

# π 共役分子／貴金属界面の第一原理的研究

First-Principles Study of Conjugate Molecule/Noble Metal Interfaces

豊田 健治  
Kenji Toyoda

## 要 旨

キャリア注入障壁に影響を与える界面双極子の形成要因について調べるため、第一原理計算を用いて、貴金属表面上に吸着したベンゼン、ペンタセンの電子状態を系統的に解析した。van der Waals密度汎関数を用いることで、通常的手法では再現できない吸着エネルギーの実験値を再現できた。また、計算のみから推定するのが困難な吸着距離を、仕事関数変化の実験値から導出した。導出した吸着距離における電子状態は光電子分光の実験結果と一致したことから、吸着距離の導出方法の妥当性が示された。吸着距離や電子状態の結果から、界面双極子の形成要因として、Ag, Au上のベンゼン、ペンタセン分子の場合、物理的要因が支配的であること、およびCu上のペンタセン分子の場合、化学的要因も寄与することが示唆された。

## Abstract

The author has used first-principles calculations to analyze systematically the electronic structure for benzene and pentacene adsorbed on noble metal surfaces to investigate the formation factors of the interface dipole which affects the carrier injection barrier. The van der Waals density functional can reproduce the experimental adsorption energy, whereas usual methods cannot. Although it is difficult to estimate the adsorption distance using only calculations, the adsorption distance is deduced from the experimental work function change. The calculated electronic structures at the deduced distance are consistent with the experimental results of photoelectron spectroscopy, indicating the validity of the method for deducing the adsorption distance. The results for the adsorption distance and the electronic structure infers that for benzene and pentacene molecules adsorbed on Ag and Au, physical factors dominate the formation factors, whereas for pentacene molecules adsorbed on Cu, chemical factors also contribute to them.

## 1. はじめに

近年、有機EL (Electroluminescence), 有機FET (Field Effect Transistor), 有機太陽電池などの有機デバイスは、低コスト化やフレキシブル化などの点から注目されている。このような有機デバイスのキャリア注入効率率は、有機分子層と金属電極との界面での電子状態に強く影響される。

金属電極から有機分子層へのキャリア注入障壁は、金属電極のフェルミ準位 ( $E_F$ ) と有機分子の最高占有軌道 (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) や最低非占有軌道 (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) が作るバンド端との界面でのエネルギー差で決定される (第1図)<sup>1), 2)</sup>。電子と正孔の注入障壁 ( $\phi_B^n, \phi_B^p$ ) は、真空準位シフト ( $\Delta$ ) に強く依存し、有機分子および金属の物性値だけから予測できない。 $\Delta$ は、有機/金属界面で発生する界面双極子に起因し、最大1.0 eV程度の大さに達する<sup>1), 2)</sup>。したがって、界面におけるエネルギー準位の整合を制御するためには、界面双極子の形成機構を明らかにすることが重要である。

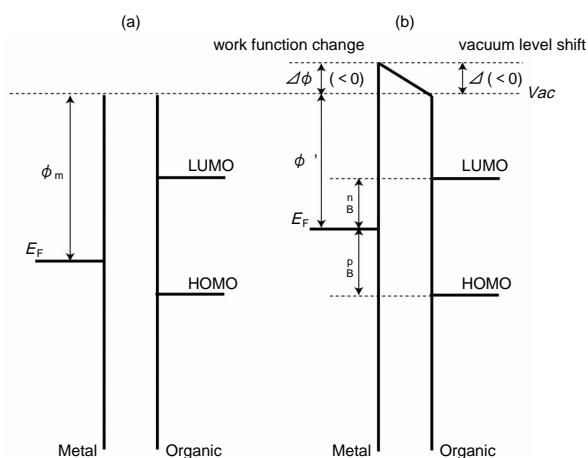
界面双極子の起源については、以下のような要因がある<sup>1), 2)</sup>。

- ・物理的要因 鏡像効果, Push-back効果
- ・化学的要因 電荷移動, 化学結合形成

・その他 界面準位, 分子の永久双極子

界面双極子の起源の特定には、有機材料, 金属材料, それぞれについて系統的に調べるのが有効である。しかし、実験だけで系統的に調べるのは困難なので、シミュレーションによる解析を併せて行う必要がある。

本研究では、有機FETの材料として用いられる π 共役分子に注目した。その中でも、典型的な芳香族炭化水素で



第1図 (a)接触前と(b)接触後の有機/金属界面のエネルギー準位図

Fig. 1 Energy band diagrams at organic/metal interface (a) before and (b) after contact

あるベンゼン ( $C_6H_6$ ) と p 形有機半導体の材料であるペンタセン ( $C_{22}H_{14}$ ) をとりあげた。また、金属として、電極材料に用いられる貴金属 (Cu, Ag, Au) を選んだ。貴金属表面上のこれら 共役分子に関する計算は報告<sup>3), 4), 5), 6)</sup> されているが、van der Waals (以下、vdw と記す) 相互作用を精密に取り扱っておらず、また系統的な議論はなされていない。

本研究の目的は、vdW相互作用を精密に取り扱った第一原理計算によって、貴金属表面上の 共役分子の界面双極子や電子状態の解析を行い、分子 - 金属間の相互作用について系統的に調界面双極子の形成要因を明らかにすることである。ベンゼン、ペンタセンのHOMO-LUMOギャップは、それぞれ10.5 eV, 1.8 eVである。このため、ベンゼンは化学的に不活性で物理吸着しやすく、一方ペンタセンは化学的に活性で化学吸着しやすい。このような化学的傾向についても議論を行う。

## 2. 計算手法

本章では、第一原理計算を実行する際の条件とモデル化、およびvdW相互作用を精密に取り扱うために行なったエネルギーの補正について説明する。

### 2.1 第一原理計算

第一原理計算は、実験パラメータを用いずに物質の電子状態を計算することが可能であり、物質設計への応用がなされている。本計算では、密度汎関数理論<sup>7), 8)</sup> に基づく第一原理計算プログラム「STATE」<sup>9)</sup> を使用した。

#### 〔1〕計算条件

電子間の交換相関エネルギーは、一般化密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation : GGA) に基づくポテンシャル<sup>10)</sup> を用いて計算した。原子核 - 電子間の相互作用は、計算の負荷を低減するため、価電子のみ取り扱う擬ポテンシャル法<sup>11), 12)</sup> を用いて計算した。

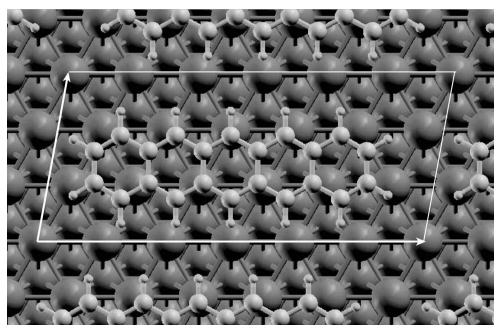
#### 〔2〕モデル化

バンドベンディングによる長距離ポテンシャル変化を除けば、分子1, 2層と金属との界面で界面双極子が生じることが実験的に示されており、ここでは界面第1分子層のみ取り扱った。金属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1表に、各吸着系における金属表面の表面単位胞、スラブの金属層数、分子の吸着サイトをまとめた。分子の吸着サイトは、分子の中心の位置で示している。各分子の吸着サイトは、実験結果<sup>13), 14), 15)</sup> をもとに選択した。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。

第1表 表面単位胞, スラブ層数, 吸着サイト

Table 1 Surface unit cell, number of layer in slab and adsorption site

吸着子	金属表面	表面単位胞	スラブ層数	吸着サイト
ベンゼン	Cu(111)	3 × 3	6	fcc hollow
	Ag(111)			
	Au(111)			
ペンタセン	Cu(111)	$\sqrt{43} \times 7$	4	hcp hollow
	Ag(111)			
	Au(111)			



第2図 ペンタセン / Ag(111) の系を上から見た図

Fig. 2 Plane view of pentacene/Ag(111) system

### 〔3〕吸着エネルギーと真空準位シフトの計算方法

ここでは、清浄な金属の最表面から炭素原子までの高さ ( $Z$ ) を固定し安定な構造を求め、その構造における吸着エネルギーと真空準位シフトを計算した。本計算では、 $Z$  をパラメータとして変化させて解析を行った。

吸着エネルギー ( $E_{ad}$ ) は、共役分子が吸着した金属表面のエネルギーから孤立した 共役分子と清浄な金属表面のエネルギーの和を差し引いたものである。したがって、 $E_{ad}$  が負の値の場合、吸着状態が安定になる。

真空準位シフト ( $\Delta$ ) は、共役分子の吸着による仕事関数変化 ( $\Delta$ ) から見積もることができる (第1図)。 $\Delta$  は、共役分子が吸着した金属表面の仕事関数 ( $\phi$ ) から清浄な金属表面の仕事関数 ( $\phi_m$ ) を差し引いたものである。

### 2.2 van der Waals密度汎関数による補正

共役分子と貴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、長距離相互作用のため、局所密度近似 (Local Density Approximation : LDA) やGGAでは取り扱うことができない。そこで、van der Waals密度汎関数 (van der Waals Density Functional : vdW-DF)<sup>16)</sup> を用いた。vdW-DFは、2点の電子密度から非局所エネルギーを近似してvdW相互作用のエネルギーを算出する。本計算では、GGAで自己無撞着に計算された電子密度をもとに、vdW-DFによるエネルギー

一の補正を行った。

### 3. ベンゼン / 貴金属系

本章では、典型的な芳香族炭化水素であるベンゼンを用いて、吸着距離、吸着エネルギー、および仕事関数変化を計算し<sup>17)</sup>、仕事関数変化の実験値との比較で判明した吸着距離の課題について議論する。

#### 3.1 吸着エネルギー計算におけるvdW-DFの有効性

第2表に、各金属表面におけるGGAとvdW-DFで計算された吸着距離 ( $E_{\text{ad}}$ が極小値となる平衡距離:  $Z^{\text{cal}}$ ) と  $E_{\text{ad}}$ 、および実験で得られた  $E_{\text{ad}}$ <sup>3)</sup> をまとめた。なお、吸着距離の実験値は報告されていない。

第2表 GGAとvdW-DFで計算された金属上のベンゼンの吸着距離 ( $Z^{\text{cal}}$ ) と吸着エネルギー ( $E_{\text{ad}}$ )、および  $E_{\text{ad}}$  の実験値

Table 2 Adsorption distance ( $Z^{\text{cal}}$ ) and adsorption energy ( $E_{\text{ad}}$ ) for benzene on metal surfaces calculated by using GGA and vdW-DF along with experimentally-observed  $E_{\text{ad}}$

表面	GGA		vdW-DF		Expt.
	$Z^{\text{cal}}$ [nm]	$E_{\text{ad}}$ [eV]	$Z^{\text{cal}}$ [nm]	$E_{\text{ad}}$ [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

$Z^{\text{cal}}$ は、金属表面の種類、計算手法によらず、すべて0.37 nmとなった。このようにすべて同じ値になったのは、計算に用いたポテンシャルに後述するような課題があるためだと考えられる。

また、 $E_{\text{ad}}$ は同様にすべて負であり、吸着状態が安定になった。しかし、GGAによる  $E_{\text{ad}}$  の絶対値は、実験値に比べると1桁小さい。一方、vdW-DFによる  $E_{\text{ad}}$  は、実験値とよく一致した。このことから、分子 - 金属表面の相互作用は、vdW相互作用が支配的であり、ベンゼンは貴金属表面に物理吸着することがわかった。また、vdW-DFによる計算が有効であることがわかった。

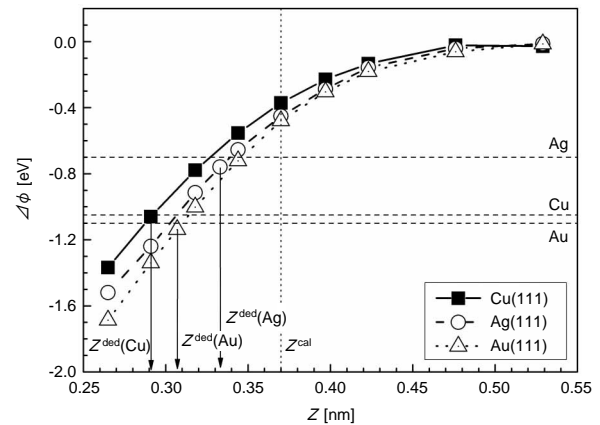
#### 3.2 仕事関数変化に基づく吸着距離の導出

##### 〔1〕計算された吸着距離の課題

第3図に、ベンゼン / 貴金属系における仕事関数変化の  $Z$  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<sup>3)</sup> を表している。

各金属表面において、分子が金属表面に近づくと、 $\Delta$  は減少する。また、 $\Delta$  の  $Z$  依存性は、すべての金属表面においてほぼ同じである。

$Z^{\text{cal}}$ での  $\Delta$  の絶対値は、各金属表面において、実験値に比べ過小になった。これは、計算に用いた交換ポテン



第3図 ベンゼン / 貴金属系の仕事関数変化の  $Z$  依存性

Fig. 3 Work function change as function of  $Z$  for benzene/noble metal systems

シャルが反発的であるため  $Z^{\text{cal}}$  が過大評価されてしまうことに起因すると考えられる。ベンゼンと同様に物理吸着する希ガスの吸着系においても、 $Z^{\text{cal}}$  が過大評価され  $\Delta$  の絶対値が実験値に比べ過小になることが報告されている<sup>18), 19)</sup>。

##### 〔2〕吸着距離の導出

本計算の手法では、vdW相互作用が支配的な系の  $Z^{\text{cal}}$  は過大評価されてしまうと考えられる。ところで、Morikawa, et al.<sup>9)</sup> は、 $n$ -alkane/Cu(100)の系において、 $\Delta$  の実験値から導出した吸着距離 ( $Z^{\text{ded}}$ ) を用いることで、分子振動のピーク位置シフトの実験値を再現できることを報告している。

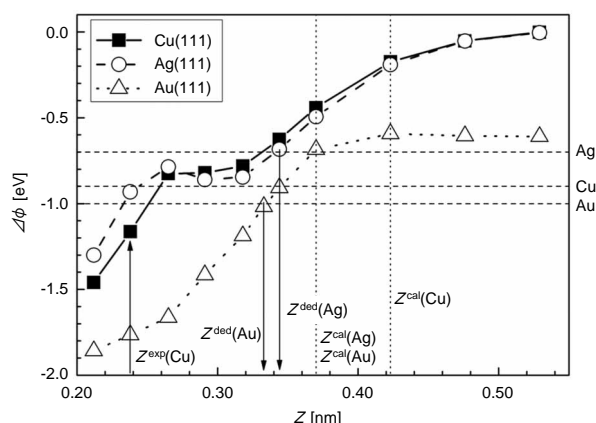
そこで、共役分子 / 貴金属の系に、計算のみから吸着距離を推定する方法に代わって、 $\Delta$  の実験値から吸着距離を導出する方法を適用した。Cu, Ag, Au上での  $Z^{\text{ded}}$  は、それぞれ0.29 nm, 0.33 nm, 0.31 nmとなり (第3図)、異なる金属表面上で異なる値となった。したがって、 $\Delta$  が金属表面によって異なるのは、吸着距離が金属表面の種類に依存するためであると考えられる。

### 4. ペンタセン / 貴金属系

本章では、 $p$ 形有機半導体材料のペンタセンを用いて計算を行い、仕事関数変化の実験値から吸着距離を導出し、分子 - 金属間の相互作用の違いについて議論を行う。

#### 4.1 仕事関数変化および吸着距離の導出

第4図に、ペンタセン / 貴金属系における仕事関数変化の  $Z$  依存性を示す。縦の点線は、それぞれCu, Ag, Au上での計算された吸着距離  $Z^{\text{cal}}(\text{Cu})$ ,  $Z^{\text{cal}}(\text{Ag})$ ,  $Z^{\text{cal}}(\text{Au})$  を表している。計算結果のほかに、横の破線は、それぞれの



第4図 ペンタセン/貴金属系の仕事関数変化のZ依存性

Fig. 4 Work function change as function of Z for pentacene/noble metal systems

金属表面上での仕事関数変化の実験値<sup>20), 21)</sup>を表している。

Cu, Ag上では,  $\Delta$  は  $0.24 \text{ nm} < Z < 0.32 \text{ nm}$  の範囲でほぼ一定値になり, 両者のZ依存性はよく似ている。一方, Au上のZ依存性は, ほかの2つの金属と異なる。このように, ベンゼンの系とは異なり, 金属の種類によって $\Delta$ のZ依存性が変化するのは, ペンタセンの化学的活性が強いことに起因すると考えられる。

Cu上では,  $Z^{\text{cal}}(\text{Cu})$ での $\Delta$ の絶対値は, 実験値に比べ過小になった。しかし, 実験から得られた吸着距離( $Z^{\text{exp}}(\text{Cu})=0.24 \text{ nm}$ )<sup>20)</sup>における $\Delta$ は, 実験値と比較的よく一致を示した(第4図)。このことから, 前章で行った方法で吸着距離を導出できることを確認した。この方法により 共役分子/貴金属の系を系統的に調べることが可能になる。

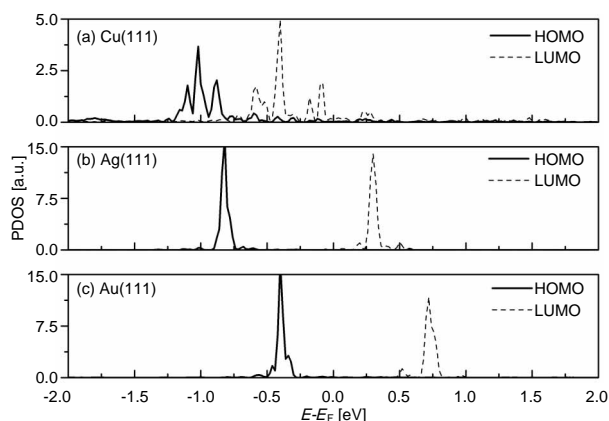
また, Ag, Au上でも,  $Z^{\text{cal}}(\text{Ag}), Z^{\text{cal}}(\text{Au})$ での $\Delta$ の絶対値は, それぞれ実験値に比べ過小になった。そこで, 前章で行った方法で吸着距離を導出したところ,  $Z^{\text{ded}}(\text{Ag}), Z^{\text{ded}}(\text{Au})$ は, それぞれ  $0.34 \text{ nm}, 0.33 \text{ nm}$  となり(第4図),  $Z^{\text{exp}}(\text{Cu})$ より大きいことがわかった。これらの結果から, 各金属表面上での分子-金属間の相互作用の違いがあることが示唆される。

#### 4.2 導出した吸着距離における電子状態の解析

前節で導出した吸着距離の妥当性を検証するために, ペンタセンの分子軌道へ投影した状態密度を計算し, 実験結果と比較した。また, 各金属表面上での分子-金属間の相互作用の違いを調べた。

第5図に, 各金属表面上のペンタセン分子軌道へ投影した状態密度を示す。

Cu上では, HOMO, LUMO成分ともにピークの幅が広



第5図 導出した距離における (a) Cu(111), (b) Ag(111), (c) Au(111) 上のペンタセンの分子軌道へ投影した状態密度

Fig. 5 Density of states projected to pentacene molecular orbitals at deduced distance on (a) Cu(111), (b) Ag(111) and (c) Au(111)

がっており, LUMOが部分的に占有されている。これから, 強い軌道混成が起きていることがわかった。また, 重なり密度解析から, HOMOよりLUMOの方の寄与が支配的であることを確認した。この結果は, 実験の報告<sup>6)</sup>と一致し, 化学吸着に近いことを表している。さらに, 計算されたHOMOのピーク位置は  $-1.0 \text{ eV}$  となり, 紫外光電子分光 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy : UPS) によって計測されたピーク位置 ( $-1.1 \text{ eV}$ )<sup>20)</sup> とほぼ一致した。なお,  $Z^{\text{cal}}(\text{Cu})$ での電子状態は孤立分子の状態に近くなり, 実験結果と一致しないことを確認した。以上の結果から, 導出した吸着距離の妥当性が示され, 共役分子/貴金属の系において正しい吸着構造および電子状態を系統的に調べることが可能になった。

Ag, Au上では, HOMO, LUMO成分ともに, 孤立分子に近い鋭いピークをもっている。このことから, Cu上と異なり, 軌道混成はないことがわかる。これは, ほぼ物理吸着であることを表している。また, Au上の計算されたHOMOピーク位置は  $-0.4 \text{ eV}$  となり, UPSによって計測されたピーク位置 ( $-0.9 \text{ eV}$ )<sup>22)</sup> に対応する。

以上の結果から, キャリア注入に望ましい電子状態について考察する。電子注入の場合, Cu上が望ましい。なぜなら, LUMOが $E_F$ より下に位置し強い軌道混成が起るためである。一方, 正孔注入の場合, 注入障壁の高さの点からAu上がよいが, Cu上のような軌道混成が起っていないため, あまり望ましくない。したがって, 効率的なキャリア注入を実現する材料設計を行うには, エネルギー準位の整合だけでなく軌道混成の効果も考慮することが重要である。

## 5. 貴金属表面の化学的活性

本章では、これまで導出した吸着距離から貴金属表面の化学的活性について議論を行うとともに、それから示唆される界面双極子の形成要因について述べる。

第3表に、各系で導出した吸着距離をまとめた。Ag, Au上では、分子の種類によらず約0.3 nmであった。化学的に活性なペンタセンでも、吸着距離に大きな変化はなかった。一方、Cu上では、分子の種類による変化がみられ、その値はAg, Au上での値より小さくなった。また、電子状態の解析から、特にペンタセンでは、強い軌道混成が起こることがわかった。以上の結果は、界面双極子の形成要因として、Ag, Au上では、物理的要因が支配的であるのに対し、Cu上では、化学的に活性な分子の場合、化学的要因も寄与することを示唆している。

第3表 ベンゼン / 貴金属, ペンタセン / 貴金属系において、導出した吸着距離 ( $Z^{\text{ded}}$ )

Table 3 Deduced adsorption distance ( $Z^{\text{ded}}$ ) in benzene/noble metal and pentacene/noble metal systems

表面	ベンゼン $Z^{\text{ded}}$ [nm]	ペンタセン $Z^{\text{ded}}$ [nm]
Cu(111)	0.29	0.24*
Ag(111)	0.33	0.34
Au(111)	0.31	0.33

\*実験値

## 6. まとめ

代表的な 共役分子であるベンゼン, ペンタセンが貴金属表面に吸着した系の電子状態の計算を行った。

本計算では、計算のみから推定が困難な吸着距離を、仕事関数変化の実験値を用いて導出した。導出した吸着距離における電子状態は実験結果とよく一致した。これにより、吸着距離の導出方法の妥当性が示され、共役分子 / 貴金属の系において正しい吸着構造および電子状態を系統的に調べることが可能になった。

この解析手法により、界面双極子の形成要因として、Ag, Au上では物理的要因が支配的であること、およびCu上では化学的に活性な分子の場合、化学的要因も寄与することがわかった。また、電子注入を行う場合、エネルギー準位の整合および軌道混成の点から、ペンタセン / Cu界面が望ましいことがわかった。

しかしながら、たとえば有機ELのように、陰極材料に化学的に活性なMg, Alなどを用いる電極界面の材料設計には、エネルギー準位の整合や軌道混成の効果に加えて、金属表面の酸化や分子に吸着する水・酸素の影響も考慮

すべきである。今後は、より化学的に活性な界面を解析することによって、それらの影響をより詳細に明らかにしていく。また、計算手法のさらなる改善により、計算のみによる有機 / 金属界面の構造や電子状態の予測を可能にすることで、有機デバイスの電極界面の効率的な材料設計につなげていく。

本研究は、大阪大学 産業科学研究所 ナノ機能予測研究分野 森川グループとの共同研究によるものです。記して感謝します。

## 参考文献

- 1) W. R. Salaneck, et al. : Conjugated polymer and molecular interfaces. (Dekker) pp.293-349 (2002).
- 2) H. Ishii, et al. : Energy level alignment and interfacial electronic structure at organic/metal and organic/organic interfaces. Adv. Mater. 11,pp.605-625 (1999).
- 3) R. Caputo, et al. : Adsorption of benzene on coinage metals: A theoretical analysis using wavefunction-based methods. J. Phys. Chem. A 111,pp.12778-12784 (2007).
- 4) K. Lee, et al. : Ab initio study of pentacene on Au(100) surface. Surf. Sci. 589,pp.8-18 (2005).
- 5) K. Lee, et al. : Comparison of localized basis and plane-wave basis for density-functional calculations of organic molecules on metals. Phys. Rev. B75,pp.045402 1-5 (2007).
- 6) A. Ferretti, et al. : Mixing of electronic states in pentacene adsorption on copper. Phys. Rev. Lett. 99,pp.046802 1-4 (2007).
- 7) P. Hohenberg, et al. : Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. 136,pp.B864-B871 (1964).
- 8) W. Kohn, et al. : Self-consistent equations including exchange and correlation. Phys. Rev. 140,p.A1133-A1138 (1965).
- 9) Y. Morikawa, et al. : Theoretical study of *n*-alkane adsorption on metal surfaces. Phys. Rev. B69,pp.041403 1-4 (2004).
- 10) J. P. Perdew, et al. : Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. 77,pp.3865-3868 (1996).
- 11) N. Troullier, et al. : Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. Phys. Rev. B43,pp.1993-2006 (1991).
- 12) D. Vanderbilt, et al. : Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Phys. Rev. B41,pp.7892-7895 (1990).
- 13) R. Dudde, et al. : The electronic structure of benzene adsorbed on Ag(111) studied by angle resolved photoemission. Surf. Sci. 225,pp.267-272 (1990).
- 14) T. J. Rocker, et al. : Adsorption energies, inter-adsorbate interactions, and the two binding sites within monolayer benzene on Ag(111). J. Phys. Chem. B 110,pp.19973-19978 (2006).
- 15) J. Lagoute, et al. : Manipulation and adsorption-site mapping of single pentacene molecules on Cu(111). Phys. Rev. B 70,pp.245415 1-6 (2004).
- 16) M. Dion, et al. : Van der Waals density functional for general geometries. Phys. Rev. Lett. 92,pp.246401 1-4 (2004).

- 17) 豊田健治 他 : 第一原理計算によるベンゼン / 貴金属界面の界面双極子に関する理論的研究 第64回年次大会日本物理学会講演概要集 29pRD-6,p.895 (2009).
- 18) J. L. F. Da Silva, et al. : Xe adsorption on metal surfaces: First-principles investigations. Phys. Rev. B72,pp.075424 1-19 (2005).
- 19) J. L. F. Da Silva, et al. : Trends in adsorption of noble gases He, Ne, Ar, Kr, and Xe on Pd(111)(  $3 \times 3$ )  $R30^\circ$  : All-electron density-functional calculations. Phys. Rev. B77,pp.045401 1-13 (2008).
- 20) N. Koch, et al. : Adsorption-induced intramolecular dipole: correlating molecular conformation and interface electronic structure. J. Am. Chem. Soc. 130,No.23,pp.7300-7304 (2008).
- 21) N. Watkins, et al. : Electronic structure symmetry of interfaces between pentacene and metals. App. Phy. Lett. 80,pp.4384-4386 (2002).
- 22) N. Koch, et al. : The effect of fluorination on pentacene/gold interface energetics and charge reorganization energy. Adv. Mater. 19,pp.112-116 (2007).

### 著者紹介



豊田健治 Kenji Toyoda  
先端技術研究所 ナノテクノロジー研究所  
Nanotechnology Research Lab.,  
Advanced Technology Research Labs.