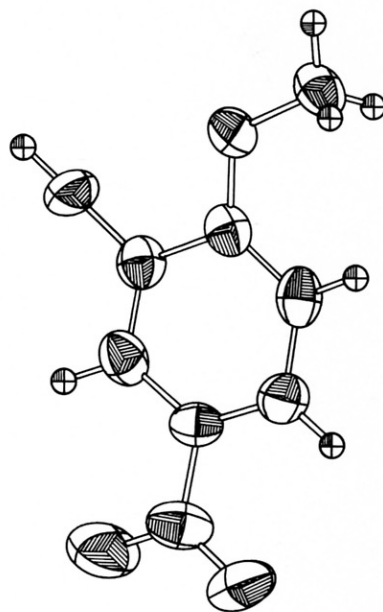


有機SHG材料MNPの 結晶構造と光学特性

Crystallographic Structure and Optical Properties of Organic Material
MNP for the Second Harmonic Generation

浅野和夫
二宮英隆
森田美貴
技術研究所



Abstract:

The crystallographic structure and optical properties of 2-methoxy-5-nitrophenol (MNP) have been investigated. Single crystals of MNP were prepared by both melt-growth and solution-growth and subjected to X-ray diffraction analysis and Maker-fringe measurements. The MNP crystal belongs to the monoclinic system of space group symmetry $P2_1$, in which dipole axes of MNP molecules are aligned in mostly one direction by means of intermolecular hydrogen-bondings and space-filling effect with methoxy groups. This material has a large nonlinear optical coefficient ($d_{33}=130\text{pm}/\text{V}$) and a short cut-off wavelength ($\lambda_{\text{cut-off}}=460\text{nm}$). Furthermore, when forming an organic crystal-cored fiber with this material, the dipole axes of MNP molecules in the core align perpendicular to the fiber axis, and so the largest nonlinear optical coefficient d_{33} of MNP crystal can be utilized in this type of SHG element.

Asano, Kazuo
Ninomiya, Hidetaka
Morita, Miki
Research & Development Center

1

まえがき

近年、光メモリの記録密度の高密度化やカラーレーザープリンター、カラーレーザースキャナー用に应用可能な小型の短波長レーザー光源として、近赤外光の半導体レーザーとSHG素子とを組み合わせた緑色或は青色光源の開発が注目されている。SHG(Second Harmonic Generation: 光第二高調波発生)とは、入射光の電界強度の二乗に比例して分極が起こる二次の非線形光学現象の一種であり、入射したレーザー光の1/2の波長の光を発生するため、光波長変換に应用されている。

SHG材料としては、従来、無機結晶の KH_2PO_4 などが開発应用されてきたが、SHGによる波長変換効率は入射光のパワーに比例するため、出力の小さい半導体レーザーと組み合わせて用いる場合には、これらの材料では十分な変換効率が得られない。これに対し、1970年代後半に2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)¹⁾に代表される有機材料が、無機材料に比べて桁違いに大きな非線形光学定数(非線形分極の程度を表わす定数)をもち得ることが見い出されて以来、有機非線形光学材料の開発がにわかに活発になった²⁾。これまでに、無機材料で最大の二次非線形光学定数をもつ LiNbO_3 を越える有機材料が数種見いだされているが³⁾、半導体レーザーと組み合わせるSHG素子への应用に対しては、結晶配向性、透過波長範囲など解決すべき課題が多く、好適な材料が見い出されていない。

有機結晶材料が大きな二次の非線形光学定数を持つためには、分子レベルでの非線形分極率(分子超分極率)の大きい分子が、対称中心をもたず一方向に配向した結晶構造をとることが必要となる。さらに素子化する上で、結晶性がよくまた吸収端波長が短い材料が求められている。筆者らは、これらの条件を満たす材料として主にフ

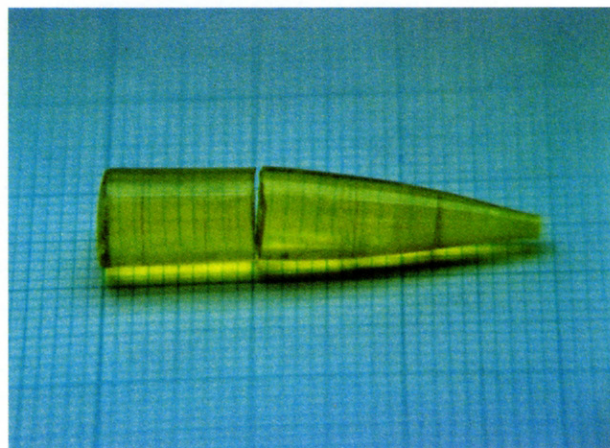


Fig. 1 MNP single crystal grown by Bridgman method. 1 division of the back scale is 1mm.

ェノール系の化合物について検討した結果⁴⁾、2-メトキシ-5-ニトロフェノール(MNP)が大きな二次の非線形光学定数を持ち、かつファイバー導波路型のSHG素子に好適な結晶構造をとることを見いだした⁵⁾。本論では、MNP単結晶の結晶構造と光学的特性に関して得られたデータをもとに、そのSHG材料としての適性について述べる。

2

単結晶作成及び特性測定方法

MNP試料(Alfa社製、純度98%)は、アセトン/n-ヘキサン混合溶媒より再結晶を3回繰り返し、減圧乾燥した後に、封管状態でゾーンメルティングを40段行なうことにより精製した。試料の純度は示差走査熱量測定(DSC)法により測定した結果、不純物濃度が $10^{-2}\%$ 以下であることを確認した。得られたMNP試料は、淡黄色結晶であり、溶液からは針状結晶となりやすく、融点は 104.5°C であった。

材料の特性を評価するために、ブリッチマン法及び溶媒蒸発法により単結晶成長を行なった。ブリッチマン法による単結晶成長は、精製したMNP試料を 5×10^{-6} Torr以下に真空脱気して肉薄のガラス管に封管し、二段の温度勾配をつけた電気炉を用いて、成長速度 $0.6\text{mm}/\text{H}$ で成長させた。得られた単結晶は、Fig.1に示すように、直径7mm、長さ20mm程度の大きさで成長方向に垂直な面で容易にへき開する。この結晶を用いて4軸X線回折測定により、単結晶の空間群、原子配列、面方位などを決定した。また、単結晶の各主軸方向の屈折率は、Cargille標準屈折液を用いて液浸法により測定した。

一方、溶媒蒸発法による単結晶成長では、アセトン:n-ヘキサン=1:20の混合溶媒を用いて、3日間で $2 \times 5 \times 0.08\text{mm}$ 程度の大きさの板状単結晶を得た。この結晶を用いてMaker-fringe法⁶⁾により二次の非線形光学定数を測定した。Maker-fringe測定系は、Fig.2に示すようにNd:YAGレーザー(Quantel YG660A-10)を光源として1064nmの基本

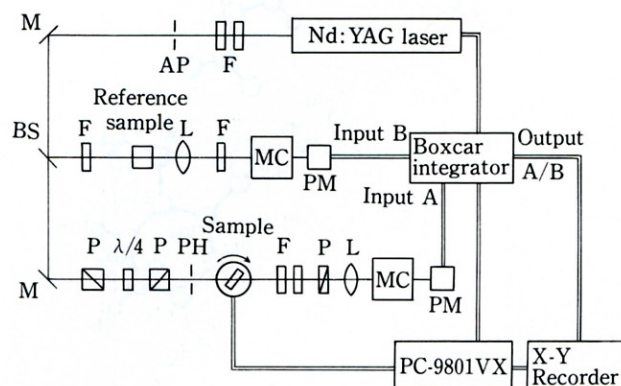


Fig. 2 Experimental setup of Maker-fringe measurement system. F: filter, AP: aperture, M: mirror, BS: beam-splitter, L: lens, P: polarizer, PH: pinhole, MC: monochromator, PM: photomultiplier.

波を回転ステージ上の結晶試料に入射し、出射される第二高調波強度をフォトマルでモニターし、ボックスカー積分器により信号処理を行った。

3

結果及び考察

3.1 結晶構造

X線結晶構造解析の結果得られた結晶構造データをTable 1に示す。MNP単結晶は、単位胞が4分子からなり、空間群 $P2_1$ の単斜晶系に属する。軸角が $\beta=90.06^\circ$ であるため斜方晶系である可能性も示唆されたが、原子位置決定の結果、単斜晶系であることが確定した。但し、光学主軸など斜方晶系に近い特性を示す。

MNP単結晶の分子配列のab、bc、ac面投影図をそれぞれFig.3-5に示す。この原子配列決定における信頼度因子は $R=0.056$ であり、H原子を含む原子位置はほぼ確定しているものと考えられる。Fig.3及びFig.4から判るように、各

Table 1 Crystal data of MNP.

Molecular formula	$C_7H_7NO_4$
Formula weight	169.14
Crystal system	Monoclinic
Space Group	$P2_1$
Lattice parameters	$a = 11.959 \text{ \AA}$ $b = 16.574 \text{ \AA}$ $c = 3.857 \text{ \AA}$ $\beta = 90.06^\circ$ $V = 764 \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
Calculated density	$D_{\text{calc}} = 1.47 \text{ g/cm}^3$

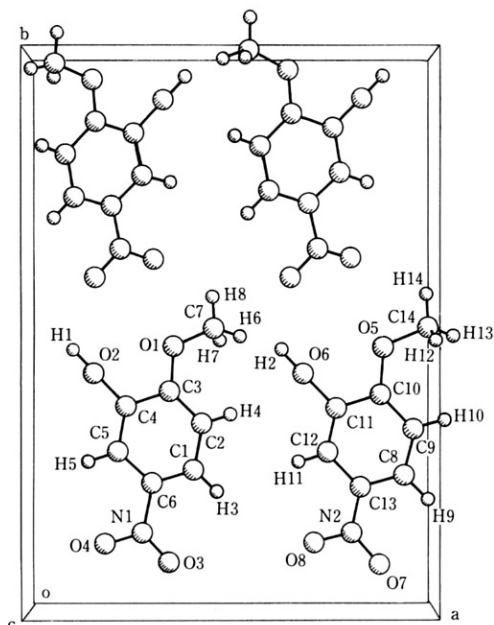


Fig.3 Crystal structure of MNP viewed along the c axis.

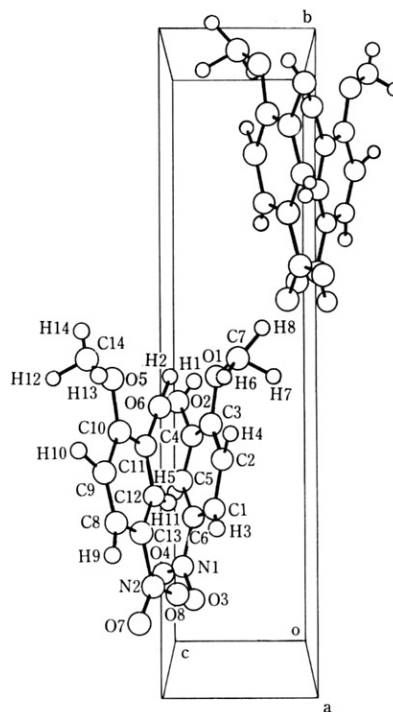


Fig.4 Crystal structure of MNP viewed along the a axis.

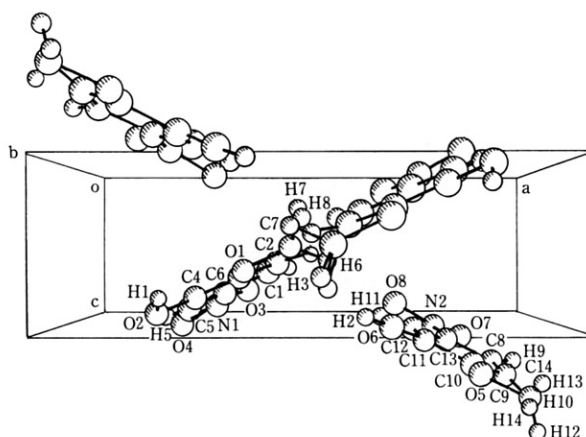


Fig.5 Crystal structure of MNP viewed along the b axis.

分子の分極方向はほとんど一方向 (b軸方向) に揃っている。

このように一方向にそろった配列が得られるのは、OH基とニトロ基のO原子との間の分子間水素結合による効果が大いと考えられる。実際にX線回折データから得られる水素結合 $O-H \cdots O$ のO原子間の距離は、Fig.6 (a) に示すように 2.87 \AA と短く、また赤外吸収スペクトルにおけるOH伸縮振動吸収帯も 3400 cm^{-1} に低波数シフトしており、明らかに分子間の水素結合が存在することを示している。この分子間水素結合は分子をHead-to-tailに連結して長

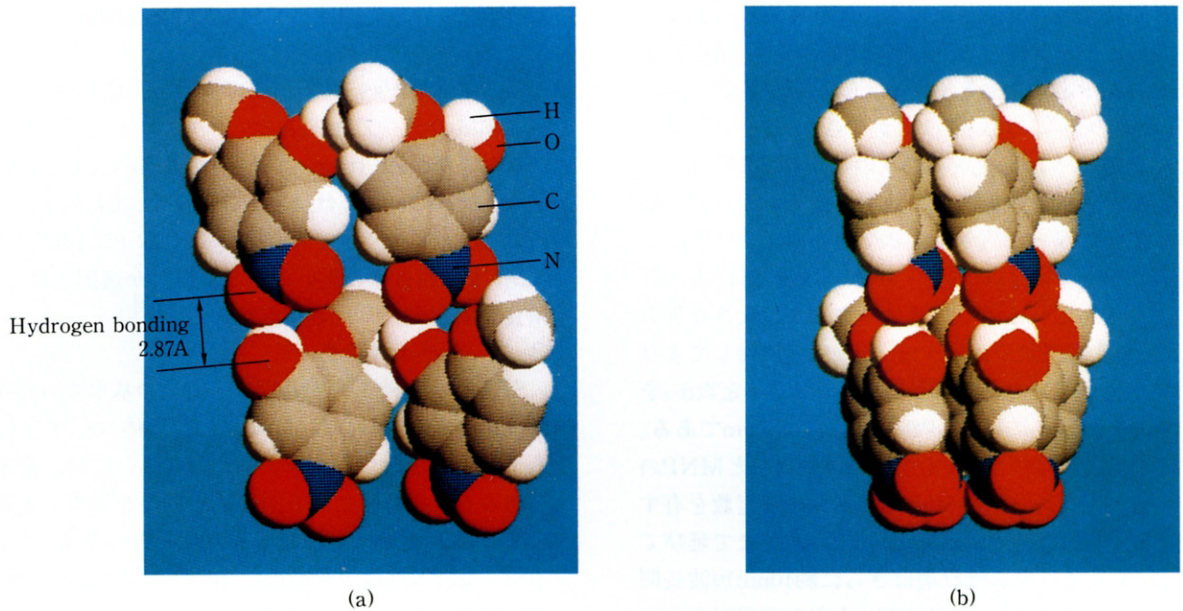


Fig. 6 Crystal structure of MNP with van der Waals molecular model viewed (a) along the c axis, and (b) along the a axis.

い分子鎖を形成しており、分子の分極方向を一方にそろえる働きをしている。

さらに分子間水素結合で連結したMNP分子鎖は、Fig.6 (b) に示すように一方にそろって密に積み重なり、かつ、4本の水素結合で囲まれた上下8分子の間の結晶空間を1個のメトキシ基が充填するような配置となっている。結果としてMNP単結晶は分子のパッキング性が非常に高く、 $1.47\text{g}/\text{cm}^3$ と高い密度をもっている。

このように水素結合と置換基の空間充填の効果とにより、分子の分極方向が一方にそろい結晶の分子密度が高いので、結晶の二次的非線形光学定数がかかなり大きいことが期待できる。同時に結晶の硬度が高くなり、機械的強度が強くなるので、材料として有機材料に特有の柔らかく加工しにくいという欠点をカバーできる。

MNP単結晶はc軸方向に成長速度が大きく、c軸方向に垂直な面、即ち、分子間結合力の小さい分子面にほぼ平行な面でへき開し易い。また、溶液から結晶成長させたときに得られる平板面はbc面である。MNP単結晶の光学主軸と結晶軸との関係は、 $a \parallel Y$ 、 $b \parallel Z$ 、 $c \parallel X$ であり、この軸方向は偏光顕微鏡のコノスコープ像により確認した。

3.2 光学的特性

MNP単結晶はその結晶構造から大きな二次的非線形光学定数を持つことが予測できるが、その大きさを計算とMaker-fringe法による測定とにより評価した。

分子の配向性の高い結晶に対しては、二次的非線形光学定数 d は、分子超分極率 β と結晶中での分子配向データからOriented Gas Model⁷⁾により見積ることができる。MNPの分子超分極率 β は、分子軌道法 (PPP-CI法) により計

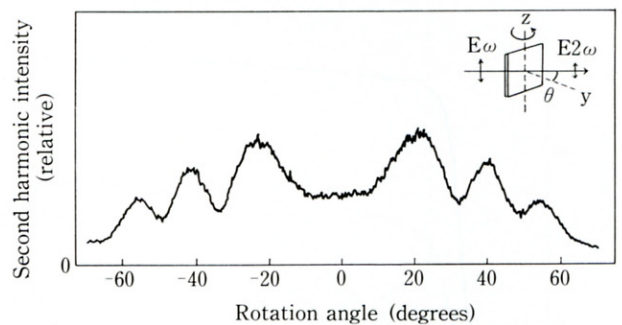


Fig. 7 Maker fringes for MNP single crystal (thickness: $82\mu\text{m}$, (100) plane).

算した結果、 $10 \times 10^{-30}\text{esu}$ であった。これにX線解析から得られた結晶内分子配向データをもちいてMNP単結晶の d 定数を計算した結果、最大の d_{33} に対して、 $d_{33}(\text{calc}) = 130\text{pm}/\text{V}$ (但し、基本波波長1064nmにおいて) を得た。この値は、SHGに対する材料の性能指数 $d^2/n_1^2n_2$ (ここで、 n_1 、 n_2 はそれぞれ基本波、第二高調波に対する屈折率) で表すと $2600\text{pm}^2/\text{V}^2$ となり、MNAに次いで大きな値となる。

一方、MNP単結晶について測定したMaker-fringeをFig.7に示す。測定試料として溶媒蒸発法により作成した厚さ $82\mu\text{m}$ のbc面の出た板状品を用いたが、表面精度が十分でなく散乱の影響が残っている。参照物質としてLiNbO₃ (d_{33}) を用いてこのMNP単結晶の d 定数を求めた結果、 $d_{33} = 85\text{pm}/\text{V}$ を得た。この値は試料の散乱の影響により30%以上の過小評価になっており、計算値に匹敵する値である。

SHG材料には光学的特性として非線形光学定数が大き

いことと同時に吸収端波長が短く、より短波長の光まで透過できることが望まれる。一般に分子超分極率 β を大きくし非線形光学定数を大きくすると吸収帯が長波長側にのび、短波長の光源に用いることができなくなる。Fig.8に、ab面でへき開した1mm厚のMNP単結晶の偏光吸収スペクトルを示す。全体の透過率が低くなっているのは、結晶のへき開面に残ったへき開すじや内部のクラックによる散乱及び回折のためである。分子の分極方向がb (Z)軸方向にそろっているので吸収スペクトルは大きな異方性を示し、偏光顕微鏡で観察するとb軸偏光に対してより濃い黄色に着色して見える。最大の非線形光学定数 d_{33} を利用できるb軸偏光に対する吸収端波長は460nmである。Table 2に大きな非線形光学定数をもつ既知材料とMNPの特性を対比させて示す。MNPと同レベルのd定数を有する材料と比べて、透過波長領域が40nm短波長まで延びている。a軸偏光に対する吸収端はさらに約10nm短波長側となっている。このようにMNPは、大きな非線形光学定

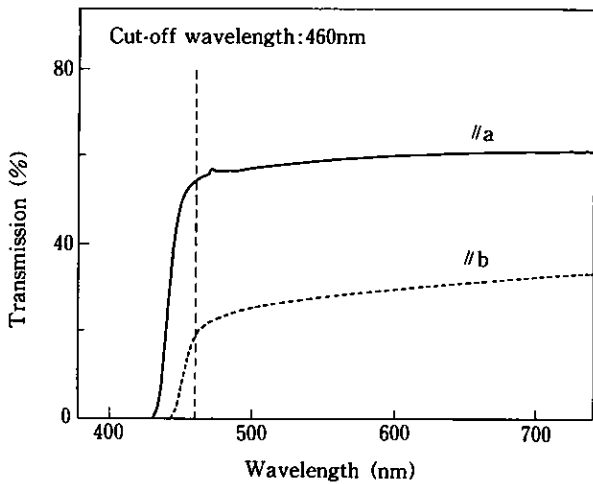


Fig. 8 Polarized transmission spectra of a 1 mm-thick single crystal of MNP in ab plane.

数を有し、青色光領域まで利用できるSHG材料として有用である。

Fig.9にMNP単結晶の主屈折率の波長依存性を示す。可視光領域のデータは液浸法により、また、1064nmでのデータは、Maker-fringeより求めた。MNA等と比較して、最大屈折率の n_z はそれほど大きくなく、波長依存性も小さいので、コア材として導波路型SHG素子に利用する場合にMNPに屈折率の近いクラッド材料が選択し易く、使用波長範囲が広くとれる利点がある。

3.3 デバイス適性

SHGによる波長変換効率が入射光の基本波のパワー密度に比例するので、出力の小さい半導体レーザーとSHG素子を組み合わせて波長変換を行う場合には、変換効率を高めるために基本波の閉じ込め効果を利用できる導波路型のSHG素子構造をとる必要がある³⁾。筆者らは、ファイバー型導波路構造を選択し、MNPのファイバー型SHG素子用材料としての適性を調べた。

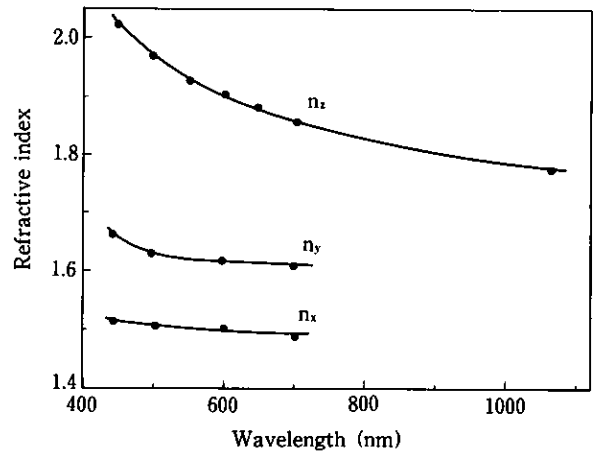


Fig. 9 Wavelength dependence of refractive indices of MNP.

Table 2 Comparison of the characteristics of organic nonlinear optical materials possessing large 2nd nonlinear optical coefficients.

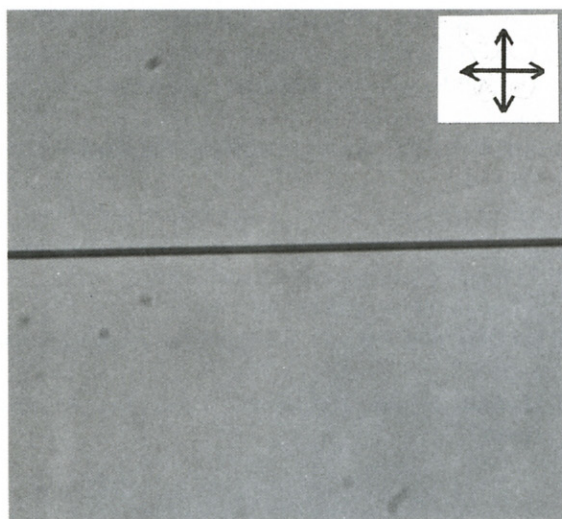
Material	MNBA	MNA	NPP	MNP
Nonlinear optical coefficient $d_{ij}/\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$	454	250	84	130
Cut-off wavelength in crystal $\lambda_{\text{cut-off}}/\text{nm}$	505	520	500	460
Crystal feasibility from the melt	poor	poor	good	good
Molecular alignment in organic crystal cored fiber	—	parallel to fiber axis	$\sim 70^\circ$ from fiber axis	perpendicular to fiber axis

MNBA: 4'-nitrobenzilidene-3-acetoamino-4-methoxyaniline, ref. 9).

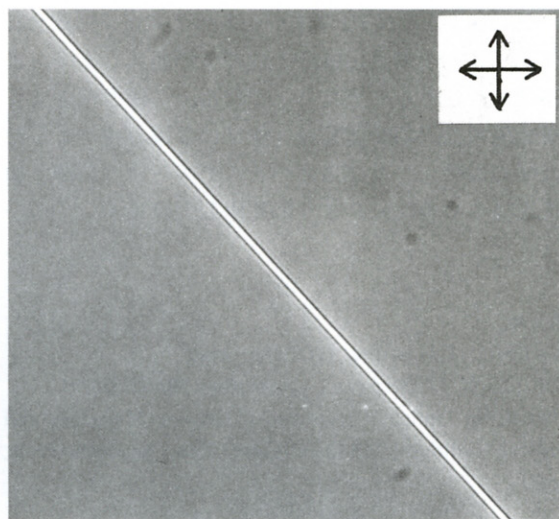
MNA : 2-methyl-4-nitroaniline, ref. 1).

NPP : N-(4-nitrophenyl)-L-propinol, ref. 10), 2).

MNP : 2-methoxy-5-nitrophenol



(a)



(b)

Fig. 10 MNP crystal cored fiber viewed between crossed polarizers. (a) the axis of fiber core is parallel to the axis of polarizer, and (b) rotated 45° from the axis of polariser. The diameter of MNP crystal core is 1 μ m.

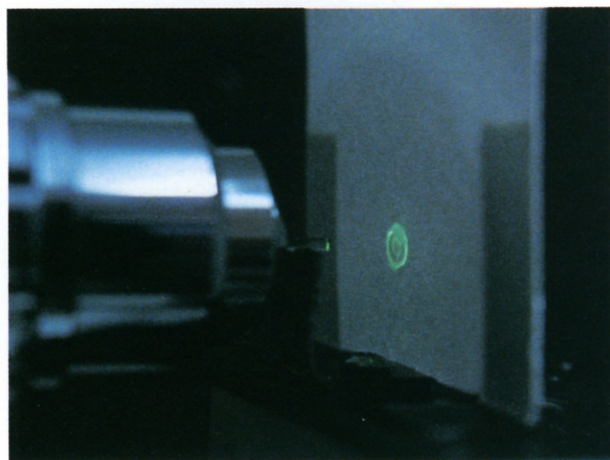


Fig. 11 SHG frequency conversion of 1064nm Nd:YAG laser light into 532nm green light by an MNP crystal cored fiber.

Fig.10に、内径1 μ mのガラスキャピラリーのコア部分に成長させたMNP単結晶をクロスニコル状態の偏光顕微鏡で観察した写真を示す。均一な消光位を示しており、完全な単結晶コアが形成されていることを示している。MNPは、熱的に安定で融液からの単結晶成長が容易なため、このように微細な内径のキャピラリー中に単結晶を成長させやすく、ファイバー型SHG素子を形成することができる。

さらに、ファイバー型SHG素子においてSHG材料の非線形光学特性を最大限に発揮させるには、コア中で材料分子の分極方向がファイバー軸に垂直に配向することが好ましいが、従来知られている材料はすべてファイバー軸にほとんど平行に配向してしまい⁸⁾、材料のもつ大きな非線形光学効果を利用することができなかつた。これに対し、キャピラリーのコア中に成長させたMNP単結晶は、

その吸収の異方性観察の結果、b軸（分極方向）がファイバー軸に垂直に配向して成長していることが確認できた。従って、MNP単結晶コアのファイバー型SHG素子は、MNPの最大の非線形光学定数の d_{33} を有効に利用することができる。ファイバーコア中でこのような結晶配向をとるのは、MNP単結晶の結晶成長速度の異方性が大きく、かつ結晶成長容易方向に垂直に分子の分極方向が配向する結晶構造をとるためと考えられる。

このようにMNPは、ファイバー型SHG素子に好適な結晶構造を有することがわかった。MNP単結晶コアのファイバー型SHG素子に基本波として1064nmのNd:YAGレーザー光を入射した場合に、Fig.11に示すように、532nmの緑色SH光が得られることを確認した。

4

むすび

MNPは、SHG材料として、

- ①分子間水素結合とメトキシ基の結晶空間を充填する効果とにより、分子の分極方向が揃い、密度の高い結晶構造をとるので、大きな二次の非線形光学定数を有する。
- ②単結晶性、安定性に優れ、吸収端波長が460nmと短く、青色光領域まで利用できる。
- ③キャピラリー中において分子の分極方向がファイバー軸に垂直に配向するように結晶成長し、ファイバー型SHG素子に好適な材料である。

今後、ファイバー型SHG素子として変換効率を高めるための構造設計を行い、SHG素子として実用化をはかっていく。

謝辞：本研究を進めるに当たり、X線結晶構造解析で御

協力いただきましたNTTアドバンステクノロジー株式会社の服部誠示氏、小泉日出雄博士に深く感謝致します。また、本研究を進めるに当たり、ご助言、ご指導頂きました当研究所の黒沢部長研究員、並びにご協力頂きました群馬大学の高橋氏、及び当デバイスグループの長澤、加藤両氏をはじめ各位に心より御礼申し上げます。

●参考文献

- 1) B.F.Levine, C.G.Bethea, C.D.Thurmond, R.T. Lynch, J.L.Bernstein: J.Appl.Phys.,**50**,2523 (1979)
- 2) "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", edited by D.S.Chemla and J.Zyss (Academic Press, 1987)
- 3) 梅垣, 近藤, 森田, 小笠原, 伊藤: 固体物理,**24**, 139 (1989)
- 4) H.Ninomiya, H.Iizuka, T.Katoh, M.Morita, Y. Takahashi: The 1989 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, No.08 683.
- 5) 浅野, 森田, 長澤, 三宮: 第37回応用物理学関係連合講演会(1990) 30a-Q-5
- 6) J.Jerphagnon, S.K.Kurtz: J.Appl.Phys.,**41**,1667 (1970)
- 7) J.Zyss, G.Tsoucaris: Mol.Cryst.Liq.Cryst.,**137**,303 (1986)
- 8) S.Umegaki, A.Hiramatsu, Y.Tsukikawa, S.Tanaka: Proc.SPIE,**682**,187 (1986)
- 9) 股本, 後藤, 和川, 近藤: 第50回応用物理学学会学術講演会(1989) 28 a-ZP-3
- 10) I.Ledoux, D.Josse, P.Vidakovic, J.Zyss: Opt. Eng.,**25**,202 (1986)