ポリエチレンテレフタレート基板上に作製された
バナジルフタロシアニン薄膜の非線形光学特性*相馬 崇宏^{*1}・古橋 秀夫^{*2}・吉川 俊夫^{*3}
前田 昭徳^{*1}・内田 悦行^{*2}・小嶋 憲三^{*1}
大橋 朝夫^{*1}・落合 鎮康^{*1}・水谷 照吉^{*4}

(受理1999年11月29日, 掲載決定2000年3月4日)

Nonlinear Optical Property and Morphology of VOPc Thin
Film Prepared on Polyethylene-terephthalate SubstrateTakahiro SOUMA^{*1}, Hideo FURUHASHI^{*2}, Toshio YOSHIKAWA^{*3},
Akinori MAEDA^{*1}, Yoshiyuki UCHIDA^{*2}, Kenzo KOJIMA^{*1},
Asao OHASHI^{*1}, Shizuyasu OCHIAI^{*1} and Teruyoshi MIZUTANI^{*4}^{*1}(Dept. of Electrical., Aichi Inst. of Tech., Yakusa-cho, Toyota, 470-0392, Japan)^{*2}(Dept. of Information Network Eng., Aichi Inst. of Tech., Yakusa-cho, Toyota, 470-0392, Japan)^{*3}(Research Inst. for Industrial Tech., Aichi Inst. of Tech., Yakusa-cho, Toyota, 470-0392, Japan)^{*4}(Dept. of Electrical. Eng., Nagoya Univ., Furo-cho, Nagoya, 464-8603, Japan)

(Received November 29, 1999, Accepted March 4, 2000)

Vanadyl-phthalocyanine (VOPc) thin films were prepared on Polyethylene-terephthalate (PET) substrate by a molecular beam epitaxy (MBE). Dependence of morphologies and nonlinear optical properties of the VOPc films on preparing conditions was investigated using UV/VIS spectroscopy and third harmonic generation measurements. VOPc films prepared on the substrate of different temperatures (60°C~120°C) showed two structures of a phase I and phase II. We suggested that the threshold temperature for structure changing from phase I to phase II existed at the vicinity of 80°C and also indicated that the TH intensity of VOPc thin film having phase II was more larger than that having phase I.

1. はじめに

非線形光学材料は、レーザー光の強電界下で2次以上の非線形光学応答を示す材料であり、周波数変換、発振、スイッチング等、数多くの機能を有する。応用面では、光デバイスの基幹材料として期待され、注目を集めている。

る。有機系非線形光学材料としては有機結晶、結晶性高分子、液晶、高分子結晶などが知られており、有機材料は無機材料に比べ、その多様性から非線形光学材料として有望であるが無機材料に比べると結晶の成長、高品質(平滑性、均一性、配向性)薄膜の作製法が十分に確立されていない¹⁾。これらは分子設計による有機材料の多様性に基づく優れた非線形光学材料を作製するために解決されなければならない重要課題である。

本研究においては、バナジルフタロシアニン(VOPc)薄膜が光スイッチ、増幅、記憶などの光素子として応用の可能性を有することから、分子線エビタキ

* 平成11年11月12日 第40回真空に関する連合講演会で講演

^{*1} 愛知工業大学電気工学科 (〒470-0392 豊田市八草町1247)^{*2} 愛知工業大学情報通信工学科 (〒470-0392 豊田市八草町1247)^{*3} 愛知工業大学総合技術研究所 (〒470-0392 豊田市八草町1247)^{*4} 名古屋大学大学院工学研究科電気工学 (〒464-8603 名古屋千種区不老町)

Fig. 1 Molecular structure of VOPc molecule.

Table 1 Preparing conditions of VOPc thin films

Sample name	Ts [deg.]	t [min]	d [nm]
S-1	60	30	30
S-2	80	30	30
S-3	100	30	30
S-4	120	30	30
S-5	80	120	100
S-6	120	120	100

シー (MBE) 法により PET 基板の上に VOPc 薄膜を作製する。PET 基板を用いた理由については、ガラスに比し柔軟性に優れていること、融点が250℃と耐熱性に優れていること、C 軸配向した PET であれば、繊維周期と分子間距離を考慮すると、VOPc 分子の長径に近いことなどを上げることができる。PET 基板の上に作製された VOPc 薄膜を非線形光学材料や光デバイスなどに応用すべく、薄膜の形態、非線形光学特性について、紫外・可視吸収 (UV/VIS) スペクトル、メーカーフリンジ法を用いて測定された第3次高調波により検討した。

2. 実験方法

試料の作製については、分子線エビタキシー (MBE) 法を用い、真真空度 10^{-7} Pa 台で製膜を行なった。蒸着材料として、バナジルフタロシアニン (VOPc) を用いた。分子構造は Fig. 1 のような分子の長径1.4 nm、高さ0.2 nm の傘型の構造を有する。基板材料には PET film を用いた。薄膜作製条件を Table 1 に示す。各記号は T_p : 予備加熱温度、 t_p : 基板予備加熱時間、 T_e : 蒸着温度、 T_s : 基板温度、 t : 蒸着時間、 d : 膜厚とする。ただし、 T_p は150℃、 t_p : 60分、 T_e : 300℃とした。PET 基板の上に作製された VOPc 薄膜を紫外・可視吸収 (UV/VIS) スペクトル、メーカーフリンジにより測定

Fig. 2 TH intensity vs incident angle of PET.

Fig. 3 UV/VIS spectra of S-1 and S-2.

された TH 強度のレーザ光入射の角度依存性から、VOPc 薄膜の形態評価と非線形光学特性を検討した。TH 強度の測定については、回転式メーカーフリンジ法を用いた。レーザ源として N_d : YAG レーザ (出力: 455 mJ, 波長: 1064 nm, パルス幅: 5 ns, 繰り返し周波数: 10 Hz), 第3次高調波の検出に光電子増倍管を用いた。

3. 結果および検討

Fig. 2 に PET 単独の TH 強度のレーザ光入射角特性を示す。PET 単独では TH 強度が観測されるが最大 0.01 a.u. 程度である。Fig. 3 は S-1, S-2 の UV/VIS スペクトルを示す。Q バンド領域において基板温度 60℃で作製された S-1 では680 nm, 750 nm 付近に吸収ピークが観測される。これはガラス基板上に作製された VOPc 薄膜が680 nm, 740 nm の吸収ピークを持つ相 I の状態であることから相 I が支配的であることを示す²⁾。基板温度80℃で作製された S-2 の UV/VIS スペクトルにおいて、820 nm 付近にショルダーが見られることから、相 II への転移が進んでいると考えることができる。Fig. 4 は S-1, S-2 の P 偏光レーザ光入射により、TH 強度を測定した結果を示す。S-2 では、相 I が支配的で

Fig. 4 TH intensities vs incident angle of S-1 and S-2.

Fig. 6 TH intensities vs incident angle of S-3 and S-4.

Fig. 5 UV/VIS spectra of S-3 and S-4.

Fig. 7 UV/VIS spectra of S-2 and S-5.

ある S-1 に比し TH 強度が増大している。これは S-1 に比し S-2 において相 II が支配的であるためである。

Fig. 5 は S-3, S-4 の UV/VIS スペクトルを示す。Q バンド帯領域において 670 nm, 760 nm, 830 nm 付近に吸収ピークを示し、670 nm, 760 nm に比べて 830 nm に吸収ピークが大きく出現していることを示す。これは基板温度 100°C, 120°C では相 I から相 II への転移が起こっており、相 II の状態が支配的であることを示す。このことから VOPc/PET は基板温度 60°C から 120°C にかけて相 I から相 II への相構造変化が起こる温度領域であり、基板温度 80°C 付近に相構造変化のしきい値が存在すると考えられる。この温度は PET のガラス転移温度 (85°C) に近く、PET のガラス転移が相転移と密接な関係にあることを示唆する。Fig. 6 は S-3, S-4 の P 偏光のレーザ光入射により、TH 強度を測定した結果を示す。VOPc 薄膜が相 I から相 II へ転移することで TH 強度が相 I に比し約 4 倍程大きくなる。基板温度 120°C で作製された薄膜の TH 強度から、3 次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ が 3.2×10^{-9} esu 程度になることが見積もられた。この値は現在までに得られた値に比し最大の値である。

$\chi^{(3)}$ の計算式を次に示す³⁾。

$$|\chi^{(3)}| = 12 \frac{l_c}{\lambda_\omega} |\chi_r^{(3)}| \left(\frac{I_m(3\omega)}{I_r(3\omega)} \right)^{1/2} AB$$

$\chi_r^{(3)}$: 熔融石英の非線形光学定数, $I_m(3\omega)$: 試料の TH 強度, $I_r(3\omega)$: 熔融石英の TH 強度, $l_c(3\omega)$: 熔融石英のコヒーレンス長, λ_ω : 基本波の波長を示す。A, B の計算式を次に示す。

$$A = \left| \frac{\tilde{n}_{3\omega} + 1}{n_{3\omega}^r + 1} \right| \left(\frac{n_\omega + 1}{n_\omega^r + 1} \right)^3$$

$$B = \left(\frac{(n_\omega - n_{3\omega})^2 + (k_{3\omega}^2)}{\left(1 - \exp \left(-\frac{1\alpha}{2} \right) \right)^2 + (\Delta\Psi)^2 \exp \left(-\frac{1\alpha}{2} \right)} \right)^{1/2}$$

ここで、 α : THG 周波数における試料の吸収係数, $n_\omega, \tilde{n}_{3\omega}$: 基本波と高調波の試料の屈折率, $n_\omega^r, n_{3\omega}^r$: 基本波と高調波の熔融石英の屈折率, $n_{3\omega}$ と $k_{3\omega}$: $\tilde{n}_{3\omega}$ の実数部と虚数部, $\Delta\Psi$: 第 3 次高調波の位相不整合量を示す。ただし、 $\Delta\Psi = 6\pi(n_\omega - \tilde{n}_{3\omega})/ \lambda_\omega$ である。

膜厚を厚くしたときの非線形光学特性について、以下に検討する。理論的根拠を示すため、第 3 次高調波の強度 I_3 を次式に示す。

Fig. 8 TH intensities vs incident angle of S-2 and S-5.

Fig. 9 UV/VIS spectra of S-4 and S-6.

$$I_3 = \frac{4\omega^2 I_1^3}{(nc)^4 \epsilon_0^2} \{\chi^{(3)}\}^2 d^2 T_1^3 T_3 \frac{\sin^2(\Delta kd)/2}{(\Delta kd/2)^2}$$

ここで、 ω : 角周波数 ($\omega = C/\lambda_p$, C は光強度, λ_p は入射波の波長), I_1 : 試料への基本波の強度, n : 試料の屈折率, $\chi^{(3)}$: 3次非線形光学感受率, T_1, T_3 : 入射波, 高調波の透過率, d : 試料の厚さ, ΔK : 位相不整合量を示す。ただし, $\Delta K = \pi/l_c = 6\pi(n_3 - n_1)/\lambda_p$ である。したがって, 位相整合条件が成立すれば, $I_3 \propto d^2$ で示すことができる。Fig. 7 は S-2, S-5 の UV/VIS スペクトルを示す。Qバンド領域において吸収ピークが蒸着時間30分, 120分共に760 nm 付近にピークを持ち, 相IIへの転移状態にある相Iが支配的なVOPc薄膜であると考察される。Fig. 8 の S-2, S-5 の TH 強度においても, 膜厚の2乗に比例したTH強度の増大が見られない。これはS-5が相IIへの転移状態にある相Iの支配的な薄膜であることを支持する。Fig. 9 の S-4, S-6 の UV/VIS スペクトルにおいては, 蒸着時間30分の試料が相IIの状態にあるのに対し, 蒸着時間120分の試料においては680 nm, 750 nm に吸収ピークが転移し相Iが支配的であると考察される。これは膜厚を厚くすると, PET基板とVOPc分子との相互作用が小さくなり, 相Iの

Fig. 10 TH intensities vs incident angle of S-4 and S-6.

状態で堆積することを示唆する。Fig. 10 の S-4, S-6 の TH 強度においては, S-6 の膜が相Iの支配的な膜であることから, 膜厚を考慮に入れると, S-4 と S-6 が同程度のTH強度を示すことは妥当であると考えられる。さらにS-6をFig. 8のS-5と比較すると, S-5に比しS-6のTH強度は低下し, 上述の考えを支持している。以上よりUV/VISスペクトルから, 吸収ピークが750 nm 付近で相Iから相IIへの転移の過渡状態に入るものと考えられ, 第3次高調波は膜の相状態に依存する。

4. まとめ

- (1) UV/VIS スペクトル, TH 強度から蒸着時間30分で作製された薄膜は基板温度60℃から120℃にかけて相Iから相IIへの構造変化が起こる温度領域であり, 基板温度80℃付近に構造変化のしきい値が存在することを示唆した。
- (2) VOPc 薄膜が相Iから相IIへ相転移することによりTH強度が大きくなることを示した。
- (3) 基板温度120℃, 蒸着時間120分の条件で作製された薄膜については, 膜厚が厚いため, 基板との相互作用が小さくなり, 相Iが支配的な膜になりことを示した。また吸収ピークが750 nm 付近から相変化の過渡状態に入ることを示した。

【文 献】

- 1) Y. Tanabe, A. Kaito, K. Yase, K. Ueno, H. Okumoto, N. Minami, H. Nozoe, H. Kondoo, M. Yumura and H. Yanagishita: National Institute of Materials and Chemical Research, Vol. 2, no. 2, (1994) pp. 235-317.
- 2) M. Hosoda, T. Wada, A. Yamada, A. F. Garito and H. Sasabe: Jpn. J. appl. phys., 30 (1991) L1486.
- 3) S. Fang, H. Tada and S. Mashiko: Appl. Phys. Lett., Vol. 69, no. 6 (1996) pp. 767-769.