

博士論文の内容の要旨

氏名	鮎沢 俊輔
学位名	博士（工学）
学位授与年月日	2021年3月20日
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

(博士論文の内容の要旨)

ルビー結晶は1%程度の酸化クロムを含有した酸化アルミニウム(Al_2O_3)結晶であり、宝石として有名である。その優れた性質から、ルビー結晶は宝石用以外にも工業材料として多用されている。品質にばらつきのないルビー結晶の安定供給に應えるため、高品質なルビー結晶を簡便に育成でき、その性質を制御できる技術が必要である。本研究では、サファイアを種結晶として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た。そのために、取り扱いが簡単な三酸化モリブデン(MoO_3)を用いたフラックス蒸発法によってルビー結晶を育成することにした。良質なルビー結晶を育成するためには、①フラックスに対する溶質の溶解度、②サファイア結晶基板上にエピタキシャル成長したルビー結晶膜の品質、③結晶成長に及ぼす保持温度の影響、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に関する知見が必要である。サファイア結晶基板上へのルビー結晶膜エピタキシャル成長を通じて①～⑤を明らかにした。

第1章では、ルビー結晶の性質や用途について触れ、ルビー結晶を簡便に育成でき、その性質を制御できる技術の必要性について述べた。ルビー結晶を人工的に育成するいくつかの方法を紹介し、その中でも、ルビー結晶の融点よりもはるかに低い温度で結晶が成長し、装置が簡便で操作が易しいフラックス法の有用性を述べた。

第2章では、 MoO_3 フラックスを選択した理由、その特長や課題について述べた。また、 MoO_3 に対する溶質の溶解度の測定法について述べた。高温で蒸発しやすい MoO_3 に対する溶質の溶解度は、これまでの方法では測定できなかった。そこで、サファイア結晶基板の溶解が平衡を介してルビー結晶の成長に移行した瞬間を捉えることにより、溶解度を測定できるという考えを述べた。さらに、 MoO_3 フラックスの蒸発制御について述べた。フラックス蒸発法ではフラックスの蒸発速度が結晶の成長速度に大きく関わる。フラックスの蒸発速度に対する保持温度や蒸発抑制剤の添加量の影響を知ることで、結晶成長を適切に制御できることについて触れた。最後に MoO_3 フラックスから成長したルビー結晶の形状について述べた。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ることで、ルビー結晶の形状制御ができるという考えを述べた。

第3章では、1050～1200°Cにおける MoO_3 に対する Al_2O_3 の溶解度を測定した。1050°C から1200°Cまでの溶解度は、約9.6 mol%から10.0 mol%まで変化した。溶解度の温度依存性が小さいため、 MoO_3 フラックスから結晶を育成する場合には蒸発法が適していることが判明した。開発した溶解度測定法は無機酸化物に限らず様々な揮発性物質に適用できる。これまで未知であった溶解度を測定できることは極めて重要な成果であった。

第4章では、 MoO_3 フラックス蒸発法によって1100°Cでサファイア結晶基板上にルビー結晶膜をエピタキシャル成長させ、その結晶膜の品質を評価した。サファイア結晶基板は厚さ約200 μm の赤色透明ルビー結晶膜で覆われた。また、ルビー結晶膜成長に及ぼす保持温度の影響について、フラックスの蒸発が速いため、高温ではルビー結晶膜の成長が速いことが明らかになった。 MoO_3 フラックス蒸発法によってルビー結晶を育成する場合、成長速度はフラックス蒸発速度によって制御できることが明らかになった。

第5章では、蒸発抑制剤としての炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)が MoO_3 フラックスと反応して化合物($\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$)をつくり、溶液の表面に浮遊することでフラックスの蒸発を抑制したことを明らかにした。また、フラックスの蒸発を抑制した効果により、ルビー結晶成長速度は遅くなり、系が平衡に非常に近い状態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。準安定領域で結晶成長させることで高品質の結晶を育成できることは既知である。一方で、実際にどのくらい平衡からずれているかは今まで見ることはできなかった。この成果により、結晶成長速度の制御によりどの程度成長条件が改善されたか定量的に評価することができるようになった。

第6章では、まず、 MoO_3 フラックス蒸発法によって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な違いを明らかにした。 $(11\bar{2}3)$, (0001) , $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$ 面の順に成長速度は遅かった。次に、成長速度に関する知識を応用して、大型バルク状ルビー結晶をデザインし、育成した。ルビー結晶の大きさは、横約 7mm, 縦約 7mm で、元の種結晶の質量の約 2 倍になった。 Al_2O_3 溶質の質量, 保持温度, およびフラックス蒸発抑制剤の添加量は, 第 3~5 章で求めた Al_2O_3 溶質の MoO_3 への溶解度, ルビー結晶成長に及ぼす保持温度の影響, および蒸発抑制剤の役割の知識によって決定した。エピタキシャル成長研究により, 所望の形状の結晶を設計できることがわかった。

第 7 章では, 本研究の総括として, 成果のまとめと今後の展望について述べた。本研究で得た知見により, MoO_3 フラックス蒸発法によって高品質なルビー結晶を育成する条件が明らかになった。結晶は生成した結晶核上で成長する。つまり, すべての結晶成長は, エピタキシャル成長で説明できる。基板上の結晶成長に対するフラックスの影響を追求することにより, 結晶構造と欠陥を制御できることが期待される。