

Ag(111)または Al(111)電極上に積層した PTCDA 分子膜 の第一原理伝導計算

(東大院工*、産総研**) ○大戸達彦*・山下晃一*・中村恒夫**

序

有機／金属界面における電子移動機構の理解は有機デバイスへの応用へ向けて重要である。こうした界面はこれまでいわゆる界面準位接続理論⁽¹⁾に基づいて研究されてきたが、3,4,9,10 - perylene - tetracarboxylic - dianhydride (PTCDA) /Ag(111)界面には Ag(111)表面の Shockley 状態と PTCDA の LUMO+1 が混成した、二次元方向に分散の強い界面状態が存在し、こうした特殊な状態も界面準位接続理論に含めるべきであると提唱されている。⁽²⁾ 本研究では、PTCDA を Ag、Al 上に積層したとき (Al(111)表面には表面準位がない。また準位接続だけ見れば、両者は似通っている) の伝導特性 (Ohmic or Non-Ohmic) がミクロな電子状態によってどのように影響されるか、第一原理伝導計算によって調べる。

計算方法

今回は π 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、fcc(111)表面に対し 6×4 のユニットセル中に 1 つの PTCDA 分子を置いたモデルを構築した。DFT (密度汎関数法) ベースのパッケージである SIESTA を使い、交換相関汎関数には LDA を用いた。基底関数には数値型基底を用い、内殻電子は擬ポテンシャルによって表した。非平衡グリーン関数によって、伝導度のほか electron-pathway を第一原理的に求めた。また、射影分子軌道と電極のカップリング定数を定量的に評価し、分子膜厚依存の伝導特性の議論に用いた。^(3,4)

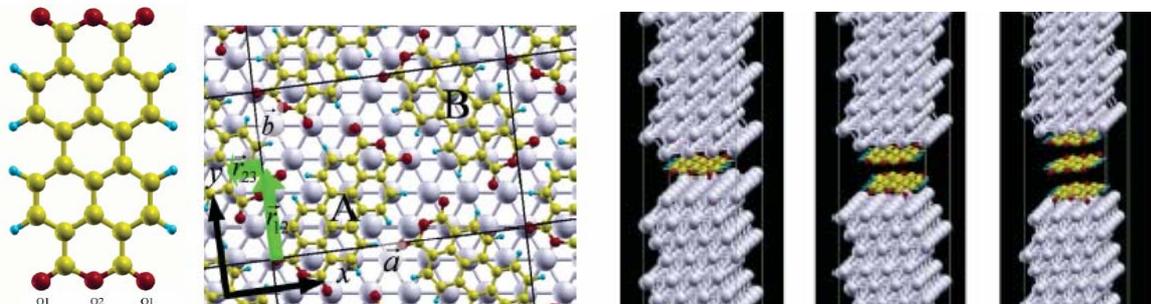


図 1 (左) PTCDA の分子構造
(中央) PTCDA/Ag(111)自己組織化膜の構造
(右) 電気伝導計算に用いた構造。基盤は Ag または Al

結果と考察

図 2 中の左図より、PTCDA/Ag(111), PTCDA/Al(111)いずれもフェルミレベル近傍に分子基準の LUMO、LUMO+1 が存在し、この二つの軌道が低バイアス領域での電流－電圧特性を支配することがわかる。PTCDA/Ag(111)の LUMO+1 は界面に局在した状態であるため電極とのカップリングが弱く、状態密度のピーク幅が小さい。一方 PTCDA/Al(111)においては表面状態が存在しないため、LUMO+1、LUMO+2 が強く電極とカップルする。そのため後者においては、1・2 層程度の薄い膜厚で前者よりも Ohmic な電流－電圧曲線を得る。しかし分子膜が 3 層になった場合、Al/PTCDA/Al でも急激に透過係数のピークが鋭くなり、階段型の電流－電圧曲線が得られるようになる。このとき、Ag/PTCDA/Ag においては LUMO や LUMO+1 がカップリングの減少に応じてピーク的位置を変え、結果として透過係数のピークが分裂していくのに対し、Al/PTCDA/Al では HOMO、LUMO 毎に単一の大きなピークが形成されている。当日は、PTCDA 分子膜の伝導特性がいずれの基盤においても Schottky 型に漸近することについて、カップリング定数の評価などを通じて考察する予定である。

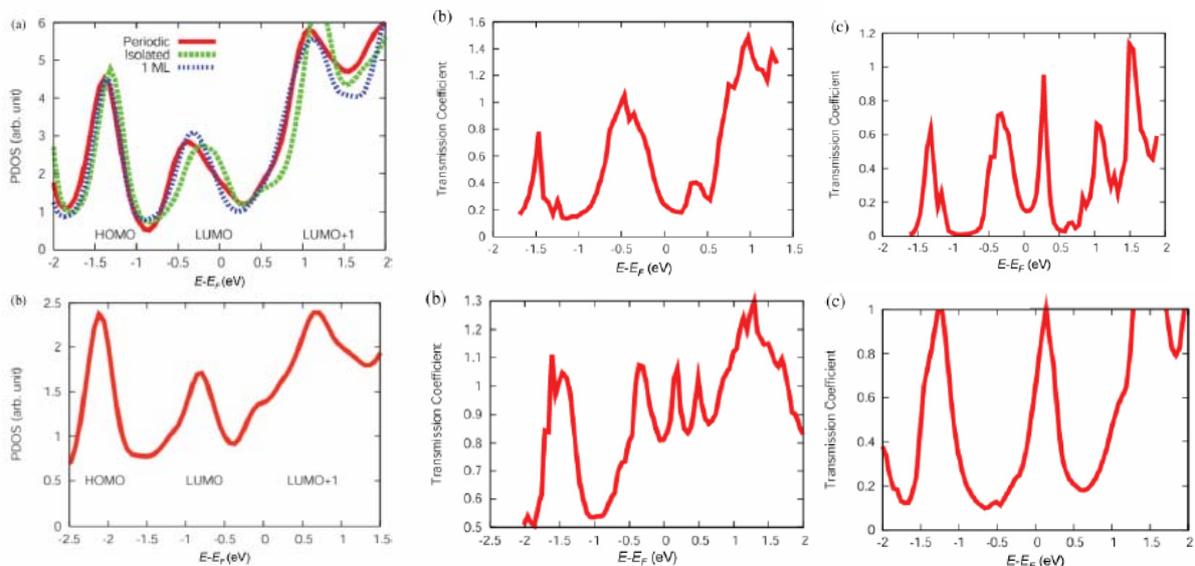


図 2 (上段) 左から、PTCDA/Ag(111)において分子に射影した状態密度、分子層数 2、3 での透過係数
(下段) 左から、PTCDA/Al(111)において分子に射影した状態密度、分子層数 2、3 での透過係数

参考文献

- [1] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki, Adv. Mat. 11(1999)605
- [2] Schwalb C H et al. PRL101(2008)146801
- [3] H. Nakamura, K. Yamashita, A. R. Rocha, and S. Sanvito, PRB78(2008)235420
- [4] T. Ohto, K. Yamashita and H. Nakamura, PRB84(2011)045417