

## KBr 基板上に作製されたバナジルフタロシアニン薄膜の結晶形態と 非線形光学特性

### Morphologies and Nonlinear Optical Properties of Vanadyl-Phthalocyanine Thin films Prepared on KBr substrate

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†  
水谷照吉†††

A. Maeda H.Furuhashi T.Yoshikawa Y.Uchida K.Kojima A.Ohashi S.Ochiai  
T.Mizutani

**Abstract** In this paper, VOPc thin films are produced with molecular beam epitaxy(MBE) technique on KBr substrate. The morphologies of VOPc thin films on KBr are studied by a x-ray diffraction(XRD), optical absorption spectra in the visible and infrared regions (UV/VIS), scanning electron microscopy (SEM) and reflection high energy electron diffraction (RHEED).

The VOPc thin film deposited for 60 minutes at 80°C on a KBr(100) substrate composes of unidirectionally-oriented single crystals. The VOPc thin film on KBr(100) surface is a epitaxial growth crystals. At Ts:200°C, the average size of crystals is about  $1 \times 1 \times 0.1 \mu m^3$ . The VOPc film prepared with MBE method is dominated by epitaxially-grown crystals with increasing Ts. This means that molecules on KBr surface can migrate with increasing Ts to form epitaxially grown crystals.

The second and third harmonic generations of nonlinear optical thin films are proportional to the square of the thickness. Therefore, it is important to prepare a large nonlinear optical single crystal. However, the conditions to prepare a large optical single crystal are not well understood yet.

We succeeded to prepare a large nonlinear single crystal. It was obtained with the control of substrate temperature, evaporation time and annealing time. We estimated the third order Nonlinear optical susceptibility  $\chi^{(3)}$  from the TH intensity for VOPc single crystal. Its  $\chi^{(3)}$  value estimated is  $9.5 \times 10^{10}$  esu. The value is 3 times higher than the value reported recently.

† 愛知工業大学 工学部 電気工学科 (豊田市)

††† 愛知工業大学 総合技術研究所

†† 愛知工業大学 工学部 情報通信工学科 (豊田市)

†††† 名古屋大学 大学院工学研究科 電気工学専攻  
(名古屋市)

## 1. はじめに

バナジルフタロシアニン(VOPc)薄膜が光スイッチ、光変調、光コンピュータ等の光素子として注目されている。VOPc 薄膜は分子線エピタキシー(MBE)装置によりアルカリハライド、ガラス基板上に作製され、その構造等について研究されている。例えば、KBr 基板上に作製された VOPc 薄膜は所定の条件下でエピタキシー成長し、 $3 \times 3R45^\circ$  の平方格子を形成することが報告されている<sup>1)</sup>。

本論文では、2 次、3 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 MBE 装置により作製し、その形態、結晶評価及び大きな単結晶の作製とその非線形光学性を検討した。単結晶の評価を反射高速電子線回折(RHEED)、走査型電子顕微鏡(SEM)、紫外・可視吸収(UV/VIS)スペクトルより行った。また、メーカー・フリッジ法<sup>2)</sup>により非線形光学特性を検討した。

## 2. 試料および実験方法

原材料として EASTMAN KODAK 社製のバナジルフタロシアニン(VOPc)を用い、MBE 法で薄膜を作製した。VOPc 分子の分子構造を図 1 に示す。

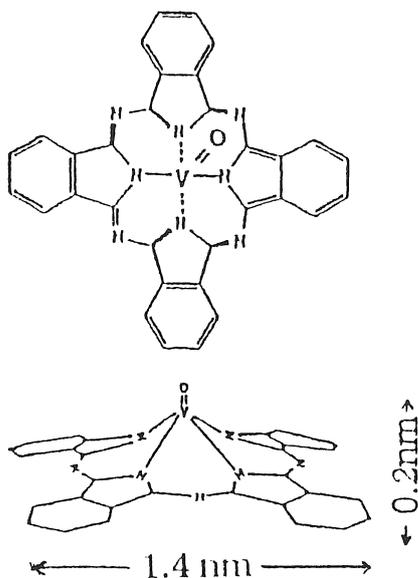


図 1 VOPc 分子の分子構造

試料は  $10^{-8}$  Pa 程度の真空中で、予備加熱温度  $300^\circ\text{C}$  で 2 時間予備加熱された。基板としては KBr を用い、使用直前に

へき開され、真空中  $150^\circ\text{C}$  で 1 時間予備加熱を行ったものを使用した。蒸着条件を表 1 に示す。

表 1 KBr 基板上の各試料の蒸着条件と膜厚

試料番号	Ts ( $^\circ\text{C}$ )	T (min.)	d (nm)
1	80	10	15
2	80	60	40
3	80	120	80
4	150	10	10
5	150	60	35
6	150	120	80
7	200	10	10
8	200	60	35
9	200	120	65
10	250	10	10
11	250	60	35
12	250	120	60

ただし、各試料とも蒸着源温度は  $300^\circ\text{C}$  である。

Ts: 基板温度、t: 蒸着時間、d: 膜厚を示す。膜厚は UV/VIS スペクトルの B バンド帯( $380\text{nm}$ )の吸収ピークから見積もられた<sup>3)</sup>。

## 3. 結果および考察

### 3.1 VOPc 薄膜の蒸着条件依存性

図 2 に VOPc 粉末(A)、KBr 単独(V)、試料 1(D)の XRD スペクトルを示す。

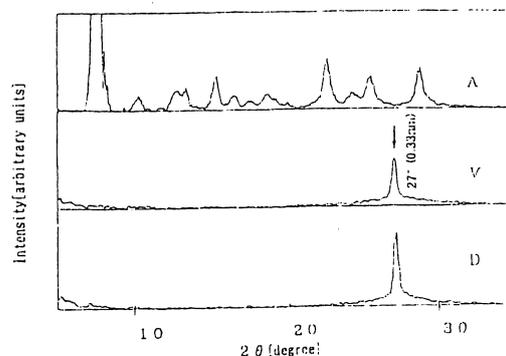


図 2 VOPc 粉末(A)、KBr 単独(V)、試料 1(D)の XRD のスペクトル

KBr 単独および試料 1 の XRD スペクトルは  $2\theta : 27^\circ$  (格子面間隔: 0.33nm) に回折ピークが見られる。この回折ピークは VOPc 粉末の XRD スペクトルには認められず、かつ、試料 1 の回折強度が KBr 単独の強度に比べ強く現われていることから、KBr 基板上に作製された VOPc 薄膜中の VOPc 分子が 0.33nm の間隔で C 軸方向に堆積していることを意味している。また、Tada ら<sup>1)</sup> や Hoshi ら<sup>4)</sup> の報告と VOPc 分子の径等を考えあわせると、KBr 基板上に作製された VOPc 薄膜中の分子が KBr 基板に対して平行配向していることが考えられる。また、他の試料についても同様な結果が得られた。以上のことから KBr 基板上に作成された VOPc 単結晶中の VOPc 分子が基板に対して平行配向していることが示唆された。

図 3 に試料 1 の SEM 像を示す。薄膜は微結晶(グレム)よりなる連続膜であることを示す。

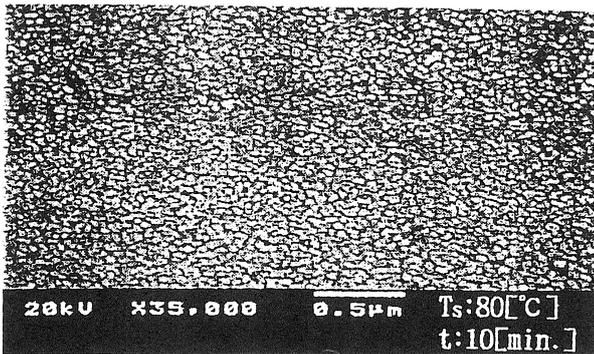


図 3 試料 1 の SEM 像

作製された薄膜の VOPc 分子の平行配向を FT-IR スペクトルより確かめた。

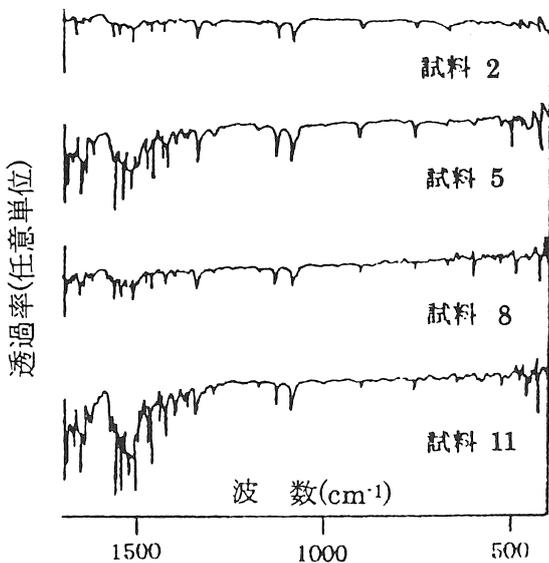


図 4 試料 2、5、8 および 11 の FT-IR スペクトル

図 4 に蒸着時間 60 分で基板温度を変化させた試料 2, 5, 8 および 11 の FT-IR スペクトルを示す。FT-IR スペクトルは透過法を用い、試料に対して赤外線ビームが垂直に入射するように配置して測定を行った。そのため基板に平行な方向の分子振動のみが観測されることになる。また、VOPc の V-O 伸縮振動が  $1000\text{cm}^{-1}$  に存在する。図に示すようにいずれの試料のスペクトルにも  $1000\text{cm}^{-1}$  の波数において吸収ピークは観測されていない。このことは VOPc 分子が基板に対して平行配向していることを示唆するものである。

図 5 に基板温度  $80^\circ\text{C}$  で作製された試料 1、2 および 3 の UV/VIS スペクトルを示す。

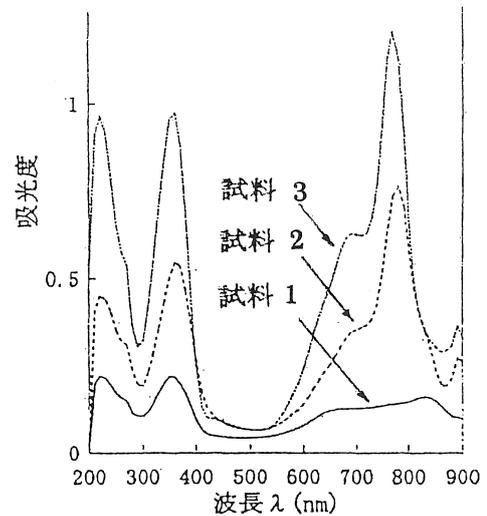


図 5 試料 1、2 および 3 の UV/VIS スペクトル

Hoshi ら<sup>3)</sup> によるとエピタキシー成長した薄膜のスペクトルには、 $810\text{nm}$  の波長で最大の吸収ピークを持つことが報告されている。試料 1 はこの  $810\text{nm}$  に吸収ピークを持つことからエピタキシー成長した薄膜であることが理解できる。試料 2、3 の  $810\text{nm}$  における吸収ピークは減少し、 $780\text{nm}$  付近に吸収の最大を示すことから、結晶成長がエピタキシー成長から歪層成長へと変化したことが示唆される<sup>3)</sup>。すなわち、蒸着時間の増加に伴って膜厚が増大し、薄膜表面の VOPc 分子と KBr 基板との相互作用が小さくなり、ミスフィットが生じたためと考えられる。

図 6 に試料 2 の SEM 像を示す。

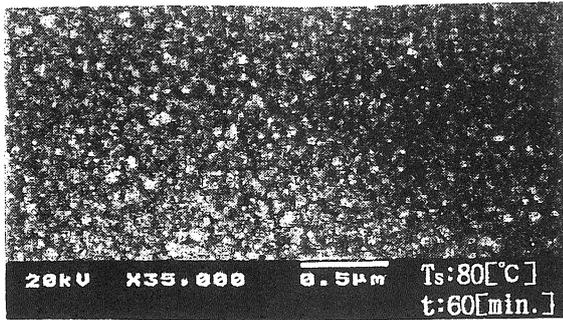


図 6 試料 2 の SEM 像

像よりグレナが成長し、不連続膜であることがわかる。また、試料 1 の結晶に比べ大きくなっている。このことは、蒸着時間の増大により基板上的 VOPc 分子が分子間力によって結晶成長を促進しているためと考えられる。

基板温度 150℃、蒸着時間 60 分で作製された試料 5 の SEM 像を図 7 に示す。

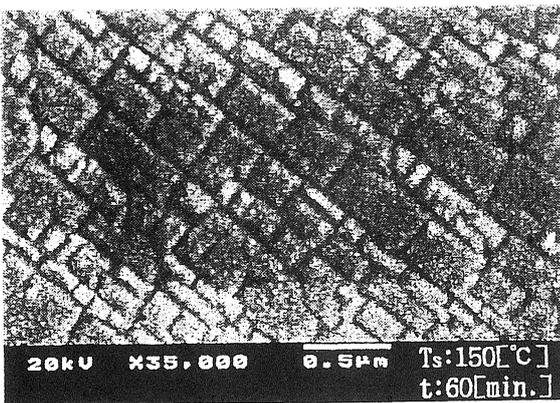


図 7 試料 5 の SEM 像

SEM 像から各結晶が  $0.2 \mu\text{m}$  平方に成長し、かつ一軸方向に配列していることが確認できる。蒸着時間 10 分で作製された試料よりも蒸着時間が長くなったため、結晶境界が明確にあらわれ、結晶形状が  $3 \times 3R45^\circ$  のエピタキシー成長していることを示している。しかし、さらに蒸着時間を延ばしても結晶の大きさに変化は見られなかった。

次に、基板温度 200℃、蒸着時間 10 分で作製された試料 7 の SEM 像を示す。像より  $0.2 \mu\text{m}$  平方の種結晶(アイランドクリスタル)が離散的に存在し、配列には規則性が認められない。このことは、基板温度が 200℃と高温であるために、基板上的分子運動が早く、アイランドクリスタルの成長が離散的に生じたものと考えられる。

蒸着時間を 60 分として作製された試料 8 の SEM 像を図 9 に示す。単結晶の大きさは  $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}^3$  に成長し、 $3 \times$

$3R45^\circ$  タイプの結晶形状を示している。また、UV/VIS スペクトルから 810nm の波長で吸収が支配的であることが確認され、分子運動に伴う基板と分子のミスフィットがなくなり試料 8 の単結晶がエピタキシー成長したことを示していると思われる。

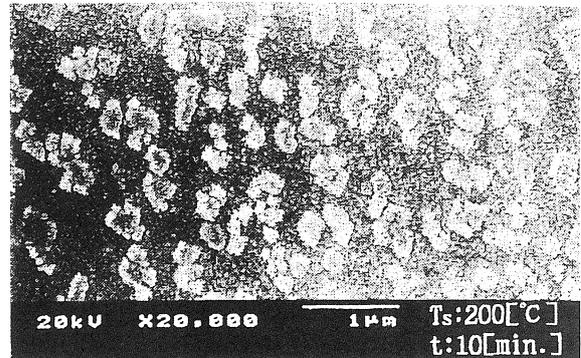


図 8 試料 7 の SEM 像

像より  $0.2 \mu\text{m}$  平方の種結晶(アイランドクリスタル)が離散的に存在し、配列には規則性が認められない。このことは、基板温度が 200℃と高温であるために、基板上的分子運動が早く、アイランドクリスタルの成長が離散的に生じたものと考えられる。さらに蒸着時間を 60 分として作製された試料 8 の SEM 像を図 9 に示す。単結晶の大きさは  $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}^3$  に成長し、 $3 \times 3R45^\circ$  タイプの結晶形状を示している。また UV/VIS スペクトルから 810nm の波長で吸収が支配的であることが確認され、分子運動に伴う基板と分子のミスフィットがなくなり試料 8 の単結晶がエピタキシー成長したことを示していると思われる。

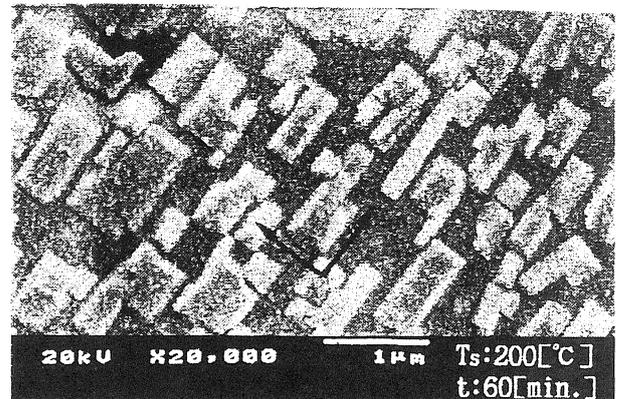


図 9 試料 8 の SEM 像

さらに蒸着時間を長くすると、作製された試料は歪層成長することが確認された。

基板温度 250℃、蒸着時間 10 分で作製された試料 10 の

SEM 像を図 10 に示す。

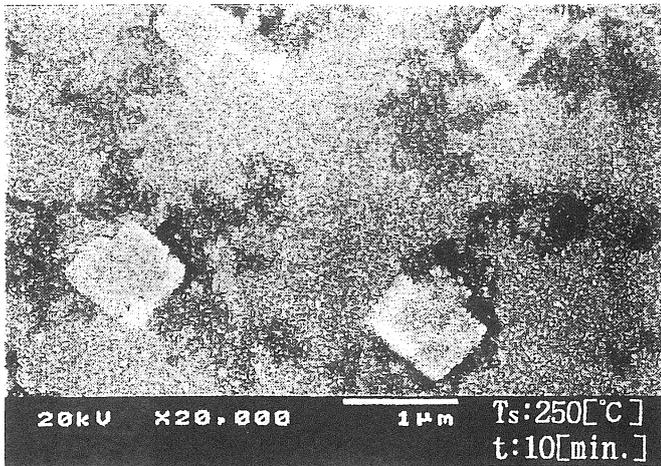


図 10 試料 10 の SEM 像

結晶は  $1\mu\text{m}$  平方の大きさまで成長し、かつ単結晶が離散的に存在していることが認められる。基板温度が高くなったために基板上的分子運動が容易になり、大きな単結晶へ成長した要因となったものと考えられる。さらに蒸着時間を長くすると単結晶がルーブリック形状を示し、 $3 \times 3R45^\circ$  タイプの結晶で、結晶サイズが大きくなることが確認された。しかし、UV/VIS スペクトルから、 $810\text{nm}$  の波長での吸収ピークが長波長側にシフトするため、エピタキシー成長がやや乱されることが考えられる。

以上のように、基板温度と蒸着時間をうまく組合せば高温で基板上でもエピタキシー成長した VOPc 薄膜の単結晶が得られることを示した。

### 3・2 VOPc 薄膜の非線形光学特性

エピタキシー成長した薄膜は 2 次高調波を発生する<sup>4)</sup>。そのためにエピタキシー成長させることが非常に重要である。また 2 次、3 次の高調波強度は膜厚の二乗に比例することが知られており<sup>6)</sup> 膜厚の厚い単結晶を作製することも重要である。ここで用いた試料の作製については、最もエピタキシーする基板温度  $200^\circ\text{C}$  をもちいてた。蒸着条件を表 2 に示す。

表 2 各試料の蒸着条件と膜厚

試料番号	蒸着時間(分)	熱処理時間(分)	まく厚 (nm)
13	60	0	35
14	60	60	35
15	60	120	35
16	60	180	30
17	120	0	70
18	120	60	65
19	180	60	100
20	180	120	100
21	200	180	125

#### 3・2・1 VOPc 薄膜の熱処理効果

蒸着時間 60 分、熱処理なしの試料 13 の SEM 像を図 11 に、RHEED パターンを図 12 に示す。

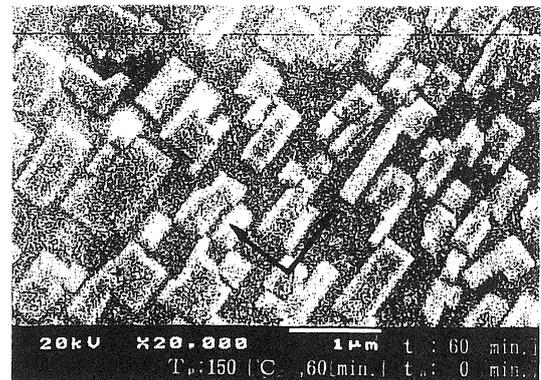


図 11 試料 13 の SEM 像

SEM 像より単結晶の大きさが  $0.4 \times 0.65 \times 0.035 \mu\text{m}^3$  に成長し、長方形の単結晶を示している。これは正方形の単結晶が合併し成長した可能性を示唆している<sup>5)</sup>。RHEED パターン[基板の(100)方向へ入射]の輝線の間隔(1mm)から a 軸方向への分子配列を求めると、a 軸の格子間隔が  $1.4\text{nm}$  となり、エピタキシー成長の格子間隔と一致した。このことから、分子運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ー成長していることを示している。熱処理時間を長くして作製された薄膜は歪層成長することが実験結果より確認されている。このときの単結晶の大きさは  $1 \times 1 \times 0.03 \mu\text{m}^3$  となっている。

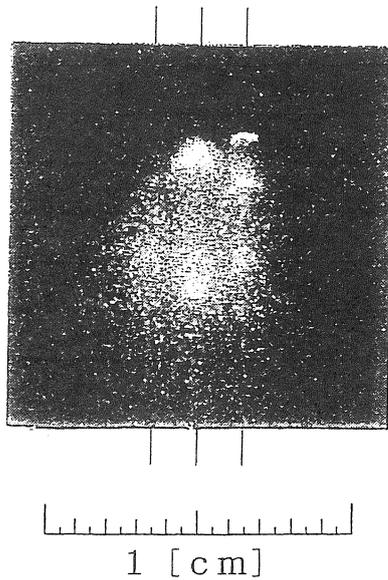


図 12 試料 13 の RHEED パターン

蒸着時間 12 分、熱処理時間 60 分で作製された試料 18 の SEM 像、RHEED パターンを図 13、図 14 にそれぞれ示す。単結晶の厚さが試料 13 に比べ約 2 倍程度 (65nm) の単結晶に成長していることがわかる。UV/VIS スペクトルの結果から試料 18 がエピタキシー成長していることが確認された。Hoshi ら<sup>3)</sup>によると KBr(100)基板上にエピタキシー成長させた VOPc 薄膜の膜厚依存性の結果から、約 64nm 以上の膜厚ではエピタキシー成長しないことを提唱している。しかし、今回、65nm の厚さでもエピタキシー成長していることが示された。このことは KBr 基板上に作製された VOPc 薄膜の作製条件において、今まで用いられていなかった高温(200℃)基板への蒸着、さらに作製された単結晶を高温(200℃)で熱処理を行った結果と考えられる。すなわち、このような条件のもとでは基板上的 VOPc 単結晶の内部の VOPc 分子が移動し、単結晶内部でのミスフィットが解消されたためと考えられる。

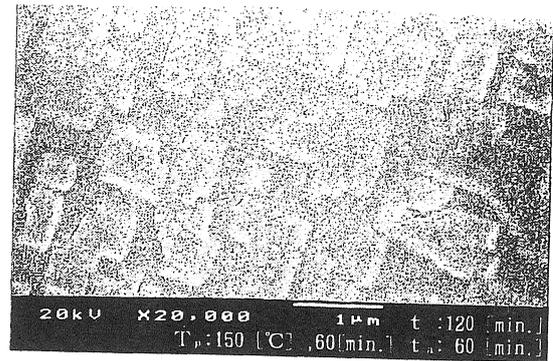


図 13 試料 18 の SEM 像

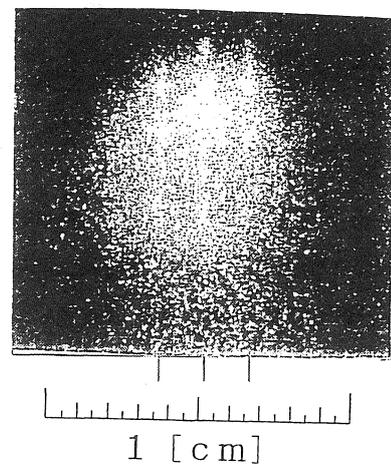


図 14 試料 18 の RHEED パターン

蒸着時間を 180 分として作製された試料 19 では、1 時間の熱処理を施してもミスフィットが解消されず、単結晶がルーフライク形状を示した。しかし、2 時間の熱処理(試料 20)を行うと図 15 に示すように単結晶の大きさが  $5 \times 5 \times 0.1 \mu\text{m}^3$  まで成長した。

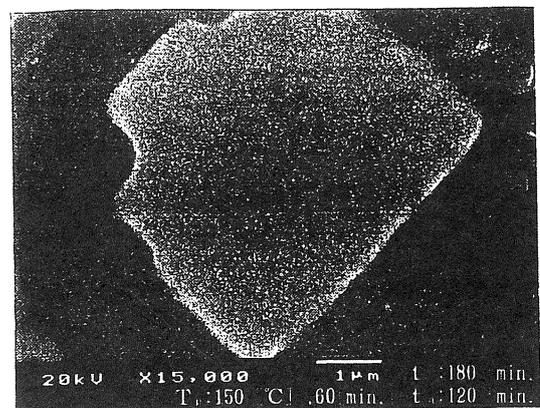


図 15 試料 20 の SEM 像

このように大きな VOPc 単結晶が成長する過程については、

蒸着後、試料に熱処理を施すことにより、熱処理中に基板上の VOPc 微結晶がマイグレーションしながら集まり単結晶が成長、次に複数個の成長した VOPc 単結晶が合併して大きな単結晶に成長したものと考えられる。試料 20 の単結晶は UV/VIS スペクトル、RHEED の結果からエピタキシー成長していることがわかった。

また蒸着時間を 4 時間、熱処理時間を 3 時間として作製された試料 21 では、図 16 に示すように単結晶が合併し、連続膜に近い形状を示した。また UV/VIS スペクトルの結果からはエピタキシー膜に近い準エピタキシー膜構造を有することが考えられた。試料 21 の膜厚は 125nm であった。

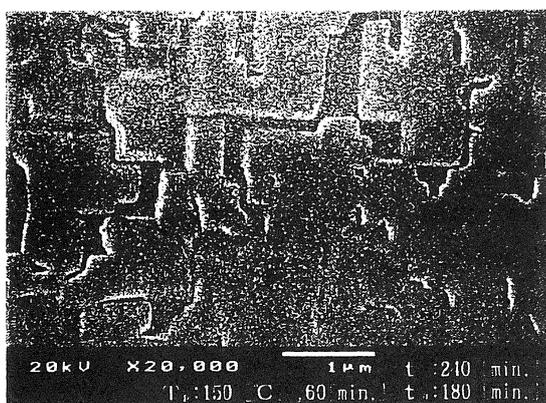


図 16 試料 21 の SEM 像

### 3-2-2 VOPc 薄膜の非線形光学特性

図 17 に試料 18 および試料 19 について、メーカ・プリンジ法によって P 偏光されたレーザー光入射による二次高調波強度の入射角依存性を示す。

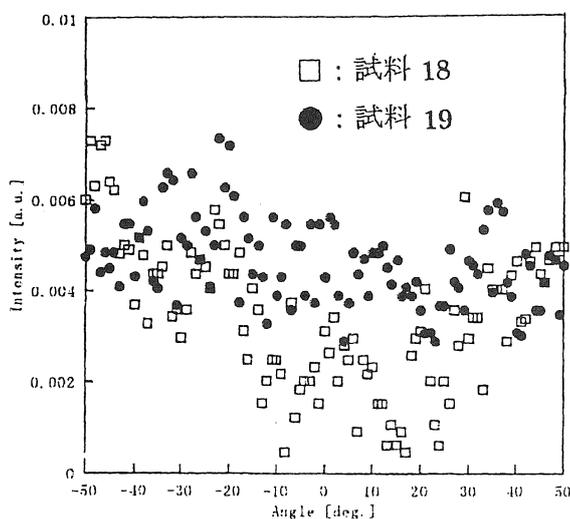


図 17 試料 18、試料 19 の SHG

前述の結果より、試料 18 はエピタキシー成長した単結晶、試料 19 は歪層成長した単結晶を示している。エピタキシー成長した単結晶は結晶中の VOPc 分子が分極軸を KBr(100) 基板上の法線方向に揃って配向している<sup>1)</sup>こと、結晶が 4mm 対称である<sup>7)</sup>ことから非線形定数  $d_{33}$ 、 $d_{31}$  二次高調波へ関与していることが考えることができる<sup>8)</sup>。エピタキシー成長した単結晶の SH 強度が入射角依存性を示すことから、SH の発生が単結晶表面だけでなく、単結晶のバルクからも発生していることが示唆される。歪層成長した単結晶において、VOPc 単結晶の表面近傍で面内配向が存在しなければ SH 光は発生しない。実験事実として SH 光が検出されていることから、表面近傍に乱れが存在し、面内配向が VOPc 単結晶の表面近傍に存在すると考えざるを得ない。前述の実験結果から面内配向にも乱れが存在していることから、SH 強度が角度依存性を示さず、かつ非線形光学定数が決定できない<sup>6)9)</sup>。

図 17 に試料 18 (エピタキシー薄膜)、試料 19 (歪層薄膜) および試料 21 (準エピタキシー薄膜) の P 偏光の入射レーザー光による入射角に対する TH 強度を示す。

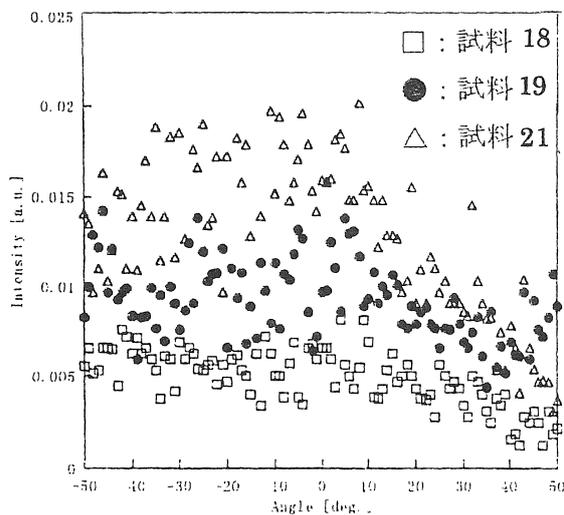


図 18 試料 18、試料 19 および試料 21 の THG

各試料の膜厚と TH 強度の比から TH 強度が膜厚の二乗に比例している結果が得られた。このことは歪層単結晶がエピタキシー単結晶と同様なパッキング密度を有していることによるものと考えられる。試料 18 は試料 21 の TH 強度より  $\alpha^{(3)}$  を

Fangら<sup>10)</sup>の計算式から求めると、両試料とも $\chi^{(3)}$ は $9.5 \times 10^{-10}$  esu となり Fangら<sup>10)</sup>によって報告されている $2.8 \times 10^{-10}$  esu より約 3 倍の大きさになった。この値は VOPc 単結晶の光デバイスへの応用を考えたとき、非常に重要なものとなる。

#### 4. まとめ

- 1) KBr 基板上に作製された VOPc 薄膜は基板温度、蒸着時間を選ぶことによりエピタキシー成長することがわかった。(基板温度 80°C で蒸着時間 10 分、基板温度 200°C で蒸着時間 10 分) すなわち、基板温度が 80°C 以下でなければエピタキシー成長しないと報告されていたが 80°C 以上でもエピタキシー成長することがわかった。このことは、基板温度が高いと、基板上の VOPc 分子が蒸着中に移動し、蒸着時間が適切であればエピタキシー成長した結晶を形成することを意味するものである。
- 2) VOPc 薄膜の構造評価より、大きさが  $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}^3$  のエピタキシー成長した VOPc 単結晶が得られた。
- 3) 基板温度 200°C、蒸着時間 180 分で作製された VOPc 薄膜を 200°C で 120 分間熱処理をすることによりさらに大きなエピタキシー単結晶が得られた。 $(5 \times 5 \times 0.1 \mu\text{m}^3)$
- 4) エピタキシー単結晶および歪層単結晶の TH 強度が膜厚の 2 乗に比例した。このことから歪層単結晶がエピタキシー単結晶と同様なパッキング密度であることが示唆された。
- 5) TH 強度から計算された  $\chi^{(3)}$  値は S. Fang らによって報告されている VOPc 単結晶の  $\chi^{(3)}$  値より約 3 倍の値が得られ、光デバイスへの応用には重要な値であると思われる。

#### 参考文献

1) H. Tada, K. Asiki, and A. koma, "Preparation and characterization of vanadyl-phthalocianine ultrathin films grown on KBr and KCl by molecular beam epitaxy," Japan J. Appl. Phys., vol.30, No.2B,

pp.L306-L308,1991

- 2) J. Jerphagnon and S. K. Kultz, "Maker fringe: A detaild comparision of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals, " J. Appl. Phys., Vol.41, pp.1667-1681, 1970
- 3) H.Hoshi, K. Hamamoto, T. Yamada, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukada, S. Fang, K. Kohama, and Y. Maruyama, "Thickness dependence of the epitaxial structure of vanadyl phthalocyanine film," Jpn. J. Appl. Phys., Vol.33, pp.L1555-L1558, 1994
- 4) H. Hoshi and Y. Maruyama, "Epitaxial Growth of Chloroaluminum and Vanadyl Phthalocyanine Films on Alkil Halide Single Crystals by the Molecular-Beam -Epitaxy Technique, " J. Appl. Phys. Vol.69, pp.3049-3052, 1991
- 5) 田辺義一,海藤 彰,八瀬清志,上野勝彦,奥本 肇,南信次,野副尚一,近藤 寛,湯村森雄,柳下 宏 "有機分子線蒸着等による超薄膜に関する調査研究," National Institute of Materials and Chemical Research, Vol.2, No.2, pp.235-314,1994
- 6) J.Zyss, "Molecular Nonlinear Optics, " ed. J.Zyss, pp.201-243, Academic Press INC, London,1994
- 7) S.V.Popov, Y.P.Svirko, and N.I.Zheludev, "Susceptibility Tensors for Nonlineaar optics, " Bristol and Philadelphia,1995
- 8) H.Hoshi, N. Nakamura, and Y. Maruyama, "Second and third harmonic generation in ultrathin epitaxy technique, " J. Appl.Phys. Vol.70,pp.7244-7248
- 9) 中西八郎,小林孝喜,中村新男,稲垣真祐, "新有機非線形光学材料 I" pp.95-104,シーエムシー,東京, 1991
- 10) S.Fang, H.Tada, and S.Mashuko, "Enhasmnt of the third-order nonlinear opticka susceptibility in epitaxial vanadyl phthalocyanine films grown on KBr, " Appl. Phys.Lett., vol.69,pp.L767-L769,1996

(受理 平成14年 3 月19日)