

# [研究ノート] 反射スペクトル測定装置の製作およびチタンサファイア結晶への応用

本田数博<sup>1</sup>

1 工学部応用化学科

## Construction of Reflection Spectrum Measuring Equipmiention and Application of the Titanium Doped Sapphire Crystal to the Measurement

Kazuhiro HONDA<sup>1</sup>

### Abstract

For reflection spectrum measurement in ultraviolet wavelength range, the automatic mesurement system using the computer was constructed, and  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal were measured actually. By taking the ratio of output voltage from the photodetector for  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal, it was confirmed that the  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  crystal had the peak of the reflection spectrum strength near 220nm. The coincidence in which the impurity energy level of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  crystal was good in the comparison with literature data was shown.

### 1. 緒言

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (アルミナ) は、三方晶系 (菱面体) でコランダム構造のイオン結晶である。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶は、O 原子の六方密なパッキングからなり、Al 原子は八面体型隙間に入る。 $(\text{AlO}_6)$  八面体は、面共有で、ほぼ平等 6 配位である<sup>1)</sup>。O 原子は歪四面体の 4 個の Al 原子に囲まれる。

図 1 は、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の結晶構造の配位様式を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に遷移金属イオンである  $\text{Ti}^{3+}$  イオンをドーピングすると、結晶の一部の  $\text{Al}^{3+}$  イオンが  $\text{Ti}^{3+}$  イオンに置換される ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ )。  $\text{O}^{2-}$  価電子帯と  $\text{Al}^{3+}$  伝導体のエネルギーバンドギャップは 9eV ( $72\text{km}^{-1}$ , 140nm) であり、エネルギー的に  $\text{Ti}^{3+}$  不純物準位は、バンドギャップ間に位置する<sup>2)</sup>。

表 1 は Al、O、Ti 原子と  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{Ti}^{3+}$  イオンの電子配置を示す。遷移金属原子である Ti 原子は 3d 準位がすべて電子で満たされず、2 個の対電子を持つ。Ti 原子中の 2 個の 4s 電子と 1 個の d 電子は化学結合に関与するが、1 個の d 電子は化学結合に寄与することなく結晶中に局在する。 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  結晶の光学的性質は局在する d 電子に強

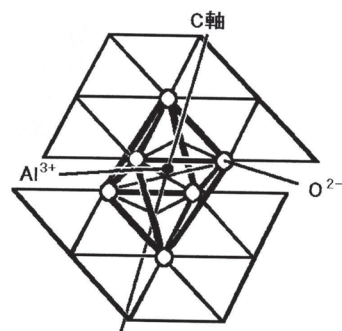


図 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の結晶構造

表 1 Al、O、Ti 原子およびそのイオンの電子配置

原子	電子配列	イオン	電子配列
Al	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)$	$\text{Al}^{3+}$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$
O	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$	$\text{O}^{2-}$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$
Ti	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^2(4s)^2$	$\text{Ti}^{3+}$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^1$

く依存する。

McClure らは  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  の可視・紫外波長領域において 540nm、492nm および 220nm 近傍に強い吸収が存在することを報告した<sup>2)</sup>。

図2は  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  結晶のエネルギー準位図を模式的に示す。540nm および 492nm 可視光吸収は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶中の  $\text{Ti}^{3+}$  不純物準位間の遷移であり、

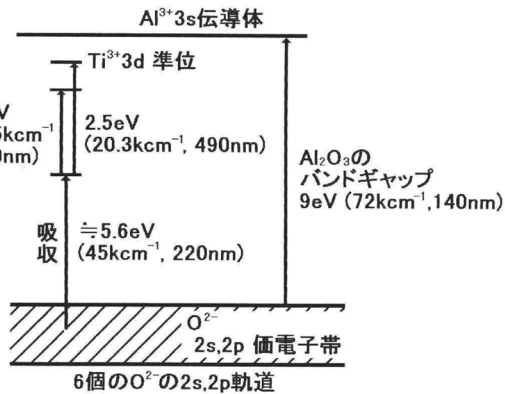
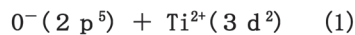
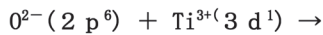


図2  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  結晶のエネルギーバンド模式図

220nm 付近における紫外光吸収は、(1) 式に示す  $\text{O}^{2-}$  価電子帯から  $\text{Ti}^{3+} (3d^1)$  準位への遷移と説明できる<sup>2)</sup>。



通常、結晶試料の光学的性質は、透過光あるいは反射光スペクトル測定のいずれかで検討される。透過光測定に用いる試料は薄くなければならない。 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  結晶の場合、 $\text{Ti}^{3+}$  濃度の増加に伴う吸収の増加により透過光強度は非常にブロードになり、詳細なエネルギー準位の知見を得ることを困難とし、試料を薄く加工する必要性が生じる。しかし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は非常に硬く、薄く加工するには困難を伴う。

他方、反射スペクトル測定に用いる試料は、任意サイズの試料に対し、片面のみを研磨すれば良い。

本研究は、コンピュータを用いた計測システムの自動制御およびデータ取り込みの自動化を試み、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  結晶表面を研磨した試料を用いて 220nm 近傍の紫外波長域での反射光スペクトルの測定を試みた。

## 2. 結晶が光に対して透明でなく吸収のある場合の表面反射

光が媒質 1 (空気) から媒質 2 (結晶) に斜めに入射する場合を考える。入射光の電場ベクトルは入射面 (入射光と結晶面に垂直な法線を含む面) に垂直な光の電場ベクトルの成分 ( $=E_s$ ) と、入射面内の成分 ( $=E_p$ ) と別々に表し、それぞれの電場ベクトルの光を s 偏光および p 偏光

と呼ぶ。媒質 1 から媒質 2 に入射した電場ベクトルは反射および屈折する。ここで、入射光の電場ベクトルに添字 1 を、屈折光に添字 2 を付ける。s 偏光の斜め入射の場合、入射光と反射光の電場の比は、(2) 式で与えられる<sup>3)</sup>。ここで、 $n_1$  および  $n_2$  は、媒質 1 および媒質 2 の屈折率を表し、 $\theta_1$  および  $\theta_2$  は入射角度および屈折角度を示す。

今、(3) 式に示す複素屈折率を導入する。

$$\rho_s = \left\{ \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \right\}^2 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \hat{n} &= n + ik \\ &= n(1 + ik) \quad (k = nK) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、虚部  $k$  は消衰係数と呼ばれ、吸収に相当する。

(3) 式を考慮すると角度  $\theta_1$  で入射・反射する s 偏光に対する反射率 ( $\rho_s$ ) は、

$$\rho_s = \frac{\{n_1 \cos \theta_1 - \omega_2\}^2 + \omega_2^2}{\{n_1 \cos \theta_1 + \omega_2\}^2 + \omega_2^2} \quad (4)$$

で与えられる。 $K_2$  は (4) 式で定義される媒質 2 (結晶) に対する値である。ここで、

$$\begin{aligned} \omega_2^2 &= \left\{ n_2^2 (1 - K_2^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_1 \right\} + \left\{ \left[ n_2^2 (1 - K_2^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_1 \right]^2 + 4 n_2^4 K_2^2 \right\}^{1/2} \\ \omega_2^2 &= - \left\{ n_2^2 (1 - K_2^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_1 \right\} + \left\{ \left[ n_2^2 (1 - K_2^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_1 \right]^2 + 4 n_2^4 K_2^2 \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (5)$$

である。図3は複素屈折率の虚部を変数とした時の s 偏光の反射率変化である。 $K_2$  が大きくなるほど、従って結晶の吸収が大きくなるほど反射率は大きくなることが理解できる。p 偏光の反射率変化も同様な傾向となる。

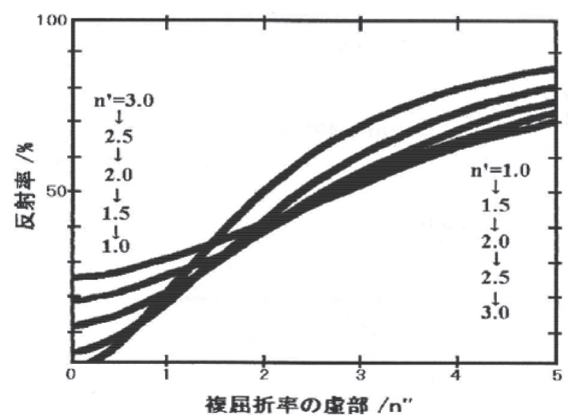


図3 S 偏光が結晶面に対し斜め入射した場合の反射率の複素屈折率虚部依存

## 3. 実験

### 3.1 結晶表面の研磨

反射スペクトル測定に用いた単結晶は不純物を含まない透明な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に  $\text{Ti}^{3+}$  をドーピングした赤紫色の試料を用いた (中住アースクリスタル (株))。2 種類の単結晶は熔融試料からの回転引き上げ法<sup>4)</sup>により製作し、長さ 4cm、半径 1 cm の円筒棒状である。 $\text{Ti}^{3+}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  へのドーピングは原料段階において  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と混合融解した。濃度は重量比で 0.2% である。それぞれの円筒状単結晶はダイヤモンドカッターにより半分に切断し、真鍮棒にニカワで接着した。片面をダイヤモンドディスクの 600 番で均一にし、1500 番で面の比較的大きな傷を除去し、3000 番ではっきりわかる程度の傷を除去・研磨した。次に  $7\text{ }\mu\text{m}$  径のダイヤモンドペーストを塗布した布ディスク及び  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  の布ディスクで研磨した後、最後に  $1\text{ }\mu\text{m}$  で仕上げた。

### 3.2 反射スペクトル自動測定装置の製作

図 4(A) は装置の概略を示す。光源は重水素ランプ (ORIGINAL HANAN 社製 D200F) を用いた。重水素ランプ光をレンズで集光し、単結晶表面での反射光を再びレンズで集光し、分光器 (リッコー応用光学株式会社 MC-10N モノクロメーター) に入れた。分光器は自動波長駆動装置を内蔵し、波長を適当なスキャン速度で連続的に変化させることができる。光検出器は光電子倍增管 (浜松ホトニクス株式会社 R431S) を用いた。光電子倍增管の出力電圧は直流増幅器を通してデジタルマルチメータに入力し、その後コンピュータに取り込んだ。光の結晶への入射角度は  $15^\circ$  とした。

重水素ランプからの直接光を分光器に入れ、任意の波長の光強度を分光器の波長を 200、220 および 240nm に設定して測定した結果、光強度は時間と共に変化し、40 分間に最大 10% 程度弱くなることを確認した。これよりランプ点灯開始から時間経過と共に見かけ上の反射光強度が減少するので  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  両単結晶試料の反射率を比較する場合、別々に測定するのは不適當であり、各波長ごとに両結晶に対する反射光強度をほぼ同時に測定する必要があることが明らかとなった。そこで、同時測定を行う方法として自動制御計測システムを考案した。

図 4(B) に示すような自作アルミ製試料ホルダーをステッピングモーターに接続し、ホルダーに触れることなく外部からの操作で測定試料の種類を変えられるようにした。

また、分光器の自動波長駆動装置の外部入力端子を利用し、内蔵のステッピングモーターを制御した。試料ホルダー用及び波長駆動用のステッピングモーターの制御はコンピュータに内蔵の PIO ボードからのパルス信号により行

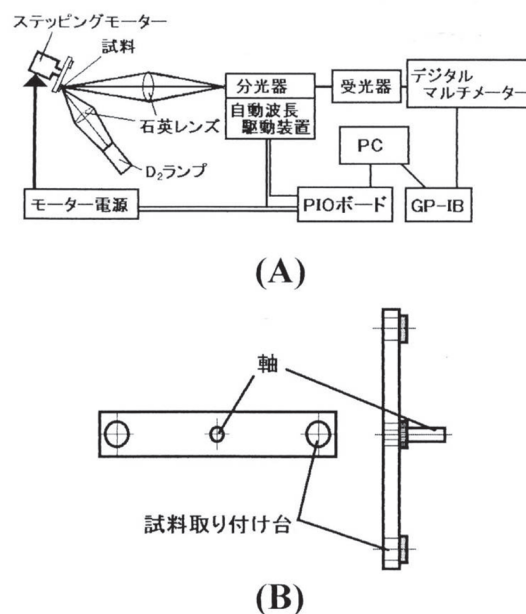


図 4 自動反射光測定の装置図 (A) および結晶試料ホルダー (B)

ない、自作プログラムにより別々に制御した。試料ホルダーには  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  の両結晶をアラルライト接着剤で取り付けた。

実際の反射測定の手順を述べる。まず、分光器の波長を必要な値だけ変え、1 番目の試料 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) に光が当たるようにホルダーを回転させた。次に、反射光強度を光電子増倍管により検出し、その出力電圧を増幅した後にデジタルマルチメーターで読み、GP-IB を通してデジタル信号として、コンピュータに読み込んだ。次に、2 番目の試料 ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ ) に光が当たるようにホルダーを回転させ、同様に出力をコンピュータに読み込んだ。これを 1 つのサイクルとして順次繰り返した。この方法により、各波長での 2 つの試料に対する測定の終了時間は約 10 秒となり、ほぼ同時に測定したと見なせる結果を得た。

### 4. 反射スペクトルの測定結果および考察

図 5 は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  単結晶に対する反射スペクトルの測定結果を示す。結晶面に対する入射角度は  $15^\circ$  である。横軸は 200nm から 300nm 紫外波長域での反射

光波長を、縦軸は各波長における反射光強度を示し、光電子増倍管からの出力を増幅した後の電圧を示す。図より  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$  単結晶とも 280nm から 240nm 近傍まで出力電圧は、急激に増加し、240nm より短波長において緩やかな増加を示した。また、260nm よりも短波長において  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$  の出力電圧は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のそれよりも大きいことが確認できた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の  $0^2-$  価電子帯と  $\text{Al}^{3+}$  伝導帯間のエネルギーバンドギャップは 9eV (140nm) であるので、得られた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の 200nm から 300nm 紫外波長域における出力電圧は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の光吸収特性に起因しているとは考え難い<sup>2)</sup>。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$  単結晶表面での光散乱の影響が考えられるが、両結晶とも同じ工程で表面研磨しており、もし散乱が影響したと仮定しても両者に著しい違いは無いと考えられる。

このことから、両結晶の出力電圧は光電子増倍管の波長感度特性に強く依存していると考えられる。

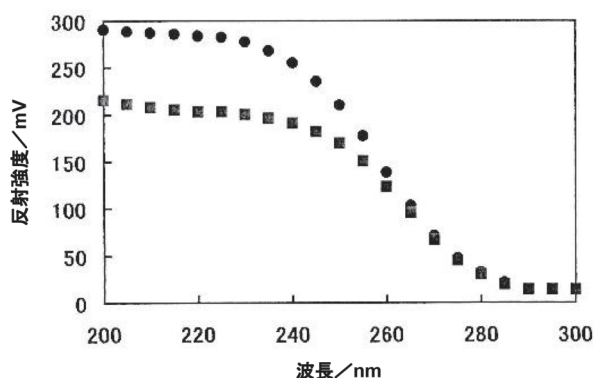


図 5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$  結晶試料からの反射光強度の紫外波長依存: ●  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$  結晶、■  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶

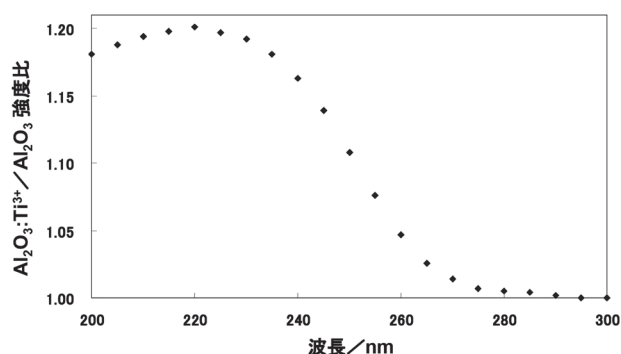


図 6  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$  結晶と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の反射光強度の比の紫外波長依存

なお、自作アンプの増幅特性は線形応答することは確認し

ている。

図 6 は  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の各波長における反射強の比をプロットした結果を示す。比を取ることで光電子増倍管の波長感度特性を取り除いた、220nm 近傍に吸収強度の極大値が存在することを確認でき、McClure により報告されている 220nm 付近における  $0^2-$  価電子帯から  $\text{Ti}^{3+} (3d^1)$  準位への電子遷移による吸収の存在を反射スペクトル測定から示すことができた<sup>2)</sup>。

## 5. まとめ

紫外波長領域における反射スペクトル測定に対し、コンピュータを用いた自動計測システムを構築し、有用性を示した。

$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶に対する測定において、各波長に対する光検出器からの出力電圧の比を取ることで、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$  結晶は 220nm 付近に反射スペクトル強度のピークを有し、文献の吸収スペクトルと良い一致を示すことを確認した。

サファイアは天然に産出し、9月の誕生石として知られ、教材として学生は興味を引くと期待できる。天然に産出するサファイアの呈色は複雑で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶中の不純物は  $\text{Ti}^{3+}$  イオン以外に  $\text{Fe}^{3+}$  イオンなども含み、色彩は紺色から青紫など多彩である<sup>5)</sup>。また、 $\text{Ti}^{3+}$  イオンの代わりに  $\text{Cr}^{3+}$  イオンを含む結晶はルビーと呼ばれる。

本測定装置を用いて実験することにより、学生はドーピングされた遷移金属イオンの d 電子状態と多彩な色彩の関係を発展的に理解していくものと期待する。また、チタンサファイアは合成サファイアの種類であり、固体レーザーに用いられる無機材料であることから、オプトエレクトロニクスなどの導入教材としての利用も期待できる。

## 参考文献

- [1] 遠藤忠、岩崎博、鶴見敬章、中平敦、滝澤博胤、結晶化学入門、p. 85、講談社 (2000)
- [2] D. S. McClure, J. Chem. Phys., 36, 2757, 1962.
- [3] 伊藤光男編、新実験化学講座 4、p. 337、丸善 (1976)
- [4] 堂山昌男編、単結晶製造と展望、内田老鶴圃 (1990)
- [5] キャリー・ホール、砂川一郎、宮田七枝、宝石の写真図鑑、日本ヴォーグ社 (1996)