OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	有機-金属界面への第一原理計算の応用
Author(s)	森川, 良忠
Citation	大阪大学低温センターだより. 2005, 132, p. 3-6
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/10252
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

有機－金属界面への第一原理計算の応用

産業科学研究所　森　川　良　忠（内線　8537）
E-mail: morikawa@sanken.osaka-u.ac.jp

有機分子を用いた電子デバイスは、有機発光素子の平面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ヤーを注入する際のバリヤーは、金属のフェルミレベルと分子との最高占有軌道（HOMO）や最低非占軌道（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（図1（a）参照）。そうすると、電子注入に対するバリヤー（Φ_B^n）、正孔注入に対するバリヤー（Φ_B^p）は金属の仕事関数（Φ_m）と有機分子層の電子親和力（A）、イオン化ポテンシャル（I）を用いてそれぞれ

$$\Phi_B^n = \Phi_m - A, \qquad (1)$$

$$\Phi_B^p = I - \Phi_m, \qquad (2)$$

となる。このような接合状態では、キャリヤー注入のバリヤーは金属の仕事関数に比例して変化することになり、これをSchottky-Mottルールという。実際には、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⊿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（図1(b)参照）[1,2]。この場合、キャリヤー注入のバリヤーはそれぞれ、

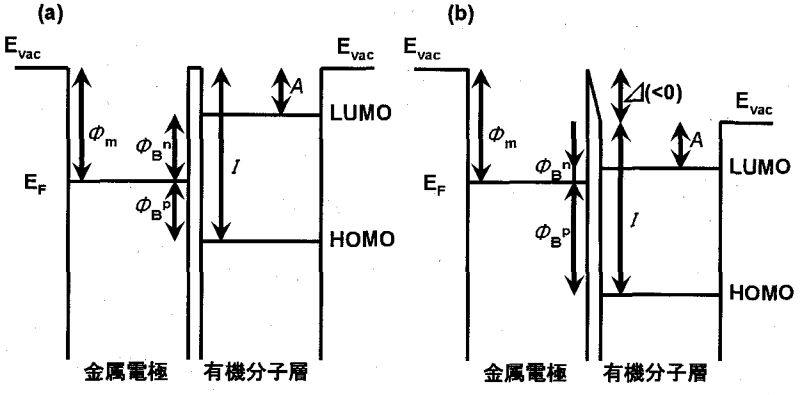

図1．有機－金属界面での電子状態，(a) が従来モデル，(b) が界面電気二重層を考慮したモデル．

$$\Phi_B^n = \Phi_m - A + \Delta, \qquad (3)$$

$$\Phi_B^p = I - \Phi_m - \Delta, \qquad (4)$$

となる。ただし、⊿は金属電極の真空レベルより有機分子層の真空レベルが高くなる場合を正にとってある。様々な有機分子と金属表面との組み合わせについて研究がなされ、次の二つの傾向があ

ることが示された。1）多くの有機－金属界面では⊿は負となるように界面電気二重層が生じる。2）基板金属の仕事関数（Φ_m）が大きいほど⊿の大きさも大きくなる。界面電気二重層が生成する原因としては、有機分子－金属表面間での電子移動や、化学結合を作ることによって電子配置が変化すること、あるいは、有機分子自身が持つ双極子が並ぶこと、有機分子層のギャップ内に界面状態が生じ、それがキャリヤーのバッファーとなることによってポテンシャルが変化するなどが提案されている。しかしながら、なぜ、多くの有機－金属界面で⊿が負になるか、また、なぜΦ_mと⊿の大きさに相関があるか、確かな説明はなされていない。界面電気二重層の生成要因を明らかにし、さらにはそれらを制御していくことは、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。第一原理電子状態計算によってこれらの疑問を解き明かす研究の現状について紹介する[3,4]。

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/CH_2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やCH伸縮振動のソフト化などが観測されており、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。

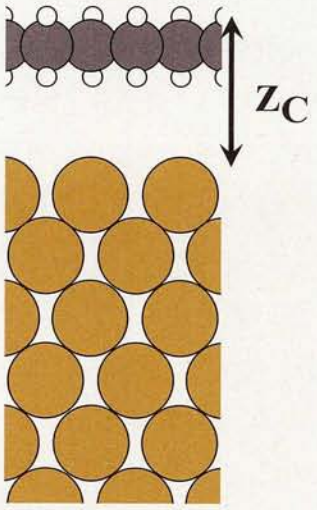

図２．n-アルカンが金属表面上に吸着した構造

n-アルカンは電気双極子モーメントは持たず、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⊿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）金属表面では電子が真空側に染み出しているが、それが分子の吸着によって表面側に押し戻されることによって電

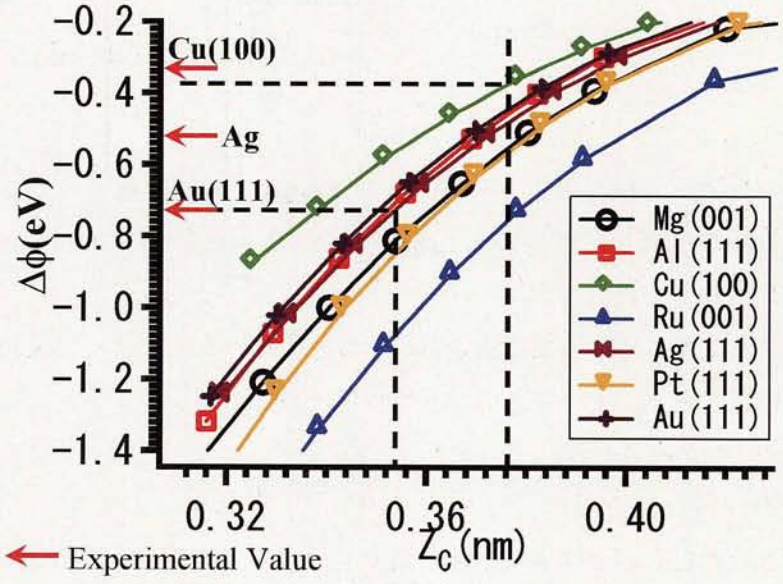

図３．様々な金属表面でのn-アルカン吸着による仕事関数変化.

子分布が変化する効果（push back効果）、3）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、の三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⊿を与える電気二重層が生成する。

図2にn-アルカン分子がC-C-C面を基板に平行にして吸着した図を示す。そして、図3に様々な基板金属表面上での⊿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。そうでは無くて、より大きな⊿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（⊿）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、⊿も大きくなると考えられる。

第4図には各基板の仕事関数とZ_c^{opt}の関係を図示してある。基板の仕事関数が大きいほどZ_c^{opt}が小さくなるという傾向があることを概ね示している。仕事関数の大きな金属はPtやAuなど5d電子を持つ金属であるが、5d電子は3dや4d軌道に比較して広がっており、そのために分極しやすく、ファンデルワールス相互作用に対する寄与が大きくなり、分子をより表面に近づけるのではないかと考えられる。このように、基板金属の仕事関数と界面電気二重層の大きさが直接関係を持つのではなく、仕事関数の大きい金属表面上では分子－金属間距離が小さくなる傾向があるため、その結果として界面電気二重層も大きくなっているということがわかった。

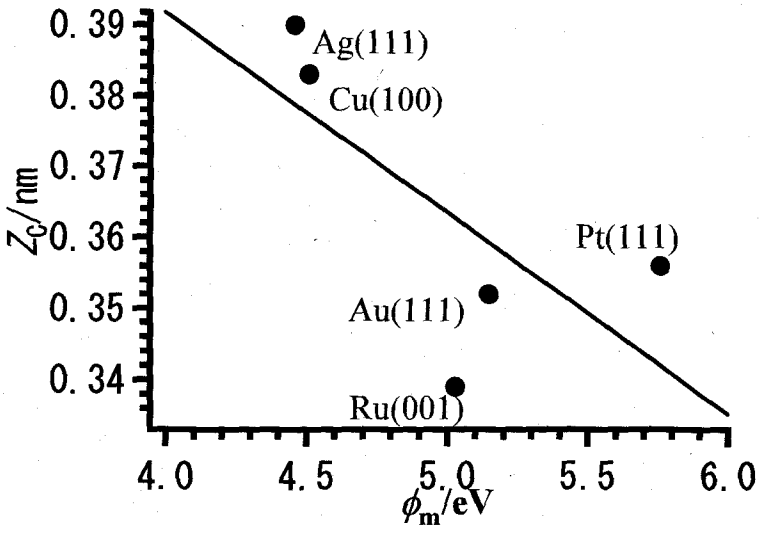

図4．金属表面の仕事関数と金属－分子間距離の相関

tris-(8-hydroxy quinolinato)aluminum（Alq_3）という分子は有機ELデバイスの電子輸送層およびエミッション層の材料として最も良く使われている分子である。金属電極から電子輸送層への電子注入効率が有機ELデバイスの効率を大きく左右することから、Alq_3分子と金属との界面に関する研究は多くなされてきた。実験的には界面で分子のギャップ内に新たな状態が観測され、また、－1.4eVもの界面電気二重層が観測され、基板－分子間に強い化学的相互作用があると考えられている。図5にAlq_3がAl表面に吸着した構造のシミュレーション結果を示す。この図が示しているよう

に、Alq_3分子の酸素原子と基板のAlとが結合を作っていることが重要であることがわかる。この点は、様々な分子の配置を計算して調べたところ、基板との結合エネルギーは酸素原子が基板Al原子と作る結合の数に依存することからも確かめられる。また、多くの酸素原子が基板と結合を作って安定になる構造は、ちょうど分子の持つ双極子が真空側を向き、表面の仕事関数を1.0eV～1.6eV下げる。これは実験値の－1.4eVと良く一致しており、界面の電気双極子は主として分子の持つ永久双極子によるものであることが明らかとなった。さらに、界面での分子のHOMOレベル、LUMOレベルと基板のフェルミレベルとの位置関係は、分子の持つ双極子の方向によって大きく変わることもわかった。このため、実験的に観測された界面ギャップ状態は、いくつかの異なる分子の配向によって双極子の方向が異なり、HOMOレベルが異なる準位となって見えることに由来すると考えられる。

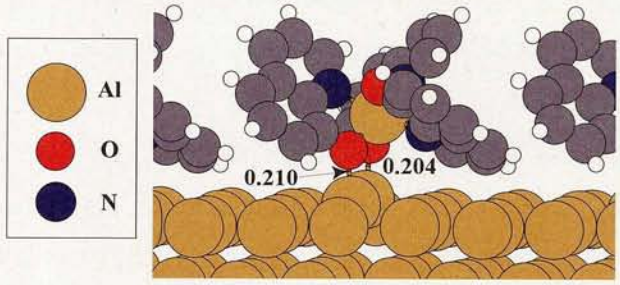

図５．Al表面上でのAlq_3分子の吸着構造

このように、実験的に明らかにすることが困難であった有機－金属界面での現象について、第一原理電子状態計算法によって明快に解決できることが示された。さらに今後は、有機分子デバイスとして重要な共役電子を持つ分子と金属との界面の状態についても研究を進めていく必要があり、そこでは、基板金属と電子のやり取りをして化学結合を作ったり、化学反応を起こすなど、複雑な系となってくる。そのような複雑な系に対しても第一原理電子状態計算法は有効な手法であり、実験グループと協力的に進めることにより多くの有用な知見が生み出されると期待している。

[参考文献]

1）H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki: Adv. Mater. **11**（1999）605.

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, and K. Seki: Phys. Rev. **B69**（2004）041403（R）.

4）S. Yanagisawa and Y. Morikawa, submitted.