

Title	First-principles study of π conjugate molecules adsorbed on noble metal surfaces toward the design of electrodes for organic devices
Author(s)	豊田, 健治
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/1275
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏 名	豊 田 健 治
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 3 8 9 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 22 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	First-principles study of π conjugate molecules adsorbed on noble metal surfaces toward the design of electrodes for organic devices (電極界面の設計に向けた π 共役分子／貴金属界面の第一原理的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 吉 田 博 (副査) 教 授 北 岡 良 雄 教 授 宮 坂 博 教 授 冨 田 博 一 教 授 森 川 良 忠

論 文 内 容 の 要 旨

近年、有機デバイスは、低コストプロセス・大面積デバイス・軽量でフレキシブル・分子修飾による機能付与などの点から、注目されている。有機デバイスの特性を決定するものとして、キャリア注入効率が挙げられる。有機/金属界面において、真空準位シフトが発生することが知られている。真空準位シフトは、キャリア注入バリアに強い影響を与えるため、電極界面の設計には、真空準位シフトの予測が重要である。真空準位シフトは、界面双極子に起因し、その要因として、化学的効果・物理的効果・分子の永久双極子などがある。これまでの研究では、界面双極子の要因として、構造的要因が支配的であるとの報告や、界面準位による電子的要因で決定される報告などがあり、統一的な描像がなかった。

我々は、電極界面の設計に向けた界面双極子の形成機構の解明を行うために、密度汎関数理論に基づく第一原理計算による解析を行った。 π 共役分子として、典型的な芳香族炭化水素であるベンゼン、p形有機半導体材料であるペンタセン、n型有機半導体材料として検討されているパーフルオロペンタセン(PFP)を用いた。金属材料として、電極材料である貴金属(Cu, Ag, Au)を用いた。分子-金属表面間において重要なvan der Waals(vdW)相互作用を取り入れるため、我々は半経験的な手法(DFT-D)や第一原理的な手法(van der Waals汎関数法:vdW-DF)を用いた。吸着距離は、

vdW-DFでは過大評価される一方、DFT-Dでは実験値と一致した。さらに、DFT-Dで計算された吸着距離における仕事関数変化が実験値と定量的によく一致した。したがって、DFT-Dにより有機/金属界面の正しい吸着距離および真空準位シフトを予測できることが示された。AgとAu上では、吸着子によらず、吸着距離はほぼ一定であったが、Cu上では、ペンタセン吸着系の距離は、他の系に比べ小さいことが分かった。これは、ペンタセンの化学的活性の強さを反映している。PFPはペンタセンより化学的傾向が強いにもかかわらず、吸着距離の傾向が異なるのは、フッ素の2p電子と基板の電子との間の反発によると考えられる。このことから、分子の官能基による吸着距離の制御が可能であることが示唆される。仕事関数変化は、分子-金属表面間距離に強く依存するので、吸着距離は界面の電子状態を決定する重要な要因となることが分かった。界面双極子の電子的要因を抽出するために、構造的要因である表面分子密度を同一にした。ベンゼン吸着系の場合、その仕事関数変化の基板依存性はあまりなく、界面双極子は構造的要因だけ決定されることが明らかになった。ペンタセン吸着系の場合、仕事関数変化の基板依存性は、分子-金属表面間距離が大きい場合はあまりないのに対し、分子-金属表面間距離が小さい場合は基板の仕事関数に応じて変化している。これは、構造的要因だけでなく電子的要因も界面双極子に寄与することを表している。PFP吸着系の場合、分子-金属表面間距離が小さくなると、分子構造の歪みにより発生する分子内双極子の影響が大きくなることが分かった。また、その分子内双極子の基板依存性は、あまりないので、分子内双極子の基板による違いは吸着距離の違いに起因する。さらに、分子内双極子の影響を除去した場合、ペンタセン吸着系と同様な電子的要因の寄与を確認した。

以上の結果より、第一原理計算を用いて真空準位シフトの予測が可能であることを示し、さらにそれを支配する要因を明らかにした。しかし、計算コストを要するため、化学的傾向等のより簡単なモデルから予測を可能にすることを目指す必要がある。現在有効とされている界面準位誘起(IDIS)モデルの検証を行った。IDISモデルは、分子のエネルギーギャップ中の界面準位によって生じる移動電子量から真空準位シフトを予測する。弱い化学相互作用の吸着系において定量的一致がよいとされているが、その適用限界や妥当性が不明であった。そこで、第一原理計算で算出された電子密度に基づいてIDISモデルによる真空準位シフトを求めた。Au上ではIDISモデルで記述可能である一方、CuとAg上ではIDISモデルで記述できない場合があることが分かった。このモデルで記述できないのは、化学的相互作用が大きい場合、基板から分子への電子の逆注入が生じるためである。そこで、界面双極子を物理的寄与と化学的寄与に分けて、それぞれの寄与の吸着子の電子親和力に対する化学的傾向を調べた。物理的寄与は、同一基板上における吸着距離はほぼ一定とみなせるため、吸着子によらない。このことから、化学的寄与を抽出することができた。CuとAg上では、化学的寄与は分子の電子親和力に依存する一方、Au上では依存しなかった。これは、金属表面の化学的活性を反映していると考えられる。また、抽出された化学的寄与より、電子の逆注入量を推定することができた。以上より、化学的傾向による界面双極子の予測が可能であることが示唆される。このような界面双極子の予測から電極界面の設計指針の確立につながる結果が得られた。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

有機デバイスは、低コスト・大面積・軽量でフレキシブル・分子修飾による新機能付与などの点から、注目されている。有機/金属界面での電極界面の設計には、真空準位シフトの予測が不可欠であり、これまでの研究では、界面双極子の要因として、構造的要因が支配的であるとの報告や、界面準位による電子的要因で決定される報告などがあり、統一的な描像が存在しなかった。豊田君は、電極界面の設計に向けた界面双極子の形成機構の解明を行うために、第一原理計算による解析を行った。具体的には、 π 共役分子として、典型的な芳香族炭化水素であるベンゼン、p形有機半導体材料であるペンタセン、n型有機半導体材料として検討されているパーフルオロペンタセン(PFP)を採用し、電極材料として貴金属(Cu, Ag, Au)を用いた計算を行った。分子-金属表面間において重要なvan der Waals(vdW)相互作用を取り入れるため、半経験的な手法(DFT-D)や第一原理的な手法(van der Waals汎関数法:vdW-DF)を用いた。吸着距離や仕事関数変化が実験と定量的によく一致し、DFT-Dにより有機/金属界面の正しい吸着距離および真空準位シフトを予測できることを明らかにした。化学的傾向等のより簡単なモデルから予測を可能にするため、第一原理計算で算出された電子密度に基づいてIDISモデルによる真空準位シフトを求めた。界面双極子を物理的寄与と化学的寄与に分けて、それぞれの寄与の吸着子の電子親和力に対する化学的傾向を調べた。物理的寄与は、同一基板上における吸着距離はほぼ一定とみなせるため、吸着子によらないことを利用して、化学的寄与を抽出することに成功した。CuとAg上では、化学的寄与は分子の電子親和力に依存する一方、Au上では依存しない。また、抽出された化学的寄与から、電子の逆注入量を推定することができた。以上の研究により、豊田君は化学的傾向による界面双極子の予測が可能であること示し、界面双極子の予測から電極界面の設計指針の確立につながる道筋を明らかにしたものであり、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。