

複合有機非線形光学材料に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-18 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 陳, 定宇 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1743

氏名・(本籍)	陳 定 宇 (中国)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工博甲第 61 号
学位授与の日付	平成 3 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科・ 専攻の名称	電子科学研究科 電子応用工学専攻
学位論文題目	複合有機非線形光学材料に関する研究

論文審査委員	(委員長)				
	教授	篠原茂信	教授	神藤正士	
	教授	池田弘明	教授	岡本尚道	
	助教授	松島良華	助教授	田坂茂	

論 文 内 容 の 要 旨

有機非線形光学材料が、従来用いられてきた無機材料と比較して、二次の非線形性が極めて大きく、かつその応答も高速であるという優れた特長を持つことが明らかにされて以来、高感度の光第 2 高調波発生 (SHG) 素子や光変調素子への応用を目指して、研究が盛んに行われている。本論文の目的は、より大きな非線形性を示す有機非線形光学材料の開発であるが、特に、異なる有機材料の複合化によってそれを実現しようとするものである。

第 1 章では、本論文における研究の背景と目的について述べている。

第 2 章では、非線形光学の基礎について述べる。まず非線形現象の機構と記述から出発し、二次の非線形媒質中における光波伝搬と波長変換に関する理論を述べ、最後に位相整合条件とその方法について述べている。

第 3 章では、材料の非線形性を評価する一方法である粉末法の理論や、実際の粉末試料の測定に最適な測定系を検討している。種々の測定条件が SHG 活性度の測定値に与える影響について検討し、粉末試料から放射する高調波を極力集光検出でき、より信頼性の高い SHG 活性度を与える測定系を提案している。即ち、散乱によって粉末試料の透過率が非常に低いために、積分球と光電子増倍管を試料の反射側に、小型の反射鏡を透過側に配置した測定系を用いて厚い試料とする場合が、最良の測定値を与えることが述べられている。特に、複合有機非線形低分子材料では普通大きな結晶が得にくいので、粉末法でその SHG 活性度を測定するのに最適な測定系と思われる。

第 4 章では、有機非線形材料パラニトロアニリン (pNA) の N-アルキル誘導体を合成し、その

SHG 活性度を測定している。即ち、立体障害に十分なりうる N-アルキル基を、それ自身は不活性である pNA のアミノ基に導入することが、SHG 活性度にどのように影響するか調べるのが目的である。種々の誘導体について、粉末法で SHG 活性度を評価したところ、N-ブチル-4-ニトロアニリン (BuNA) が最大の活性度を示した。また、BuNA の SHG 活性度の粒子径依存性から BuNA は位相整合可能な材料であることを明らかにしている。さらに、BuNA の SHG 活性度は、再結晶溶媒に強く依存し、シクロヘキサンとエーテルの混合溶媒を用いた場合に、尿素比14倍の SHG 活性度が得られている。

第5章では、有機非線形材料 BuNA と各種高分子の複合薄膜を作製し、その SHG 活性度を測定している。即ち、BuNA の SHG 活性度は、再結晶溶媒に強く依存することにヒントを得て、BuNA と各種高分子の複合材料化が SHG 活性度に与える影響を調べることが目的である。この複合材料薄膜を直流電界を印加して作製することにより、非線形材料分子がある程度配向された薄膜が得られている。中でも、BuNA とポリスチレンの複合膜は、 μm オーダーの薄さで厚さ 1 mm の尿素粉末試料の 6.4 倍の SHG 活性度を示すことが明らかにされている。

第6章は、骨格の似た低分子有機非線形材料同志を複合材料とした場合の、SHG 活性について研究したものである。

まず、N-アルキル誘導体と pNA の複合材料について検討している。この複合材料は、原材料自身が SHG 非活性か弱活性であるのに対して、極めて大きな活性度を示す。中でも、N-イソプロピル-4-ニトロアニリン (PrⁱNA) と pNA の複合材料は、粉末法による測定ではこれまでの非線形材料の最大値である尿素比1670倍の活性度となることを明らかにしている。この原因は、pNA が N-アルキル誘導体の結晶表面から相互作用を受け、非中心対称の SHG 活性な pNA 結晶を形成するためと考えられる。しかし、この複合材料の SHG 活性は、加熱昇温によって減少し、室温で試料を保存した場合には、約3000時間後にはほぼ不活性となった。

次に、非活性な pNA を活性な 2-メチル-4-ニトロアニリン (MNA) に添加した複合材料を検討している。その結果、pNA と MNA の重量比が 1 対 40 の試料は、尿素比で 520 倍の活性度の増加を示した上に、熱的に安定であり、室温で保存した場合には、約 1500 時間内は経時変化がない。従って、この複合材料は、室温以上における導波形光デバイスの作製に必要な有機非線形多層膜の作製用の材料として有望であることを明らかにしている。

更に、pNA とその N-アルキル誘導体の複合蒸着膜の作製を試み、その SHG 活性を調べたところ、N-アルキル誘導体の基板上に、pNA を蒸着した膜のみが大きな SHG 活性を示した。この結果より、N-アルキル誘導体は、pNA の非中心対称性の結晶成長の成長場としての役割を担っていると考えられる。なお、pNA とイソプロピル NA の多層膜は尿素比約 300 倍の SHG 活性を示した。

第7章では、本論文の結論及び今後の課題について述べる。

最後に付録では、有機非線形材料における非線形性の起源と、分子設計指針について述べ、その成果を表にまとめた。