

京都大学	博士 (工 学)	氏名	熊取谷 誠人
論文題目	Studies of Influence of Compositional Modification on Electrical and Optical Properties of Inorganic Materials (組成制御が無機結晶の電氣的・光学的性質に与える影響の研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、無機結晶について結晶内部の陽イオン置換制御、化学量論比制御、および超短パルスレーザーの集光照射により結晶構造を維持した状態での電氣的特性や光学的特性の制御の可能性を調べた結果をまとめたものであり、新規な誘電・光学材料および素子の開発の可能性を示したものである。本論文は、以下の四章から構成されている。</p> <p>第1章は、本研究で重要となる3つの技術(チョクラルスキー法、連続原料チャージ二重るつぼ法、超短パルスレーザー集光照射法)について記述している。チョクラルスキー法については、融液からの結晶育成を行うための装置構成を明記し、結晶直径制御方法について説明している。さらに、融液の自然対流と結晶回転により発生する強制対流の育成結晶の固液界面形状への影響、および得られた結晶の結晶学的品質への影響について、X線トポグラフィ像と超音波顕微鏡によるLeaky SAW(表面弾性波)の音速測定から調べている。連続原料チャージ二重るつぼ法においては、状態図における溶液組成と結晶組成との関係を明記し、連続原料チャージ二重るつぼ法の適用の有用性について説明している。また、連続原料チャージ二重るつぼ法の装置構成についても説明している。超短パルスレーザー集光照射法については、無機結晶内部に集光照射した際に生じる構造変化について説明している。</p> <p>第2章は、$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$構造を有する圧電結晶ランガサイト$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$の$\text{Ga}^{3+}$サイトを同族元素イオンである$\text{Al}^{3+}$に置換した結晶について議論している。まず、$\text{La}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Al}_x\text{SiO}_{14}$を$\text{Al}^{3+}$置換量と仮焼温度を変えて合成し、各温度における生成相を粉末X線回折により確認し、Al^{3+}の固溶限界量を確認している。次に、ランガサイト構造を維持しているAl^{3+}置換量について、チョクラルスキー法により結晶育成を試み、得られたインゴットから各引き上げ位置におけるAl^{3+}の定量を行い、偏析係数が1.03であることを明らかにしている。さらに、$x=0.6$と1.0の結晶について、四軸型X線構造解析装置により置換サイトの同定を試みている。ランガサイトの結晶構造において、Ga^{3+}は酸素6配位の[A]サイト、酸素4配位の(F)サイト、および酸素4配位の(D)サイトを占有できることを示し、解析の結果ではAl^{3+}イオンはこれらいずれのサイトも占有できることを明らかにしている。さらに、これらの結晶について、Al^{3+}置換による圧電効果の変化も確認している。すなわち、ランガサイトは点群32に属し、圧電定数はd_{11}とd_{14}の二つから成るが、これらをAl^{3+}置換量に対してプロットすると、Al^{3+}の増加に伴い、d_{11}は変化しないがd_{14}は低下することを明らかにしている。さらに、Al^{3+}置換ランガサイトの材料定数(圧電定数、弾性定数、誘電率、電気機械結合定数)を求め、これらを明示している。</p> <p>第3章は、強誘電性、かつ一軸性結晶である擬イルメナイト構造を有するLiTaO_3(LT)の複屈折$\Delta n (= n_e - n_o)$が、$[\text{Li}]/[\text{Ta}]$比によって負から正に変化することに着目し、Δnが最小値となる$[\text{Li}]/[\text{Ta}]$組成比において結晶作製を試みている。LTは、$[\text{Li}]/[\text{Ta}]$組成比が48.5mol%付近で一致</p>			

京都大学	博士 (工 学)	氏名	熊取谷 誠人
<p> 熔融組成となるが、Δnが最小値となる結晶組成は [Li]組成がより多くなることを明らかにしている。したがって、溶液成長により結晶育成を行う場合には、あらかじめ各種[Li]/[Ta]組成比の溶液から小結晶を作製し、それらの常光と異常光屈折率をプリズムカップリング法により求め、溶液の[Li]/[Ta]組成比と得られる結晶の[Li]/[Ta]組成比との関係、および結晶の[Li]/[Ta]組成比と複屈折の関係を明らかにしておくことが必要であることを提案している。次に、非一致熔融組成である結晶の組成均一性を保つため、連続原料チャージ二重るつぼ法を適用して、Δnが最小となる[Li]/[Ta]組成比の結晶作製を試みている。得られた結晶については、従来の一致熔融組成であるLTとの複屈折の大きさを比較するため、コノスコープ像による比較と最小偏角法による精密屈折率測定による各波長における複屈折、および透過率の波長依存性を調べている。さらに、大型結晶の試作を行い、結晶内部の屈折率均一性やクロスニコル下での亜粒界の観察による品質評価を行っている。これらを明らかにした上で、次に示す二つの応用の可能性を示している。一つ目は、硝材としての光学材料応用である。LTは従来のガラス材料に比較して、可視光域から近紫外域において高い透過率を有し、高い屈折率と小さいアッペ数を有することを明らかにし、光学機器の小型化に有効なこれらの物性を活かしたレンズやプリズムを提案している。二つ目は、複屈折が小さいことによって、TE および TM モードに対する位相速度整合幅が数十倍広くなることを示し、広帯域で素子構成が簡便な電気光学素子を提案している。作製したC面LT基板にNiを拡散することによって光導波路を形成し、またY軸方向に電圧が印加されるように電極を形成した後、1550nmの偏光光を入射し、電圧を印加することによって、位相速度整合のための周期分極反転構造を形成することなく、偏光変調動作が起こることを確認している。 </p> <p> 第4章は、超短パルスレーザーを利用してLT内部の光誘起による光導波路の形成について述べている。波長800nm、繰り返し周波数250kHzのレーザーを50倍、開口数0.8の対物レンズを用いてLT内部に集光・走査し、誘起された箇所について、各パルスエネルギーとパルス幅における光導波特性、および光導波路断面の屈折率分布を調べている。次に光導波路断面についてRaman分光分析を行い、LT結晶構造自体は維持できていること、および光導波路形成部分に最大600MPa程度の圧縮応力が発生していることを示している。Raman分光分析で明らかとなった内部応力の発生方向を明らかにするために、偏光観察を行い、光導波路を形成している部分の応力の方向がY方向の圧縮であり、光導波路周囲の部分はZ方向に引っ張られていることを明らかにしている。結果として、超短パルスレーザーの集光照射によるLT内部の屈折率変化は、応力により誘起されていることに起因するものであると結論している。次に、この手法により作製した光導波路を用いて、二つの応用の可能性について提案している。一つ目は、二次高調波発生(SHG)であり、作製した光導波路を通過したNd:YVO₄レーザー光(波長:1064nm)が、波長:532nmの緑色光に変換されることを示している。二つ目は、電気光学素子である。LT基板の主面に対して平行にレーザー集光部を走査して光導波路を形成し、LT基板両主面に電極を形成し、45°偏光の光を光導波路に入射したところ、偏光面が回転し、横型変調器として動作していることを確認している。得られた半波長電圧から求めた電気光学定数が文献値とほぼ一致することを示すとともに、レーザー集光照射により劣化していないことを明らかにしている。 </p> <p> 最後に本論文で得られた成果について要約している。 </p>			

氏名	熊取谷 誠人
----	--------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、無機結晶について結晶内部の陽イオン置換制御、化学量論比の制御、および超短パルスレーザーの集光照射により結晶構造を維持した状態での電気的特性や光学的特性制御の可能性を調べ、新規な誘電・光学材料および素子の開発についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ランガサイト ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) 結晶中の Ga^{3+} サイトへの Al^{3+} 置換を試みることに成功し、 Al^{3+} 偏析係数と結晶構造中の置換サイトを明らかにしている。さらに、材料定数 (圧電定数, 弾性定数) の Al^{3+} 置換効果を明らかにしている。
2. 連続チャージ二重つぼ法により、 $[\text{Li}]/[\text{Ta}]$ 組成比を制御した非一致溶融組成の LiTaO_3 の結晶育成を行い、複屈折制御が可能であること、およびその下限値を明らかにすることにより、複屈折率が最小となる組成をもつ大型単結晶を育成し、その光学的特性を明らかにしている。
3. 最小の複屈折率に調整した LiTaO_3 を用いて偏光変調器を試作し、位相整合のための周期分極反転構造を形成することなく、広帯域特性を得ることができることを実験的に明らかにし、電気光学素子への新しい応用を提案している。
4. LiTaO_3 結晶中に超短パルスレーザーの集光照射を行い、照射部分において結晶構造を変化させずに屈折率変化のみを生じさせることを見出し、その原因について明らかにしている。
5. LiTaO_3 結晶中に超短パルスレーザーの集光照射を行うことにより形成した光導波路を用いて、二次高調波発生の確認および電気光学素子への応用の可能性を明らかにしている。

本論文は、無機結晶の組成制御を厳密に行うことにより、新たな電気的特性や光学的特性を持つ材料を導出するという意義ある研究であり、その内容は、新規な光・電気機能材料を設計する上で多くの知見を与え、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。