

グラファイト表面に吸着したペンタセン分子膜の電子状態に関する理論的研究

琉球大院理工, 琉球大理^A

川那辺剛, 柳澤将^A, 稲岡毅^A

ペンタセン分子で形成される分子膜は、アモルファスシリコンに匹敵する高いキャリア移動度を有し、有機半導体への応用が期待されている。膜を形成する分子間の相互作用において、ファンデルワールス(vdW)力が支配的であるため、柔らかくフレキシブルな素材となり、様々な応用が期待されている。さらに、ペンタセンは容易に成膜できるため盛んに研究が行われており、基板表面でのペンタセン分子の吸着構造と界面での電子物性の関係を精査することは、分子層と電極の界面でのキャリア移動の仕組みを理解するために重要である。

本研究では、グラファイト表面にペンタセン単分子層が吸着した構造を理論的に検討した。理論計算は周期系を扱う密度汎関数理論で行った。分子間、分子-基板間の vdW 相互作用を、最近提案された精度の良い vdW 密度汎関数(rev-vdW-DF2)で記述した。発表では吸着構造の安定性に加え、分子-基板界面での電子状態の再構成や電子準位接続について議論する。

本研究では、図1に示すような実験により提案されている2種類の吸着構造を考えた。

(a)ではペンタセン分子が、グラファイト表面に平行に、(b)では垂直に吸着している。

垂直に吸着した分子層を俯瞰するとヘリングボーン構造をしている。

安定な吸着構造の探索を進めたところ、グラファイト最上層とペンタセンの最下端の間の距離は、平行な吸着構造(図1(a))の時 3.41 Å、垂直な吸着構造(図1(b))の時 3.56 Å であり、炭素原子の vdW 半径(1.7 Å)のおよそ2倍となり、吸着において vdW 力が支配的であることが分かった。さらに、吸着構造の安定性を解析するために、分子が吸着している時と孤立している時のエネルギー差を1分子あたりで評価すると、平行な吸着構造では 1.49eV、垂直な吸着構造では 1.57eV となった。このことはグラファイト表面に対し垂直に吸着した方が安定であることを示している。

そこで、2つの構造の吸着分子層の状態密度について解析を行った。結果が、図2である。平行な吸着構造に比べて垂直な吸着構造では状態密度の分布の幅に広がりを見ることが出来る。つまり、垂直な吸着構造では、ペンタセン分子間の vdW 相互作用によって、構造全体が大きく安定化し、分子の配列によってバンド構造が形成されることが示唆される。さらに垂直な吸着構造では、吸着により仕事関数が 0.5 eV 程度減少することが分かった。この仕事関数変化の原因として、分子側からグラファイトへの電子の移動、もしくは表面からの電子雲の染み出しを、パウリ反発により分子が押し戻したことが考えられる。図3に吸着の前後における界面での電子密度分布の変化を示した。基板側で電子が増加し、分子側で電子が減少していることが分かる。詳細については当日報告する。

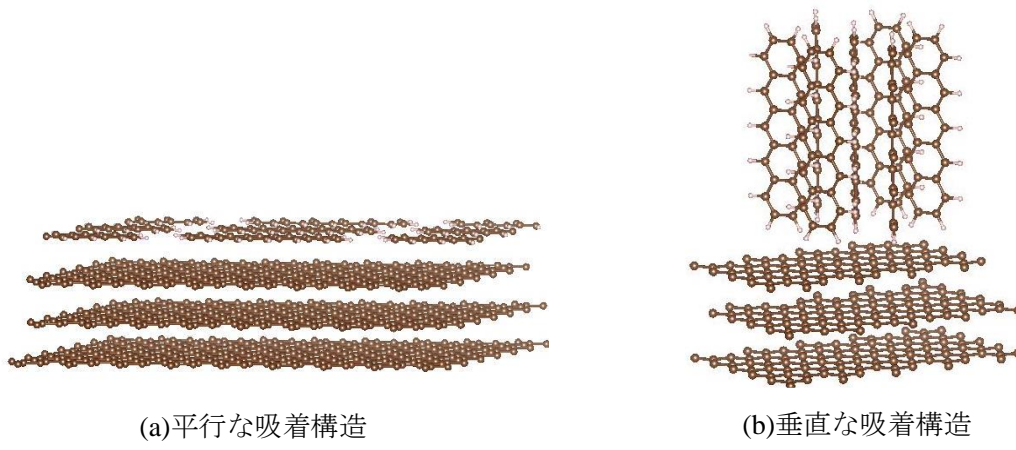


図 1: 表面にペンタセン単分子層が吸着した構造

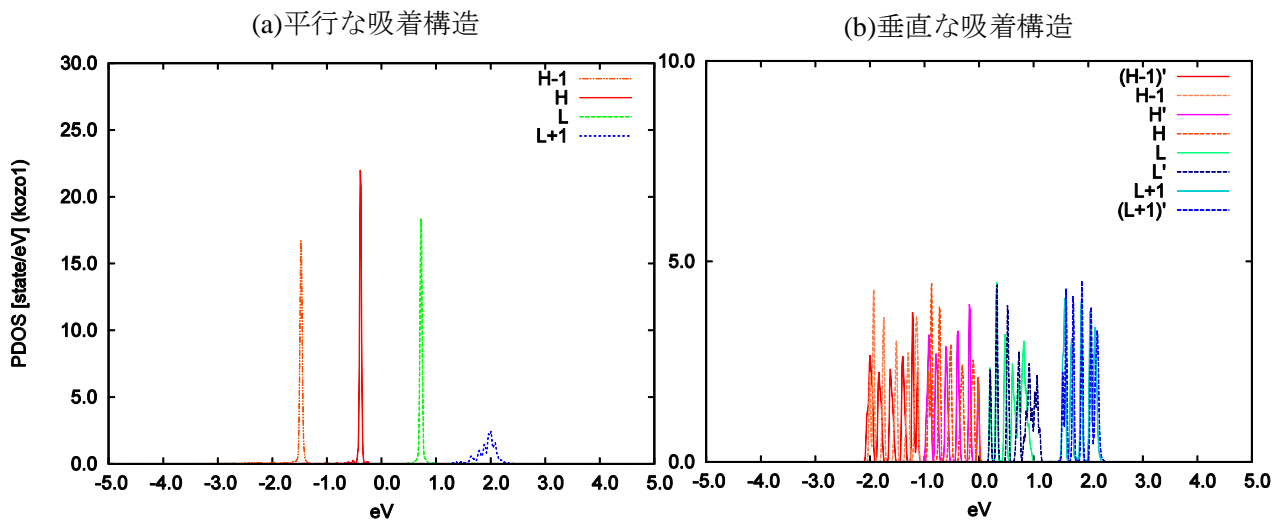


図 2: 状態密度分布

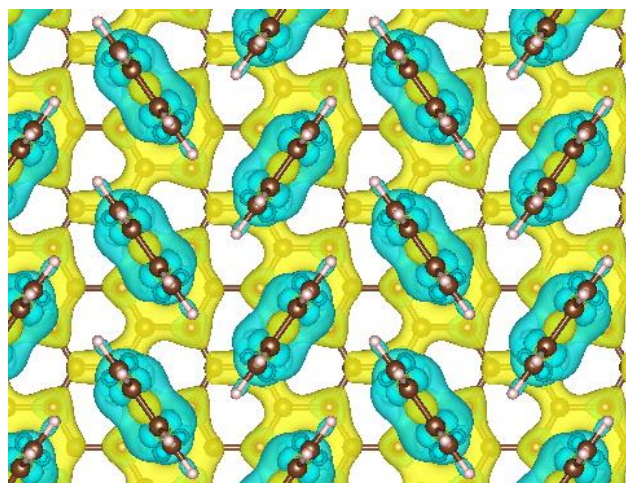


図 3: 吸着前後での電子密度分布の変化(俯瞰図)
青色が電子の減少を、黄色が増加を表す。