

有機半導体の電位に依存した界面イオン液体の 局所構造と運動性のMD計算による解析

¹阪大院基礎工, ²阪大院工

○佐藤大輝¹, 宮本洋雄¹, 田邊一郎¹, 稲垣耕司², 森川良忠², 福井賢一¹

Analyses of potential-dependent local structure and dynamics of interfacial ionic liquids on organic semiconductors using molecular dynamics simulation

○Taiki Sato¹, Hiroo Miyamoto¹, Ichiro Tanabe¹, Kouji Inagaki², Yoshitada Morikawa², Ken-ichi Fukui¹

¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

² Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan

【Abstract】 Electric double layer formed at the ionic liquid/organic semiconductor interfaces effectively induces carrier accumulation, which realizes very low operating voltage of organic field effect transistor. However, molecular behavior at the interface has not been fully understood. In this study, we performed classical molecular dynamics (MD) simulation to analyze the local structure and dynamics of ionic liquid (BMIM-TFSI) at the interfaces. It was found that BMIM cations and TFSI anions on the fullerene (C₆₀(111)) electrode are localized at hollow sites surrounded by three C₆₀ molecules and atop sites above a C₆₀ molecule, respectively, at negative potential. At positive potential, ions of opposite charges were localized at these sites. In contrast to this checkerboard-like structure on the fullerene electrode, interfacial ionic liquid on the rubrene electrode showed higher mobility with rather random configuration regardless of the electrode potential.

【序】 イオン液体は新規電解液として期待されており、これを用いた有機電界効果トランジスタ(OFET)では従来の 1%以下という低電圧での駆動が報告されている^[1]。この省電力化はイオン液体と有機半導体電極の界面に生じた電気二重層がキャリアを効率的に蓄積することで実現されているが、電気二重層領域におけるイオン液体分子の挙動の微視的な理解は未だ十分でない。そこで本研究では、分子動力学法を用いてイオン液体 BMIM-TFSI と代表的な有機半導体であるフラレーンおよびルブレンとの界面を再現し、電位に依存した界面イオン液体の局所構造と運動性の変化を評価した。

【実験方法】 800 イオン対の BMIM-TFSI^[2,3]をフラレーン C₆₀ 単結晶(6.8790×7.0204 nm²)またはルブレン単結晶(7.2165×7.1930 nm²)^[4]と真空層で挟み、高さ 20 nm の計算セルを設計した(Fig. 1)。電圧印加状態を再現するために最表面層の有機半導体分子の HOMO または LUMO にあたる炭素原子に均一に点電荷を配置し、バルク領域のイオン数を調整することで系の中性を保った。Poisson 方程式から電極電位を評価し、PZC (potential of zero charge)に対して±1.10 V 程度の電位範囲で実験を行った。いずれの計算も GROMACS-5.0.7^[5]を使用し、NVT 条件および周期境界条件の下、12.5 ns の平衡化 MD および 20 ns のサンプル MD を 350 K で行った。

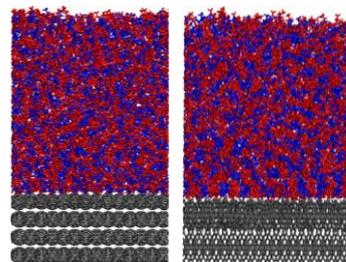


Fig. 1. Simulation cells. Red, blue and gray balls represent cations, anions and (left) C₆₀ or (right) rubrene, respectively.

【結果・考察】 BMIM(Fig. 2(a)) がもつブチル基は非極性なので、疎水性相互作用を反映して比較的電荷の小さい有機半導体側を常に向いており、電極電位による変化は小さい。そこで正電荷が集中している BMIM のイミダゾリウム環と負電荷をもつ TFSI(Fig. 2(b))に注目し、界面におけるそれぞれの存在確率の二次元分布を評価した。フラレン電極近傍において、電荷をもつ赤で示されるイミダゾリウム環と青で示される TFSI が交互に並んだ局所構造をとることが示された(Fig. 2(c, d))。これには BMIM-TFSI のイオンペアサイズと C₆₀ 単結晶の格子定数との一致が寄与していると考えられる。また負電位側において、イミダゾリウム環は 3 つの C₆₀ 分子に囲まれた hollow サイトに、TFSI は C₆₀ 分子の真上にあたる atop サイトに局在しているが、正電位側ではそれぞれ反対のサイトに局在している。つまり、hollow サイトでは電極との、atop サイトでは hollow サイトに存在する対イオンとの静電相互作用が支配的であり、電位極性によって安定なサイトが異なることが明らかとなった。

一方、ルブレネ電極近傍での二次元分布図はいずれの電極電位においても緑で示される領域が広く、界面イオン液体は比較的ランダムに運動していることが確認された(Fig. 2(e, f))。このランダムな局所構造と高い運動性は BMIM-TFSI のイオンペアサイズとルブレネ単結晶の格子定数が大きく異なるためと考えられる。また電極電位による変化が小さいのは、C₆₀ 単結晶表面の hollow サイトのように電極との静電相互作用によってイオンが強く安定化されるサイトがルブレネ表面には存在しないためだと考えられる。したがって、静電相互作用が重要な役割を果たす界面イオン液体の電位応答の描像は有機半導体電極の表面形状によって大きく異なると言える。これらの界面挙動はイオン液体と有機半導体表面に局在するキャリアとの相互作用を反映しており、OFET 動作下でのキャリア伝導を理解する上で重要である。発表では、電極電位に依存した界面イオン液体の配向や運動性も併せて、より詳細な議論を行う。

【参考文献】

- [1] S. Ono, S. Seki, R. Hirahara, Y. Tominari, J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 103313 (2008).
- [2] J. N. C. Lopes, A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2038 (2004).
- [3] J. N. C. Lopes, A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16893 (2004).
- [4] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, *J. Comput. Chem.*, **25**, 1157 (2004).
- [5] M. Abraham, T. Murtola, R. Schultz, S. Pall, J. C. Smith, B. Hess, E. Lindahl, *SoftwareX*, **1**, 19 (2015).

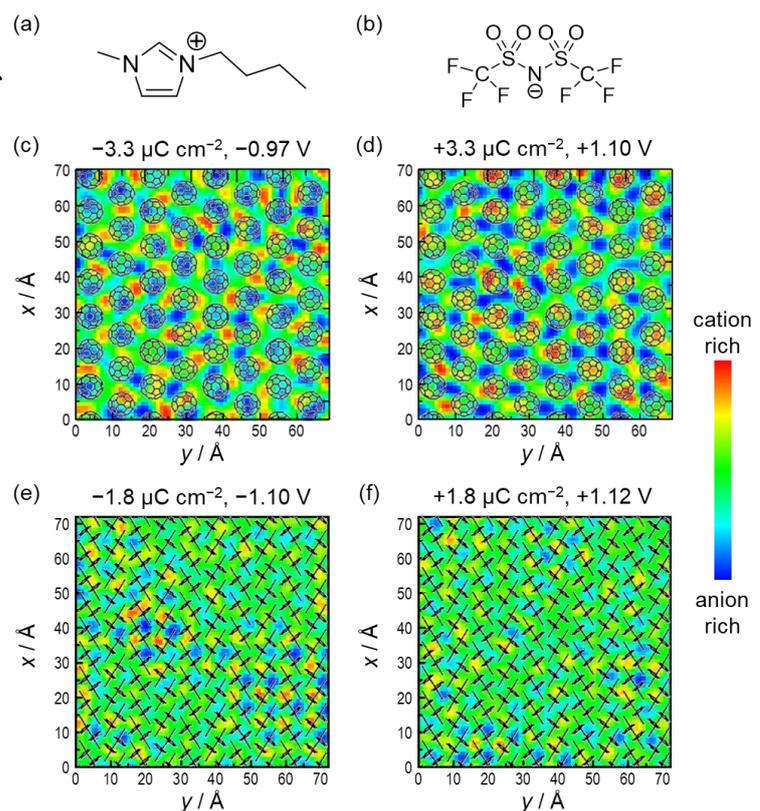


Fig. 2. Chemical structure of (a) BMIM cation and (b) TFSI anion. 2D distribution of interfacial ionic liquid on (c, d) the fullerene electrode and the (e, f) the rubrene electrode at (c, e) negative potential and (d, f) positive potential. Red, blue and green area represents cation-rich, anion-rich and coexisting or more mobile area, respectively.