塩化カリウム(100)基板上に作製されたバナジルフタロシアニン
薄膜の形態と非線形光学強度の膜厚依存性*蔣 琴^{*1}・澤 五郎^{*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^{*3}

(受理2002年11月20日, 掲載決定2003年2月1日)

Film Thickness Dependence of Nonlinear Optical Intensity and Morphology of
Vanadyl-phthalocyanine Thin Film Deposited on KCl(100) SubstrateQin JIANG^{*1}, Goro SAWA^{*1}, Yoshiyuki UCHIDA^{*2}, Kenzo KOJIMA^{*1},
Asao OHASHI^{*1}, Shizuyasu OCHIAI^{*1} and Teruyoshi MIZUTANI^{*3}^{*1}Dept. of Electrical Eng., 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}Dept. of Electrical Eng., Nagoya Univ., Furo-cho, Nagoya 464-8603, JAPAN

(Received November 20, 2002, Accepted February 1, 2003)

Vanadyl-phthalocyanine (VOPc) thin films were fabricated on KCl(100) substrate by a molecular beam epitaxy. The morphologies of VOPc thin films fabricated under different preparing conditions were investigated by using Vis/UV spectra, AFM images and the third order nonlinear optical properties measured with Maker fringe. The morphology of VOPc thin film on a KCl substrate has three types. The first type has VOPc molecules tilted epitaxially on KCl substrate, the second type has pseudomorphic VOPc layers on the epitaxial layer, and the third type is the bulk VOPc crystals deposited on the pseudomorphic layer. The third order nonlinear optical susceptibility estimated from a maximum third harmonic intensity of VOPc thin film measured by Maker fringe is about 10^{-9} esu. This is a practical value requested for the application to optical devices such as optical switching and memory.

1. はじめに

VOPc 薄膜は光学機能性材料として光スイッチング, 光メモリなどへの応用が期待されている. KBr(100)基板上に堆積された VOPc 超薄膜の分子配向は単一正方形格子 ($3 \times 3R45^\circ$ タイプ) で一軸配向し, KCl(100)面上では, VOPc 分子が $\sqrt{10} \times \sqrt{10}R \pm 27^\circ$ タイプをとり二軸配向することが明らかにされた¹⁾. KCl 基板上に堆積された VOPc 薄膜が, 二軸配向することから, 薄膜

が歪み層を形成することが予想される. 本論文では, KCl(100)基板上に堆積された VOPc 薄膜の形態と非線形光学特性を Vis/UV スペクトル, AFM 像, メーカーフリッジ法により測定された薄膜の三次非線形光学 (Third Harmonic) 強度の入射角依存性から評価した.

2. 実験方法

VOPc 薄膜が KCl(100)基板上に分子線エピタキシー (MBE) 法により作製された. 使用した VOPc (バナジルフタロシアニン) は Eastman Kodak Company 製である. Fig. 1 に VOPc 分子の構造を示す. VOPc 分子の直径は 1.4 nm, 高さ 0.2 nm である. 使用した VOPc を MBE 装置のクローゼット部に入れ, 300°C で 2 時間

* 平成14年10月17日 第43回真空に関する連合講演会で発表

^{*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} 名古屋大学大学院工学研究科電気工学専攻 (〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

Fig. 1 Fig. 1 VOPc molecular structure.

Table 1 Preparing conditions of VOPc thin films

Sample no.	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
Evaporating temp.	60 min	120 min	180 min	360 min
Substrate temp.	200°C	200°C	200°C	200°C
Evaporating time.	300°C	300°C	300°C	300°C
Film thickness.	35 nm	43 nm	65 nm	74 nm

Fig. 2 VIS/UV spectra of Samples 1 to 4.

の予備加熱を行なった。KCl基板を使用直前に劈開した。MBEの真空度は 10^{-7} Pa台である。製膜条件と膜厚をTable 1に示す。試料の膜厚は、Sample 1: 35 nm, Sample 2: 43 nm, Sample 3: 65 nm, Sample 4: 72 nmである。Sample 1~4のTH強度の入射角依存性がメーカフリンジ装置により測定された。使用したYAGレーザの仕様は、波長: 1064 nm, パルス幅: 5 nm, 周波数: 10 Hz, 出力: 455 mJである。TH強度は光電子増倍管で検出した。

3. 実験結果および検討

Fig. 2にSample 1~4のVis/UVスペクトルを示す。Sample 1~4のVis/UVスペクトルは波長700 nmに吸収ピーク、780 nm付近にショルダーを持つ。このことは、KCl基板上にVOPc分子が歪み層成長していることを示唆する。さらに、KCl基板とVOPc分子の相互作用が、KBr基板上に初期堆積したVOPcエピタキ

Fig. 3 AFM image of Sample 1.

シー膜のそれよりも弱いことを示唆する²⁾。一方、Sample 1~3のVis/UVスペクトルの吸収ピークは813 nm, 827 nm, 821 nmにも存在する。これらは、初期堆積層がエピタキシー成長していることを示唆する。これは、KCl基板上のVOPc分子の配向に密接に関係することを示唆している。さらにSample 1~4のVis/UVスペクトルは842 nm, 867 nm, 851 nm, 879 nmにそれぞれ吸収ピークを持つ。これらは、歪み層の上にVOPcのバルク結晶が形成されることを示唆する。さらに、それらのピークの波長が蒸着時間とともに長波長側へシフトすることを示す。これは、KCl基板上に形成されたバルク結晶層のVOPc分子が斜立していることを示唆する。この結晶成長は、VOPc分子間の相互作用に強く支配される³⁾。Fig. 3にSample 1のAFM像を示す。膜の表面に多くの微結晶が形成されていることが分かる。KCl基板上に堆積されたVOPc分子が、熱エネルギーによって分子移動を起こし、多くの微結晶を形成する。上述の議論から、微結晶の成長はエピタキシーに支配される。Fig. 4にSample 3のAFM像を示す。エピタキシャル成長されたVOPc結晶膜の表面が平滑になることが分かる。長時間の蒸着によりKCl基板上に堆積されたVOPc分子が、初期に多くの小さな微結晶を形成し、その後、微結晶同士のケミカルポテンシャルの差によって微結晶同士が合併、大きな微結晶へ成長し、それらの微結晶が蒸着期間中合併し続ける。この結果Sample 3の表面は平滑化される。Fig. 5にSample 1~4のTH強度の入射角依存性を示す。各試料とも、0 deg.付近でTHが最大をもつ入射角依存性を示す。上述したように、Sample 1~3の初期堆積層はエピタキシー成長している。その後、さらに膜厚の増加とともに、エピタキシー成長層の上に歪み層が堆積している。それゆえ、

Fig. 4 AFM image of Sample 3.

Fig. 5 TH intensity vs. incident angle of Samples 1 to 4 irradiated with P polarized laser light.

Sample 1～3 の TH 強度の最大値は、膜厚の増加に伴って大きくなる。これは KCl 基板上にエピタキシー成長された層、歪み層が TH を発生していることを示唆する。しかしながら、Sample 4 の TH 強度の最大値は、Sample 3 よりも小さい。これは、Sample 4 の結晶膜がエピタキシー、歪み、バルク結晶層の順番で成長していることを考慮すると、バルク結晶層がエピタキシーや歪み結晶層で発生された TH 強度を吸収することを示唆する。Fig. 6 に最大 TH 強度の膜厚依存性を示す。TH 強度は、理論的には膜厚の 2 乗に比列する。Fig. 6 は sample 4 の点を除いたとしても理論と矛盾する。これはエピタキシー層上に堆積された歪み層が結晶欠陥になっている可能性が高いことを示唆する。Sample 3 の TH 強度の入射角依存性から得られた最大 TH 強度を用いて三次光学感受率 $\{\chi^{(3)}\}$ が見積もられた。見積もられた $\chi^{(3)}$ は 2.98×10^{-9} (esu) になる。得られた $\chi^{(3)}$ 値から、三次高調波の基本波強度依存性を検討した。Fig. 7 は基本波強度に対する非線形光学屈折率の変化を示す。

Fig. 6 TH intensity vs. film thickness.

Fig. 7 Nonlinear refractive index vs. Fundamental wave intensity.

基本波強度が 8.30×10^9 (J/m²) から 8.30×10^{10} (J/m²) に変化したとき、三次高調波の屈折率は 4.700 から 4.702 へ変化する。これは作成された薄膜が実用に近いことを意味する。

4. ま と め

異なる条件下で KCl 基板上に堆積された結晶膜はエピタキシー、歪み、バルク結晶膜の順番で形成する。エピタキシー成長してる VOPc 結晶膜と擬エピタキシー成長してる結晶膜は TH を発生するが、バルク結晶膜は TH を発生しない。

〔文 献〕

- 1) T. Morioka, H. Tada and A. Koma: J. Appl. Phys., **73** (1993) 2207.
- 2) H. Hoshi, K. Hamamoto, T. Yamata, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuta, S. L. Fang, K. Kohama and Y. Maruyama: Jpn. J. Appl. Phys. Vol., **33** (1994) L1555.
- 3) 前田昭徳, 古橋秀夫, 吉川俊夫, 内田悦行, 小嶋憲三, 大橋朝夫, 落合鎮康, 家田正之, 水谷照吉: 電気学会論文誌 A **118-A** (1998) 464.