

## PTCDA/Ag(111)の界面準位接続

(東大院工) ○大戸達彦・中村恒夫・山下晃一

### 序

有機薄膜太陽電池、有機 EL など初めとした有機デバイスはその応用可能性から近年注目されているが、実用化に向けては機能制御についての知識が大きく不足している。本研究では第一原理計算を用い、特に自己組織化有機薄膜と金属の界面における準位接続とキャリア移動の機構について微視的な観点から明らかにする。

### 計算方法

3,4,9,10 - perylene - tetracarboxylic - dianhydride (PTCDA)は Ag(111)表面に平面状に吸着して分子結晶の周期とは異なる自己組織化薄膜を形成する。積層に従って、分子は基盤に対して平行を保ったまま Stranski-Krastanov 機構に従って成長することがわかっている。今回は $\pi$ スタック方向の PTCDA 分子の枚数とキャリア注入機構の関係に着目するため、 $6 \times 4$ のユニットセル中に1つの PTCDA 分子を置いてモデルを構築した。計算手法としては DFT (密度汎関数法)を用い、交換相関汎関数には LDA を用いた。基底関数は数値型基底(Pseudo Atomic Orbital)を用いて展開し、内殻電子は擬ポテンシャルによって表した。基底関数は Ag に対して Single Zeta plus Polarization (SZP)、PTCDA 分子に対しては Double Zeta plus Polarization (DZP)を用いた。CGを用いた構造最適化に先立ち、Simulated Annealing(SA)を行って探索範囲を絞った。伝導の固有チャネルと透過係数は、電極を自己エネルギーによって記述し、非平衡グリーン関数を自己無撞着的に解くことによって得られる。<sup>(1)</sup>

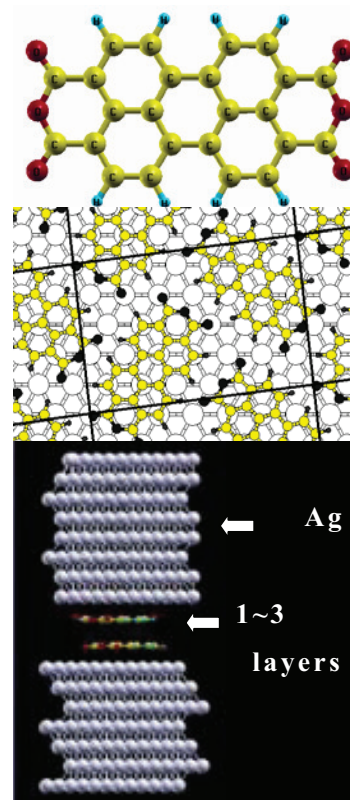
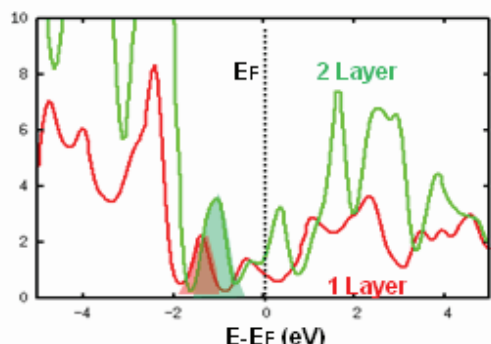


図1 上: PTCDA 分子  
中央: PTCDA/Ag(111)  
自己組織化膜  
下: 伝導計算モデル

## 結果と議論

PTCDA 分子は Ag-O 結合と LUMO への電子移動を介して Ag(111)表面に吸着することがこれまでの実験から示唆されているが、計算結果は両者をよく再現した。分子は炭素骨格をほぼ平面に保ったまま、Ag-O の距離が短くなる。酸素原子の Projected Density of State (PDOS)を見ると、PTCDA が吸着するとピークのエネルギーが結合エネルギーの高いほうにシフトし、また状態密度の値も低下することから、Ag-O の結合が生成していることが示唆される。吸着した PTCDA 分子全体の PDOS を図 2 に示しているが、1 層を吸着させたときは LUMO のピークがフェルミレベルの内側に入っていることから、LUMO が部分的に占有されていることがわかる。

PTCDA 分子を 2 層吸着させると、Ag-O の結合と LUMO への電子占有はいずれも弱くなる。同じく図 2 に 2 層吸着させたときの PTCDA 分子の LDOS を示しているが、LUMO に相当するピークの頂点がフェルミエネルギーの外側に移動している。また、Ag-O の結合距離も 1 層の場合よりわずかに大きくなる。これらは、積層によって  $\pi$ -stacking が優勢になることからの帰結であると考えられる。



表： PTCDA/Ag(111)の仕事関数(単位：eV)

	Bare Ag	1layer	2layer
$\Phi$	5.19	5.13	5.39
Kawabe <i>et al.</i> <sup>2</sup>	4.24	4.51	
Duhm <i>et al.</i> <sup>3</sup>	4.90	4.80	

図 2 PTCDA/Ag(111)における、吸着した PTCDA 分子の LDOS。HOMO に相当するピークを塗りつぶしてある。

## 結論と展望

PTCDA/Ag(111)に対する電子状態計算により、1 層吸着について実験と適合する結果を示し、2 層吸着との比較を行った。

発表当日には、PTCDA/Ag(111)界面でのホール注入障壁の高さを評価し、また伝導計算の結果についても議論する予定である。

[1] H. Nakamura *et al.*, JCP **125** (2006) 194106

[2] E. Kawabe *et al.*, Organic Electronics **9** (2008) 783

[3] S. Duhm *et al.*, Organic Electronics **9** (2008) 118