

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 川村 史朗

本論文は、「フラックス法における酸化物単結晶の Habit 制御」というテーマに対して、これまでの水溶液中での結晶成長メカニズム解明のための実験手法を、新たに高温液相に拡張するという試みを行っている。

第一章は序論であり、研究の背景、理論、方法論について述べている。

第二章においては、予備実験的に①Cu₂O フラックスの性質調査、②実験装置の改造、改良、③SnO₂-Cu₂O系で作成した時のSnO₂単結晶のとりやすい形状とその考察、について記述されている。

第三章において、試行錯誤的実験によって「SnO₂-Cu₂O系でSnO₂単結晶を育成する時、Sn⁴⁺にイオン半径の近い3価カチオンまたは5価カチオンを酸化物として添加することで、育成されるSnO₂単結晶形状が変化する」ことが明らかにし、特に新たな結果として、①価数-イオン半径依存性を有するタイプの不純物効果が存在していること、②価数-イオン半径依存性を有する不純物効果は成長結晶特定方位の成長速度を加速させる、ということ報告している。また、原子レベルのモデルとして、「4価のSnサイトに3価カチオンが吸着することによってSnO₂(111)表面の二配位酸素は不安定となり脱離する。その結果、SnO₂(111)表面が原子的に Rough になるため Lateral growth から付着成長へと変化する」との仮説的モデルを提案している。

第四章では、上述のモデルの妥当性を「微量の3価カチオンの存在によってSnO₂の<111>方向の成長速度が加速されていることを実験的に確かめる」という試みを行っている。また、不純物無添加時に析出するもう一つの面であるSnO₂(110)に対する不純物効果についても Dipping 法を用いて調査している。

その結果、高温フラックス系(SnO₂-Cu₂O系)において、過飽和度を測定しながら不純物効果を成長速度から表すことに初めて成功し、①3価カチオンはSnO₂<111>の成長速度を大きく加速させること、②SnO₂<110>の成長速度を抑制すること、が実験的に確かめられた。これは「高温溶液中で正確な溶解度曲線を作成する」といった高温反応であるが故の多くの困難を乗り越えることで初めて可能となったものであることを指摘している。

さらに、SnO₂とCu₂Oの濡れが悪いという性質を利用することで、フラックス系ではこれまで観察困難とされていた as-grown の表面モフォロジー観察することができた。この表面観察によって、3価カチオンがSnO₂<110>の成長速度を抑制するのは、「Kink site に3価カチオンが吸着することで成長の活性点が減少することによる効果である」ことを明らかにしている。

第五章では、「SnO₂と同じ界面構造を持つTiO₂で効果の有無を調査する」ことによって第三章で提案したモデルを確かめるため、さらなる研究を進めている。SnO₂と同じ構造を持つTiO₂でも同じ現象が確認されれば、Roughening の発生はルチル構造(111)界面特有のものであることが確認されると考え、TiO₂単結晶上で、これまでになかったLPE成長法によって「as-grown の結晶表面

の観察」「LPE 成長膜の観察」を行っている。

単結晶基板上にセットしたフラックス液滴中で TiO_2 単結晶を育成することで、無容器により育成した単結晶を、フラックスを除去することなく、表面モフォロジー観察することが可能であることを新たに見出している。これは $\text{SnO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ 系での LPE 成長においては、 SnO_2 と Cu_2O の濡れ性が悪いことを利用して表面観察を行ったのに対して、この方法では $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスの透明性を利用して表面観察を行ったものである。その結果、「 $\text{SnO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ 系での $\text{SnO}_2(110)$ 成長と同様に、3 価カチオン添加によって $\text{TiO}_2(110)$ の成長も抑制されるものの、その原因は $\text{SnO}_2(110)$ の場合とは異なり $\text{TiO}_2(110)$ 上での pinning 効果によるものである」ことを明らかにしている。

さらに(111)上では、 $\text{SnO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ 系と $\text{TiO}_2\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系で同様の不純物効果を示すことが明らかとなったことから、不純物による Roughening の発生は「ルチル構造(111)表面の酸素脱離による Rough interface への転化モデル」が妥当であると結論している。

このように、本論文は、「水溶液中での結晶成長メカニズム研究手法を高温液相中の結晶成長に応用することで、新たな知見を得る」という目的に対して、①電気炉の改造、②新たな実験方法の開発、③フラックス特性の利用、といった様々な工夫を行うことによって現象を解明したものである。さらに、本論文の成果は、新しい形状を有する粉体合成といった工学的目的にも拡張可能であるという提案を行っている。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。