

無極性分子結晶表面における真空準位の面方位依存性

(ソニー (株) マテリアル研究所 融合領域研究部) ○国清敏幸、鵜川彰人

【序】有機固体を用いた電子デバイス開発において、金属／有機界面で生じるキャリア注入障壁の制御は重要な課題である。だが注入障壁を評価する上で基準となる結晶表面の真空準位が、その面方位によりどのように変化するか言及されることは少なく、特に無極性分子に関しては問題として認識されていないように思われる。そこで我々は、新規FETチャネル材料として検討しているカルコゲン原子を含む無極性分子の結晶について真空準位の面方位依存性を理論計算により解析した。その結果、数百meVオーダーの異方性が存在する可能性があることが判り、そのような大きな異方性が無極性分子結晶で生じる原因について考察を行った。

【計算】計算には、ウルトラソフト擬ポテンシャル法による第一原理分子動力学プログラムVASP [1-4]を用いた。一般化勾配近似による周期的密度汎関数法により、ヘキサチオペンタセン (図1)、テトラチオテトラセン (図2) の結晶表面を有機層と真空層が交互に挿入された周期的スラブモデルで記述し、原子座標には、X線構造解析より得られた結晶構造を用いた。電子状態計算から求められる静電ポテンシャル V_C に対して、考察する表面の法線方向をz軸に取り、面単位格子の面積をAとした時の平均化された静電ポテンシャルは、次式で与えられる。

$$\overline{V}_C(z) = \frac{1}{A} \int_A dx dy V_C(x, y, z)$$

$\overline{V}_C(z)$ を、考察する各面について計算し、固体表面から十分離れて $\overline{V}_C(z)$ が一定となる値を真空準位として評価した。

【結果及び考察】HTP (110) 及び (001) 表面について、 $\overline{V}_C(z)$ を有機固体内部から真空領域へ向けてプロットしたものが図3である。横軸zは、有機結晶表面付近に位置するように原点を設け、縦軸の平均化静電ポテンシャルは、有機固体中のHOMOバンド上端のエネルギーを基準としてプロットしたものである。図中、固体表面から3Å以上離れた部分で、何れの $\overline{V}_C(z)$ も一定値に収束していることが確認できる。本解析結果から、両面方位の真空準位の差 ΔV_L が1.0 eV存在することが判った。また、同様にして、TTT (100) 及び (001) 表面の真空準位の解析を行った結果が図4である。両面方位の真空準位差 ΔV_L は、0.9 eVとなり、TTTについてもHTP同様に大きな真空準位の面方位依存性が存在することが判った。このことは、これらの有機固体を電子デバイスに用いる場合、異種材料との接合時において、例え無極性分子と言えども接触面における分子の配向が極めて重要であることを示唆する結果である。各々の材料について、他の面方位の真空レベルについても解析を行った結果、これらの真空レベルの異方性には、共通の傾向が認められ、分子の長手方向に対してほぼ垂直で、水素原子が多く露出したHTP (110)、TTT (001) 表面の真空準位が低く、逆に分子の長手方向にほぼ平行となるHTP (001)、及びTTT (100) 表面の真空準位が高くなる傾向にある。以上のような傾向と、これらの分子が、いずれも分子構造の対称性から極性を持たないという点から、我々は、異方性を生じる一因としてこれら分子の持つ多重極の結晶内配列に着目した。孤立分子の持

つ4極子モーメント、及び、分子分極率を分子軌道法で計算し、誘電体内部の4重極配列が結晶面上の真空準位に与えるシフト量を求め、比較を行ったところ、今回の表面電子状態計算による解析結果との間に強い相関が認められた。以上のことからHTP、TTT結晶表面の真空準位は、結晶内4重極配列が支配的に作用し、数百meVオーダーの強い面方位依存性を持つものと考えられる。

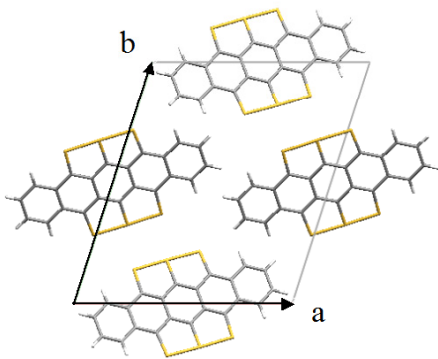


図1. ヘキサチオペンタセン結晶構造(c軸投影)

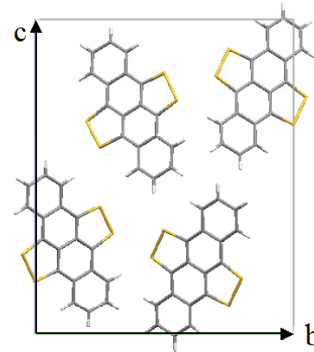


図2. テトラチオテトラセン結晶構造(a軸投影)

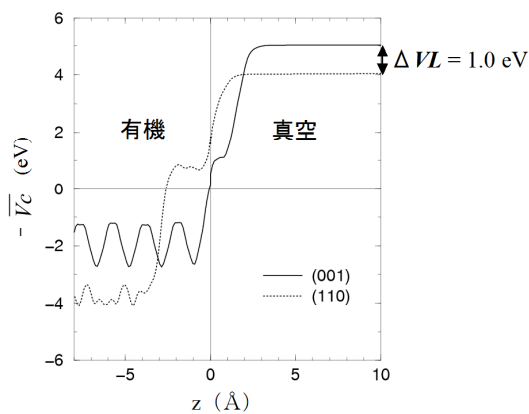


図3. ヘキサチオペンタセン結晶表面近傍のポテンシャル面平均値

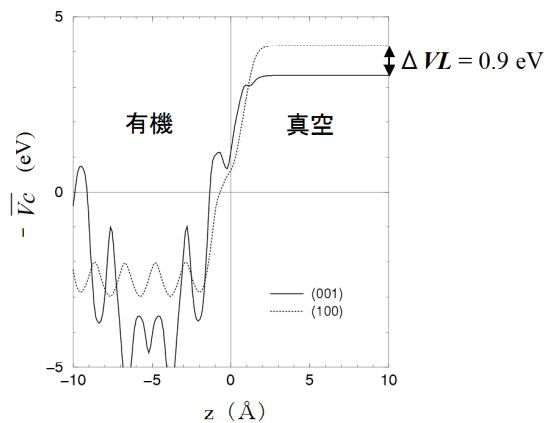


図4. テトラチオテトラセン結晶表面近傍のポテンシャル面平均値

- [1] G.Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558(1993); *ibid.* **49**, 14251 (1994). [2] G. Kresse and J. Furthmuller, Comput. Mat. Sci. **6**, 15 (1996). [3] G.Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996). [4] G. Kresse and J. Hafner, J. Phys.: Condens. Matt. **6**, 8245 (1994).