

氏 名	きた おか けん じ 北 岡 賢 治
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3654 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on the sol-gel synthesis of ceramics and dye-doped glasses aiming at advanced optical devices (先端光学デバイスへの応用を目指したゾルーゲル法によるセラミックスと色素分散ガラスの合成に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 横 尾 俊 信 教 授 田 中 一 義 教 授 平 尾 一 之

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、先端光学デバイスへの応用を目的とし、ペロブスカイト型酸化物セラミックスと機能性有機分子ドーブ有機—無機ハイブリッド材料のゾルーゲル法による合成についての研究成果をまとめたものであり、序論、本論、結論からなり、本論の第1部は2章、第2部は3章から構成される。

序論では、まず、新規な低温材料合成技術であるゾルーゲル法の特徴を活かし、光学材料としての新しいペロブスカイト型セラミックスと有機—無機ハイブリッド材料を合成し、光通信や情報技術分野における先端光学デバイスへの応用について研究する目的について述べている。次に、ペロブスカイト型結晶の中で、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT) ファイバーの合成の目的とその形態的な利点を活かした2次電気光学素子への応用について述べている。また、ペロブスカイト型結晶のもう一つの機能としてイオン伝導に着目し、Li イオン伝導体である $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_3$ (LLT) の薄膜化によるエレクトロクロミック素子 (ECD) 用固体電解質への応用について述べている。最後に、機能性有機分子ドーブ有機—無機ハイブリッド材料の2次非線形光学素子への応用を目的とし、ポーリングした有機分子の配向緩和抑制のためのゾルーゲル法による無機マトリックス中への固定と素子化のために重要な位相整合条件を満足するための全光ポーリング (光ポーリング) について述べている。

第1部では、ペロブスカイト型セラミックスとして光シャッター用 PLZT ファイバーと Li イオン伝導体としての LLT 薄膜についての研究結果を述べている。

第1章では、PLZT ファイバーを用いた光シャッターアレイ素子の実現を目指し、まず、PLZT 前駆体ゾルの曳糸性発現の条件を明らかにしている。次に、ゲルファイバーの熱分解挙動を TG-DTA, FT-IR, XRD 測定により調べ、ペロブスカイト単相の PLZT ファイバーの合成が可能であることを明らかにしている。次に、この PLZT ファイバーを用いたレーザー導波の実証により光学デバイスとして応用が可能であることを示している。最期に前述の導波実験での課題であった内部欠陥の除去について、詳細な加水分解過程の研究の結果、オートクレーブ処理が結晶化前の有機成分の除去にきわめて効果的であり、緻密で透明な PLZT ファイバーの作製を可能にすることを明らかにしている。

第2章では、ECD 用 Li イオン伝導体として LLT 薄膜の合成を検討し、種々の出発原料を用いた薄膜試料の XRD 測定結果からアルコキシドを原料として用いた場合には不純物相が析出しにくいことを明らかにしている。また、結晶配向性がゾルの組成と基板に依存する現象を酸塩基反応、トレランスファクターを用いて論じている。

第2部では、機能性有機分子をドーブした有機—無機ハイブリッド材料として有機色素ドーブ有機—無機ハイブリッド薄膜の非線形光学素子への応用についての研究結果を述べている。

第1章では、2次非線形光学素子への応用を目指し、非線形有機色素である Disperse red 1 (DR1) をドーブしたシリカ膜の合成と光ポーリングによる2次非線形性付与の研究成果について述べている。熱処理を伴った光ポーリングによって2次非線形性の発現に繋がる DR1 の非中心対称構造の形成を達成している。2次非線形性の緩和測定から熱処理により固化したシリカマトリックス中では DR1 の分極状態が比較的安定に保持されることを明らかにしている。

第2章では、シリカマトリックスへのフェニル基導入による光誘起2次非線形性の増強に関する研究成果を述べている。DR1 ドープ・フェニル・シリカハイブリッド薄膜の合成と光ポーリングを行い、フェニル基導入によるゲルマトリックスの柔軟性の向上が2次非線形性の増強に有効であることを明らかにしている。また、光ポーリングによりハイブリッド膜を用いた画像記録を行い、光学記録デバイスとしての可能性を示している。

第3章では、光ポーリングされた色素ドープ薄膜の光導波路素子への応用を目指し、光損失問題を解決するための新たな光ポーリング法の開発成果を述べている。ピークパワーの大きなフェムト秒レーザーの多光子過程とアゾ色素の光異性化反応を利用した新たな光ポーリング法の開発により、DR1 の共鳴吸収に起因する光損失問題の無い導波路素子実現の可能性を明らかにしている。また、DR1 ドープ PMMA 厚膜に本光ポーリングを施した場合、長い相互作用長と位相整合の結果、光誘起による第2高調波 (SHG) 発生効率の著しい向上を確認している。さらに、膜厚の増大に伴って2次非線形性の緩和が低減し、膜厚 100 μm においてはほぼ完全に緩和が抑制されるという重要な発見をしている。この現象を緩和よりも光誘起 SHG による自己組織化が支配的になる効果によって論じている。これらの結果により光通信分野における光導波路素子実現の可能性を述べている。

最後に、結論として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、先端光学デバイスへの応用を目的とし、ペロブスカイト型酸化物セラミックスと機能性有機分子ドープ有機-無機ハイブリッド材料のゾル-ゲル法による合成についての研究成果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。

第1部 ペロブスカイト型セラミックス

1. (Pb, La) (Zr, Ti) O_3 (PLZT) ファイバーの作製を目的とし、PLZT 前駆体ゾルの曳糸性発現の条件を明らかにした。
2. ゲルファイバーの熱分解挙動を詳細に調べ、ペロブスカイト単相の PLZT ファイバーの合成が可能であることを明らかにした。
3. PLZT ファイバーを用いたレーザー導波の実証により光学デバイスとして応用が可能であることを示した。
4. 光導波を妨げる内部欠陥の除去を目的とし、加水分解過程の研究の結果、オートクレーブ処理が結晶化前の有機成分の除去に効果的であり、緻密で透明な PLZT ファイバーの作製に寄与することを明らかにした。
5. エレクトロクロミック表示素子用 Li^+ イオン伝導体として新規な $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_3$ (LLT) 薄膜の合成を目的とし、種々の出発原料を用いた薄膜試料の XRD 測定結果からアルコキシドを原料として用いた場合には不純物相が析出しにくく、単相の LLT 薄膜が得られやすいことを明らかにした。
6. LLT 薄膜において、結晶配向性がゾルの組成と基板に依存することを酸塩基反応、トレランスファクターを用いて論じた。

第2部 機能性有機分子ドープ無機ハイブリッド材料

1. 非線形有機色素である Disperse red 1 (DR1) をドープしたシリカ薄膜の合成と光ポーリングによる2次非線形性付与の研究を行い、2次非線形性の緩和測定から熱処理により固化されたシリカマトリックス中では DR1 の分極状態が比較的安定に保持されることを明らかにした。
2. シリカマトリックスへのフェニル基導入によるマトリックスの柔軟性の向上が光ポーリング時の DR1 の配向分極による2次非線形性の増強に有効であることを明らかにした。
3. 光ポーリングにより DR1 ドープ・フェニル・シリカハイブリッド薄膜を用いた画像記録を行い、光学記録デバイスとしての可能性を示した。
4. アゾ色素含有材料に対するフェムト秒レーザーの多光子過程を利用した新たな光ポーリング法の開発により、色素の共鳴吸収に起因する光損失問題の無い導波路素子実現の可能性を明らかにした。

本論文は、ペロブスカイト型セラミックスと色素分散ガラスの新たな光学デバイスへの応用に関して貴重な基礎的知見を提供したものであり、学術上、実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14年1月28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。