

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

Nonlinear Optical Properties and Morphology of VOPc Thin Film Prepared on Polyethylene-terephthalate Substrate

相馬崇宏++・古橋秀夫+++・吉川俊夫++++・前田昭徳+・
内田悦行+++・小嶋憲三+・大橋朝夫+・落合鎮康+

Takahiro SOUMA++, Hideo FURUHASHI+++, Toshio YOSHIKAWA++++
Akinori MAEDA+, Yoshiyuki UCHIDA+++, Kenzo KOJIMA+
Asao OHASHI+, Shizuyasu Ochiai+

Abstract 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。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

+ 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)

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、分子線エピタキシー (MBE) 法によりPET基板上に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°C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、分子線エピタキシー (MBE) 法を用い、真空度 10^{-7} Pa台で製膜を行った。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1.4nm、高さ0.2nmの傘型の構造を有する。基板材料にはPET filmを用いた。

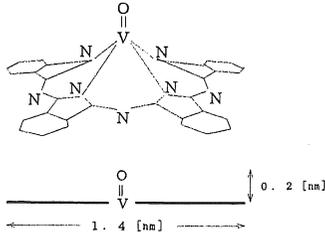


Fig. 1 Molecular structure of VOPc molecule

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°C 、 t_p : 60分、 T_e : 300°C とした。

Table 1 Preparing conditions of VOPc thin films

Sampl	T_s ($^\circ\text{C}$)	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

PET基板に作製されたVOPc薄膜を紫外・可視吸収 (UV/VIS) スペクトル、メーカーフリッジにより測定されたTH強度のレーザー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ッジ法を用いた。レーザー源としてNd: YAGレーザー (出力: 455mJ、波長: 1064nm、パルス幅: 5ns、繰り返し周波数: 10Hz)、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強度のレーザー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0.01a.u.程度である。

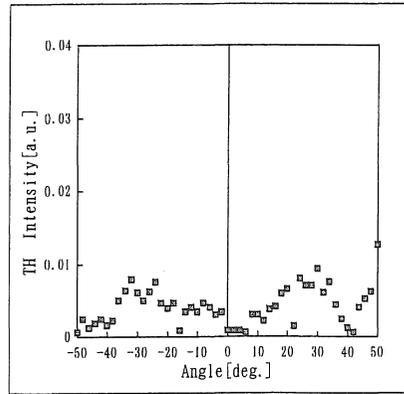


Fig. 2 TH intensity vs incident angle of PET

Fig. 3はS-1、S-2のUV/VISスペクトルを示す。

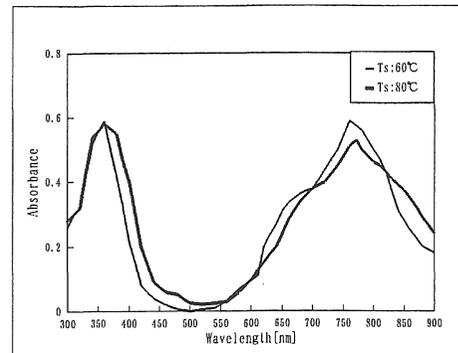


Fig. 3 UV/VIS spectra of S-1 and S-2

Qバンド帯領域において基板温度 60°C で作製されたS-1では 680nm 、 750nm 付近に吸収ピークが観測される。これはガラス基板に作製されたVOPc薄膜が 680nm 、 740nm 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°C で作製されたS-2のUV/VISスペクトルにおいて、 820nm 付近にシヨルダール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偏光レーザー光入射により、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 670nm 、 760nm 、 830nm 付近に吸収ピークを示し、 670nm 、 760nm に比べて 830nm に吸収ピークが大きく出現していることを

示す。

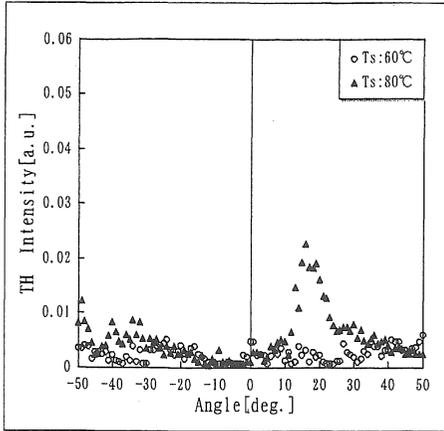


Fig. 4 TH intensities vs incident angle of S-1 and S-2

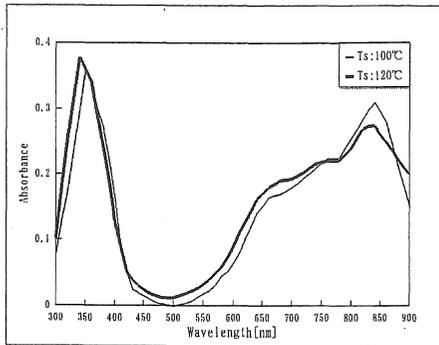


Fig. 5 UV/VIS spectra of S-3 and S-4

これは基板温度100℃, 120℃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℃ から 120℃ 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℃ 付近に相構造変化のしきい値が存在すると思われる。この温度は PET のガラス転移温度 (85℃) 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 偏光のレーザー光入射により, 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℃ 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

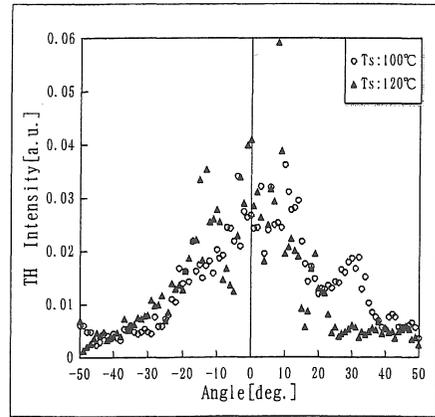


Fig. 6 TH intensities vs incident angle of S-3 and S-4

次に示す³⁾。

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

$\chi_r^{(3)}$: 熔融石英の非線形光学定数, $I_n(3\omega)$: 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。

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

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

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, $\Delta\Psi = 6\pi(n_\omega - \tilde{n}_{3\omega})l/\lambda_\omega$ 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。

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

ここで, ω : 角周波数 ($\omega = C/\lambda_p$, C は光速度, 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。

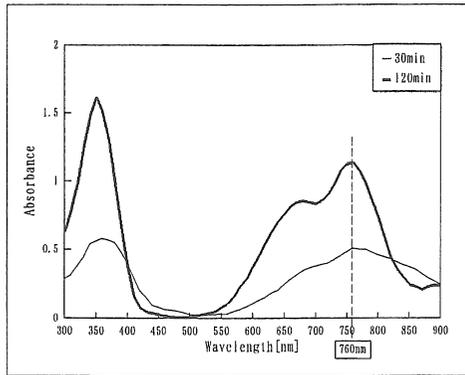


Fig. 7 UV/VIS spectra of S-2 and S-5

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760nm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薄膜であると考えられる。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。

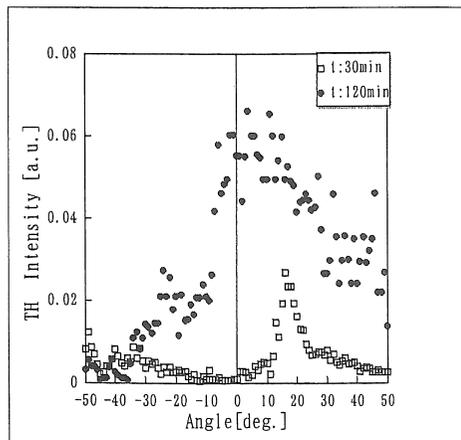


Fig. 8 TH intensities vs incident angle of S-2 and S-5

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680nm、750nmに吸収ピークが転移し相Iが支配的であると考えられる。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の状態で堆積することを示唆する。

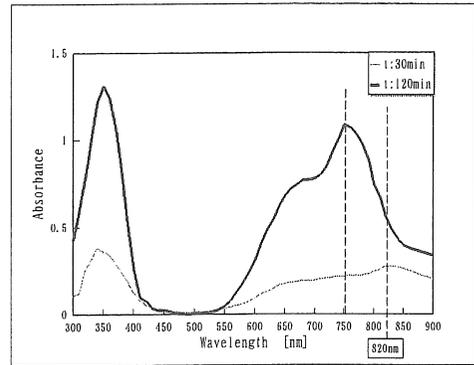


Fig. 9 UV/VIS spectra of S-4 and S-6

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。

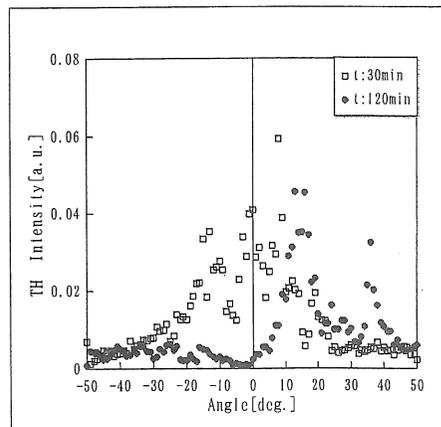


Fig. 10 TH intensities vs incident angle of S-4 and S-6

以上よりUV/VISスペクトルから、吸収ピークが

750nm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750nm付近から相変化の過渡状態に入ることを示した。

参考文献

- 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, pp. 235-317, (1994) .
- 2) M. Hosoda, T. Wada, A. Yamada, A. F. Garito and H. Sasabe: Jpn. J. appl. phy., 30, L1486, (1991) .
- 3) S. Fang, H. Tada and S. Mashiko: Appl. Phys. Lett., Vol.69, No.6 pp. 767-769, (1996) .

(受理 平成12年3月18日)