

[共同研究成果]

有機/金属界面の第一原理シミュレーション

— 界面準位接続を支配する要因の解明と制御 —

森川良忠

大阪大学大学院工学研究科

量子力学、電磁気学、統計力学、といった物理学の基本法則のみに基づく物質の電子状態計算手法である第一原理シミュレーションは近年大きく発展し、基礎物質科学の分野における様々な現象の解明に大きな役割を果たしてきた。さらに、現象の理解に基づいて物質の性質を予測し、新しい有用な物質を設計するための強力なツールとして役立てる試みがなされ、コンピュータショナル・マテリアル・デザイン(CMD)と呼ばれる新しい研究分野として、基礎物質科学のみならず、産業やエネルギー、環境分野等、幅広い分野に応用されようとしている。高精度な第一原理シミュレーション手法を複雑な物質に適用していくには、大規模なスーパーコンピュータに適したアルゴリズムやプログラム開発が必要不可欠である。本研究プロジェクトにおいては、第一原理シミュレーション手法を開発・改良しつつ、半導体デバイス分野やエネルギー・環境問題で重要となる界面現象の解明を進めている。本稿では特に有機デバイスで重要となる有機半導体/金属界面の問題について紹介する。

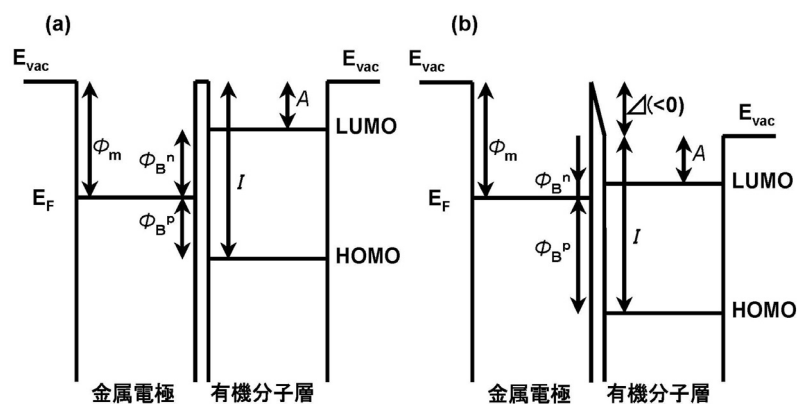
1. 界面電子準位接続

有機分子を用いた電子デバイスは、有機発光素子のディスプレイへの応用をはじめ、有機トランジスター、有機太陽電池等への応用が期待されている。このような電子デバイスの性能は有機分子と金属電極との界面での電子状態によって大きく左右される。金属電極から有機分子層へ電子や正孔のキャリアを注入する際のバリアーは、金属のフェルミレベルと分子との最高被占軌道(HOMO)や最低空軌道(LUMO)が作るバンド端との界面でのエネルギー差と考えられる。そこで、界面でのこれらのレベルの位置関係が重要となってくる。最も単純には金属の真空レベルと半導体の真空レベルが一致するように接合すると考える(第1図(a)参照)。このような接合状態では、キャリア注入のバリアーは金属の仕事関数に比例して変化することになる。すなわち、電子注入障壁 Φ_B^n 、ホール注入障壁 Φ_B^p はそれぞれ、

$$\Phi_B^n = \Phi_m - A,$$

$$\Phi_B^p = I - \Phi_m,$$

となる。これを Schottky-Mott ルールという。現実にはこのルールは成り立たず、多くの金属-有機界面で電気二重層が生成し、両者の真空レベルが Δ だけずれていることが関らによって報告され、その後多くの実験によって支持されている(第1図(b)参照) [1, 2]。



第1図 有機/金属界面の電子準位接続 (a) 真空準位一致 (b) 界面電気二重層が生じた場合

$$\Phi_B^n = \Phi_m - A + \Delta,$$

$$\Phi_B^p = I - \Phi_m - \Delta.$$

Δ は1eV程度になる場合もあり、電荷注入障壁に対する Δ の影響は大きい。この Δ は有機分子と電極金属との組み合わせによって様々な値を取る。同じ分子に対しても電極金属が異なれば Δ の値も一般には異なってくる。そのため、電極金属の仕事関数 Φ_m を変えることによって電荷注入障壁を制御することが、自在に行える訳ではなくなってくる。無機半導体/金属界面の分野では、電子注入障壁 Φ_B^n を基板電極の仕事関数 Φ_m で微分した量は界面Sパラメータと呼ばれる。

$$S = \frac{d\Phi_B^n}{d\Phi_m} = 1 + \frac{d\Delta}{d\Phi_m}.$$

$S=0$ の場合、すなわち、 $d\Delta/d\Phi_m = -1$ の場合、電子注入障壁 Φ_B^n は基板電極の仕事関数 Φ_m によらず一定になる。この場合は Bardeen 極限と呼ばれ、界面のバンドギャップ中に界面状態密度が生じフェルミレベルがピン留めされる。一方、 $S=1$ の場合、すなわち、 $d\Delta/d\Phi_m = 0$ の場合、基板

の仕事関数 Φ_m に応じてフェルミレベルはバンドギャップ中を動く。この場合は Schottky 極限の振舞いに近い。分子と基板電極との相互作用が強く、フェルミレベル付近に大きな界面状態密度が生じる場合は $S=0$ 、すなわち Bardeen 極限的になると考えられる。例えば、 C_{60} と金属電極との界面では $S=0$ に近くなることが報告されているが、 C_{60} の最低空軌道(LUMO)が金属電極の電子状態と混成し、フェルミレベル付近に大きな状態密度を生じるためである。しかしながら、このような直感的な理解では一見、理解できない系もある。化学的に不活性な *n*-アルカンは金属電極との相互作用は小さく、典型的な物理吸着系であり、大きな最高被占軌道(HOMO)-LUMO バンドギャップを持ち、電極との界面でのフェルミレベル付近にはほとんど状態密度が生じないと考えられるが、実験的には $S=0.6$ と報告されており、中間的な振舞をする。このように Δ の基板金属依存性については良く理解されていない面があり、理論的に解明すべき課題である。 Δ の生成起源や大きさを支配する要因を明らかにすることは、界面電子準位接続を自在に制御し有機分子デバイスの性能を向上させるためには必要不可欠のことと考えられる。本研究では有機/金属界面における界面電気二重層の生成要因とその制御の可能性について研究を進めている[3-10]。

2. 方法

計算はすべて第一原理分子動力学法プログラム STATE (Simulation Tool for Atom TEchnology)を用いて行った[11]。密度汎関数法(DFT)における一般化密度勾配近似(GGA)に基づく計算で、Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)の交換相関エネルギーを用いた。また、ウルトラソフト擬ポテンシャル法と平面波基底を用いて、効率的、且つ、高精度な計算手法を用いている。基底関数の精度を決定する平面波基底のカットオフのエネルギーは、25 Ry (波動関数)、225 Ry (補強電荷)とした。有機/金属界面では、弱いファン・デル・ワールス相互作用が重要であるが、通常の GGA にはこの相互作用は記述できない。そのため、その補正を加えた計算を行っている[12、13]。

金属の表面を構成するために、約 2 nm の真空領域をもつ周期的スラブモデルを用いた。第 2 図に、ペンタセン/Ag(111)の系のスラブモデルを示す。分子平面は、基板表面に対し平行である。また、吸着子の吸着サイトは、分子の中心の位置で示している。各吸着子の吸着サイトは、実験結果を基に選択した。

本計算では、金属の清浄表面から炭素原子までの高さ(Z_C)および6(4)層のスラブの底3(1)層を固定し、それ以外の原子位置を最適化した。 Z_C を吸着距離とし、吸着エネルギーや真空準位シフトに対する吸着距離依存性を調べた。吸着エネルギー(E_{ad})は、吸着系のエネルギーから孤立した吸着子と清浄表面のエネルギーの和を差し引いたものである。真空準位シフト(Δ)は、吸着子の吸着による仕事関数変化から求めた。まず、仕事関数は、真空領域の真ん中における静電ポテンシャルの平均値から系のフェルミ準位を差し引いて求める。次に、仕事関数変化($\Delta\phi$)は、吸着系の仕事関数から清浄表面の仕事関数を差し引いたものである。但し、 $\Delta\phi$ は、吸着子の表面密度に依存するため、各吸着子のAu(111)上での1分子層の表面密度になるように、Helmholtz方程式に基づき、第1表の表面単位胞で算出された $\Delta\phi$ の値を補正した。

π 共役分子と金属表面の相互作用は、vdW相互作用が支配的であると予想される。vdW相互作用は、局所密度近似(LDA)やGGAでは取り扱うことができないことが知られている。

そこで、最近、M. Dion et al.によって提案されたvan der Waals汎関数(vdW-DF)を用いて、エネルギーの補正を行った。vdW-DFは、二点の電子密度から非局所エネルギーを近似してvdW相互作用を算出している。vdW-DFの計算の基になる電子密度は、自己無撞着で計算されたGGAのものを用いた。

3. 有機/金属界面における界面電気二重層の起源

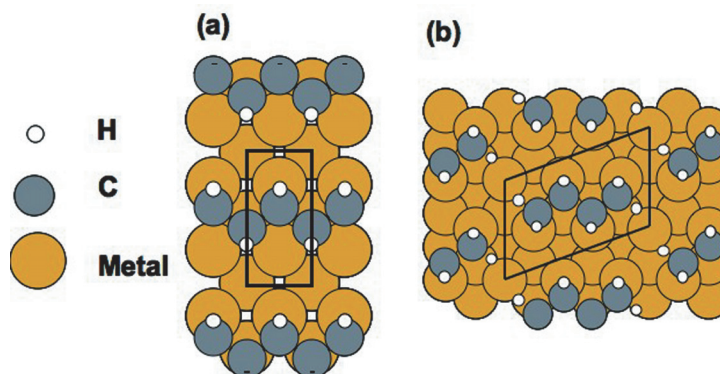
3.1 n -アルカン/金属界面

n -アルカンと金属との界面は有機-金属界面の典型例として基本的な系である上、触媒など応用上も重要な系としてこれまで研究がなされてきた。 n -アルカンの金属表面への吸着エネルギーはおよそ10kJ/mol/CH₂と小さいため、アルカン分子と金属表面との相互作用は小さく、典型的な物理吸着状態であると考えられてきた。しかしながら、大きな界面電気二重層の形成が観測されており、かなり大きな相互作用があることが実験的に示唆されていた。また、上に述べたように、界面 S パラメータも約0.6であり、なぜ基板金属依存性が生じるか興味深い。

n -アルカンは電気双極子モーメントを持たず、また、金属表面とも化学的な結合を作らないので、界面電気二重層が形成することは考えにくい。が、 n -アルカンがほぼ一層吸着することによって、銅表面で約-0.3eV、銀表面では約-0.5eV、金表面では-0.7eVもの Δ が観測されている。このような物理吸着系で界面電気二重層が生成する原因としては、1) 金属表面付近では鏡像ポテンシャルによって電子が表面側により強く引きつけられるため分子が分極する効果、2) 量子力学的な交換相互作用により金属の波動関数と分子の波動関数が避けあう効果(パウリ反発)、の二つの効果が提案されている。これらの効果ではいずれも負の Δ を与える電気二重層が生成する。

1)の鏡像力ポテンシャルは従来のLDAやGGAでは記述できない相互作用であるが、2)のパウリ反発は波動関数の重なりから来るものであり、LDAやGGAで十分記述できる。一般に希ガスや n -アルカンが金属表面に吸着した物理吸着系では、波動関数の重なりがあり、2)の機構が界面電気二重層 Δ を生じる主要な要因であると考えられている。よって、LDAやGGAで Δ が十分精度よく再現できると考えられる。

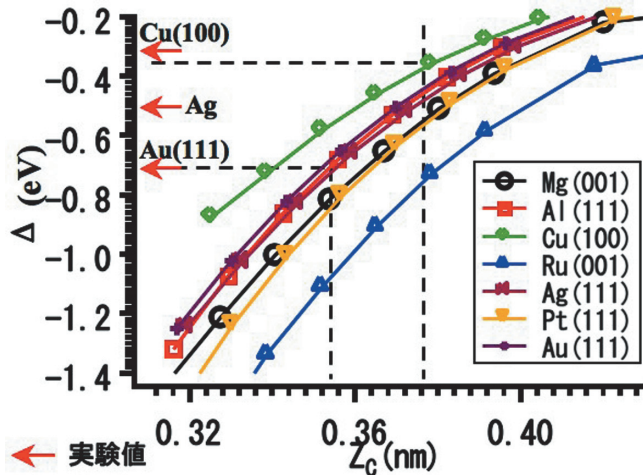
そこで、 n -アルカンが様々な基板金属上に吸着した際に生じる Δ の基板金属依存性について調べた。 n -アルカン/Pt(111)表面系について Firment と



第2図 n -アルカンの吸着構造

Somorjai らによって吸着構造が詳しく調べられ、第2図(b)に示すような構造をとると結論している。吸着サイトについては実験的にわからないため、第一原理電子状態計算により安定吸着サイトを求めた。従来は、アルカンの水素原子は表面の少し窪んだホロウサイトに位置すると想像されていたが、オントップサイトに位置していることは興味深い。これは、希ガスの吸着サイトとも一致している。

第3図に様々な基板金属表面上での Δ を Z_c の関数として示す。この図で重要なことは、各表面での曲線は互いに良く似ており、また、必ずしも基板の仕事関数の順に並んでいるものではないということである。つまり、アルカン分子の吸着位置が各基板でほぼ同じと仮定すると、基板金属の仕事関数が大きいほど界面電気二重層も大きくなるという傾向は再現しない。これは、仕事関数の大きい基板金属ほど分子による染み出した電子の押し戻し効果が大きくなっているという直感的な描像は成り立っていないことを示している。そうでは無く、より大きな Δ を持つ基板上では分子-表面間の距離はより近づいていることを強く示唆している。すなわち、基板金属の仕事関数と、分子吸着によるポテンシャルの変化(Δ)は直接的な相関はなく、基板金属の仕事関数が大きい程、分子-基板間の距離が小さくなる傾向があるために、 Δ も大きくなると考えられる。



第3図 n-アルカン吸着による界面電気二重

3.2 ベンゼン/金属界面

この節では、 π 共役分子として、プロトタイプであるベンゼンを用いた。ベンゼン/貴金属の系の計算結果をもとに、GGAとvdW-DFによる計算の妥当性について議論する。第1表に、各金属表面におけるGGAとvdW-DFによる Z_c^{eq} および E_{ad} の計算結果、 E_{ad} の実験結果をまとめた。

第1表 ベンゼン吸着系の平衡距離と吸着エネルギー

表面	GGA		vdW-DF		Expt.
	Z_c^{eq} /nm	E_{ad} /eV	Z_c^{eq} /nm	E_{ad} /eV	
Cu(111)	0.37	-0.050	0.37	-0.55	-0.58
Ag(111)	0.37	-0.061	0.37	-0.49	-0.42
Au(111)	0.37	-0.068	0.37	-0.55	-0.60

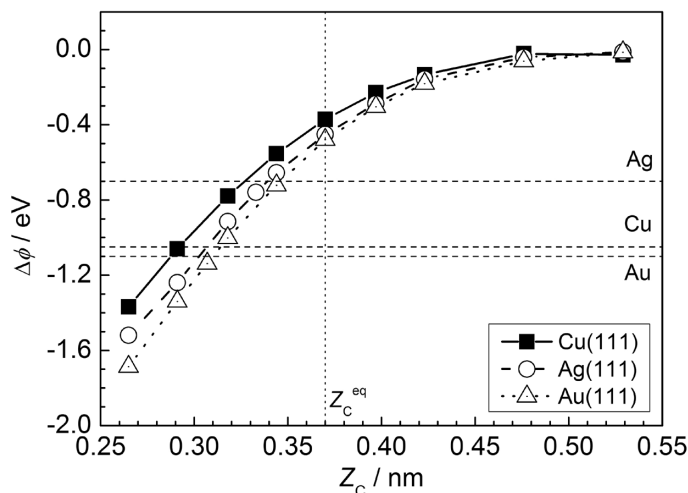
各金属表面において、 E_{ad} が極小値をとる距離である平衡距離(Z_c^{eq})は、すべて0.37 nmであることが分かる。GGAによる E_{ad} の絶対値は、実験値に比べると、1桁小さい。vdW-DFによる E_{ad} は、実験値とほぼ同じである。これらの結果から、分子-金属表面の相互作用は、vdW相互作用が支配的であり、vdW-DFによる計算が妥当であることが分かった。第4図に、ベンゼン/貴金属の系の仕事関数変化の吸着距離依存性の結果を示す。横の破線は、それぞれの金属表面上での仕事関数変化の実験値を表している。

各金属表面において、 $\Delta\phi$ は単調に減少している。また、すべての金属表面における $\Delta\phi$ の吸着距離依存性は、ほぼ同じである。各金属表面における Z_c^{eq} での $\Delta\phi$ の絶対値は、実験値に比べ過小評価されている(第4図)。希ガスの吸着系において、平衡距離の計算値が過大評価され、仕事関数変化の計算値が実験値に比べ過小になる。このことから、計算された $\Delta\phi$ が実験値と乖離するのは、 Z_c^{eq} が過大評価されているためであると考えられる。

現在の計算手法では、vdW相互作用が支配的な系の吸着距離は過大評価されてしまう。しかし、

Lang や Morikawa らは、正しい吸着構造を用いれば、LDA や GGA によって、vdW 相互作用が支配的な系の電子状態や $\Delta\phi$ を再現できることを報告している。

したがって、計算から吸着距離を求めるのではなく、 $\Delta\phi$ の実験値を再現するような吸着距離を導出した。Cu(111)、Ag(111)、Au(111) 上で導出した吸着距離 (Z_c^{ded}) の値は、それぞれ、0.29 nm、0.33 nm、0.31 nm となった。異なる金属表面上での Z_c^{ded} は、異なる値となった。これは、分子-金属表面間の相互作用の大きさに依存していることを表している。

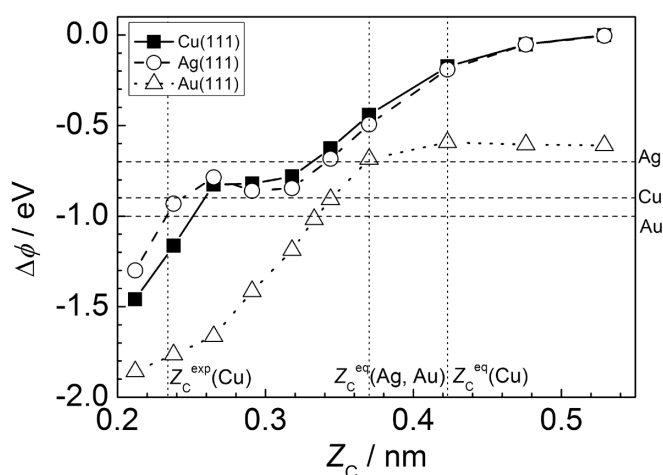


第4図 ベンゼン吸着による界面電気二重層

3.2 ベンゼン/金属界面

この節では、p 形有機半導体として有望な材料の一つであるペンタセンを用いた。ペンタセン/Cu(111)の系において、吸着距離の実験値が報告されているので、前章で行なった方法が妥当かを検証する。また、ペンタセン/貴金属の系において、導出した吸着距離での電子状態の解析を行なった。

第5図に、ペンタセン/貴金属の吸着系の仕事関数変化の吸着距離依存性を示す。横の破線は、それぞれの金属表面上での仕事関数変化の実験値を表している。縦の点線は、Cu上での吸着距離の実験値 ($Z_c^{\text{exp}}(\text{Cu})$) Ag、Au上での計算された平衡距離 ($Z_c^{\text{eq}}(\text{Ag}, \text{Au})$)、Cu上での計算された平衡距離 ($Z_c^{\text{eq}}(\text{Cu})$) を表している。



第5図 ペンタセン吸着系の仕事関数変化

ペンタセン/Cu(111)の系において、 $Z_c^{\text{eq}}(\text{Cu})$ での $\Delta\phi$ の絶対値は、実験値に比べて過小評価されている。しかし、 $Z_c^{\text{exp}}(\text{Cu})$ での $\Delta\phi$ は、実験値とほぼ同じであることが分かる。この結果より、前章で行なった方法で吸着距離を導出できることを示した。

ペンタセン/Ag(111)、ペンタセン/Au(111)の系においても、 $Z_c^{\text{eq}}(\text{Ag}, \text{Au})$ での仕事関数変化の絶対値は、実験値に比べて過小評価されている。Ag(111)、Au(111)上での吸着距離の実験値の報告がないため、前章と同様な方法で、吸着距離を導出した。Ag(111)、Au(111)上での Z_c^{ded} の値は、それぞれ、0.34 nm、0.33 nmとなった。Cu(111)の上での Z_c^{ded} の値が、Ag(111)、Au(111)上での値に比べて、非常に小さくなっている。このことから、Cu(111)上において、化学的相互作用が強いことが示唆される。

4. まとめ

有機デバイスの性能を大きく左右する、有機半導体/金属電極界面での電子準位接続は、界面での分子と金属との吸着構造によって大きく影響を受け、界面構造、特に分子と基板金属との距離が界面電気二重層を支配する主要な要因の一つであることが明らかとなった。さらに、有機半導体/金属界面は非常にフレキシブルであるため、電極金属の違いによる相互作用の微妙な違いによって、界面構造が大きく影響を受けることも明らかとなった。そのため、有機半導体/金属界面における界面電気二重層を精度よく予測するには、構造を精度よく予測する必要がある。有機分子と金属電極との相互作用は化学結合による相互作用のほか、弱い分散力、いわゆるファン・デル・ワールス(vdW)相互作用が支配的になる場合が多い。従来の密度汎関数法(DFT)における局所密度近似(LDA)や一般化密度勾配近似(GGA)では、長距離の電子相関に由来するvdW相互作用は精度よく記述できなかったが、最近のvdW補正を用いることにより、かなり精度の良い予測が可能になってきており、界面電子準位接続もかなり精度よく予測できることを本稿で示した。本研究によって、今後、大地原理電子状態計算を用いた計算機マテリアルデザイン手法により、より望ましい界面を自在にデザインする可能性が拓けた。

謝辞

本研究は、豊田健治氏(現パナソニック)、濱田幾太郎氏(現東北大学WPI-AIMR)、柳澤将氏(阪大)、Kyuho Lee氏(現ラトガース大)、関一彦氏(逝去)、石井久夫氏(現千葉大)各氏との共同研究による。ここの謝意を表す。さらに、本研究は、東北大学サイバーサイエンスセンターのスーパーコンピュータを利用することで実現することができた。また、研究にあたっては同センター関係各位に有益なご指導とご協力をいただいた。

参考文献

- [1] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki: *Adv. Mater.* **11** 605 (1999).
- [2] H. Ishii and K. Seki: in “Conjugated Polymer and Molecular Interfaces”, edited by W.R. Salaneck, K. Seki, A. Kahn, and J.-J. Pireaux (Marcel Dekker, New York, 2002), p.293
- [3] Y. Morikawa, H. Ishii, K. Seki, *Phys. Rev. B* **69**, 041403 (R) 1-4. (2004).
- [4] S. Yanagisawa, Y. Morikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **420**, 523-528 (2006).
- [5] S. Yanagisawa, K.H. Lee, and Y. Morikawa, *J. Chem. Phys.* **128**, 244704-1-13 (2008).
- [6] S. Yanagisawa, Y. Morikawa, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 064247-1-6 (2009).
- [7] K. Toyoda, Y. Nakano, I. Hamada, K.H. Lee, S. Yanagisawa, and Y. Morikawa, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **174**, 78-84 (2009).
- [8] K. Toyoda, Y. Nakano, I. Hamada, K.H. Lee, S. Yanagisawa, and Y. Morikawa, *Surf. Sci.*, **603**, 2912-2922 (2009).

- [9] K. Toyoda, I. Hamada, S. Yanagisawa, and Y. Morikawa, *Appl. Phys. Express*, **3**, 025701-1-3 (2010).
- [10] K. Toyoda, I. Hamada, K.-H. Lee, S. Yanagisawa, and Y. Morikawa, *J. Chem. Phys.*, **132**, 134703-1-9 (2010).
- [11] 森川良忠、次の文献の“STATE-Senri”の章を参照：笠井秀明、赤井久純、吉田博編：“計算機マテリアルデザイン入門”（大阪大学出版会、2005）。
- [12] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- [13] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246401 (2004).