



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Flux Crystal Growth, Crystal Structures and Optical Properties of Ga/Ge-Based Oxides and Oxysulfides [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Yan, Hong
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14908号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85259
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	YAN_HONG_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 Yan Hong

審査担当者	主査	教授	上野 貢生
	副査	客員教授	打越 哲郎
	副査	客員教授	山浦 一成
	副査	客員准教授	辻本 吉廣

学 位 論 文 題 名

Flux Crystal Growth, Crystal Structures and Optical Properties of Ga/Ge-Based Oxides and Oxysulfides
(Ga/Ge 酸化物および酸硫化物のフラックス結晶育成と結晶構造および光学特性)

本学位申請論文はフラックス単結晶育成法を用いた Ga/Ge 含有酸化物および酸硫化物の新規合成とその光学特性の評価に注力した研究成果を報告している。特に、本研究ではアルカリ（アルカリ土類）金属ハロゲン化物塩をフラックスとして使用して、非線形光学結晶の観点から対称中心の無い結晶構造からなる Ga/Ge 酸硫化物の設計と合成を目指した。本論文では以下の構成で論述が展開している。

第一章は序章であり、これまでに報告されている Ga/Ge 含有化合物、構造、および特性を含めた研究背景を概説している。また、これまでの Ga/Ge 系複合アニオン化合物の先行研究を整理して本研究の立ち位置を明らかにしている。

第二章は実験方法について概説している。合成の詳細は各章で後述するため、ここでは共通して使用した実験装置等について概説している。

第三相は新規 Ga-Ge 酸硫化物 $\text{La}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ のフラックス合成、結晶構造および光学特性に関する実験結果を報告している。本化合物は $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ 熔融塩を用いて得られ、空間群 $P-62c$ に属する対称中心の無い六方晶構造を有することが同定された。さらに、既知の硫化物イオン含有化合物と比較しても例外的に大きなバンドギャップ ($E_g = 4.70 \text{ eV}$) を有することが判明した。Nd:YAG レーザーを用いた第二高調波 (SHG) 測定を行ったところ、実用材料の基準物質である KH_2PO_4 (= KDP) の二倍ほどの大きな SHG 強度を示すことが判明した。第一原理計算の結果、分極率が大きい硫化物イオンが SHG 強度に対して最も大きな寄与していることが明らかになった。つまり、大きなバンドギャップは紫外透過性の良い (Ga/Ge) O_4 四面体に、SHG 強度は (Ga/Ge) S_2O_2 四面体にそれぞれ起因し、結果として非従来型の高 SHG 強度紫外非線形光学材料が得られたと推察された。硫黄アニオンはその高いエネルギー準位から赤外用途にしか用いられてこなかったが、異種アニオンを適切に秩序配列することにより、硫化物イオンの高い分極率を紫外領域で活用できることが初めて示された。

第四章は Ge 酸硫化物 $\text{La}_4(\text{GeS}_2\text{O}_2)_3$ のフラックス合成、結晶構造および光学特性の測定結果を報告している。本物質は $\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2$ 熔融塩を用いて得られ、対称中心のある三方晶 $R-3$ に属する構造であると同定された。Ge 原子は二つの硫黄原子と二つの酸素原子に囲まれた四面体を構成し、三つの非等価なランタン中心多面体 (LaS_6O_3 , LaS_6O_6 , LaO_{12}) で隔てられていることが判明した。

拡散反射法により本物質のバンドギャップは 3.67 eV と見積もられ、第一原理計算の結果とよく一致することを確認した。

第五章はガーネット構造をもつ Ge 酸化物 $\text{Ce}_2\text{CaMg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ のフラックス合成、結晶構造および光学特性の測定結果を報告している。元々、酸硫化物相の合成を目的として始めた研究であるが、マグネシア坩堝との予期せぬ反応により当該酸化物が坩堝の内壁上に結晶化していたことが判明した。本物質は立方晶 *Ia-3d* のガーネット構造（一般式： $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ ）をとり、Ce/Ca, Mg, Ge がそれぞれ A, B, C サイトを占有していることが明らかになった。拡散反射法により本物質のバンドギャップは 2.21 eV と見積もられ、第一原理計算によると価電子帯は Ce 4f バンド、伝導帯は Ce 5d バンドから主に構成されていることが示唆された。蛍光測定では 600 nm あたりに非常に緩やかな発光スペクトルを示し、これは Ce 5d レベルから Ce 4f レベルへの遷移に対応していると推察した。

第六章は全ての実験結果を俯瞰する結論が述べられている。これらの研究はフラックス法が新奇な酸硫化物を合成することに対して有望な手法であることを示しているが、合理的設計を可能にするにはさらに多くの反応例を調査するが必要と思われる。それでもなお、第三章で詳述している $\text{La}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ の発見は硫化物イオンが紫外用途の非線形光学結晶として応用可能であることを示しており、今後の進展が期待される。よって著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。