

## 学位論文題名

Growth of Rutile and Trirutile Single Crystals  
by the Floating Zone Method

(浮遊帯熔融法によるルチルおよび三重ルチル単結晶の育成)

## 学位論文内容の要旨

近年の光エレクトロニクス技術の発展にともない、より高品質の偏光子材料に対する需要が高まってきている。例えば、光通信において、光源である半導体レーザーへの反射による戻り光を遮断するために用いる光アイソレーターには、最低2個の偏光子が必要であり、その品質がレーザー発振の安定性に大きな影響を及ぼす。偏光子材料としては従来、方解石が用いられてきたが、その供給を天然資源のみに頼っていること、さらに耐水性に乏しいことなどの理由から、新しい偏光子材料の開発が望まれていた。ルチル( $\text{TiO}_2$ )単結晶は方解石よりも大きい複屈折を有し、耐水性も優れていることから方解石にとって代わる偏光子材料として有望である。また、ルチルと同様の構造をとる三重ルチル型複酸化物はその構造に起因して大きい複屈折を有することが予想されるが、大型の単結晶が育成された例はなく、その光学的性質はほとんど明らかになっていない。本研究では実用レベルの偏光子材料を得ることを目的として、新しいルチル単結晶の育成法を確立するとともに、大型の三重ルチル型複酸化物を育成し、その光学的性質を明らかにした。

ルチル単結晶は従来、火焰熔融法により育成されてきたが、育成に高度の熟練を要するうえに、製法上、結晶内に大きな熱歪みが残りやすいため品質に限界がある。これに対して浮遊帯熔融(FZ)法は結晶育成が比較的簡便であるとともに、得られる結晶の品質も一般に火焰熔融法のものよりも優れている。そこで本研究では赤外線集中加熱型のイメージ炉を用いて、FZ法によるルチルおよび三重ルチル型複酸化物の単結晶育成を試みた。

ルチルは高温で還元されやすいため、まず最初に酸素気流中で育成を試みた。しかしながら、得られた結晶中には小傾角粒界と呼ばれる欠陥が多数存在していた。これに対して、比較的低い酸素分圧( $10^{-2}$ 以下)で育成をおこなうと、小傾角粒界の数は激減し、結晶周辺部にわずかに形成するのみとなった。低い酸素分圧下で育成された場合には、 $\text{Ti}^{4+}$ よりもイオン半径の大きい $\text{Ti}^{3+}$ が大量に生成し、これが転位の周囲の歪みを緩和することにより、その移動をピン止めし、小傾角粒界の形成を抑制するものと推論した。そこで、 $\text{Ti}^{3+}$ と同様に $\text{Ti}^{4+}$ よりも大きいイオン半径を有する $\text{Zr}^{4+}$ を $\text{ZrO}_2$ として少量添加したところ、酸素中の育成でも小傾角粒界の形成を抑制することが可能となった。とくに、成長方位をc軸に対して大きく傾けて育成をおこなうと、酸素分圧の制御だけでは小傾角粒界の生成は抑制できなかったが、 $\text{ZrO}_2$ の添加はこの場合も効果的であった。

少量の $\text{ZrO}_2$ の添加により、酸素中でもルチル単結晶の育成が可能となったが、それでもなお育成直後の結晶は濃青色に着色していた。このように着色したルチル単結晶を、本来の色調である淡黄色透明の状態にするには、20日前後にわたる長時間の酸化熱処理が必要

であった。しかし、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  などのように 3 価あるいは 2 価の陽イオンを含む酸化物を添加することにより、育成直後でも着色のないルチル単結晶を得ることに成功した。とくに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した場合には、 $\text{ZrO}_2$  の場合と同様に小傾角粒界の形成を抑制する効果もあった。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した結晶の電気伝導度を測定したところ、交流電場では無添加のものよりも 600-900 °C において一桁程大きいものに対して、直流電場では両者の間にほとんど差はみられなかった。このことから、3 価あるいは 2 価の陽イオンを添加したルチル結晶中では、電荷補償のために酸素空格子点が形成され、それを介した酸素イオンの拡散が無添加の結晶中よりも速くなり、育成終了から室温までのわずか 30 分程度の冷却時間でも脱色が完了するものと考察した。

つぎに、ルチル単結晶の大口径化の可能性を検討するために、結晶成長中の固液界面形状を調べた。結晶径が 10mm の場合には界面の凸度（半径に対する高さの比）は回転数の増大にともなって大きく低下する現象が観察された。これに対して結晶径が 13mm の場合には回転数を最大 60rpm としても凸度はあまり低下しなかった。このことが、結晶径を大きくした場合に結晶と原料棒との接触が頻繁になり、熔融帯を不安定化させる原因となっていると推察した。

FZ 法により育成したルチル単結晶の偏光子材料としての品質を評価するために、消光比の測定を行った。低酸素分圧下で育成された無添加結晶からグラントムソンプリズムを、 $\text{ZrO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加結晶からビームスプリッターとなる平行平板をそれぞれ試作したところ、いずれの偏光子も 55dB 以上の消光比を示した。このことから、FZ 法により育成したルチル単結晶は、実用化可能な品質を有していることが明らかとなった。

三重ルチルについては、融液成長が可能な物質として  $\text{MgTa}_2\text{O}_6$  および  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  を選んだ。両者とも焼結体を直接、原料棒として用いると、熔融帯に気泡が取り込まれやすく育成が困難であったが、いったんゾーンバスを施した原料を用いることにより、安定した育成をおこなうことができた。偏光顕微鏡のコノスコープ観察により、得られた結晶はいずれも光学的歪みがほとんど無いことがわかった。 $\text{MgTa}_2\text{O}_6$  および  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  の複屈折はそれぞれ 0.11 と 0.15 であり、ルチルの 0.29 には及ばないものの他の一軸性結晶のそれ（例えば水晶の 0.01）と比較すると非常に大きいものであった。 $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  は可視および近赤外領域に強い吸収帯をもっているため、光学素子としての使用はある特定の波長範囲に限られるが、 $\text{MgTa}_2\text{O}_6$  は可視、近赤外領域に吸収帯が無いうえ、吸収端が 290nm にあり、ルチルよりも短い波長範囲まで使用可能であることが明らかとなった。

最後に本研究のまとめをおこない、FZ 法により育成されたルチル単結晶は偏光子材料として実用化するにおいて十分な光学的品質を有すること、および三重ルチル型構造を有する複酸化物は予想どおり大きい複屈折を有し、新しい偏光子材料として利用可能であることを結論づけた。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 小 平 紘 平  
副 査 教 授 稲 垣 道 夫  
副 査 教 授 古 市 隆 三 郎  
副 査 教 授 嶋 田 志 郎

学 位 論 文 題 名

## Growth of Rutile and Trirutile Single Crystals by the Floating Zone Method

(浮遊帯熔融法によるルチルおよび三重ルチル単結晶の育成)

近年の光エレクトロニクス技術の発展にともない、より高品質の偏光子材料に対する需要が高まってきている。ルチル ( $\text{TiO}_2$ ) 単結晶は大きい複屈折を有するとともに、耐水性にも優れていることから、方解石にとって代わる偏光子材料として有望である。また、ルチルと同様の構造をとる三重ルチル型複酸化物はその構造に起因して大きい複屈折を有することが予想されるが、大型の単結晶が育成された例はなく、その光学的性質はほとんど明らかになっていない。本研究において著者は、実用レベルの偏光子材料を得ることを目的として、新しいルチル単結晶の育成法を確立するとともに、大型の三重ルチル型複酸化物を育成し、その光学的性質を明らかにしている。

著者は、さまざまな単結晶育成法を検討した結果、浮遊帯熔融法が高品質のルチル単結晶および三重ルチル型複酸化物の単結晶を得るために最も適した方法であると結論し、赤外線集中加熱型のイメージ炉を用いて、これらの育成を試みた。

ルチルは高温で還元されやすいため、まず最初に酸素気流中で育成を試みたところ、得られた結晶中には小傾角粒界と呼ばれる欠陥が多数存在していた。これに対して、比較的低い酸素分圧 ( $10^{-2}$ 以下) で育成をおこなうと、小傾角粒界の数は激減し、結晶周辺部にわずかに残存するのみとなった。低い酸素分圧下で育成された場合には、 $\text{Ti}^{4+}$ よりもイオン半径の大きい $\text{Ti}^{3+}$ が大量に生成し、これが転位の周囲の歪みを緩和することにより、その移動をピン止めし、小傾角粒界の形成を抑制するものと推論している。また、 $\text{Ti}^{3+}$ と同様に、 $\text{Ti}^{4+}$ よりも大きいイオン半径を有する $\text{Zr}^{4+}$ を $\text{ZrO}_2$ として少量添加することにより、酸素中の育成でも小傾角粒界の形成を抑制し得ることを明らかにしている。

少量の $\text{ZrO}_2$ の添加により、酸素中でも良質なルチル単結晶の育成が可能となったが、それでもなお育成直後の結晶は酸素欠損のために濃青色に着色しており、本来の色調である淡黄色透明の状態にするには、20日前後にわたる長時間の酸化熱処理が必要であった。これに対して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  などのように低原子価の陽イオンを含む酸化物を添加することにより、育成直後でも着色のないルチル単結晶を得ることに成功している。電気伝導度の測定結果から、低原子価の陽イオンを添加したルチル結晶中では、電荷補償のために酸素空格子点が形成され、それを介した酸素イオンの拡散が無添加の結晶中よりも速くなるこ

とを明らかにしている。

つぎに、ルチル単結晶の大口径化の可能性を検討するために、結晶成長中の固液界面形状を調べた。結晶径が10mmの場合には界面の凸度（半径に対する高さの比）は回転数の増大にともなって大きく低下するのに対して、結晶径が13mmの場合には回転数を最大60rpmとしても凸度はあまり低下しないという現象が見いだされた。これによって、結晶径の増大にともない、結晶と原料棒との接触が頻繁になり、浮遊帯熔融法によるルチル単結晶の大口径化が困難になるものと推論している。

浮遊帯熔融法により育成したルチル単結晶の偏光子材料としての品質を評価するために、グラントムソンプリズムおよびビームスプリッターとなる平行平板を試作し、その消光比を測定した。いずれの素子も55dB以上の消光比を示し、浮遊帯熔融法により育成したルチル単結晶は、十分に実用化可能な品質を有していることが明らかになっている。

三重ルチルについては、 $MgTa_2O_6$ および $NiTa_2O_6$ を選び、浮遊帯熔融法による単結晶育成を試み、その光学的性質を検討した。いったん熔融固化を施した原料棒を用いることにより安定した育成をおこなうことができ、大型の $MgTa_2O_6$ 、 $NiTa_2O_6$ 単結晶を得ることに成功している。偏光顕微鏡のコノスコープ観察により、いずれの結晶も光学的歪みがほとんどないことがわかった。 $MgTa_2O_6$ および $NiTa_2O_6$ の複屈折はそれぞれ0.11と0.15であり、ルチルには及ばないものの、他の一軸性結晶のそれと比べると非常に大きいものであった。 $NiTa_2O_6$ は可視・近赤外領域に強い吸収帯をもっているが、 $MgTa_2O_6$ はそれらの領域に吸収帯がないうえ、吸収端が290nmにあり、ルチルよりも短い波長領域まで使用可能であること明らかにしている。

最後に本研究のまとめをおこない、FZ法により育成されたルチル単結晶は偏光子材料として実用化する上で十分な光学的品質を有すること、および三重ルチル型構造を有する複酸化物は予想どおり大きい複屈折を有すると結論している。

これを要するに、著者はルチルおよび三重ルチル単結晶の育成に浮遊帯熔融法を適用し、偏光子材料として実用レベルのルチル単結晶を得るとともに、これまで未知であった三重ルチル型複酸化物、 $MgTa_2O_6$  および $NiTa_2O_6$  の光学的性質について新しい知見を得ており、光エレクトロニクス技術の発展に対して貢献するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。