

(早大院先進理工) ○増田公則・古川行夫

【序】有機薄膜トランジスタでは、高い移動度を得るために、結晶性薄膜が利用されている。結晶性薄膜の有力な評価方法の一つに、ラマン分光法がある。有機薄膜トランジスタ材料として期待されている銅フタロシアニン ($C_{32}H_{16}N_8Cu$, 図1) の多結晶薄膜をラマン分光法により評価するための基礎として、 β 型単結晶(単斜晶系, 空間群 $P2_1/n$, $Z=2$) の偏光ラマンスペクトルを測定し、結晶構造に基づいて因子群解析を行い、測定結果の解析を行った。観測された偏光ラマンスペクトルから、分子の対称種 a_{1g} , b_{1g} , b_{2g} に属するバンドのラマンテンソル成分を決めた。

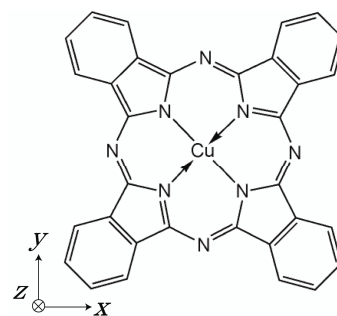


図1. 銅フタロシアニン

【実験】気流法により、銅フタロシアニンの β 型単結晶を作製した。結晶は細長い板状(例えば, $0.05 \times 0.20 \times 0.60$ mm)であった。得られた結晶の X 線構造解析を行った。レニショー社頭微ラマン分光計を使用し、長焦点 50 倍対物レンズ (NA, 0.50) を用いて、後方散乱配置において偏光ラマンスペクトルを測定した。励起光として、532 と 633 nm 光を使用した。入射光の偏光 (E_i) が結晶の b 軸に平行および垂直な場合に対して、散乱光の偏光 (E_s) が b 軸に平行および垂直な場合の偏光スペクトルを測定した。NIST 準拠タングステン・ハロゲン標準光源を用いて、分光計の感度較正を行った。

【結果・考察】X 線構造解析の結果、単斜晶系 ($a = 17.318$, $b = 4.806$, $c = 14.653$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 105.37^\circ$) で、空間群は $P2_1/n$, $Z = 2$ であることを確認した。分子の点群は D_{4h} で、空間群の因子群は C_{2h} 点群と同型であり、分子のサイト群は C_i である。単位胞に 2 個の分子が存在する。分子の振動の既約表現は $14a_{1g} + 13a_{2g} + 14b_{1g} + 14b_{2g} + 13e_g + 6a_{1u} + 8a_{2u} + 7b_{1u} + 7b_{2u} + 28e_u$ である。結晶の因子群解析の結果、分子内振動の既約表現は $81A_g + 81B_g + 84A_u + 84B_u$ であり、格子振動の既約表現は $3A_g + 3B_g + 2A_u + B_u$ である。結晶の A_g と B_g 対称種に属する分子内振動は、分子の振動 a_{1g} , b_{1g} , b_{2g} , e_g と関係しており、結晶に存在する 2 個の分子の基準座標を Q_1 , Q_2 とし、結晶の A_g と B_g 振動の座標を次式で表わした。

$$S(A_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_1 + Q_2), \quad S(B_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_1 - Q_2) \quad (1)$$

分子座標系は、図1に示したように、分子面に垂直な方向を z 軸、分子面を xy 面とした。分子座標系におけるラマンテンソル α_m は、 D_{4h} 対称性から、次式のように表される。

$$\alpha_m(a_{1g}) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad \alpha_m(b_{1g}) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_m(b_{2g}) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_m(e_{g1}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_m(e_{g2}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

結晶の直交座標系として、結晶の a と b 軸とこれらに垂直な c' 軸を座標軸とした。 c' 軸は c 軸と約 15° の角度をなしている。 xyz 分子座標系と abc' 結晶座標系との座標変換行列を、X 線回折で求めた原子座標から計算したところ、次のようになった。

$$T_1 = \begin{pmatrix} 0.819 & -0.490 & 0.310 \\ -0.543 & -0.490 & 0.681 \\ 0.185 & 0.721 & 0.667 \end{pmatrix}, \quad T_2 = \begin{pmatrix} 0.819 & -0.490 & 0.310 \\ 0.543 & 0.490 & 0.681 \\ 0.185 & 0.721 & 0.667 \end{pmatrix} \quad (3)$$

結晶座標系における単位胞のラマンテンソル α_u は, C_{2h} 対称性から, 次式のようになる.

$$\alpha_u(A_g) = \begin{pmatrix} A_{aa} & 0 & A_{ac'} \\ 0 & A_{bb} & 0 \\ A_{ac} & 0 & A_{c'c'} \end{pmatrix}, \quad \alpha_u(B_g) = \begin{pmatrix} 0 & A_{ab} & 0 \\ A_{ab} & 0 & A_{bc'} \\ 0 & A_{bc'} & 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

気体分子配向モデルを仮定して, 結晶座標系におけるラマンテンソル成分を, 座標変換行列 (式(3)) と分子座標系におけるテンソル成分を用いて計算し, 表 1 に示した.

532 nm 光で測定した偏光ラマンスペクトルを図 2 に示した. 分子の振動

の帰属は既報[1]に従った. アルブレヒトの B 項 (振電相互作用) 機構により, b_{1g} と b_{2g} 振動が強く観測されている. 単結晶の実測スペクトルにおいて, A_g と B_g バンドの分裂 (因子群分裂) は観測されなかった. $E_i // b$ 軸, $E_s // b$ 軸で測定した偏光スペクトルの強度を校正し, 分子座標系におけるラマンテンソル成分の相対値を, 1528 cm^{-1} バンドを 100 として, 求めた. その際, 平面分子では, 面内成分である a に比べて面外成分である b は小さく, $b=0$ と近似した. 求めた値を表 2 に示した. e_g 振動は観測されず, $e \approx 0.00$ である.

1. D. Li, Z. Peng, L. Deng, Y. Shen, and Y. Zhou, *Vib. Spectrosc.*, 39 (2005) 191.

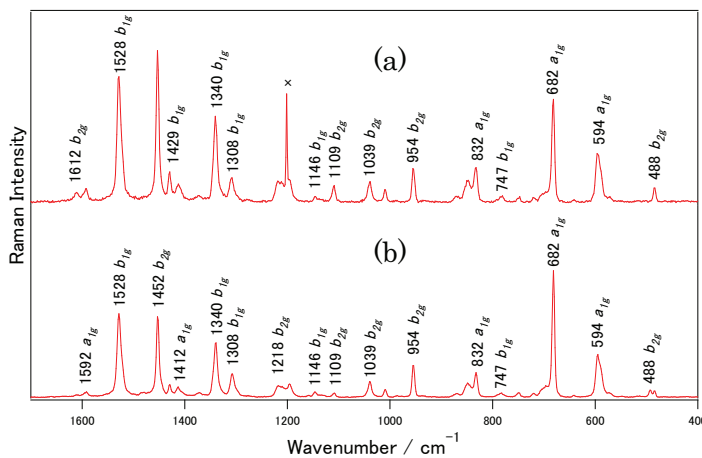


図 2. β 型単結晶の偏光ラマンスペクトル
(a) $E_i // b$ 軸, $E_s // b$ 軸 (b) $E_i \perp b$ 軸, $E_s \perp b$ 軸

表 1. 結晶座標系でのラマンテンソル成分

		a_{1g}	b_{1g}	b_{2g}	e_{g1}	e_{g2}
A_g	A_{aa}	$1.82a + 0.181b$	$0.863c$	$-1.60d$	$0.987e$	$-0.590e$
	A_{bb}	$1.07a + 0.929b$	$0.110c$	$1.06d$	$-1.48e$	$-1.33e$
	$A_{c'c'}$	$1.11a + 0.890b$	$-0.973c$	$0.534d$	$0.493e$	$1.92e$
	$A_{ac'}$	$-0.404a + 0.402b$	$1.01c$	$1.00d$	$1.20e$	$-0.218e$
B_g	A_{ab}	$-0.410a + 0.411b$	$-1.37c$	$-0.271d$	$0.789e$	$-0.926e$
	$A_{bc'}$	$-0.907a + 0.909b$	$0.506c$	$-0.965d$	$-0.472e$	$0.330e$

表 2. 求めたテンソル成分の相対値

	波数/ cm^{-1}	補正強度	テンソル値
a_{1g}	1592	425	$a = 3.03$
	1412	439	3.07
	832	1310	5.32
	682	3790	9.03
	594	1740	6.12
b_{1g}	1528	4870	$c = 100$
	1429	853	41.8
	1340	3210	81.2
	1308	853	41.4
	1146	191	19.8
b_{2g}	1612	253	$d = 2.35$
	1452	5820	11.3
	1218	822	4.23
	1109	629	3.70
	1039	776	4.11
	488	498	3.29