

MBE法によりKBr上に作製されたバナジルフタロシアニン単結晶と そのSHGとTHG

Second and Third Harmonic Generations of Vanadyl-Phthalocyanine Single Crystal prepared on KBr by Molecular Beam Epitaxy

前田昭徳+・奥村典弘++・中野寛之++・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+

Akinori MAEDA+, Norihiro OKUMURA++, Hiroyuki NAKANO++,
Hideo FURUHASHI+++, Toshio YOSHIKAWA++++, Yoshiyuki UCHIDA+++,
Kenzo KOJIMA+, Asao OHASHI+, Shizuyasu OCHIAI+ and Masayuki IEDA+

Abstract Vanadyl-phthalocyanine (VOPc) single crystals were prepared on KBr by a Molecular Beam Epitaxy. They were characterized with a reflection high energy diffraction(RHED), X-ray diffraction(XRD), optical absorption spectra in visible and infrared regions(UV/VIS) and scanning electron microscopy(SEM). The preparing conditions of large-sized single crystal were also discussed. The second and third harmonic generations (SHG and THG) of single crystals were also measured by a Maker fringe method using a Nd-YAG laser. From these results, it was concluded that crystals are monoclinic and epitaxy crystals.

1. はじめに

バナジルフタロシアニン(VOPc)薄膜は光スイッチ、増幅、変調、記憶などの光素子として応用可能である。近年、VOPc薄膜がMBE法によってアルカリハライド基板およびガラス基板上に作製された。多くの研究者によって、KBr基板面上に作製されたVOPc薄膜は所定の条件下でエピタキシャル成長することが報告された[1]。KBr(100)基板上に作製されたVOPc薄膜は $3 \times 3R45^\circ$ タイの平方格子を形成する。Hoshi等はUV/VISスペクトルによってKBr(100)面上にエピタキシャル成長されたVOPc薄膜の膜厚依存性を検討し、約64nmより厚い膜と薄い膜との間の構造的な次の違いを指摘した。VOPc薄膜が64nm以下でエピタキシャル成長し、64nm以上ではエピタキシャル成長しなかった。エピタキシャル成長した薄膜は二次高調波を発生する[2]。それゆえ、エピタキシャル成長薄膜は二次高調波発生に重要である。他方、ガラス基板上に真空蒸

着法で作製されたVOPc薄膜が熱処理されたとき、薄膜の吸収スペクトルが長波長側へシフトし、薄膜は相転移を生ずる。相転移した薄膜の三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ が熱処理前より2~5倍増大した。その薄膜構造は三斜晶を形成する[3]。

基板の材質により、基板上に作製されたVOPc薄膜は多様な結晶成長をすることが理解される。しかしながら、アルカリハライド系基板材料を用いたVOPc薄膜の作製については、基板温度が80°C以下の条件であり、80°C以上の条件で作製されたVOPc薄膜の形態評価については、ほとんど行われていないのが現状である。光学デバイスへの応用を考えると、非線形光学材料へのレーザー光入力に対する出力の二次、三次高調波発生が膜厚の二乗に比例することから、大きなVOPc単結晶を作製することが重要である。

本研究では、分子線エピタキシー(MBE)装置により二次、三次非線形光学定数の大きいVOPcを用い、KBr基板上にVOPc薄膜を作製し、その形態、結晶評価および大きな単結晶の作製とその非線形光学性を検討した。熱安定性に優れたバナジルフタロシアニン単結晶を反射高速電子線回折(RHEED)、X線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、

+ 愛知工業大学 電気工学科 (豊田市)
++ 愛知工業大学大学院 電気電子工学専攻 (豊田市)
+++ 愛知工業大学 情報通信工学科 (豊田市)
++++ 愛知工業大学 総合技術研究所 (豊田市)

紫外・可視吸収スペクトル(UV/VIS)による形態及び結晶構造の評価とメーカリング法による単結晶の非線形光学性を検討した。KBr 基板上に作製された VOPc 薄膜が所定の基板温度条件でエピタキシャル成長していることを示した。KBr 基板上に作製された VOPc 単結晶のサイズについては、 $5 \times 5 \times 0.1 \mu\text{m}$ の単結晶作製に成功している。Nd-YAG レーザを用いたメーカリング法により、バナジウム錯体単結晶の二次非線形光学強度を測定し、Y カット水晶板の約 10 倍程度の非線形光学強度を観測した。バナジウム錯体単結晶の三次非線形光学強度については、二次非線形光学強度に比し約 10 倍の強度を得た。

本研究は総合研究所の重点プロジェクトとして遂行された。

2. 試料と実験方法

試料としては、VOPc を用い、その分子構造を図 1 に示す。分子の長径が 1.4nm、高さ 0.20nm の傘型の形状をしている。

分子線エピタキシャル装置の概略は試料挿入用容器、蒸着用容器、クヌセンセル、基板ホルダ-から構成されている。真空度は 10^{-5}Pa 程度である。試料はクヌセンセルに挿入し、真空中で予備加熱温度 300°C で 2 時間予備加熱された。KBr 基板は使用前に $10 \times 10 \times 0.5\text{mm}$ に劈開し、基板装着箇所に着着し、真空中 150°C で 1 時間予備加熱を行なった。蒸着条件を表 1 に示す。

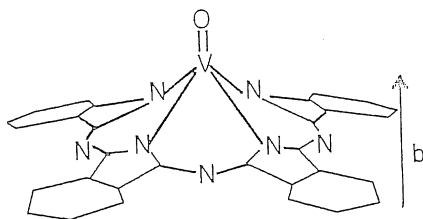


図 1 VOPc 分子の分子構造

表 1:各試料の蒸着条件

	Ts($^{\circ}\text{C}$)	t (分)	ta(分)	d (nm)
試料 1	200	60	0	35
試料 2	200	60	60	35
試料 3	200	60	120	35
試料 4	200	60	180	30
試料 5	200	120	0	70
試料 6	200	120	60	65
試料 7	200	180	60	100
試料 8	200	180	120	100

基板温度:Ts,蒸着時間:t,アール時間:ta、膜厚:d で表わす。ただし、各試料とも蒸着源温度: 200°C 、アール温度: 200°C とする。

3. 実験結果と検討

図 2 は試料 1 の SEM 像を示す。単結晶の大きさは $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}$ に成長し $3 \times 3 \text{R}45^{\circ}$ タイプの結晶形状を示す。膜厚は AFM 像から見積られた。分子移動に伴い基板と分子のミスフィットがなくなり、エピタキシャル成長していることを示す。図 3 に試料 1 の AFM 像を示す。

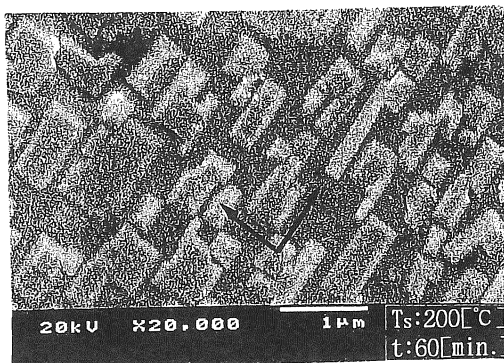


図 2 試料 1 の SEM 像

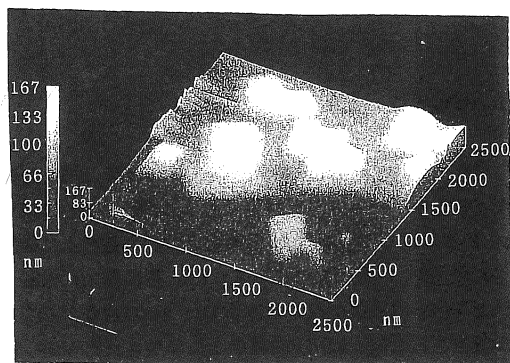


図 3 試料 1 の AFM 像

図 4 に試料 1, 2, 3, 4 の UV/VIS スペクトルを示す。図 4 の試料 1 の吸収スペクトルから、Q バンド領域で 780nm の吸収ピークと 810nm に 780nm の吸収ピークと同程度の値の肩を示す。これは試料 1 の単結晶がエピタキシャル成長していることを示す。

図 5 は試料 2 の SEM 像を示す。単結晶の大きさは試料 1 と同程度であり、一軸配向に乱れが見られる。試料 2 において、図 4 の Q バンド領域で、780nm の吸収ピークが支配的であることから、単結晶が単斜晶相になることを示す。これは単結晶中でエピタキシャル成長が乱され、分子の堆

積にミスフィットが生じていることを示す。

図 6 は試料 2 の RHEED パターンを示す。図 6 の輝線の間隔から、a 軸方向の分子の配列を計算すると、分子の径がエピタキ成長の配列に比し長くなる。これは、単結晶の分子の堆積にミスフィットが存在することを示唆する。

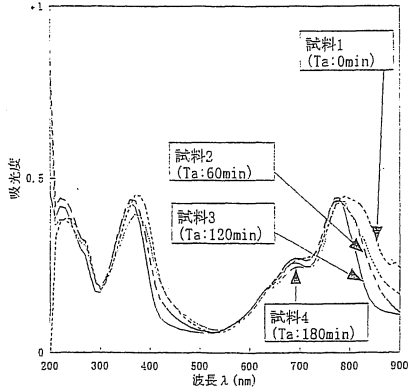


図 4 試料 1, 2, 3, 4 の UV/VIS スペクトル

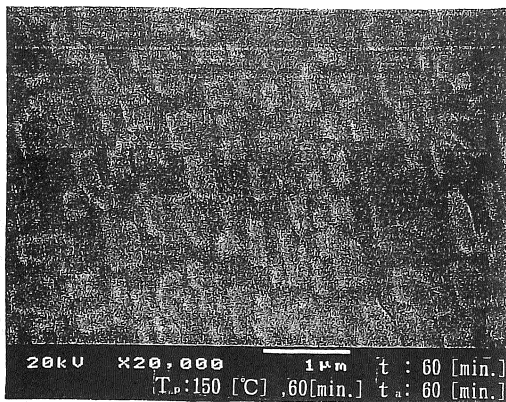


図 5 試料 2 の SEM 像

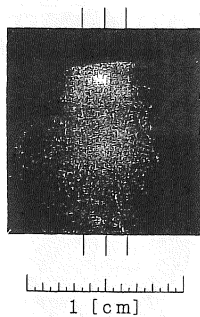


図 6 試料 2 の RHEED パターン

図 7 は試料 3 の SEM 像を示す。単結晶の大きさは試

料 1 と同程度であるが単結晶の密度が試料 1 に比し試料 3 が高密度になっていることが分かる。図 4 の試料 3 において、Q バンド領域で、780nm の吸収ピークが支配的であることから、単結晶が単斜晶相よりなることを示す。

図 8 は試料 3 の RHEED パターンを示す。図 8 の輝線の間隔から、a 軸方向の分子の配列を計算すると、分子の径がエピタキ成長の配列に比し長くなる。

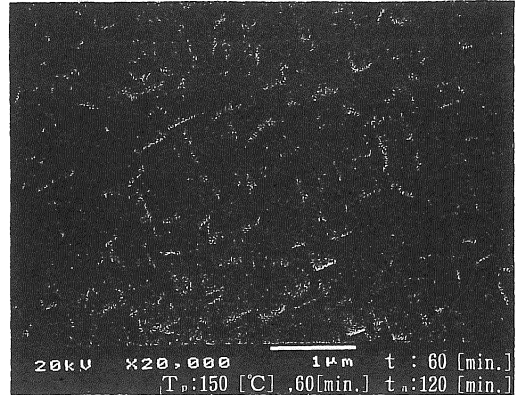


図 7 試料 3 の SEM 像

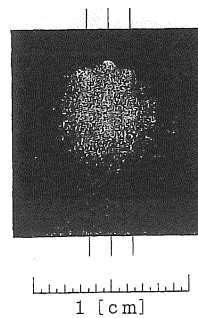


図 8 試料 3 の RHEED パターン

図 9 は試料 4 の SEM 像を示す。単結晶の大きさについては、観測の範囲内で最大 $1 \times 1 \times 0.03 \mu\text{m}$ の単結晶が基板上に見られる。図 4 の試料 4 において、Q バンド領域で、780nm の吸収ピークが支配的であることから、単結晶が単斜晶相よりなることを示す。

図 10 は試料 4 の RHEED パターンを示す。図 10 の輝線の間隔から、a 軸方向の分子の配列を計算すると、分子の径がエピタキ成長の配列に比し長くなる。

図 11 は試料 5 の SEM 像をしめす。単結晶が高密度で基板上に存在し、結晶境界で結晶の成長が妨げられていることが分かる。

図 12 は試料 5, 6, 7, 8 の UV/VIS スペクトルを示す。試料 5 において、Q バンド領域で、780nm の吸収のピークが支配的であることを示す。これは SEM 像に見られるように結晶境界で成長が抑制され、結晶内部に歪みが生じ、

結晶が単斜晶に成長したことが考えられる。

図 13 は試料 6 の SEM 像を示す。試料 1 に比し単結晶の大きさが約 2 倍程度に成長していることが分かる。図 12 の試料 6 の吸収スペクトルから、790nm に吸収ピーク、810nm に 790nm の吸収ピークと同程度の吸収の肩が存在する。これはアニルによる分子移動により、単結晶内部の

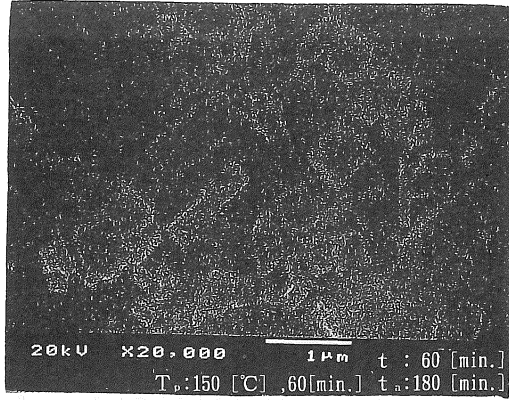


図 9 試料 4 の SEM 像

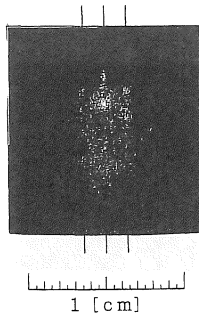


図 10 試料 4 の RHEED パターン

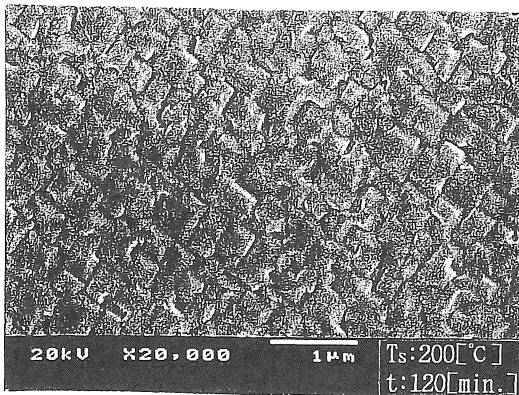


図 11 試料 5 の SEM 像

ミスフィットが解消され、エピタキシー成長していることを示す。

図 14 は試料 6 の RHEED パターンを示す。輝線の間隔から計算された面間隔が $3 \times 3R45^\circ$ タイプの平方格子を形成することを示す。

図 15 は試料 7 の SEM 像を示す。蒸着時間:180 分のため、1 時間アニルでもミスフィットが解消されず、単結晶がムラフイク形状を示すと考えられる。図 11 の試料 7 の吸収スペクトルか

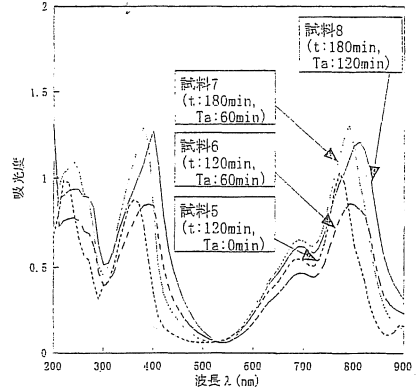


図 12 試料 5、6、7、8 の UV/VIS スペクトル

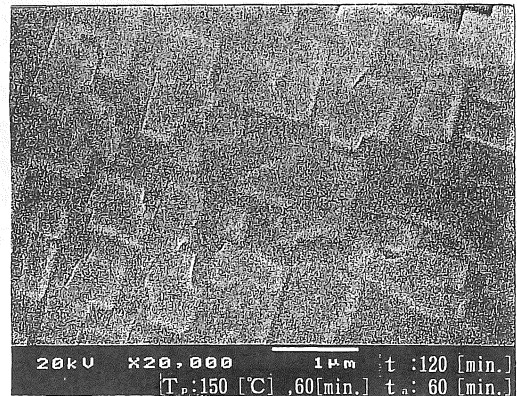


図 13 試料 6 の SEM 像

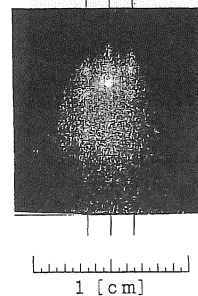


図 14 試料 6 の RHEED パターン

ら、780nm に吸収ピークを示す。これは単結晶が単斜晶相よりなることを示す。

図 16 に試料 7 の RHEED パターンを示す。図 16 の輝線の間隔から、a 軸方向の分子の配列を計算すると、分子の径がエビタキシ成長の配列に比し長くなる。これはミスフィットにより分子間隔が長くなったことが考えられる。

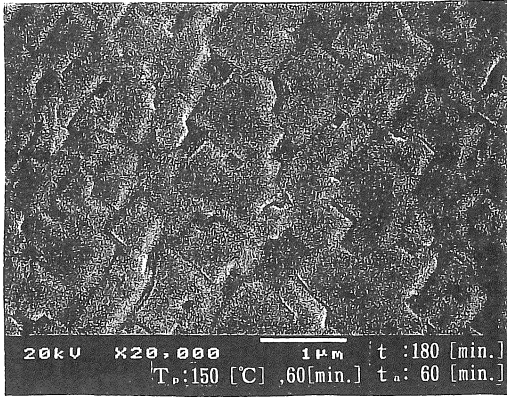


図 15 試料 7 の SEM 像

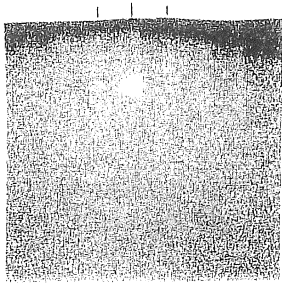


図 16 試料 7 の RHEED パターン

図 17 は試料 6,7 についてメーカフリンジ法により、p 偏光の入射レーザー光による入射角に対する SH 強度を示す。前述したように、試料 6 がエビタキシ単結晶を、試料 7 が単斜晶相よりなる単結晶を示す。試料 6、7 の膜厚が同程度であることを考慮すると、エビタキシ単結晶の SH 強度が単斜相よりなる単結晶に比し低い強度であることが分かる。これはエビタキシ単結晶が単斜相よりなる単結晶に比し配列、配向性に優れていることを示唆する。エビタキシ単結晶と単斜相よりなる単結晶のコヒーレンス長が同程度であると仮定すると、エビタキシ単結晶と単斜相よりなる単結晶の SH 強度は Y カット水晶の強度に比し約 10 倍高い。図 18 は試料 6、7 の p 偏光の入射レーザー光による入射角に対する THG を

示す。両試料の TH 強度の比較から、試料 6 に比し試料 7 の強度が約 2 倍程度強いことが分かる。これはエビタキシ単結晶が単斜相よりなる単結晶に比し配列、配向性に優れていることを意味する。両試料への同一入射強度において、TH 強度が SH 強度に比し 10 倍程度の強度を示す。光デバイスへの応用を考える際、この結果は重要である。

図 19 は試料 8 の SEM 像を示す。単結晶が $5 \times 5 \times 0.1 \mu\text{m}$

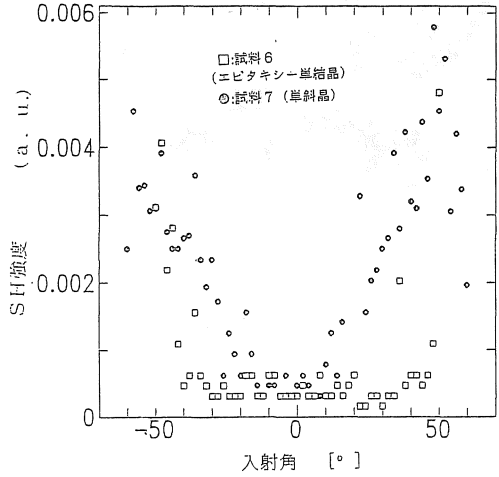


図 17 試料 6, 7 の SH 強度

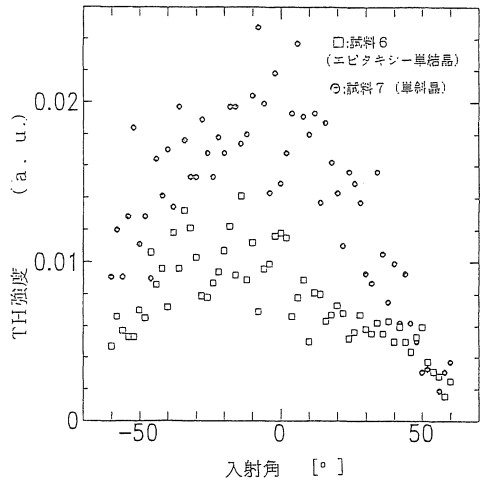


図 18 試料 6, 7 の THG

に成長していることを示す。

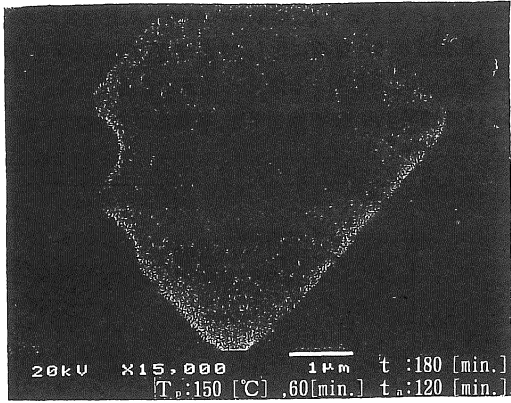


図 19 試料 8 の SEM 像

図 11 の試料 8 の吸収スペクトルから、810nm に吸収ピークを示す。これは単結晶がエピタキシャル成長していることを示す。

図 20 は試料 8 の RHEED パターンを示す。

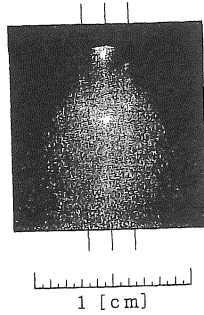


図 20 試料 8 の RHEED パターン

輝線の間隔から計算された面間隔が $3 \times 3 R 45^\circ$ タイプの平方格子を形成することを示す。このことから、試料 8 の単結晶がエピタキシャル成長していることを示す。

まとめ

(1) KBr 基板の上に Ts:200°C、t:180 分、ta:120 分で作製された VOPc 単結晶が $5 \times 5 \times 0.1 \mu\text{m}$ の大きさのエピタキシャル単結晶に成長することを示した。

(2) エピタキシャル単結晶の SH 強度が単斜相よりなる単結晶に比し低い強度を示す。これはエピタキシャル単結晶が単斜相よりなる単結晶に比し配列、配向性に優れていることを示唆する。

(3) エピタキシャル単結晶に比し単斜相よりなる単結晶の TH 強度が約 2 倍程度強いことを示す。これはエピタキシャル単結晶が単斜相よりなる単結晶に比し配列、配向性に優れていることを意味する。TH 強度が SH 強度に比し 10 倍程度の強度を示す。光デバイスを考える際、この結果は重要である。

参考文献

- 1) T.Morioka, H.Tada and A. Koma., J. Appl. Phys. Vol 73, pp. 2207~2213 (1993)
- 1) H. Hoshi, K. Hamamoto, T. Yamada, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Fang, K. Kohama and Y. Maruyama., Jpn. J. Appl. Phys. Vol 33, pp. L1555~L1558 (1994)
- [3] M. Hosoda, T. Wada, A. Yamada, A. F. Anthony and H. Sasabe., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30, p. L1486 (1991)

(受理 平成11年 3月20日)