

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                 |    |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|-------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 博士（工学）                                                                                                          | 氏名 | 金高 祐仁 |
| 論文題目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Studies on transmittance, refractive index, and dispersion of transparent ceramics（透明セラミックスの透過率、屈折率および分散に関する研究） |    |       |
| <p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、ペロブスカイト型およびパイロクロア型構造を有する新規な透明セラミックス材料を作製し、その透過率、屈折率および分散といった光学特性の評価を行った成果についてまとめたものであって、序章と終章を含めた7章からなっている。</p> <p>序章では <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> 系に始まる透明セラミックスの研究と開発の歴史について概観し、透明セラミックスにおける現状と課題、本研究の目的と新規性について説明している。これまでに開発が進められた物質群として <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> のほか、<math>\text{Y}_2\text{O}_3</math>、<math>\text{MgO}</math>、<math>\text{MgAl}_2\text{O}_4</math>、<math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}</math> (AlON)、<math>(\text{Pb,La})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3</math> (PLZT)、<math>\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{O}_{12}</math> (YIG)、Bi 置換希土類鉄ガーネット、<math>\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}</math> (TAG)、Dy 添加 <math>\text{CaF}_2</math>、Nd 添加 <math>\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}</math> (Nd:YAG)、Nd:<math>\text{Lu}_2\text{O}_3</math>、Yb:<math>\text{Y}_2\text{O}_3</math>、Nd:<math>\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}</math> (Nd:YSAG)、Ce:YAG、Ce:<math>\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}</math>、Eu:<math>\text{Lu}_2\text{O}_3</math> などが例として挙げられ、そのうち、たとえば <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> は高圧ナトリウムランプ用チューブ、PLZT は電気光学材料、YIG や TAG はファラデー回転素子、Nd:YAG や Nd:<math>\text{Lu}_2\text{O}_3</math> はレーザー媒質、Ce:YAG はシンチレーターや白色 LED 用蛍光体としての用途があることが述べられている。こうした背景を認識した上で、本研究の意義として、レンズのような光学部品としての応用を考えたときに重要となる屈折率や分散についての研究が透明セラミックスに対しては不十分であり、そういった観点から Ba 系複合ペロブスカイト化合物、<math>\text{LaAlO}_3\text{-Sr}(\text{Al,Ta})\text{O}_3</math> 系固溶体、パイロクロア型 <math>\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7</math> に着目することが記述されている。</p> <p>第1章は、透明セラミックスの光学特性に関する概論である。光と物質の相互作用の基礎として、反射、吸収、屈折、散乱、発光について解説し、多結晶における各種の光吸収の起源や光散乱中心に関する基礎的事項について述べ、セラミックスの透明化に必要な要件を議論している。すなわち、透明セラミックスを得るためには結晶構造が正方晶でバンドギャップの大きい組成であることが望ましく、さらに、二次的な相、粒界相、不純物、格子欠陥の低減を達成する作製方法や合成条件の確立が不可欠であることを述べている。さらに屈折率と分散特性を、光電場による電子の変位を古典的に扱う理論的モデルで説明している。</p> <p>第2章では、ペロブスカイト型構造を有する Ba 系透明セラミックスについて、実験的に得られた結果を説明している。この系の透過率、屈折率、分散といった光学的性質と結晶構造に関して、B サイトを 4 価イオンで置換することによる結晶系の変化が本材料系の透明化に必須であること、屈折率が経験的な Gladstone-Dale の式により精度よく計算できること、可視光付近の屈折率の分散特性は結晶のバンドギャップの大きさに依存することを見いだしている。また、不純物と短波長透過率の関係について議論し、原料の高純度化により <math>\text{Ba}(\text{Sn,Zr,Mg,Ta})\text{O}_3</math> セラミックスの高い透明性が達成できること、<math>\text{Ba}(\text{Ti,Mg,Ta})\text{O}_3</math> 系に見られる褐色の着色が A サイト（Ba サイト）の Ca 置換と A サイト/B サイト比の調整によって抑制できることを明らかにしている。</p> |                                                                                                                 |    |       |

第3章では、高屈折率かつ低分散の透明セラミックスを得ることを目的にペロブスカイト型  $\text{LaAlO}_3\text{-Sr(Al,Ta)O}_3$  系固溶体に着目し、固溶体の組成と結晶構造、透過率、屈折率および分散特性について議論している。焼成後の  $\text{LaAlO}_3\text{-Sr(Al,Ta)O}_3$  は褐色に着色するが、低酸素分圧下で熱処理すると透明化できることを見いだしている。また、固溶体組成において  $\text{Sr(Al,Ta)O}_3$  成分が増加するにつれて結晶構造が菱面体晶から立方晶に転移することを明らかにしている。この構造相転移は  $\text{Sr(Al,Ta)O}_3$  のモル分率が 0.6 から 0.7 の範囲で起こる。一方でラマン分光に基づいて、 $\text{Sr(Al,Ta)O}_3$  のモル分率が低い領域（ただし、0.2 以上）においても B サイト秩序の立方晶構造をもつドメインが存在することを見だし、立方晶構造をとる組成において高い透過率、高い屈折率、高いアッペ数をもつ透明セラミックスが得られると結論している。

第4章では、パイロクロア型構造の  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  透明セラミックスが負の異常分散性を有することを見いだしており、その起源に関して数値計算と第一原理計算に基づく議論を行っている。正常な分散を示す  $\text{LaAlO}_3\text{-Sr(Al,Ta)O}_3$  系ならびに  $\text{Ba(Zr,Mg,Ta)O}_3$  と比べると  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  では高エネルギー領域（20～30 eV）の光吸収が弱く、これが異常分散の起源となることを数値計算によって明らかにしている。20～30 eV 領域の光吸収は、主として結晶を構成する金属元素の p 軌道（ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  では La、 $\text{LaAlO}_3\text{-Sr(Al,Ta)O}_3$  では La と Sr、 $\text{Ba(Zr,Mg,Ta)O}_3$  では Ba の p 軌道）によるバンドから伝導帯への遷移に基づくものであり、このエネルギー領域の吸収が  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  において弱いのは、p 軌道から成るバンドを形成する金属原子と酸素原子のモル比が小さいためであることを明らかにしている。さらに、10 eV 付近に見られる吸収が酸素 2p 軌道のバンドから伝導帯への遷移に基づくものであり、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  では酸素 2p 軌道のバンド幅が狭いために 10 eV の吸収が強く、このことも異常分散を導く理由であると説明している。加えて、この異常分散のために  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  透明セラミックスがレンズ材料となりうることを指摘している。

第5章では、透明セラミックスを用いた応用について説明している。 $\text{Ba(Mg,Ta)O}_3$  系透明セラミックスのレンズへの応用として、 $\text{Ba(Sn,Zr,Mg,Ta)O}_3$  系透明セラミックスが世界初のセラミックレンズとしてデジタルカメラの小型化に寄与したことを述べている。また、 $\text{Ba(Mg,Ta)O}_3$  系や  $\text{LaAlO}_3\text{-Sr(Al,Ta)O}_3$  系透明セラミックスはレーザーやシンチレーターといった新たな応用が可能であることを指摘している。

終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、ペロブスカイト型構造ならびにパイロクロア型構造をもつ酸化物を用いて新たな透明セラミックスを合成し、セラミックスの組織や結晶構造と光物性との関係を実験と理論の観点から明らかにすると同時に、透明セラミックスに特徴的な屈折率や分散を活かして新しい光学材料を開発することを目的とした研究を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. ペロブスカイト型構造を有する Ba 系透明セラミックスの結晶構造と光学的性質に関して、B サイトを 4 価イオンで置換することによる結晶系の変化が透明化に必須であること、屈折率が経験的な Gladstone-Dale モデルにより精度よく見積もられること、可視域における屈折率の分散は結晶のバンドギャップの大きさに決まること、Ba(Ti,Mg,Ta)O<sub>3</sub> 系に見られる着色が A サイトの Ca 置換と A サイト/B サイト比の調整によって抑制できることなど、多くの知見を得た。

2. ペロブスカイト型 LaAlO<sub>3</sub>-Sr(Al,Ta)O<sub>3</sub> 系固溶体において、Sr(Al,Ta)O<sub>3</sub> 成分のモル分率の増加にともない結晶構造が菱面体晶から立方晶に転移することを明らかにし、Sr(Al,Ta)O<sub>3</sub> の固溶比の最適化により、高透過率、高屈折率、低分散の透明セラミックスを得ることに成功した。

3. パイロクロア型構造を有する La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 透明セラミックスが負の異常分散性を有することを見いだした。屈折率の分散式を用いた数値計算や第一原理計算、および真空紫外反射率測定により、La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の負の異常分散性は 20～30 eV における吸収強度が弱いことが主因であることを明らかにした。

4. 透明セラミックスの光学材料への応用として、本研究で扱われた Ba 系の一種である Ba(Sn,Zr,Mg,Ta)O<sub>3</sub> 系透明セラミックスを世界で初めてデジタルカメラ用のレンズとして実用化することに成功した。また、Ba(Mg,Ta)O<sub>3</sub> 系や LaAlO<sub>3</sub>-Sr(Al,Ta)O<sub>3</sub> 系透明セラミックスはレーザーやシンチレーターなど新しい光機能材料としても有望であることを示した。

以上のように、本論文は、新規な透明セラミックス材料の作製とその光学特性の評価を通じて、透過率、屈折率、分散といった光学特性に影響する因子についての基礎的な知見を提供すると同時に、従来の光学レンズでは得られないような屈折率や分散特性を有する光学用透明セラミックスを得ることに成功した研究であって、セラミックスの光物性の分野において、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 25 年 2 月 27 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。