

1P053

アモルファス強誘電体中でのアゾベンゼン系色素の二次非線形性光学特性

(静岡大学・工) ○ 森本 真史, 玉木 靖章, 間瀬 暢之, 田坂 茂, 杉田 篤史

序

高分子非線形光学材料は波長変換素子、光スイッチなどへの応用のため期待されている。それらの研究には、マトリクスである非晶性高分子に超分極率の大きな色素分子をドーブ、または、グラフトした複合系材料が用いられる。これら材料はそのままでは反転対称性を欠いた構造をもち、高い外部電場を必要とするポーリングプロセスが必要となる。しかし、そのプロセスは絶縁破壊、大面積化が困難などの問題がある。そこで、我々は強誘電性を持つ非晶性高分子であるポリシアノフェニレンスルフィド (PCPS) の電気特性に着目し、調査してきた。この高分子はヒステリシス特性を持ち、表面エネルギーの異なる物質に挟むと焦電性を生じることが確認された。つまり、この外部電場を必要としない無電界ポーリング法を用いれば、大面積で均一に、なお、絶縁破壊を避けて、分極処理をすることが可能となる。しかし、PCPS は超分極率が小さいため、大きな二次非線形光学効果を得ることが困難である。そこで、この問題を解決するために、PCPS に超分極率の大きな色素をドーブすることは有効であると考えた。本研究では超分極率の大きなディスプレイレッド 1 (DR1) を PCPS にドーブした複合系材料の二次の非線形光学効果について調査した。

実験

本研究では、第二高調波発生 (SHG) について測定することにより、試料の二次非線形光学活性について調査した。そして、今回は SHG の温度依存性に着目し、昇温、降温時の各過程での配向性を評価する。試料においては PCPS マトリクス薄膜試料 (膜厚 = 1.2 μm) をスピコート法により作成した。PCPS 薄膜試料はジクロロエタンに適切な重量比 (PCPS : DR1 = 10 : 1) で溶解し、ガラス基板上にスピコートすることにより作成した。ガラス基板には基板の上に金薄膜 (2 nm) をコートしてあるものを使用する。分極処理は試料をガラス転移温度より本研究で使用した PCPS、DR1 は下記の Fig.1、Fig2 にそれぞれ示した。SHG を発生させるための光源はフェムト秒パルスレーザー (パルス幅 50 fs、パルスエネルギー 0.5 mJ、波長 800 nm、周波数 1 kHz) より発生する光パルスを使用した。SHG 光の偏光に対する依存性はグラントムソンプリズムを用いて調査した。SHG 光の強度は色ガラスフィルターにより基本波成分を除去した後、光電子増倍管により測定した。

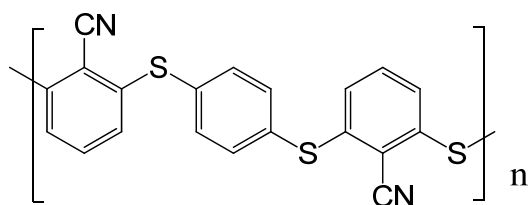


Fig.1 PCPS

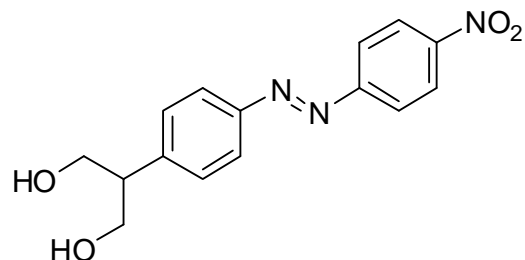


Fig.2 ディスパーズレッド 1 (DR1)

結果と考察

Fig.3 は薄膜試料より発生する SHG 強度を温度に対する依存性としてプロットしたものである。入射角度は試料に対して垂直方向に励起光が入射した場合を 0° として定義する。測定は励起光 (p - 偏光) を試料に対して 45° で入射し、発生した SH 光 (p - 偏光) 強度から行った。まず、昇温時に着目すると、 T_g ($\sim 60^\circ\text{C}$) 付近で脱分極が起こり、SH 光強度は大きく減少し、一定のまま、 130°C 付近になると、また、SH 光強度が増加する。降温時は値を一定に保ちつつ、 T_g 付近で伸びていくことがわかる。

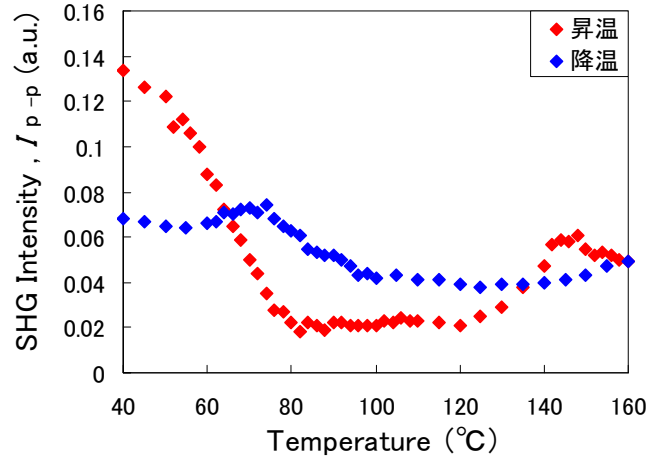


Fig.3 第二高調波 (SH) 光の温度依存性

次に先の試料におけるポーリング前 (昇温時: 40°C)、 150°C (降温時)、ポーリング後 (降温時: 40°C) の第二高調波光強度の試料角度依存の測定結果を Fig.4 に示した。ここでは励起光は p - 偏光とし、発生した SH 光の p - 偏光成分の強度 (I_{p-p}) での測定結果である。Fig.4 より、ポーリング前は SH 光強度に依存性が得られないのに対して、 150°C 、または、ポーリング後は、広角になるほど信号強度は大きくなる。入射角度が 45° のとき、式 (1) より、基板の垂線に対する配向角度 (θ) を I_{p-p}/I_{s-p} の値から算出した。ポーリング前、 150°C 、ポーリング後の I_{p-p}/I_{s-p} はそれぞれ、0.834、1.233、1.690 である。

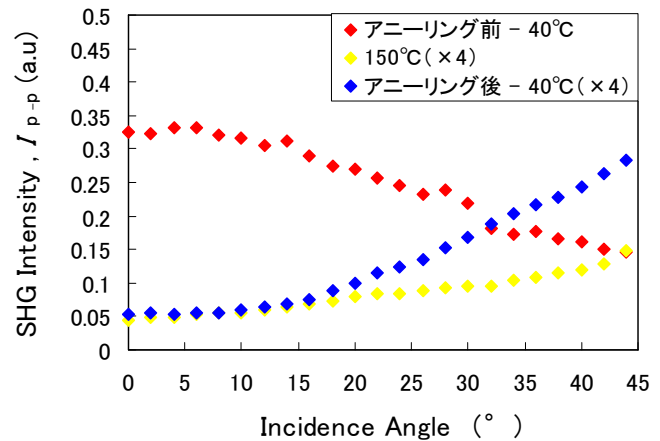


Fig.4 SHG 信号の入射角度依存性

$$\theta = \arctan(\sqrt{2} \cdot I_{p-p} / I_{s-p}) \quad (1)$$

その結果、ポーリング前、 150°C 、ポーリング後のそれぞれの状態における配向度は、 49.7° 、 60.1° 、 67.3° となった。ポーリング前に比べて、 150°C では垂直の配向成分が増え、そして、ポーリング後はさらに垂直の配向成分が増えていることがわかる。以上のことからアニーリング過程における分極状態について次のことがいえる。アニーリング前は SH 光強度は角度に依存していなかった。これは分極をもつマクロなドメインが点在しており、その分極方位はドメインごとにランダムであるからであろう。これに対して、ポーリング後は分極が基板に対して、一様に比較的垂直方向に配向しているといえる。これは金属界面に吸着した色素分子をきっかけとして分極が成長したことを意味するかもしれない。また、そのドメインは降温時の 150°C では存在せず、 100°C 付近で形成され始め、 T_g 付近で成長する。このことを踏まえ、 150°C 付近では垂直分極を持つ構造として存在し、降温時には、それを中心としたマクロなドメインを形成していったと考えられる。