

氏名 傅 杰

学位(専攻分野) 博士(工学)

学位授与番号 博 甲 第 1121 号

学位授与の日付 平成 5 年 3 月 28 日

学位授与の要件 自然科学研究科物質科学専攻

(学位規則第 4 条第 1 項該当)

学位論文題目 STRUCTURE AND PHOTO RESPONSE OF GLASSES CONTAINING IIB GROUP IONS

(IIB 族イオン含有ガラスの構造と光応答性に関する研究)

論文審査委員 教授 三浦 嘉也 教授 田里伊佐雄 教授 山下 祐彦
教授 濱本 嘉輔 教授 宇野 義幸

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

フォトリソミックガラスと非線形光学ガラスは光電場に対して応答を示すガラスであり、光メモリー、画像記録材料、光スイッチングなどの新しい光機能材料として期待されている。本研究は、 Al-Cd-Pb-O-F 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdO}$ 、 $\text{SrO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ のように SiO_2 や B_2O_3 などの網目形成酸化物を含まない新しい系のフォトリソミックガラスを開発するとともに高濃度にCdTe微結晶を含有する非線形光学ガラスを開発し、これらのガラスの構造を明らかにしたものである。また、光学特性とガラス構造との関係を解明することを試みている。これらの新しいフォトリソミックガラス系の構造面に関しては、まず、NMR、光電子スペクトル、Raman、IR及び蛍光X線スペクトルなどの分光学的手法を用いてガラス中でAlの配位状態、フッ素の結合状態及びCd、PbとZnの構造的な役割を解明した。つづいて、フォトリソミック特性を詳細に検討し、ESRスペクトルに基づいてガラスの着色中心を考察した。最後にガラスの構造と着色との関係を検討し、バンド構造モデルを導いた。CdTe微結晶含有ガラスに関しては、XRDとTEMを用いてガラスマトリックスからのCdTe微結晶の熱処理による析出過程を明らかにした上で、非線形光学特性の増大に寄与するとされる微結晶の量子サイズ効果を考察した。

論文審査の結果の要旨

フォトクロミックガラスおよび非線形光学ガラスは、光メモリー、光スイッチングなどの新しい光機能材料として期待されている。本研究は、 Al-Cd-Pb-O-F 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdO}$ および $\text{SrO (CaO) -ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 系でそれぞれガラス化範囲を決定するとともに新規なフォトクロミックガラスの開発を行った。また、高濃度に CdTe 微結晶を含有した非線形光学ガラスを開発した。次に、これらのガラス構造を解明するとともに光学特性と構造との関係を検討した。研究の内容を要約すると次の通りである。

- (1) Al-Cd-Pb-O-F 系ガラスでは、 AlX_4 四面体と AlX_6 ($\text{X}=\text{O}, \text{F}$) 八面体が共存し、 F/O 比の増大に伴って Al-F 結合が増加するとともに AlX_6 単位の割合が増加すること、 F の多くは Cd または Pb とイオン結合しており、しかもその割合が F/O 比の増大につれて増加することを明らかにした。ガラスの着色は酸素ホールセンターとカドミウムの電子センターによるものであり、 F には着色中心が生じていないと結論した。少量の Pb の添加でこの系のガラスがより高い暗化度を示したことは Pb^{2+} と Cd^{2+} の酸化還元反応による着色中心 Pb^{3+} の形成とカドミウム電子センター濃度の増大によるためと結論した。
- (2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbO}$ 系のガラスにおいて、 PbO を少量含有するガラスはフォトクロミズムを示したが、 Al-Cd-Pb-O-F 系のガラスに比べて暗化度が非常に小さかった。これは PbO による吸収端付近の励起光の吸収が起これ、暗化に有効な光を吸収してしまうためと説明した。また、ガラス中で全ての Al^{3+} イオンは酸素四配位で、 Al-O-Pb 型のガラス骨格構造を構成し、この Pb はフォトクロミズムに関与しないことを明らかにした。
- (3) $\text{SrO (CaO) -ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおいても、 Al は酸素 4 配位であり、 Al-O-Zn 型のガラス骨格が形成されていることを明らかにした。ガラスの着色は 2 価金属イオンと結合している酸素にトラップされたホールセンターと複数の Zn^{2+} イオン間で非局在している電子による欠陥のためであると結論した。
- (4) 低融点のホウケイ酸塩ガラス中に CdTe 微結晶を高濃度にドーピングすることに成功した。熱処理時に CdTe 微結晶がガラスマトリックスから析出する機構は、各イオンの結晶核表面への拡散が律速過程であることを明らかにした。また、第 3 次の非線形光学特性の増大に寄与する量子サイズ効果を確認した。

以上のように、本研究は IIB 族イオンを多量に含む新しいガラスについて種々の光学特性を詳細に検討するとともにこれら特性およびその他の物理化学特性とガラスの局所構造との相関について検討を加え系統的知見を得ている。これらの成果は高機能光学材料開発の貴重な手がかりを与えるものであり、ガラス工学における価値は大である。

よって本論文は博士の学位にふさわしいものと認める。