The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	有機―金属界面での準位接続・相互作用に関する第一原理的研究
Author(s)	柳澤, 将
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2011, 1, p. 27-32
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/70446
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

有機ー金属界面での準位接続・相互作用に関する第一原理的研究

大阪大学大学院工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 柳澤 将

(yanagisawa@cp.prec.eng.osaka-u.ac.jp)

1. 緒言

現在、ディスプレイ、電界効果トランジスタ、太陽電池をはじめとする電子デバイスでは、シリコンを主とする無機半導体材料が使われているが、Tangらによる初の有機電界発光(EL)素子の開発報告[1]以来、有機半導体を材料とする電子デバイスの研究・開発が企業や大学でさかんに進められてきた。

有機電子デバイスの主な特長として、1.材料が安価、2. 印刷工程で製造可能なため、安価かつ省エネ性が高い、3.材料が柔らかく、電子ペーパーなどの応用が可能、などがあり次世代の電子材料として大いに期待されるが、より実用性を高めるため、基礎・応用両面からさらなる研究開発が必要である。

これらのデバイスの動作に共通するのは、キャリア（電子または正孔）が、異なる有機物同士、または有機物と電極との界面で出し入れされることであり、電子構造の観点からは、異層へのキャリア注入障壁がデバイスの動作を本質的に支配すると考えられる。たとえば、電子注入障壁は、金属電極のフェルミ準位と有機物の最低空軌道(LUMO)準位との差で与えられる（図1)。

有機物と金属表面の界面（有機-金属界面）での電子準位の接続を決める機構について、実験的・理論的に詳細に調べられてきた[2]。一般に有機物と金属表面はファン・デル・ワールス(vdW)引力で弱く相互作用し、界面での準位接続は金属層と有機層で真空準位を揃えるように決まる、と従来考えられてきた。しかし、紫外光電子分光による詳細な測定や、理論的な検討から、そのような仮定が正しくない場合が多いことが分かってきた。真空準位を揃えることによる準位接続の見積もり（図1右）に比べ、界面の相互作用に由来する電気双極子層Δの効果で、有機層側の準位が相対的にシフトし、そのシフトの大きさは1 eV以上にもなる（図1左)。

このような界面電気二重層の起源が、実験的・理論的研究の結果をもとに提案されている(図2)[2]。特徴的なのは、相互作用の弱い典型的なvdW相互作用のみの界面でも、表面からしみ出した電荷が、有機分子の電子雲との量子力学的な効果(パウリ反発)で表面側に押し戻され、有機分子側が電気的に正になって電子準位が少なからず下がる、という現象(プッシュバック効果）である。

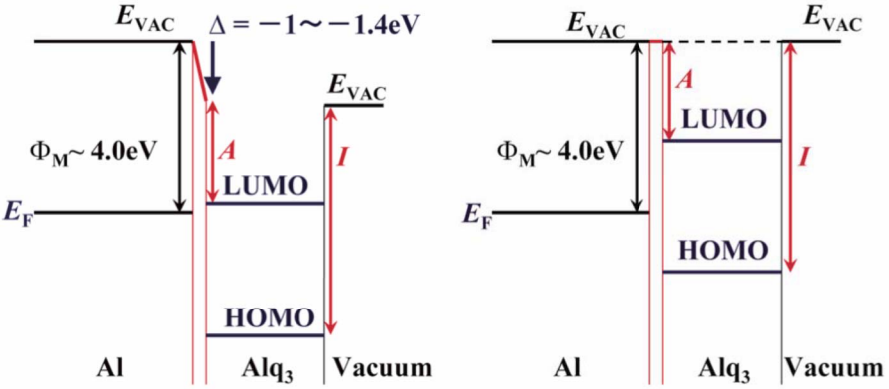

図 1 有機層(Alq_3)と金属層(Al)の界面での電子準位接続の模式図。E_Fは金属層のフェルミ準位、分子の最高占有・最低空軌道をそれぞれHOMO,LUMOで表している。E_{VAC}は真空準位、Φ_Mは仕事関数である。右は両層で共通の真空準位を仮定しているの対し、左は界面電気二重層の効果Δによる準位シフトを示す。数値は、筆者らによる、以前の第一原理計算(J. Chem. Phys. 128, 244704 (2008))の結果に基づく。

筆者の所属するグループでは、これまで有機電子デバイスと関連のある有機-金属界面での電子準位接続について、第一原理電子状態シミュレーションを用いて精査してきた。その結果、界面での原子・分子スケールの構造、たとえば有機分子の配向や、有機-金属表面間の距離の影響が重要であることが分かってきた。そのような構造は、前述のvdW相互作用や化学吸着相互

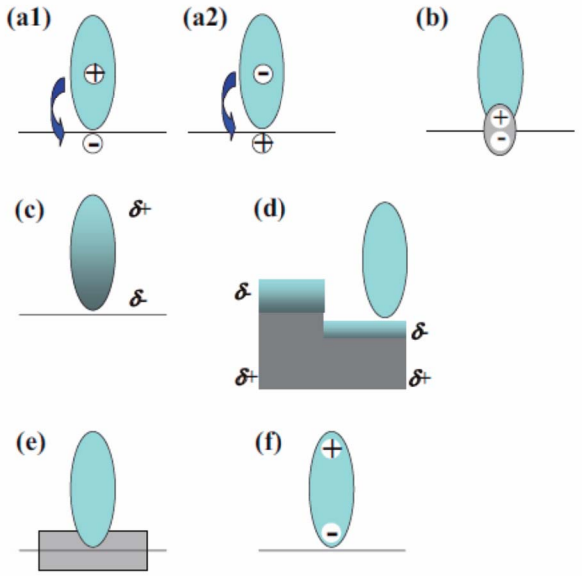

図 2 提案された界面電気二重層の起源の模式図。(a1-2): 電荷移動、(b): 化学結合の形成、(c): 金属表面から受ける鏡像力によって電荷が表面側に偏る、(d): 表面からしみ出した電子雲の再構成（プッシュバック効果: 詳細は本文)、(e): 界面状態、(f): 分子の永久双極子

作用が複雑に関与して決まると考えられる。

本稿では、最近のグループの成果として i) 有機-金属界面での相互作用の性質についての詳細な研究、ii)吸着分子-金属表面間距離によってトランジスタの n 型特性を発現させる方法の提案、について紹介する。

2. 計算方法

計算シミュレーションで用いる方法は、量子力学や電磁気学などの基礎的な物理法則に基づいた、第一原理電子状態計算である。実験からの入力パラメータを使わずに固体や表面・界面の電子的・磁気的性質を再現・予測でき、実験的に直接見るのが容易ではない電子そのものの振る舞いをシミュレーションすることが可能である。特に、固体内の複雑な多体電子の効果を、１つの電子が感じる平均的な１電子ポテンシャルで記述する密度汎関数理論(DFT)は、簡便でありながら正確に固体物性の予測・再現が可能であるため、近年、計算機環境の向上とともに様々な物性研究で威力を発揮している。

使用した計算プログラムは、大阪大学大学院工学研究科の森川良忠教授らが開発した Simulation Tools for Atom TEchnology (STATE)コード[3]である。本コードは、金属系や表面系の扱いに特にすぐれ、平面波基底関数による波動関数の展開によって99%超のベクトル化率を有し、MPI で並列化されている。本稿で紹介する計算シミュレーションのジョブは SX9 を使用し、16-32 コア (1-2 ノード)、elapsed time にして最大 10 時間程度の規模で行われた。

前述のように、有機-金属界面では vdW 引力が界面相互作用を支配しているが、vdW 引力は、一般的な DFT 法の１電子平均ポテンシャルでは原理的に記述できない長距離間の相互作用である。そこで、界面構造や相互作用エネルギーの精度向上のため、近年提案された、vdW 引力を非経験的に記述する方法(vdW-DF[4])と、半経験的に記述する方法(DFT-D[5])を適用した。計算対象によって方法を変えるのは、これらの方法もまた近似であり、対象とする物質や物性によって信頼性が変わるためである。

3. 計算結果

a) tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3)と Mg 表面との界面での相互作用の性質

tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3)は、有機 EL 素子などの有力な電子注入材料の物質として知られ、大きな双極子モーメントを持つ分子である。これまで仕事関数の低い Al や Mg 表面との界面での電子的性質について盛んに研究がなされてきた。筆者らは以前からこの物質系の第一原理計算を進めており、Alq_3分子が Al や Mg 表面上で化学吸着構造を作る際、分子双極子が界面第一層で向きを揃えることで大きな界面電気二重層を形成することを報告した[6,7]。

しかし、一見強い化学結合を形成しながら(図 3)、吸着状態の安定性を通常の１電子ポテンシャルに基づく DFT 法(DFT-PBE)ではうまく説明できなかった。そこで DFT-PBE 法で得られた吸着構造の安定性を、vdW 引力を取り込んで調べた(vdW-DF 法)。その結果を図 4 に示す。ここで吸着エネルギーE_{ad}は、表面に吸着した単分子層を引きはがし、さらに個々の分子に分解し、分子・表面ともに安定な原子配置になるのに要するエネルギーである。したがって、吸着エネルギーは、

I. 単分子層を引きはがすのに必要なエネルギー E_b(mol-sub)

II. 単分子層が個々の分子に分解されるのに必要なエネルギーE_b(mol-mol)

III. 分解された分子と引き離された表面が安定な原子配置になるのに伴うエネルギー変化 E_{relax}(mol)、E_{relax}(sub)

の３種類に分解される。エネルギーの符号は、正が

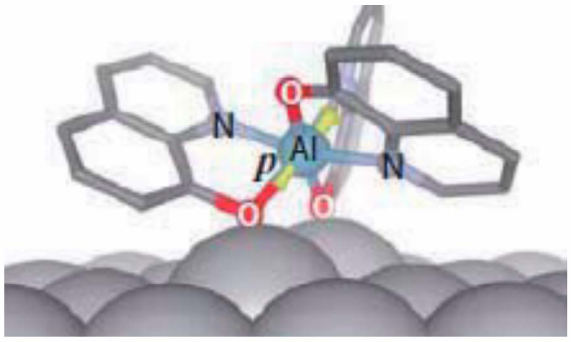

図 3 Alq_3分子の、Mg(0001)表面への吸着構造。Mg 表面の原子位置が歪むほどに O 原子との間で強い化学結合が形成される。

吸熱、負が発熱を表している。

結果から分かるのは、次のことである。

1) 化学吸着構造での E_b(mol-sub)は DFT-PBE 法でも 110 kJ mol^{-1} 以上と大きく、化学結合による安定化がよく記述されている。

2) しかし、E_b(mol-sub)は、vdW 引力によって 70 kJ mol^{-1}程度も増える。これは、表面と、それに向かい合う分子の配位子との間で vdW 引力が少なからず働くことに由来すると考えられる。

3) DFT-PBE 法による化学吸着エネルギーのみでは、吸着にともなう分子や表面の歪み(E_{relax})が大きく、安定化を打ち消してしまう。結果、吸着エネルギーは 6 kJ mol^{-1}程度にしかならない。

4) 2)で説明したように、vdW 引力を取り込むと吸着エネルギーは 80 kJ mol^{-1}以上となり、吸着による安定化が正しく説明される。

この時点では DFT-PBE 法で予測された吸着構造での議論であり、vdW 引力を考慮して最適化構造計算を行う必要がある。しかし、最近、vdW 引力を考慮し構造最適化計算も可能なプログラムが登場し[8]適用したところ、上記の結論を変えることはないこ

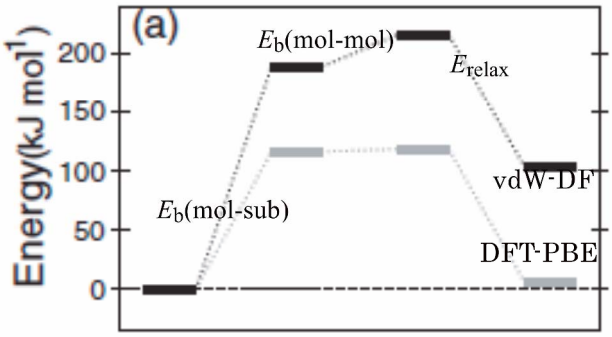

図 4 Alq_3/Mg 界面での吸着エネルギー、および各相互作用エネルギー。黒い太実線が vdW 引力を考慮した場合、灰色実線が DFT-PBE 法のみの場合を表す。最も左が吸着状態で、最も右が、表面と分子が孤立した状態を表す。各相互作用エネルギーの説明は、本文を参照。

とが確認できた[9]。

以上から、この系は化学吸着構造であるが、吸着の安定化には vdW 引力の寄与が重要であることが確認された。また、この有機–金属界面の安定性は、それに加えて化学結合や分子・表面のひずみのせめぎ合いによって決まっていることも分かった。

b) カーボンナノチューブ(CNT)/Au 電界効果トランジスタ(FET)で n 型特性を発現させる方法の提案

カーボンナノチューブ(CNT)は、カイラリティによって金属や半導体の性質を示し、その機械的強度の強さのため、様々な電子デバイスの材料として極めて注目度が高い。その中でも、半導体的 CNT を電界効果トランジスタ(FET)のチャンネル材料として使用する試みが盛んになされている（図 5)。真性半導

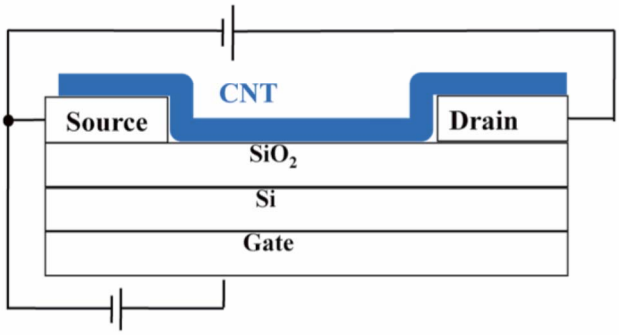

図 5 カーボンナノチューブ(CNT)を用いた電界効果トランジスタの概念図

体でキャリアがないため、チャンネルの p/n 型の制御には、

1) 雰囲気ガスによる不純物ドーピング

2) 接触電極の仕事関数を変える

のいずれかの処理が必要で、低消費電力の回路を作るには p/n 型の両方が必要なので、この制御技術の確立が求められる。

1)の不純物ドーピングは、技術的試みがさかんになされているが、コスト面などで課題がある。2)について、Au 電極を使用した場合に p 型になり[10]、Ca 電極使用時には n 型になると報告されている[11]。これらの結果は、図 6 に示すように、電極仕事関数の大小によって、電極フェルミ準位(E_f)が CNT の準位とどう接続するかで容易に理解される。すなわち、

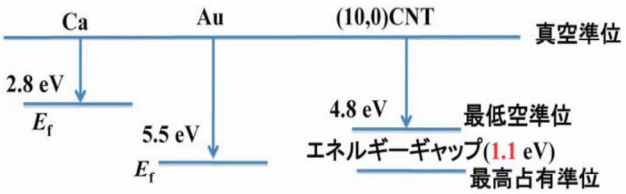

図 6 カーボンナノチューブ(CNT)の電子準位と、各金属表面のフェルミ準位(E_f)との接続の模式図

Au 電極の場合、仕事関数が大きいために E_f が深く、CNT の最高占有準位が近いために p 型となるのに対し、仕事関数が小さく E_f が浅い Ca 電極では、最低空準位が近いために n 型になる。このように電極仕事関数を変えると p/n 型特性を変えられるが、Ca のような低仕事関数電極は反応性が高く容易に腐食されるので、実用上好ましくない。そこで、p/n 型特性の両方を、安定な Au 電極の使用下で発現させることを考える。

緒言でも述べたように、有機分子が金属表面に強く吸着しない場合でも、プッシュバック効果によって、大きな電気双極子層が誘起されて E_f に対する分子準位の接続が著しく変わりうることが分かった。実際、近年の筆者のグループの研究では、ペンタセン分子を金属表面に近づけていくと、分子—表面間の波動関数が混成して化学結合を作らない限りは、近づけるほどに分子準位が E_f に対して下がるのが確認された[12]。

このプッシュバック効果の原理を利用して、Au(111)表面に CNT を押しつけることで、p 型から n 型特性に変化することを第一原理計算によって示す。半導体 CNT のモデルとして、カイラリティ(10, 0)、直径 8Åの CNT を考慮し、Au(111)表面に挟まれた構造を考える（図 7)。この構造では、Au(111)表面が表面平行方向に周期的に並ぶ周期的スラブモデルとなっており、CNT も周期的な一次元鎖として表され、CNT の軸は $1\bar{1}0$ 方向に平行である。

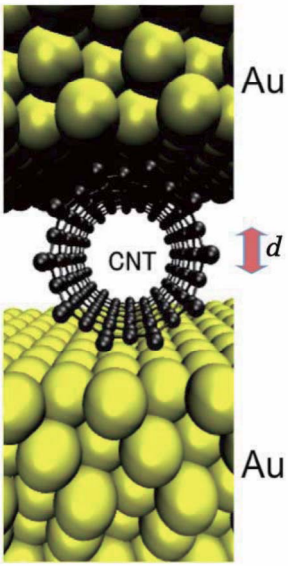

図 7 本研究で用いた Au/CNT/Au 周期的スラブモデルの模式図。図に示す距離 *d* を変えながら電子状態計算を行った。

CNT-Au 間の距離(図 7 の *d*)を変えたときの、Au/CNT/Au 構造での全エネルギー変化を図 8 に示す。ここで、全エネルギー

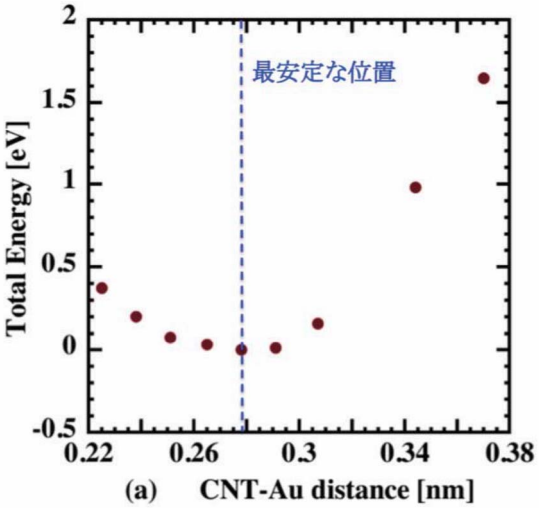

図 8 CNT-Au 表面間距離に対する、Au/CNT/Au 系の全エネルギー変化。最安定な CNT-Au 距離でのエネルギーを 0 とした。

はDFT-D法でCNT-Au間のvdW引力を取り込んで計算しており、d = 0.28 nm付近で最安定となっている。

距離dを次第に小さくしたときの、CNTの中心付近での局所状態密度(LDOS)を図9に示す。Au表面のフェルミ準位(E_f)をゼロエネルギーとして、d =

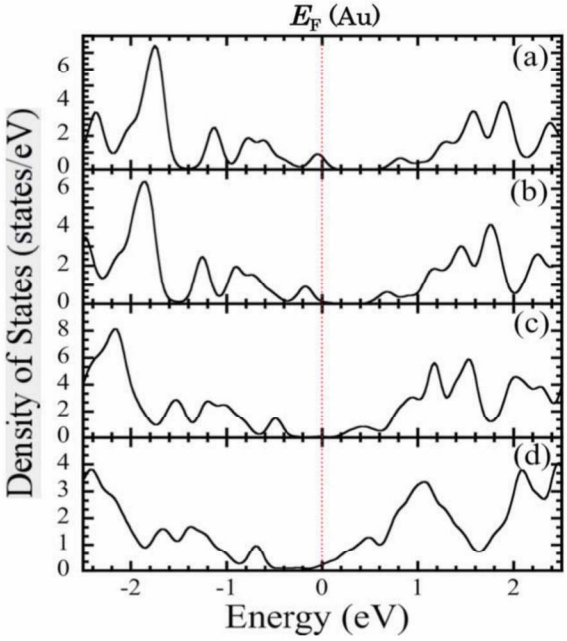

図9 CNTの中心付近での、Au/CNT/Au系の状態密度。(a): d = 0.40 nm、(b): 0.37 nm、(c): 0.28 nm、(d): 0.25 nmにそれぞれ対応する。

0.40 nmではCNTの最高占有準位がE_fをまたいでおり、典型的なp型特性を示すのが分かる。それに対し、最低空準位は1 eV程度高い準位にあるのが分かる。d = 0.37 nm, 0.28 nmと距離を近づけるにつれ、これらの準位はE_fに対して下がってくる様子が分かる。そして、最安定距離もよりもやや短いd = 0.25 nmでは、最低空準位はE_fに掛かり、n型特性となるのが分かる。このとき、CNTの軸に沿った方向には0.57 nNの力が残っており、この構造保持のためには同じ大きさの力を印加する必要がある。また、d = 0.30 nmの距離でちょうどpからn型特性になることが今回の計算から分かっており、そのときには、CNT軸に沿った方向に−1.0 nN程度の、CNTとAuを引きつける力が働くことも分かった。以上の結果から、CNT/Au界面において、通常観測されるp型特性からn型特性に切り替えるには、CNT-Au距離にして0.5 Å、構造保持のためにAu電極に加えるストレスの大きさで1.5 nNのスケールで構造制御ができればよいと考えられる。

4. 結言、今後の展望

本稿では、実デバイス材料と関係のある有機分子やCNTと、金属表面との界面における電子的性質について第一原理計算による研究成果を述べた。実デバイスの動作を本質的に支配する、金属電極から有機物質層へのキャリア注入障壁を決定する重要な要素として、界面の相互作用に由来する界面電気二重層の生じる起源や、それを制御する方法の提案を行った。これまでの研究成果から、界面双極子を制御する重要なパラメータとして、表面—分子間距離などの界面の原子・分子スケールの構造に注目してきたが、そのような構造を精密に再現するには、ファン・デル・ワールス引力を正確に記述可能な計算法の適用が重要であることも分かった。7-8年前ではそのような計算シミュレーション法を実材料に近い物質系に適用することは現実的ではなかったのが、急速な計算機環境の向上と、それを生かした新しい手法の開発によって今日ではルーチンワークで実行するのが可能になりつつある。

構造の精密決定に加え、界面での電子準位接続を正確に予測する手法が求められる。本稿の研究では、従来の多くの研究で行われたように、DFT-PBE法で計算される1電子準位に基づいて議論している。PBE法や、バルクの計算で代表的な局所密度近似(LDA)では、一般にエネルギーギャップが過小評価されることが知られている。しかし、本稿の研究ではエネルギーギャップの過小評価に加え、金属表面による遮蔽効果が記述されていないために表面付近の準位は光電子分光などで測られる準位と比較して大きく算出される。これらの効果が相殺されて、PBE法などのポテンシャルによる電子準位接続の再現性は定性的にはよい結果を与えていると考えられる[13]が、より高い信頼性で材料物性に資することが求められる。界面での準位接続の再現性が高い方法として混成汎関数法[14]や多体摂動法[15]の適用が現実的に考えられる。本グループでも、SX9を利用し、そのような試みを開始しつつある[16]。

謝辞

本研究では、大阪大学サイバーメディアセンターのスーパーコンピューターNEC SX9 を使用させて頂きました。本研究は、大阪大学大学院工学研究科の森川良忠教授、同大学院理学研究科修士課程の西郷登洋氏、東北大学 WPI-AIMR の濱田幾太郎助教、Rutgers 大の Lee Kyuho 博士研究員との共同研究により進められました。

参考文献

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987).
2. H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki, Adv. Mater. **11**, 605 (1999), and *references therein*.
3. Y. Morikawa, H. Ishii and K. Seki, Phys. Rev. B **69**, 041403 (2004).
4. M. Dion et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 246401 (2004).
5. S. Grimme, J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).
6. S. Yanagisawa, K. Lee and Y. Morikawa, J. Chem. Phys. **128**, 244704 (2008).
7. S. Yanagisawa and Y. Morikawa, J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 064247 (2009).
8. G. Roman-Perez and J. M. Soler, Phys. Rev. Lett. **103**, 096102 (2009).
9. S. Yanagisawa, I. Hamada, K. Lee, D. C. Langreth and Y. Morikawa, Phys. Rev. B **83**, 235412 (2011).
10. R. Martel *et al.*, Appl. Phys. Lett. **73**, 26 (1998).
11. Y. Nosho *et al.*, Appl. Phys. Lett. **86**, 073105 (2005).
12. K. Toyoda, I. Hamada, K. Lee, S. Yanagisawa and Y. Morikawa, J. Chem. Phys. **132**, 134703 (2010).
13. J. M. Garcia-Lastra, C. Rostgaard, A. Rubio and K. S. Thygesen, Phys. Rev. B **80**, 245427 (2009).
14. J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).
15. F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Rep. Prog. Phys. **61**, 237 (1998).
16. 柳澤　将、森村英幸、森川良忠、2010 年度日本物理学会秋期大会