

3P054

ペリレンテトラカルボキシルジイミド誘導体の薄膜の振動電子二重共鳴 SFG 分光 (2)

(広島大院・理¹, 広島大 QuLiS², 早大先進理工³)

○前田俊樹^{1,2}・橋本望³・古川行夫³・石橋孝章^{1,2}

【序】

有機電界効果トランジスタ(OFET)の性能は、キャリアが蓄積される絶縁膜と有機薄膜の界面近傍の薄膜構造に大きく依存している。このような界面近傍の構造を調べるには界面選択的な和周波発生(SFG)分光法を適用することが有効である。我々は n 型 OFET 材料として注目されているペリレンテトラカルボキシルジイミド誘導体の 1 つである PTCDI-C₈ (図 1) を熱酸化膜付きシリコン基板に蒸着した試料 (PTCDI-C₈/SiO₂/Si) を用いて振動電子二重共鳴 SFG 分光を行った。

振動電子二重共鳴 SFG 分光では、赤外プローブ光と界面種との振動共鳴に加えて、SFG 信号光と界面種との電子共鳴も利用するという二重共鳴により、測定感度や分子選択性の向上を期待することができる。

本研究では PTCDI-C₈ 試料の振動バンドに対する SFG 振幅の膜厚依存性と Fresnel 係数の膜厚依存性を比較することにより、SFG 信号光の発生源について考察した。

【実験】

SFG 測定にはマルチプレックス法を採用した SFG 分光装置を用いた[1]。偏光の組み合わせは(ssp)(順に SFG 信号光、可視光、赤外光)である。また、PTCDI-C₈ の蒸着に用いた基板 (n ドープ Si 層 1 mm, SiO₂ 層 500 nm) には、蒸着前に SiO₂ 表面を疎水化するために HMDS(hexamethyldisilazane)を用いた処理を施した。

【結果と考察】

膜厚の異なる 7 つの試料に対して、可視光 (530 nm) と赤外光 (中心波数 1600 cm⁻¹) を PTCDI-C₈ 側から入射させ、反射方向に発生する二重共鳴 SFG 信号光 (~490 nm) を検出した (図 1)。測定した SFG スペクトルには CO 対称伸縮振動バンド (1693 cm⁻¹) と CO 逆対称伸縮振動バンド (1659 cm⁻¹) が確認できる (図 2)。図 2 には Lorentz 関数を使用したモデル関数を用いたフィッティングの結果も示す。

1693 cm⁻¹ バンドと 1659 cm⁻¹ バンドの SFG 振幅 (それぞれ A₁₆₉₃, A₁₆₅₉) の膜厚依存性は Fresnel 係数の膜厚依存性に起因している可能性がある。そこで(ssp)の二次の有効非線形感受率 ($\chi_{\text{eff, ssp}}^{(2)}$) に着目する。

$$\chi_{\text{eff, ssp}}^{(2)} = L_{yy}(\omega_{\text{SF}})L_{yy}(\omega_{\text{Vis}})L_{zz}(\omega_{\text{IR}})\sin\theta_{\text{IR}}\chi_{yyz} \quad (1)$$

ただし、 χ_{yyz} は z 軸を表面法線方向にとり、x 軸を両プローブ光の入射面内にとる場合に実験室座標で表される $\chi^{(2)}$ の yyz 成分である。L_{ii} (i=x, y または z) は Fresnel 係数であり、

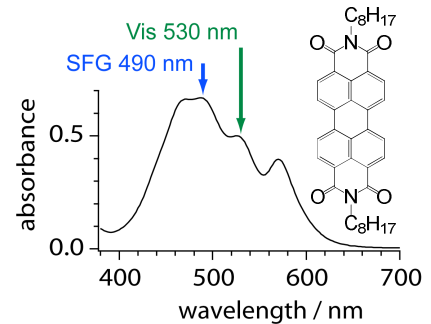


図 1. ITO ガラス上の PTCDI-C₈ 薄膜 (膜厚 200 nm) の電子吸収スペクトル

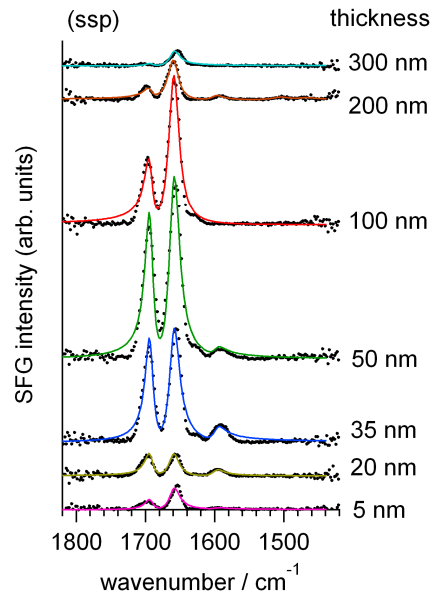


図 2. PTCDI-C₈ 試料 (PTCDI-C₈/SiO₂/Si) の SFG スペクトル
点線 : 実測値
実線 : フィッティングの結果

θ_{IR} は表面法線方向と入射赤外光のなす角である。次に χ_{yyz} の係数の絶対値を以下のようにおく。

$$F_{yyz} = \left| L_{yy}(\omega_{\text{SF}}) L_{yy}(\omega_{\text{vis}}) L_{zz}(\omega_{\text{IR}}) \sin\theta_{\text{IR}} \right| \quad (2)$$

空気、PTCDI-C₈、SiO₂ の 3 つの層を考慮した場合、空気側界面の(2)式 (F_{yyz}^{surface}) と SiO₂ 側界面の(2)式 ($F_{yyz}^{\text{interface}}$) の膜厚依存性は図 3 に示す通りになる。

A_{1693} と A_{1659} の膜厚依存性は F_{yyz}^{surface} と $F_{yyz}^{\text{interface}}$ の干渉の影響を受ける。しかし、この干渉効果だけでは A_{1693} と A_{1659} の膜厚依存性を再現できなかったため、PTCDI-C₈ 層のバルクの寄与も考慮した。X 線回折よりバルクに対称中心があると予想できるので、電気四極子、磁気双極子からの寄与があると考えられる。バルクの SFG 信号光の電場振幅 (E^{bulk}) には、SFG 信号光および可視光のバルクによる電子吸収と表面法線方向の位相不整合を考慮した。

両界面とバルクの非線形感受率の間に以下の関係を仮定した。

$$\chi_{yyz}^{\text{surface}} = c_1 e^{i\phi} \chi_{yyz}^{\text{interface}} \quad (3)$$

$$\chi^{\text{bulk}} = c_2 E^{\text{bulk}} \chi_{yyz}^{\text{interface}} e^{i\psi} \quad (4)$$

ただし、 $\chi_{yyz}^{\text{surface}}$ 、 $\chi_{yyz}^{\text{interface}}$ はそれぞれ空気側界面、SiO₂ 側界面の $\chi^{(2)}$ の yyz 成分であり、 χ^{bulk} はバルクの非線形感受率である。 c_1 、 c_2 は定数である。SFG 振幅には $\chi_{yyz}^{\text{surface}}$ 、 $\chi_{yyz}^{\text{interface}}$ 、 χ^{bulk} が寄与すると考えると、SFG 振幅は以下のようになる。ただし、 c_3 は定数である。

$$A = c_3 (F_{yyz}^{\text{surface}} c_1 e^{i\phi} + F_{yyz}^{\text{interface}} + c_2 E^{\text{bulk}} e^{i\psi}) \chi_{yyz}^{\text{interface}} \quad (5)$$

$\phi = \pi$ 、 $\psi = 0$ とし、 c_1 、 c_2 、 c_3 をフィッティングパラメータとして(5)式右辺の $\chi_{yyz}^{\text{interface}}$ の係数を用いて、膜厚に依存する A_{1693} 、 A_{1659} をフィッティングした結果を図 4 に示す。また、 A_{1693} 、 A_{1659} への両界面とバルクからの寄与を各膜厚に対して比較したものを図 5 に示す。膜厚が小さい (10~20 nm) 場合、両界面の寄与はほぼ等しく、バルクの寄与は小さい。膜厚が大きくなるに従って SiO₂ 側界面の寄与は小さくなり、空気側界面の寄与とバルクの寄与が同程度になるか (A_{1693})、あるいはバルクの寄与の方が空気側界面の寄与より数倍大きくなる (A_{1659})。この結果は膜厚の大きな試料に関しても、バルクの寄与は空気側界面の寄与を圧倒していないことを意味している。バルクの寄与を適切に算出できれば、界面の情報を抽出できる可能性がある。

[1] T. Maeda and T. Ishibashi, Appl. Spectrosc., **61**, 459 (2007).

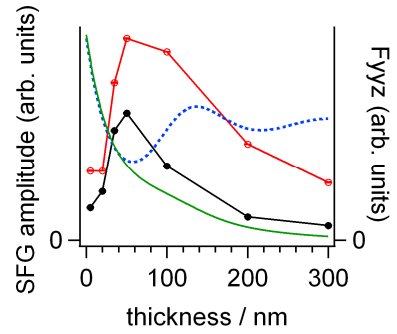


図 3. F_{yyz} と SFG 振幅の膜厚依存性 (黒丸と実線) 1693 cm⁻¹ の SFG 振幅, (白丸と実線) 1659 cm⁻¹ の SFG 振幅, (点線) F_{yyz}^{surface} , (実線) $F_{yyz}^{\text{interface}}$

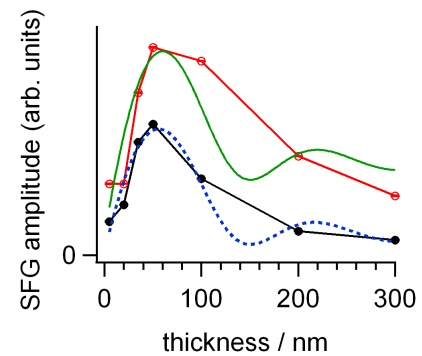


図 4. (1) 1693 cm⁻¹ バンド (黒丸と実線) SFG 振幅, (点線) フィッティングの結果 (2) 1659 cm⁻¹ バンド (白丸と実線) SFG 振幅, (実線) フィッティングの結果

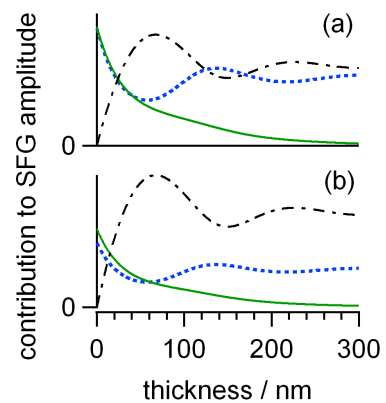


図 5. 両界面およびバルクからの SFG 振幅への寄与

(.....) $c_1 F_{yyz}^{\text{surface}}$, (—) $F_{yyz}^{\text{interface}}$, (- - -) $c_2 E^{\text{bulk}}$

(a) 1693 cm⁻¹ (b) 1659 cm⁻¹