

博士論文審査の結果の要旨

氏名	鮎沢 俊輔
学位名	博士（工学）
学位番号	甲 第 763 号
論文題目	三酸化モリブデンフラックス蒸発法によるルビー結晶のエピタキシャル成長に関する研究
論文審査委員	主査 手嶋 勝弥 是津 信行 樽田 誠一 山田 哲也 松本 祐司（東北大学）

（博士論文審査の結果の要旨）

本学位論文では、サファイアを種結晶とし、良質なルビー結晶をエピタキシャル成長させることを目的とし、三酸化モリブデン(MoO_3)をフラックスに選び、さまざまな条件でルビー結晶膜を創製した。特に、(1)フラックスへのルビー溶解とそこから算出する溶解度、(2)サファイア基板表面でのルビー結晶膜のエピタキシャル成長とその品質、(3)結晶成長への保持温度の影響、(4)フラックス蒸発抑制剤の効果、(5)ルビー結晶の形状制御等に注目した結晶育成を実施し、本博士論文にて丁寧にまとめた。

第 1 章では、ルビーの性質や用途を説明し、フラックス法の有効性を述べるとともに、本研究の目的を記した。

第 2 章では、 MoO_3 フラックスを選択した理由とともに、その特長や課題も述べた。さらに、 MoO_3 に対する溶質の溶解度測定方法を概説した。本研究以前では、高温で蒸発する MoO_3 をフラックスに用いた溶解度測定例は皆無であった。本研究では、サファイア基板の溶解が平衡を介してルビー結晶成長に移行した瞬間を捉えることで、溶解度を測定できることを実証した。 MoO_3 フラックスの蒸発法では、フラックスの蒸発速度が結晶成長速度に大きく影響するため、保持温度や蒸発抑制剤の効果丁寧に評価し、結晶成長を適切に制御できると結論づけた。さらに、フラックス育成したルビー結晶の形状に言及し、各結晶面におけるルビー結晶膜の成長速度の相対的な違いを求め、形状を制御できる可能性を示した。

第 3 章では、 $1050\sim 1200^\circ\text{C}$ における MoO_3 への Al_2O_3 の溶解度を測定した。その結果、溶解度の温度依存性が小さく、 MoO_3 フラックスからルビー結晶を育成する場合には、蒸発法が適することを明らかにした。新たな溶解度測定方法は、無機酸化物に限らず、さまざまな揮発物質に適用できる。そのため、これまで未知であった物質の溶解度を測定できるという重要な成果を得た。

第 4 章では、 MoO_3 フラックス蒸発法により、 1100°C でサファイア基板上にルビー結晶膜をエピタキシャル成長させ、その品質を評価した。サファイア表面は厚さ約 $200\mu\text{m}$ のルビー結晶膜で覆われた。ルビー結晶膜成長への保持温度の影響に関し、フラックス蒸発が早いため、高温ではルビー結晶膜成長が速いことが判明した。そのため、 MoO_3 フラックス蒸発法では、成長速度をフラックス蒸発速度で制御できることがわかった。

第 5 章では、蒸発抑制剤として使用した炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) の作用を深く議論した。 Na_2CO_3 は MoO_3 と反応し、化合物 $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ を形成し、溶液表面に留まることでフラックス蒸発を抑制することがわかった。化学蓋の役割を果たす新しい知見を獲得した。また、フラックス蒸発を抑制することで、ルビー結晶成長速度は遅くなり、平衡に非常に近い系を保ちながらルビー結晶膜を育成できることを可視化した。準安定領域からの育成の場合、高品質な結晶が得られることは既知であるが、実際にどれくらい平衡から外れるかは全くわからなかった。今回の成果は、結晶成長速度の制御により、どの程度成長条件を改善できるか定量的に判断するための知見となる。

第 6 章では、 MoO_3 フラックス蒸発法でルビー結晶が成長する際の各結晶面における成長速度の相対的差異を明らかにした。さらに、成長速度に関する知見を活用し、大型バルク状ルビー結

晶のデザイン成長に取り組んだ。第3～5章で求めた溶質量，保持温度，蒸発抑制剤量等を適切に利用することで，エピタキシャル成長を任意制御でき，所望の形状のルビー結晶を設計できることを明らかにした。

第7章では，本研究の総括として，研究成果のまとめと今後の展望を述べた。

以上の研究成果により，MoO₃フラックス蒸発法による高品質なルビー結晶育成の最適条件を導き出すことを可能にした。特に，今回のすべてのルビー結晶成長をエピタキシャル成長で説明することで，その体系化の端緒を掴んだ。このように，本博士論文で研究した MoO₃ フラックス蒸発法によるルビー結晶膜のエピタキシャル成長技術は，新規結晶育成において極めて貴重な学術的・工学的情報を多数与え，結晶材料科学の分野に大きく貢献すると期待できる。本博士論文は，申請者がすべて筆頭著者である4報の審査付発表論文から成り，早期修了に値すると判断できる。最終的に，博士(工学)の学位論文として十分な価値をもつと認める。

(公表主要論文名)

- ① Shunsuke Ayuzawa, Tetsuya Yamada, Naoki Katsuta, Sayaka Suzuki, Hiromasa Shiiba, Shuji Oishi, Katsuya Teshima, Form Design of Bulky Ruby Crystals with Well-Developed (11 $\bar{2}$ 3) Faces - Epitaxial Growth of Crystal Films on Sapphire Substrates via MoO₃ Flux, *Cryst. Growth Des.*, Vol. 20, No. 10, pp. 6283-6289 (2020).
- ② Shunsuke Ayuzawa, Sayaka Suzuki, Miki Hidaka, Tetsuya Yamada, Shuji Oishi, Katsuya Teshima, Role of Na₂CO₃ Addition in Epitaxial Growth of Ruby Crystal Films on Sapphire Crystal Substrates via MoO₃ Flux Evaporation, *Cryst. Growth Des.*, Vol. 20, No. 6, pp. 4157-4163 (2020).
- ③ Shunsuke Ayuzawa, Sayaka Suzuki, Miki Hidaka, Shuji Oishi, Katsuya Teshima, Effect of Holding Temperature on Growth of Ruby Crystal Films via Molybdenum Trioxide Flux Evaporation—Solubility of Aluminum Oxide, Growth Rate, and Material Balance, *Cryst. Growth Des.*, Vol. 20, No. 3, pp. 2019-2026 (2020).
- ④ Shunsuke Ayuzawa, Sayaka Suzuki, Miki Hidaka, Shuji Oishi, Katsuya Teshima, Epitaxial Growth of Ruby Crystal Films on Sapphire Crystal Substrates and Solubility of Aluminum Oxide in Molybdenum Trioxide Flux, *Cryst. Growth Des.*, Vol. 19, No. 7, pp. 4095-4100 (2019).