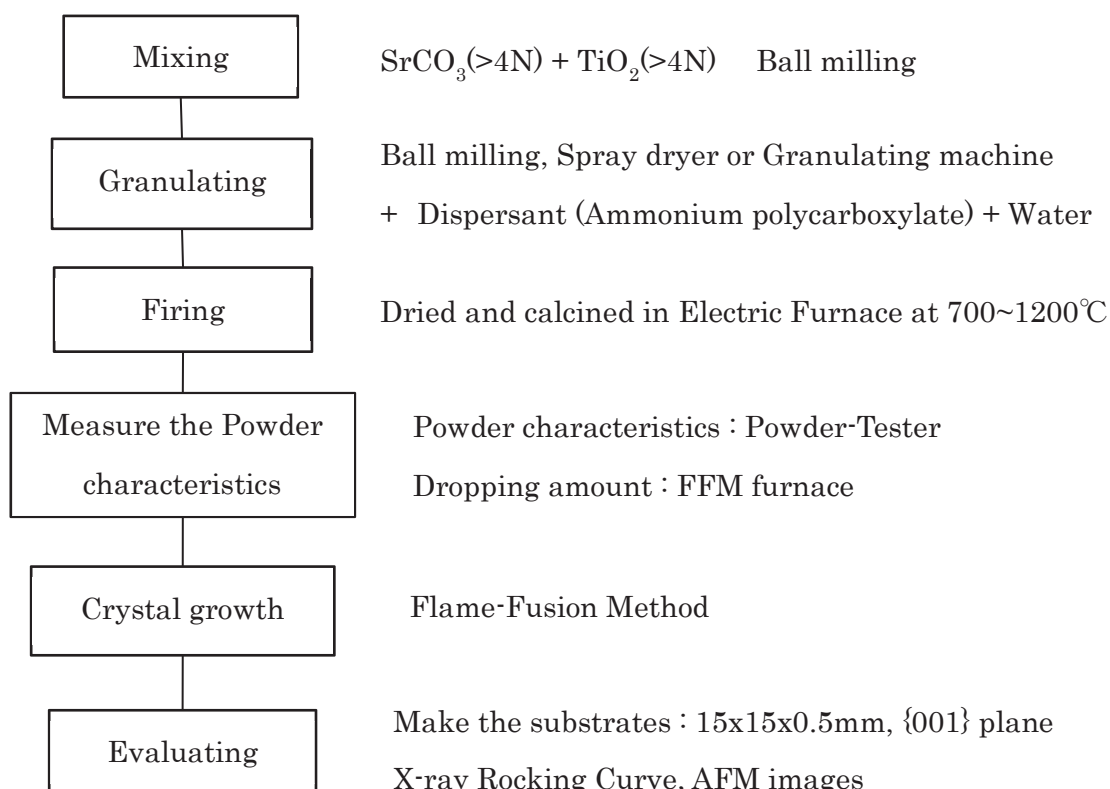


Fig. 5-1 Experimental procedure for granulating.

5.2.2 結晶の育成と光学特性の測定

結晶育成は FFM により、育成方位<001>方向、育成速度約 10mm/h にて実施した。結晶径が 15~30mm、長さ 30~50mm になるよう、原料落下量、H₂ガス量、O₂ガス量を調整して行った。育成した結晶は、育成方向と垂直に切断、研削、研磨し、0.5mmt、2mmt、または 5mmt の板状試料を作製した。

板状試料は、箱形炉または管状炉にて、700℃~1600℃、空気中、O₂ 中、H₂+N₂ 中等の雰囲気にて熱処理を行った。光学特性は、可視~NIR の透過率を HITACHI U-4100 で、赤外での透過率を JASCO FT/IR4100 で、フォトルミネッセンスの測定は HITACHI F-7000 にてそれぞれ測定した。また X 線回折は RIGAKU Smart Lab にて、不純物分析は GD-MS(Evans Analytical Group に依頼)および ICP にて、さらに基板表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 観察により結晶の評価を行った。

5. 3 実験結果および考察

5.3.1 FFM 用原料粉末の調製

5.3.1.1 スプレードライヤーによる造粒

Fig. 5-2 にスプレードライヤーによる造粒粉末の FFM での落下量変化を示す。造粒粉末は約 30~40 μm で球形をしているが、落下量は時間とともに減少する結果となり、経時変化が大きく使用できないことがわかった。そこで以後の造粒実験はボールミルで基本的な条件探査を行った後、量産化を前提としたアジテーションミルで実施することにした。

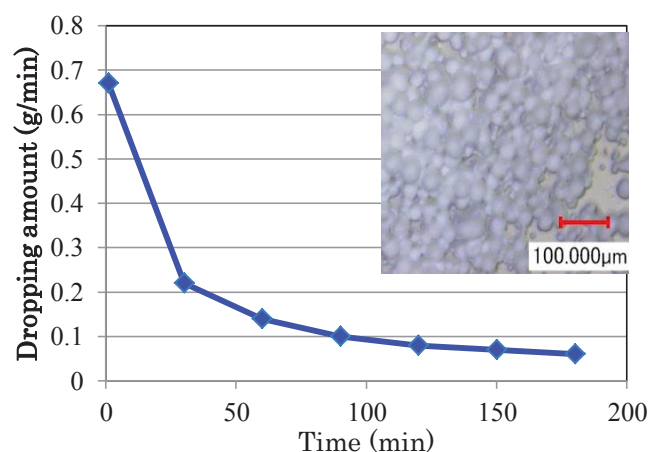


Fig. 5-2 Temporal change in dropping amount of Spray Dried powder.

5.3.1.2 分散剤量と水分量の調査

ボールミルにて分散剤量と水分量を変化させ、その影響について調査した。Fig. 5-3 に分散剤量を変化させたときの初期落下量を示す。落下量は 0.5g/min 程度の落下量に調整する必要があり、ハンマーの殴打強度、回数、メッシュサイズなどにより調製することは可能である。そこで目的の落下量に制御できるよう、0.3g/min 以上をターゲットとした。実験の結果、分散剤量は 5%程度必要であることがわかった。

また水分量を変化させたときの初期落下量を Fig. 5-4 に示すが、初期落下量が多すぎる場合も制御が困難なため、0.3~1.0g/min になることが望ましい。そのため水分量は 3~10%程度で調製する必要があることがわかった。

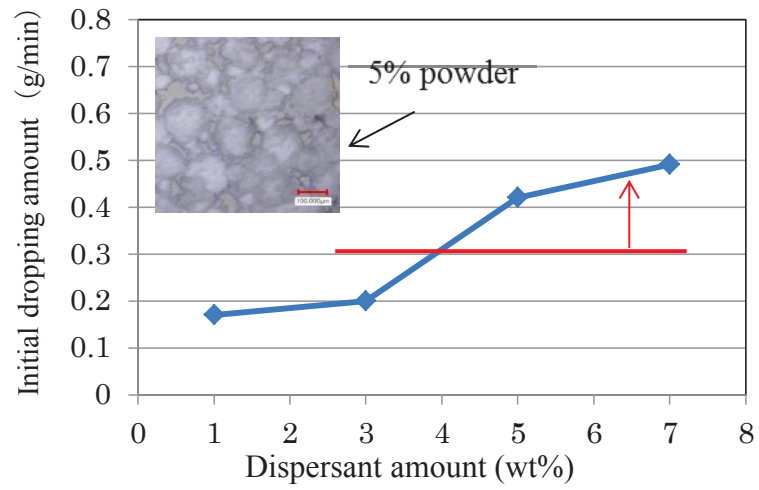


Fig. 5-3 Initial dropping amount with change the concentration of dispersant. (Water content: 7%)

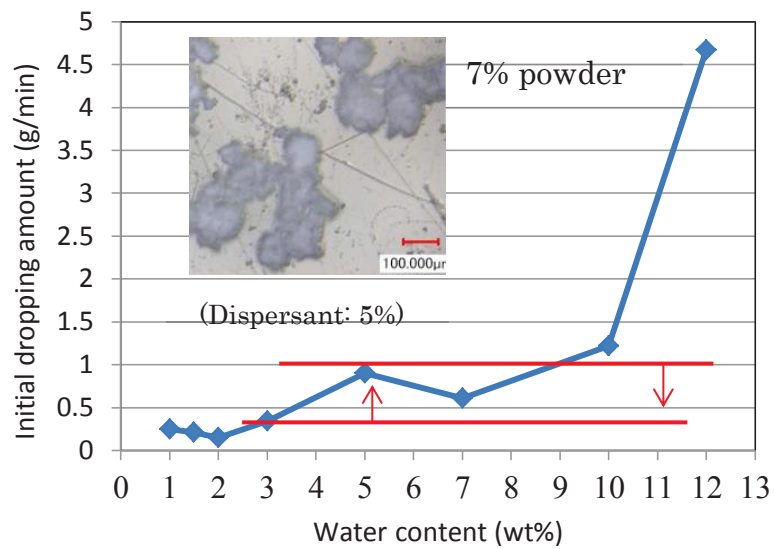


Fig. 5-4 Initial dropping amount with change the water content. (Dispersant: 5%)

5.3.1.3 アジテーションミルでの造粒

Table 5-1 に示すように因子と水準を取り、Fig. 5-5 に示すアジテーションミルを使用して造粒実験を行った。Fig. 5-6, Fig. 5-7, Fig. 5-8 にその結果（要因効果図）を示す。

初期の落下量については、分散剤量と混合時間に交互作用があり、分散剤量に応じた適当な混合時間があり、分散剤が多い場合は混合時間を長くする必要があることがわかった。また水分量についても有意となり、水分が多いと造粒径が大きくなり、初期落下量が増加することがわかった(Fig.5-6)。また、回転スピードは 4000rpm と 6000rpm において有意な違いは認められなかった。他の特性も考慮した最適条件は、水分量 10%、分散剤量 7%、混合時間 10min であった。

次に、原料粉末の落下量の経時変化を約 5 時間測定し、1 分間あたりの落下量の安定性を次の指標で評価した。初期に変動が起こりやすいことから、ターゲットは 25%以内とした。

$$\text{落下安定性} \quad \text{Stability} = ((\text{max} - \text{min}) / 2) / \text{Average} \times 100(\%) \quad (5-1)$$

落下量の経時変化（安定性）については有意な因子はなかったものの、分散剤量、水分量が多い方が落下量の経時変化が少ないことがわかった。Fig. 5-8 にボールミルおよび高速攪拌ミルを使用し、各種の条件で造粒した粉末の初期落下量および落下安定性を粉体の圧縮率と対比して示す。粉体の圧縮率は(5-2 式)に示すように容易に測定でき、流動性や落下量を示す指標として有用であった。

$$\text{圧縮度} \quad \text{Compressibility} = (\text{TD} - \text{BD}) / \text{TD} \times 100 (\%) \quad (5-2)$$

(TD: Tapped density, BD: Bulk density)

この図からわかるように固相反応法で合成する粉末の場合には、圧縮率が 35~45%の範囲にあることが望ましいことがわかった。

Table 5-1 Granulation experiment using Agitation-mill.
(L8: Taguchi Method)

Factor	Level 1	Level 2
Dispersant amount	5wt%	7wt%
Water content	10wt%	7wt%
Mixing time	5min	10min
Rotating speed	6000rpm	4000rpm

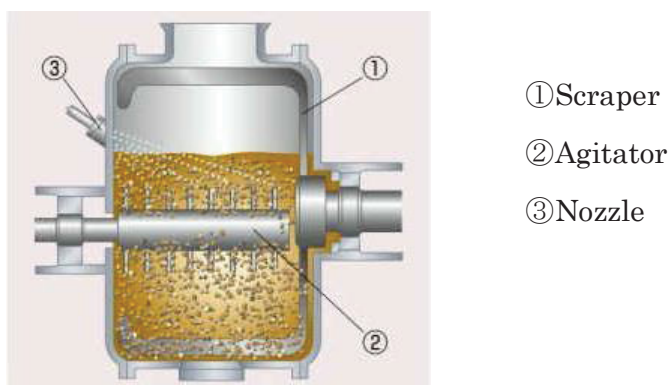


Fig. 5-5 Schematic illustration of granulating machine
(Agitation-mill).

(cf: <http://www.dalton.co.jp/products/.html>)

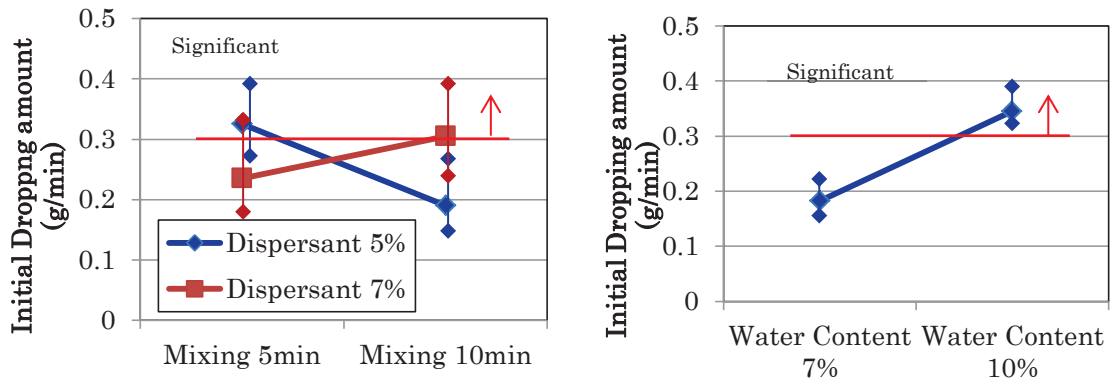


Fig. 5-6 Initial Dropping amount.

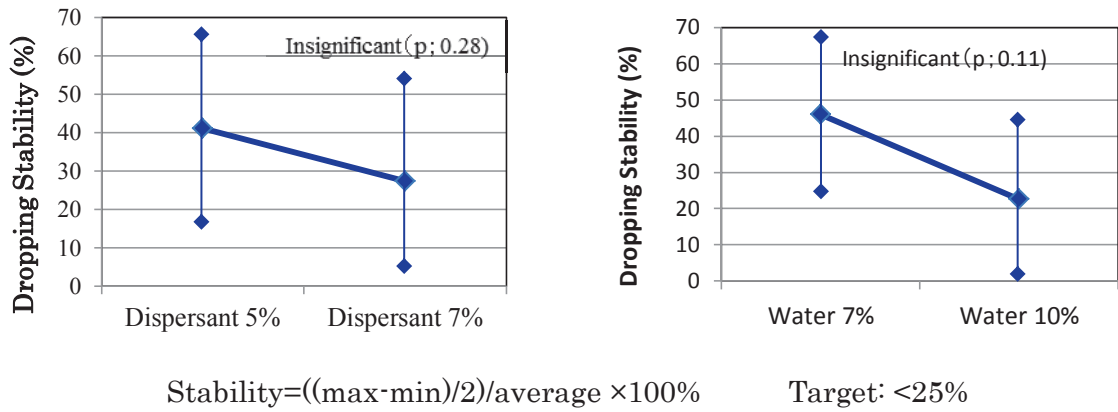


Fig. 5-7 Dropping rate (Stability).

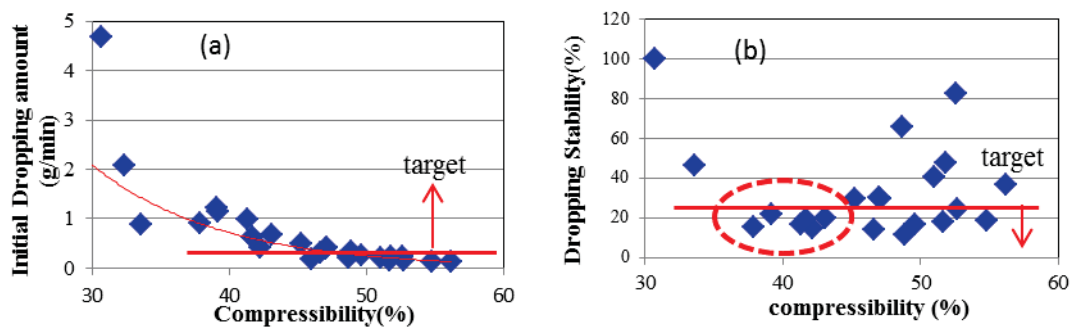


Fig. 5-8 Initial Dropping amount and Stability vs. Compressibility

5.3.2 結晶育成および育成した結晶の評価

育成した結晶の写真、およびアニール、脱色後基板にした写真を Fig. 5-9 に示す。また、原料および結晶中の GD-MS による分析結果を Table 5-2 に、ICP 分析の結果を Table 5-3 に示す。

出発原料中には Si などの不純物が数 ppm 検出されたが、固相反応により、高純度の原料が調製できたと考えられる。また結晶中には Al, Nb などの不純物が微量検出されたのみで、高純度の結晶が育成できたと判断した。市販の 3N8 原料 (Conventional material) により育成した結晶と固相反応により合成した原料から育成した結晶の ICP による不純物分析の結果を示すが、市販原料と同等以上の純度の結晶を育成することができたと考える。

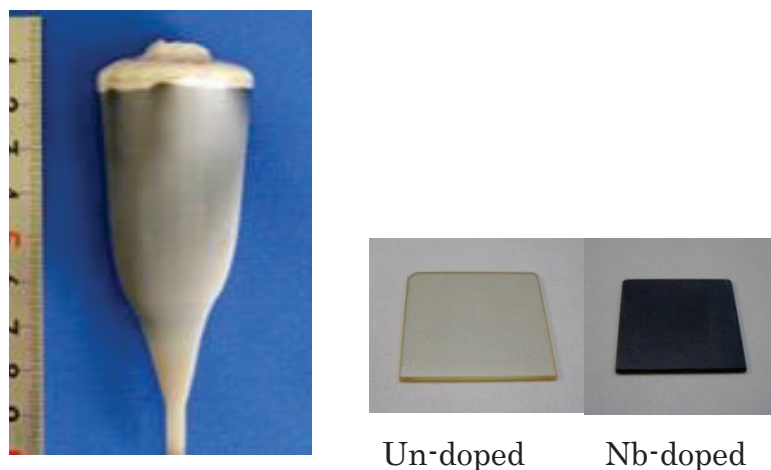


Fig. 5-9 Photographs of as grown boule and substrates.

Table 5-2 Major impurities in raw materials and crystal analyzed by GD-MS.
(Analyzed by Evans Analytical Group in USA.)

Elements	SrCO ₃ (A) (99.99%)	SrCO ₃ (B) (99.9%)	TiO ₂ (99.99%)	SrTiO ₃ (powder)	SrTiO ₃ (crystal)
Al	0.29	0.47	0.29	0.81	1.3
Si	2.2	3.7	5.7	5.9	0.11
Cr	0.9	0.84	1.3	0.81	<0.5
Fe	1.5	1.3	4.1	2.2	0.62
Co	0.19	<0.05	<0.05	0.18	<0.05
Ni	<0.5	<0.5	0.28	0.13	<0.05
Nb	<50	<50	<0.5	2.7	1.5
Ba	5.7	500	<0.5	0.69	<0.5
La	9.6	0.43	<0.1	<0.5	<0.5

Table 5-3 Impurity of Substrates. (ICP analysis: Typical data)

Impurity	Developed Material	Conventional Material
Ba	4 ppm	75 ppm
Ca	9 ppm	6 ppm
Al	3 ppm	7 ppm
Purity	>99.99%	>99.98%

X線ロックンクカーブデータ（XRC）を Fig. 5-10 に示す。また、STEP 基板を作成したときの表面 AFM 写真を Fig. 5-11 に、Nb ドープ基板の抵抗率を Fig. 5-12 にそれぞれ示す。

XRC のデータは市販の原料に比べ結晶性が向上していることを示しており、AFM により Step-Terrace 構造が観察されていることから結晶性に優れていることがわかる。また Nb ドープ量と抵抗率が比例していることから、ドープ量に応じたキャリアが生成していることがわかり、いずれの結果も、従来原料と同等かそれ以上の結晶性であることを確認した。

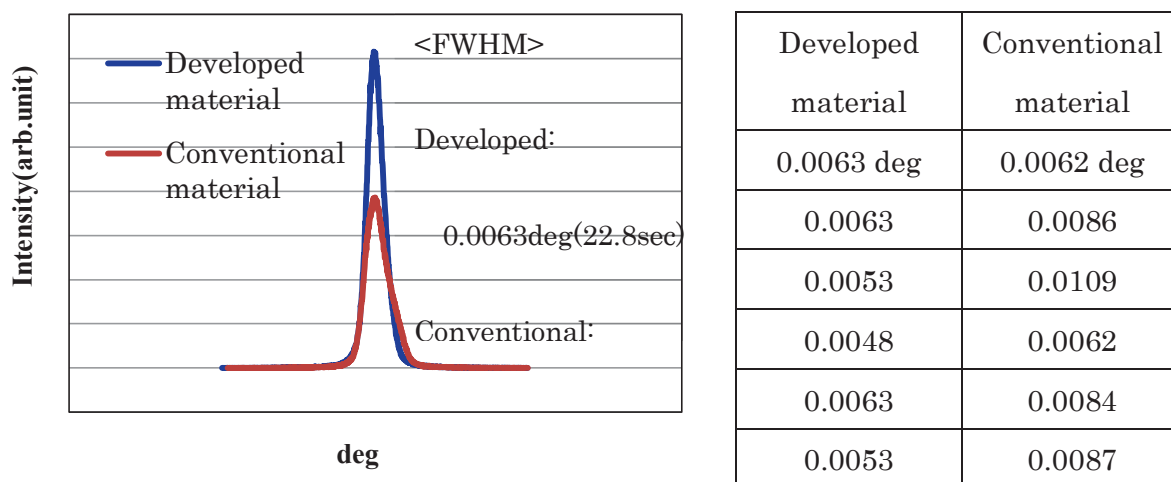


Fig. 5-10 X-ray Rocking Curves for substrates. (Typical data)

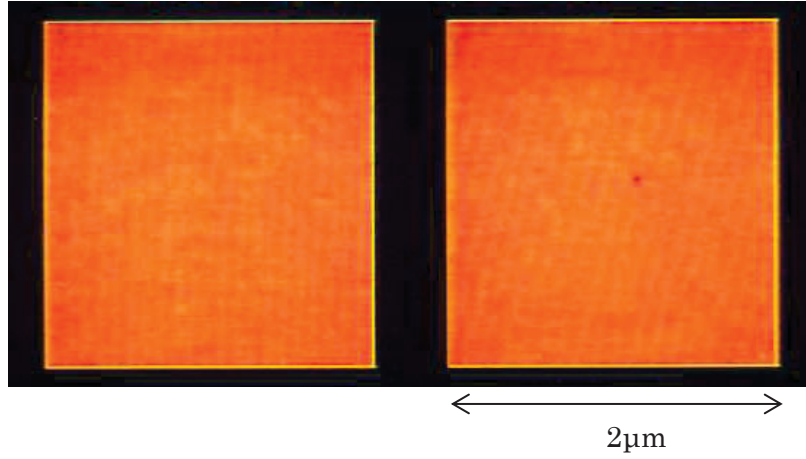


Fig. 5-11 AFM images for STEP substrates produced from new material.

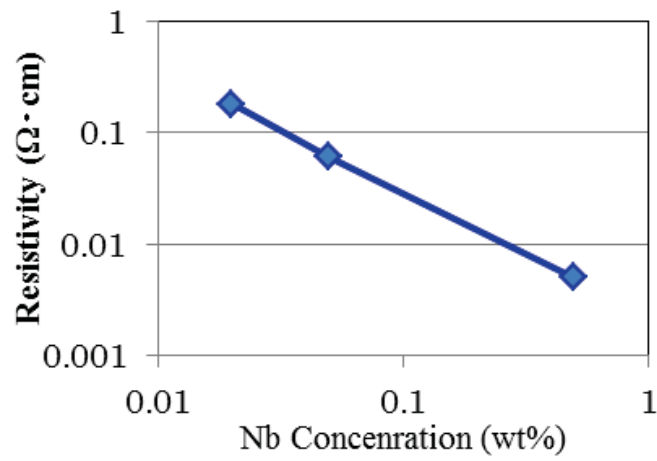


Fig. 5-12 Resistivity of Nb-doped SrTiO₃.

5.3.3 SrTiO₃単結晶の熱処理による透過率の変化

5.3.3.1 As-grown 結晶の透過率

Fig.5-13 に as-grown 結晶の透過率と測定サンプルの写真を示す。結晶の中心部は濃青色であるが外周部は色が抜けて透明になっている。これは結晶育成時には還元雰囲気により酸素欠損が生じ自由電子が生成することで濃青色になるが、冷却時に H₂-O₂ 燃焼ガスにより外周部から透明化したためと考えられる。As-grown 結晶の透過率には、430nm(2.9eV)と 520nm(2.4eV)付近に吸収ピークが見られる。これらの吸収の原因については解明できなかったが、この波長に発光があるという報告[7,11]があり、関連があるものと思われる。

As-grown 結晶の着色(可視域における吸収)は、長波長になるにつれて吸収が増大していることから自由電子による吸収であると考えられる。結晶育成時の雰囲気は H₂-O₂ 燃焼炎中であり、酸素分圧はエリンガム図より約 10⁻⁶atm 程度である。そのため STO は還元され酸素欠損が生じ、同時に電子が余剰となり、電気伝導性を生じる。一部の Ti は電荷を補償するため Ti⁴⁺から Ti³⁺に変わるものと考えられる(Eq.5-3, Eq.5-4)。

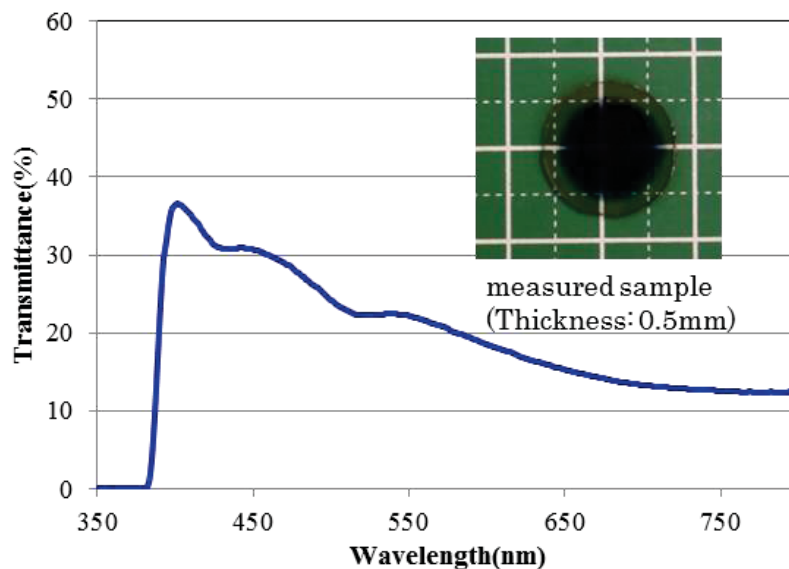
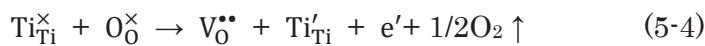


Fig. 5-13 Transmittance of as-grown crystal.

5.3.3.2 空气中熱処理後の透過率

酸素欠損による着色をなくす目的で、開放空气中で温度を変えて熱処理したときの可視域の透過率を Fig.5-14 に示す。空气中で焼成すると、400~700nm にかけてのブロードな吸収が見られ、試料が茶色に着色した。その吸収のピークはおよそ 530nm(2.4eV) 程度である。また、温度を高くするにつれその吸収が増加した。700°C~1300°Cの熱処理ではあまり大きな差は見られないが、1600°C焼成の場合には吸収が大きくなり茶色が濃くなった。

Fig.5-15 にこれらの試料の IR 域での透過率を示す。IR 域には 2.86 μm (3495 cm^{-1})、2.96 μm (3380 cm^{-1})と 2.98 μm (3356 cm^{-1})の3つの吸収ピークが見られ、1600°C空气中焼成後、2.96 μm (3380 cm^{-1})と 2.98 μm (3356 cm^{-1})の吸収が大きくなった。2.86 μm (3500 cm^{-1})の吸収は隣接する酸素イオン間に存在する水素イオンとの O-H 結合の伸縮によるもので、2.96 μm (3384 cm^{-1})と 2.98 μm (3355 cm^{-1})の吸収は Sr 空孔方向の格子間に存在する水素イオンとの O-H 結合に起因し、これらの吸収は空气中で熱処理すると 1100°Cでほとんど消失するという報告がある[20]。しかし本実験では、1600°C空气中熱処理でもこれらの吸収は消滅せず、むしろ高温で Sr 空孔方向に存在する水素イオンとの O-H 結合に起因するといわれている吸収が増加した。したがって、STO 結晶中では水素は O-H 結合として格子間にかなり安定に存在しており、高温酸化雰囲気での熱処理で Sr 空孔が増加し、格子間に存在する水素が Sr 空孔付近に移動することによって 2.96 μm (3380 cm^{-1})と 2.98 μm (3356 cm^{-1})の吸収が増加したことが考えられる。高温においては Sr 空孔が増加し、第 2 相(たとえば RP 相($n \text{ SrTiO}_3 \cdot \text{SrO}$)や TiO_{2-x} 相)が生成するとの報告[26]があるが、これら試料の粉末 XRD 測定の結果では、第 2 相のピークは観察されず、格子定数の変化もなかった。しかし、透過率が変化していることから表面近傍において SrO の析出(Eq.5-5)、第 2 相の生成が起こっていることも考えられる[15]。



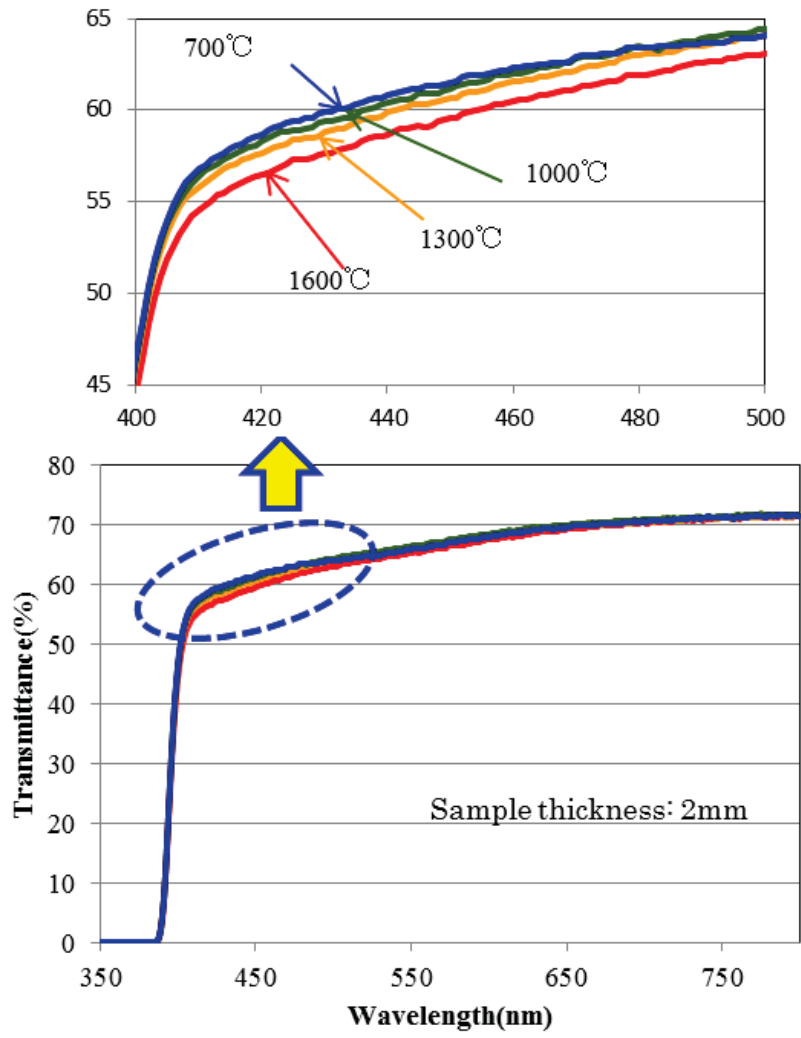


Fig. 5-14 Transmittance of specimens heat treated in air.

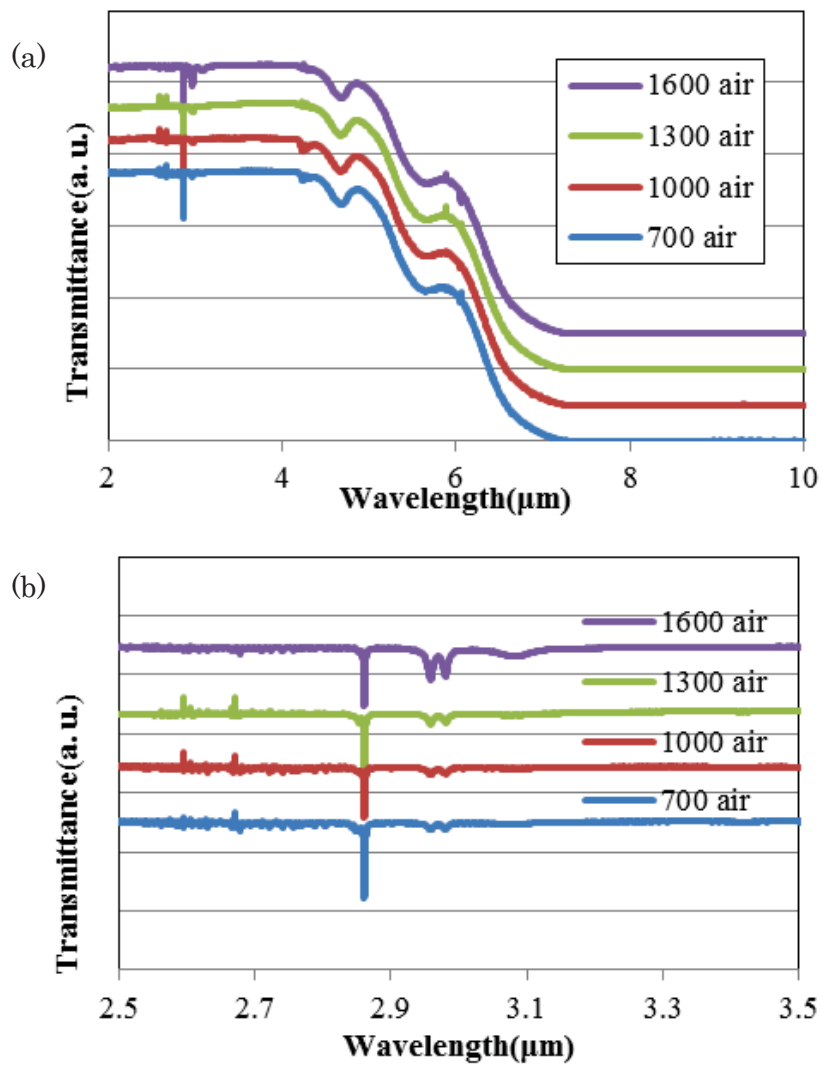


Fig. 5-15 Transmittance of specimens heat treated in air, in IR region, (a) wide range, (b) at near the 3500cm^{-1} .

5.3.3.3 熱処理雰囲気の影響

Fig.5-16 に 700°C、10h、空气中、O₂ 中および H₂(10%)-N₂ 中(以下『H₂-N₂』)で熱処理した試料の透過率と試料の写真を示す。写真には同時に熱処理した TiO₂ 単結晶(ルチル)を比較として示した。

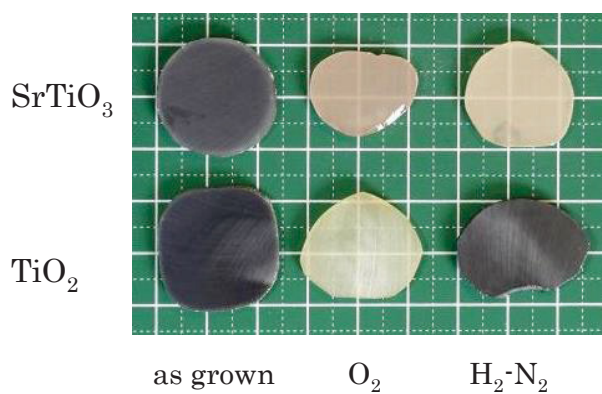
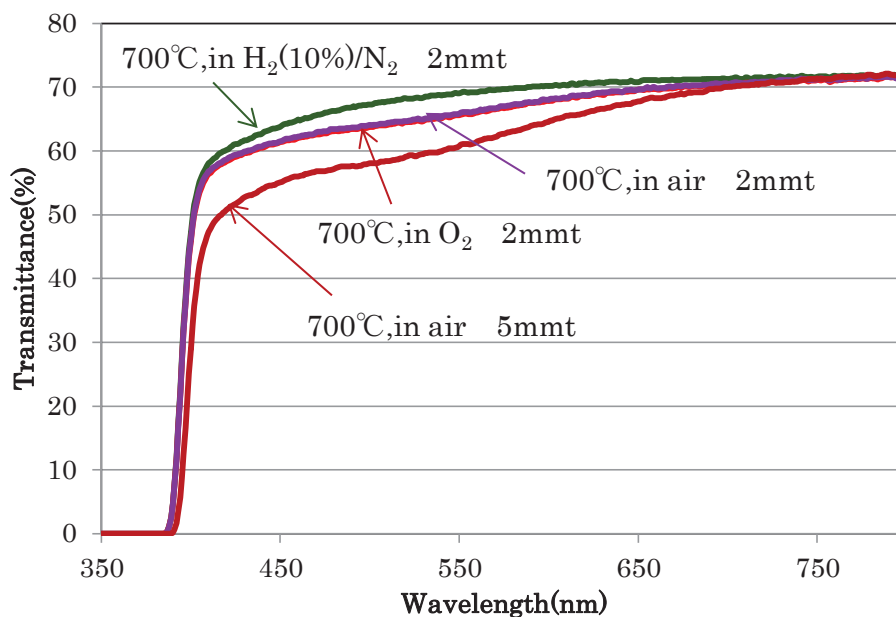
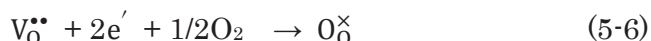


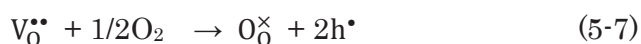
Fig. 5-16 Transmittance of STO heat-treated in air, O₂ and H₂-N₂ atmosphere at 700°C. Photograph shows specimens compared with TiO₂.

As-grown 結晶は、高温で水素により還元されるため酸素空孔と電子が存在する。さらに Sr 空孔と酸素空孔は生成しやすく、格子中に水素イオンが存在することから、as grown 結晶中に存在する結晶欠陥は、 V_{Sr}'' , $V_O^{\bullet\bullet}$, Ti_{Ti}' , e' , H_i^{\bullet} が考えられる。

As-grown 結晶を O_2 中または空気中で熱処理した場合には、酸化により酸素欠損がなくなり自由電子が消滅し、絶縁体となった(Eq.5-6)。



自由電子の消滅により吸収がなくなることで濃青色は消え透明となったが、400~700nm にかけてのブロードな吸収(以下『吸収 B』)が見られ茶色く着色した。STO 中では、酸素空孔と Sr 空孔は生成されやすく、Sr-O のショットキー型の欠陥構造をとり、Ti 空孔濃度は高くないことが報告されている[25]。また、陽電子消滅による研究から、酸化雰囲気中で熱処理すると V_{Sr} または $(V_{Sr}-V_O)$ が増加することが報告されている[18]。ここで過剰の酸素空孔が存在していて酸化されたとすると正孔(h^{\bullet})が生成すると考えられる(Eq.5-7)。この場合 p 型の半導体にはならないことから、正孔(h^{\bullet})が Sr 空孔にトラップされるものと考えられ、これがブロードな吸収の原因であると考えられる(Eq.5-8) [27]。



これに対し、 H_2-N_2 中で処理した場合には、薄い黄色を呈し絶縁体になっていた。透過率測定の結果、400~550nm にかけての吸収(以下『吸収 Y』)があるため、薄黄色に着色していることがわかる。同時に熱処理した TiO_2 単結晶の場合には H_2 存在下で熱処理しても、濃青色はそのままで導電性を示した。 TiO_2 の場合は、 H_2 中で処理すると酸素空孔が生成し、電子が導電性に寄与する(Eq.5-3, Eq.5-4)。STO の場合も高温では水素による還元反応が起こっているが、およそ $1000^{\circ}C$ 以下の温度では、水素を結晶中に取り込むことで自由電子を消滅させていると考えられる。

水素は格子間に入る場合、前述の通り酸素-酸素の中間付近に格子間イオン(H_i^{\bullet})として存在する場合と、Sr 空孔方向に格子間イオン(H_i^{\bullet})として存在する場合があります、これら

は O-H の振動として赤外に吸収が現れる。これに加え、酸素空孔に H[•]として存在する場合((H-H)_O^x)が考えられる。Eq.5-9 は水素がハイドライド (ヒドリド(Hydride: H[•]))として酸素空孔に入る場合を表していて[20, 23]、水素により電子が消滅し、絶縁化することを示している。

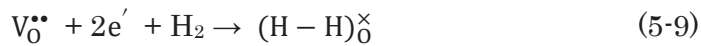
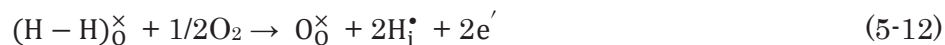
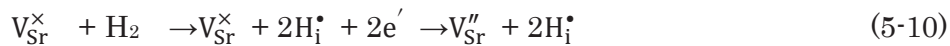


Fig.5-17 に、700°Cにおいて、O₂ 中熱処理と H₂-N₂ 中熱処理を交互に繰り返したときの透過率を示す。可逆的に変化していることから、700°Cでは酸素と水素の吸脱着が交互に起こっていることが考えられる。



Eq.5-10 は水素が取り込まれることにより、Sr 空孔にトラップされた正孔が消費されることを示しており吸収 B がなくなる。そして水素は酸素空孔にハイドライド(H[•])として入ることにより安定となるが、吸収 Y が生じる(Eq.5-11)。酸化される場合にはこの逆の反応が起こると考えられる(Eq.5-12, Eq.5-13)。

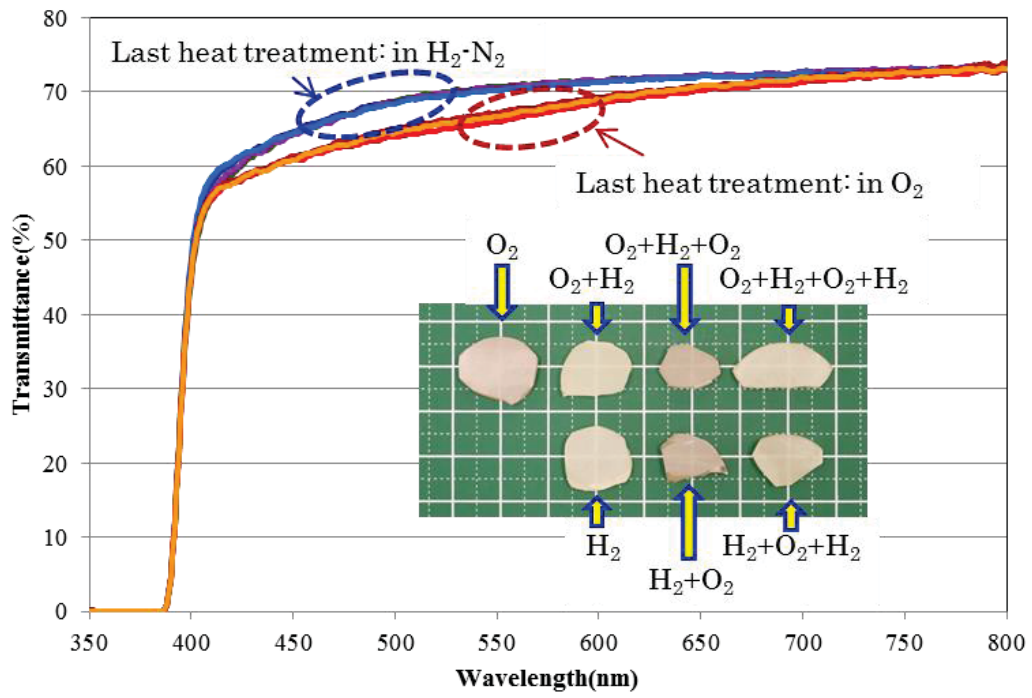


Fig. 5-17 Transmittance after alternative heat treatment in O₂ and H₂-N₂, at 700°C. (Sample thickness: 2mm)

Fig.5-18 に、700°Cにおいて O₂ 中と H₂-N₂ 中の熱処理を繰り返した場合の IR 域の透過率を示すが、熱処理による吸収に顕著な差は見られなかった。このことから O-H 結合は酸化雰囲気処理、水素雰囲気処理でほとんど変化せず、700°Cの熱処理によって取り込まれる水素は、O-H 結合ではない形でも結晶内に取り込まれていると考えられる。最近のシミュレーションによる研究によると、ハイドライド(Hydride: H⁻)として酸素位置に水素が安定に存在する可能性が報告されている[23]。酸化することなく水素により絶縁化することから前述の Eq.5-9 のような反応が起こり、水素がハイドライド (H⁻) として導入されていて、これが可視域における吸収 Y の原因であると考えられることができる。

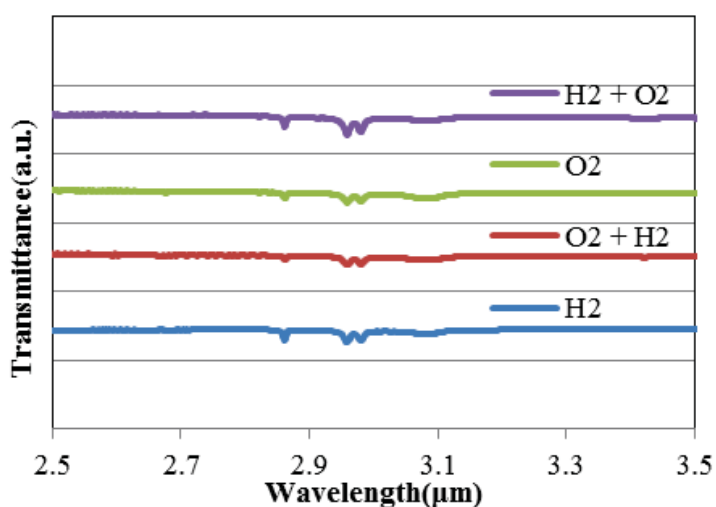


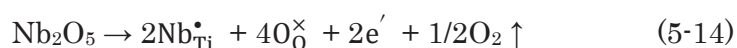
Fig.5-18 Transmittance of STO repeated heat treatment in O₂ and H₂-N₂, in IR region.

5.3.3.4 透過率に及ぼす不純物の影響

Table 5-2 に、原料および育成した結晶の不純物を示すが、原料中には Si、結晶中には Al, Nb などの不純物がわずかに検出された。そこで不純物による着色の影響について検討するため、Nb, Al, Si 等をドーピングし結晶を育成した。

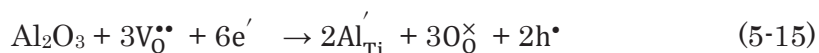
Fig.5-19 にこれらの元素をドーピングした場合の透過率を示す。Al, Si をドーピングした STO は Un-doped STO に比べ吸収 Y が小さくなった。一方、Nb をドーピングした STO は、As-grown と類似した透過率となった。

Nb はドナーとして働き、自由電子を生成することが知られており、As-grown の場合と類似した透過率を示した。



As-grown、Nb ドーピング、W ドーピング試料の場合に 425nm(2.9eV)付近と 514nm(2.4eV)付近に吸収ピークが見られる。同じ波長に吸収が見られ、ドーピング元素の種類によらないことから、これらの吸収は STO の他の結晶欠陥、たとえば Ti^{3+} 、Sr 空孔や格子間水素などの影響が考えられる。また、吸収 Y の吸収ピーク位置は 425nm(2.9eV)付近で、吸収 B の吸収ピーク位置は 514nm(2.4eV)付近であることから、これらとの関連性も考えられる。

Fig.5-19 において、Al をドーピングすることによって、Un-doped 試料に比べ吸収 Y が小さくなった。これは、Al イオンが B サイトに入りアクセプターとして置換することで酸素空孔が減少したためと考えられる(Eq.5-15)。



吸収 Y がハイドライドによるとすれば、酸素空孔が減少することによって、ハイドライドが占有している酸素空孔が減少することにより、吸収 Y が減少したと考えることができる。Al ドーピングは吸収 Y の減少に効果があったが、50ppm と 100ppm の違いはあまりなかった。これはドーピング量を増やした場合、電荷を補償するため A サイトにも Al イオンが入ることにより [23]、ドーピング量の差がそれほどなかったものと考えられる。

Si をドーピングした場合も吸収 Y が減少していた。Si は B サイトに置換し、アクセプタ

一としては機能していないと考えられることから、不純物によりショットキー型の格子欠陥がむしろ減少したことが考えられる。

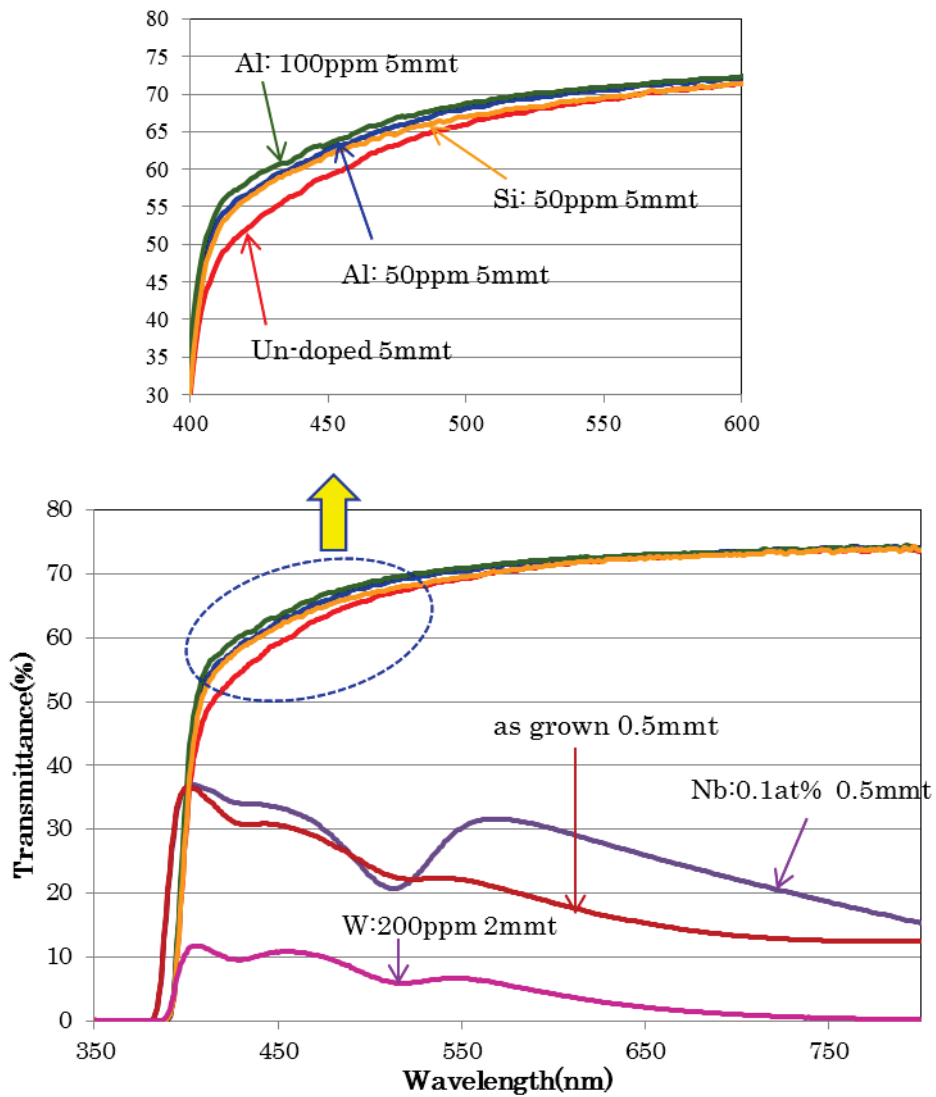


Fig. 5-19 Transmittance of Al, Si, Nb and W doped STO heat treated at 700°C in H₂-N₂.

Fig.5-20 に SrCO_3 原料を B に変更した場合、Ba をドーピングした場合の透過率を示す。 SrCO_3 原料 B の不純物分析結果を Table 5-2 に示すが、Ba が主な不純物で約 500ppm(wt)含まれていた。Ba が不純物として存在することで吸収 Y は小さくなり、Ba を 500ppm(at)ドーピングした試料でも、吸収 Y が小さくなった。

Ba や Si が不純物として存在する場合に、これらはそれぞれ A サイト、B サイトに置換すると考えられる。不純物がサイトを占有することによって、Sr-O の結晶欠陥の生成が抑制され、その結果酸素空孔とそこに取り込まれる水素が減少し、吸収 Y も減少したと考えられる。

以上のことから、吸収 Y は不純物によるものではなく結晶欠陥によるもので、酸素空孔に取り込まれた水素がその原因の 1 つとして考えられる。

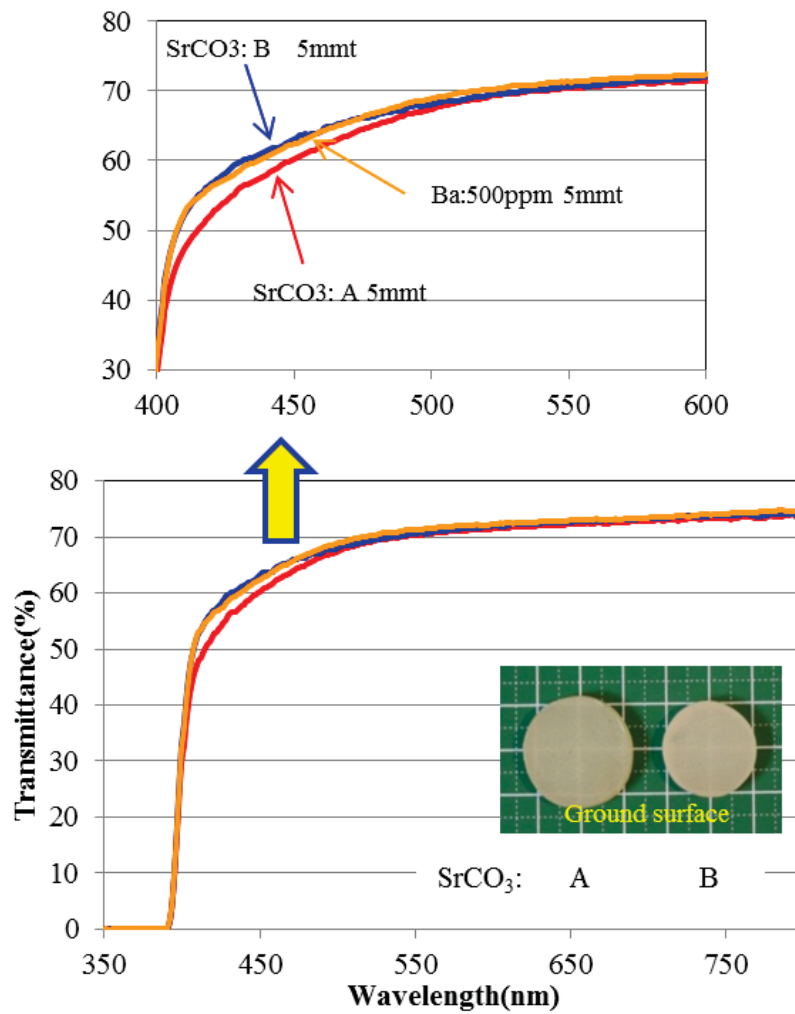


Fig. 5-20 Transmittance of STOs from different raw materials and Ba 500ppm doped, heat-treated in H_2-N_2 , at $700^\circ C$.

5. 4 本章のまとめ

SrCO₃ と TiO₂ 原料を使用し、固相反応で FFM 用の STO 原料を調製した。FFM においては、原料落下量の制御が結晶育成をする上で重要な因子となるが、水分量、分散剤量等を調製することで、FFM に適した原料を調製することが可能となった。原料の落下特性を簡易に評価する指標として、粉体の圧縮率を 35~45% に制御すれば、安定した落下特性が得られることがわかった。そして、固相反応原料で育成した結晶は、高純度で優れた結晶性を有していた。

as-grown 結晶は、H₂-O₂ 燃焼炎中で育成することから酸素欠損に起因する導電性を示し、濃青色をしていた。これを酸化雰囲気中で焼成すると茶色になり、導電性はなくなった。これは酸素が供給されることにより自由電子が消滅し、ショットキー型の欠陥を構成していた Sr 空孔に正孔(h[•])がトラップされたためと考えられ、これが吸収 B(400~700nm のブロードな吸収)の原因と考えられる。一方、水素が存在する雰囲気下で焼成するとごく薄い黄色となり、導電性はなく絶縁体となった。これは水素が供給されることにより、水素が酸素空孔にハイドライド(H⁻)として導入されることにより、自由電子が消滅し導電性がなく透明になったためと考えられる。これが可視域における吸収 Y(400~550nm のわずかな吸収)の原因の 1 つとして考えられる。

出発原料の純度が低い場合、Al, Si をドーブした場合に、吸収 Y が減少する結果が得られたが、これは不純物が存在することによって、Sr-O の欠陥が減少し、酸素サイトに取り込まれる水素が減少することにより吸収 Y が減少したためと考えられる。

また、赤外域に吸収をもたらす O-H 結合は 2 種類存在し、空気中で熱処理した場合、雰囲気を変えて熱処理した場合も吸収が存在していることから、STO 結晶中で格子間水素は比較的安定に存在していると考えられる。

このように、STO 結晶の光透過特性は、Sr 空孔にトラップされた正孔や酸素位置に取り込まれた水素、格子間水素など、結晶格子欠陥に起因する光吸収が影響していることが明らかとなった。

参考文献 (第5章)

- [1] <http://lippmaa.issp.u-tokyo.ac.jp/>
- [2] S. Mochizuki, F. Fujishiro and S. Minami, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 923-948 (2005)
- [3] K. X. Jin, B. C. Luo, Y. F. Li, C. L. Chen and T. Wu, *J. Appl. Phys.*, **114**, 033509 (2013)
- [4] S. Mochizuki, S. Minami and F. Fujishiro, *J. Luminescence*, **112**, 267-270 (2005)
- [5] S. Mochizuki, F. Fujishiro, K. Ishiwata and K. Shibata, *Physica*, **B 376-377**, 816-819 (2006)
- [6] F. Fujishiro and S. Mochizuki, *J. Phys.: Conference Series*, **21**, 142-148 (2005)
- [7] D. Kan, T. Terashima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, S. Chu, H. Kan, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa, and M. Takano, *Nature Materials*, **4**, 816-819 (2005)
- [8] M. E. Zvanut, S. Jeddy, E. Towett, G. M. Janowski, C. Brooks and D. Schlom, *J. Appl. Phys.*, **104**, 064122 (2008)
- [9] E. Ertekin, V. Srinivasan, J. Ravichandran, P. B. Rossen, W. Siemons, A. Majumdar, R. Ramesh and J. C. Grossman, *Physical Review*, **B85**, 195460 (2012)
- [10] A. Frye, R.H. French and D. A. Bonnell, *Z. Metallkd.* **94**, 226-232 (2003)
- [11] S. Mochizuki, F. Fujishiro, K. Shibata, A. Ogi, T. Konya and K. Inaba, *Physica*, **B 401-402**, 433-436 (2007)
- [12] N. A. Kulagin and E. Hieckmann, *Optics and Spectroscopy*, **112**, 79-86 (2012)
- [13] C. Lenser, A. Kalinko, A. Kuzmin, D. Berzins, J. Purans, K. Szot, R. Waser, and R. Dittmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 20779-20786 (2013)
- [14] M. Kareev, S. Prosandeev, J. Liu, C. Gan, A. Kareev, J. W. Freeland, M. Xiao, and J. Chakhalian, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 061909 (2008)
- [15] K. Szot and W. Speier, *Physical Review B*, **60**, 5909-5926 (1999)
- [16] K. Szot, W. Speier, R. Carius, U. Zastrow, and W. Beyer, *Physical Review Letters*, **88**, 075508 (2002)
- [17] H. J. Scheel, J. G. Bednorz, and P. Dill, *Ferroelectrics*, **13**, 507-509 (1976)
- [18] A. S. Hamid, A. Uedono, T. Chikyou, K. Uwe, K. Mochizuki, and S. Kawaminami, *phys. stat. sol.*, **(a) 203**, 300-305 (2006)

- [19] B. Jalan, R. Engel-Herbert, T. E. Mates and S. Stemmer, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 052907 (2008)
- [20] M. C. Tarun and M. D. McCluskey, *J. Appl. Phys.*, **109**, 063706 (2011)
- [21] N. Bork, N. Bonanos, J. Rossmey, and T. Vegge, *J. Appl. Phys.*, **109**, 033702 (2011)
- [22] J. Y. Dai, W. P. Chen, G. K. H. Pang, P. F. Lee, H. K. Lam, W. B. Wu, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3296-3298 (2003)
- [23] Y. Iwazaki, Y. Gohda, and S. Tsuneyuki, *Apl. Materials*, **2**, 012102 (2014)
- [24] L. Villamagua, R. Barreto, L. M. Procel, and A. Stashans, *Phys. Scr.*, **75**, 374-378 (2007)
- [25] M. J. Akhtar, Z. Akhtar, R. A. Jackson, and C. R. A. Catlow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 421-428 (1995)
- [26] U. Balachandran and N. G. Eror, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1021-1026 (1982)
- [27] S. Kawaminami, K. Mochizuki, S. Hashimoto, N. Adachi and T. Ota, *J. Asian Ceram. Soc.*, **1**, 362-367 (2013)

第6章 総括

酸化物単結晶は化学的に安定であり、電磁氣的、機械的、熱的特性など、特徴的な機能を有し、入手しやすく取り扱いやすい材料であるため、今後も様々な機能材料として利用が拡大すると思われる。単結晶材料がセラミックス（多結晶体）と大きく異なるのは、次の二つの性質である。一つは、原子（イオン）が規則正しく並んでいてエピ薄膜成長用の基板材料や振動子などの機能性材料として適している点、もう一つは、透明で光学機能材料として応用できるという点である。そのため単結晶材料は今後も重要な材料であり、用途開発が進むものと考えられる。その中でもアルミナ単結晶であるサファイア（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ：鉱物名「コランダム」）は、ほとんどの特性において傑出した存在であり、市場も拡大している。また SrTiO_3 や Al_2TiO_5 などのチタネート単結晶は薄膜用基板、光学材料として有用な材料である。そこで本研究では、サファイアとチタネート単結晶に着目し、結晶育成と光学特性についての詳細な検討を実施した。

まず、サファイアについて FFM にて各種の元素をドーピングした場合の光学特性、特に Ti をドーピングした場合のカラーセンターの生成について研究を行った。続いて需要拡大を背景とした大型サファイアの要求に応えるべく、新規に開発した TSMG 法で大型結晶を育成し、その光学特性の調査および紫外域での透過率改善を行った。また、FFM による結晶育成技術向上を目的に、新規結晶として Al_2TiO_5 単結晶の育成を試みた。さらに FFM で育成した結晶の品質向上を目的に、高純度の SrTiO_3 原料の調製方法の開発、および SrTiO_3 単結晶の熱処理による透過率の変化を詳細に調査し、結晶欠陥と透過率の関係について考察を行った。

以下、各章ごとに総括する。

第1章 緒言

第1章では、酸化物単結晶の工業的利用状況と酸化物単結晶の主な育成方法を概観し、成長著しいアルミナ単結晶（サファイア）と FFM により育成される SrTiO_3 、 Al_2TiO_5 のチタネート単結晶を研究対象として選択する意義について述べた。そして本研究において、サファイアおよびチタネート単結晶の育成技術向上を図ること、結晶中の格子欠陥と光学特性の関連について調査を行うことは、学術的、工業的に重要であることを明確にした。

第2章 火炎溶融法によるサファイアの育成とその光学特性

第2章では、FFMにて各種の元素をドーピングしたサファイアを育成し、着色やPLなどの光学特性を調査することを目的に研究を行った。特にTiをドーピングした場合、酸化処理した試料においてUV照射により着色する現象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ドーピング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、TiとFe、TiとMgを共ドーピングすることでカラーセンターの生成が抑制されることを明らかにした。

第3章 大型サファイアの育成とその紫外域での光学特性

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 火炎溶融法による Al_2TiO_5 単結晶の育成

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り、透明な結晶を得ることはできなかった。

第5章 SrTiO₃単結晶の育成とその光学特性

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SrTiO₃(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。これを酸化雰囲気で熱処理すると茶色に着色し、水素存在雰囲気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、酸素空孔にハイドライド(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 総括

第6章では本論文を総括した。

本研究は、サファイアやチタネート単結晶の結晶成長と光学特性に関わる研究である。サファイアやSrTiO₃についてはこれまでも多くの報告があるが、その多くは、エピタキシャル薄膜成長用の基板としての使用、あるいは結晶の物性を測定することが目的のものである。そのため、出発原料、結晶育成時の条件やその後の熱処理、加工など、結晶の履歴が十分に把握されているとは言えないものもある。また結晶基板上に薄膜を成長させる場合においても、結晶の履歴や表面特性など、特性に影響を与えると思われる因子について十分に検討されていないこともある。

本研究は、結晶を育成し供給する立場から行っており、不純物やドーパ元素、育成環境や熱処理が結晶の特性にどのような影響を与えるかを調査したものであり、基礎的な物性の把握、結晶欠陥の生成過程、光学特性の変化などを述べている。結晶育成のプロセス開発を中心に行っている研究者の論文であるため、物性については稚拙な考察にと

どまっているところも多いが、この点はお許しいただきたい。また時間の制約、分析機器の制約などから、今後の研究課題として残った項目も多く存在する。引き続き、これらの解明に努めていきたいと考える。

最後に、本研究が今後の酸化物単結晶の用途拡大につながり、産業に少しでも貢献できることを期待しつつ、総括としたい。

原著論文リスト

- [1] "Coloration of Ti-doped sapphire grown by the Flame-Fusion Method",
Shuichi Kawaminami, Keisuke Mochizuki, Shinobu Hashimoto, Nobuyasu
Adachi and Toshitaka Ota,
Journal of Asian Ceramic Societies, **1**, 362-367 (2013)
- [2] 「火炎溶融法による β - Al_2TiO_5 単結晶の育成」
"Crystal Growth of β - Al_2TiO_5 by the Flame-Fusion Method",
川南修一, 高橋真紀, 望月圭介, 安達信泰, 太田敏孝,
Journal of Flux Growth, **8**, 66-70 (2013)
- [3] "Crystal Growth of Large Sapphire and its optical properties",
Shuichi Kawaminami, Keisuke Mochizuki, Nobuyasu Adachi and Toshitaka Ota,
Journal of the Ceramic Society of Japan, **122**, 695-700 (2014)
- [4] 「火炎溶融法による SrTiO_3 単結晶の育成とその光透過特性」
"Crystal Growth of SrTiO_3 by the Flame-Fusion Method and their optical
transmittance",
川南修一, 浅賀翔平, 亀田佳和, 望月圭介, 橋本忍, 安達信泰, 太田敏孝,
Journal of Flux Growth, (投稿中)

関連論文リスト

- [1] “火炎溶融法で育成したサファイアについて (総説)”、川南修一、安達信泰、太田敏孝、名古屋工業大学先進セラミックス研究センター年報, vol. 1, 3-8 (2012)
- [2] “サファイア単結晶およびサファイア単結晶用原料”、川南修一、山本博文、村田豊、豊島二郎、植芳織里、公開特許公報、P2004-123467A (2004年)
- [3] “サファイア単結晶の製造方法”、望月圭介、志村恒、川南修一、特許第 4810346 号、2006年8月出願、2011年8月特許)
- [4] “Vacancy-type defects and electronic structure of perovskite-oxide SrTiO_3 from positron annihilation”, A. S. Hamid, A. Uedono, T. Chikyow, K. Uwe, K. Mochizuki, and S. Kawaminami, Phys. Status Solidi, A **203**, 300 (2006).

学会発表

- [1] “火炎熔融法にて育成した Ti ドープサファイアの光学特性”、川南修一、安達信泰、太田敏孝、日本セラミックス協会第 51 回セラミックス基礎科学討論会（2013 年 1 月、仙台）
- [2] “Crystal Growth of SrTiO₃ by Flame-Fusion Method and Preparation of its Raw material”, Shuichi Kawaminami, Yoshikazu Kameda, Nobuyasu Adachi and Toshitaka Ota, 12th International Conference on Ceramic Processing Science (ICCPS-12), Aug. 2013, Portland USA (Poster Session)
- [3] “サファイアの紫外線透過特性”、川南修一、木下智嗣、浅賀翔平、望月圭介、安達信泰、太田敏孝、日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム（2013 年 9 月、長野）
- [4] “熱処理・UV 照射によるサファイアの色の変化”、川南修一、望月圭介、浅賀翔平、安達信泰、太田敏孝、日本セラミックス協会第 52 回セラミックス基礎科学討論会（2014 年 1 月、名古屋）
- [5] “火炎熔融法による SrTiO₃ 単結晶の育成と熱処理による色の変化”、川南修一、亀田佳和、浅賀翔平、望月圭介、安達信泰、太田敏孝、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム（2014 年 9 月、鹿児島）

謝 辞

本研究の遂行にあたり、終始適切なお助言とご指導をいただきました名古屋工業大学、太田敏孝教授に心より感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、有益なお助言、ご指導をいただきました名古屋工業大学、安達信泰准教授、橋本忍准教授に感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、温かい励ましとアドバイスをいただきました名古屋工業大学、石澤伸夫教授、武津典彦教授にお礼申し上げます。また実験を遂行するにあたりご協力いただいた、名古屋工業大学先進セラミックス研究センターの教職員、学生のみなさまに感謝いたします。

本研究の遂行に必要な結晶育成などの実験は主として株式会社信光社において実施しましたが、実験を遂行するにあたり、実験装置、原材料の提供など種々のサポートをいただきました株式会社信光社、米澤勝之社長に厚く感謝の意を表します。

業務面でご配慮いただきました株式会社信光社館野晃男常務取締役、竹内淳常務取締役に感謝いたします。また、英文のチェックをしていただきました水野義弘部長にお礼申し上げます。

実験やディスカッションにおいて、様々な配慮と有益なアドバイスをいただきました株式会社信光社結晶開発部部長、望月圭介博士に心からお礼申し上げます。また、一緒に議論し、実験を進めるにあたり様々なご協力をいただきました結晶開発部、石井誉氏、鈴木尚志氏、鴨下三奈美氏、高橋真紀氏、亀田佳和氏、浅賀翔平氏、木下智嗣氏に感謝申し上げます。さらに試料作製等にご協力いただきました結晶開発部の皆様に感謝申し上げます。

最後に、私の我が儘を許してくれ、いつも私を支えてくれた妻、清美に心から感謝いたします。