

# Si(001)表面に吸着したDAT分子の吸着構造 及びSTM像探針バイアス依存性

和歌山大学  
小田将人

共同研究者  
北陸先端大:富取、笹原、西村、村田  
金沢大 :新井

# 背景

---

☆有機LEDはすでに工業的に  
応用されているほど発展して来ている！



flexible display (sony)



TV (samsung)

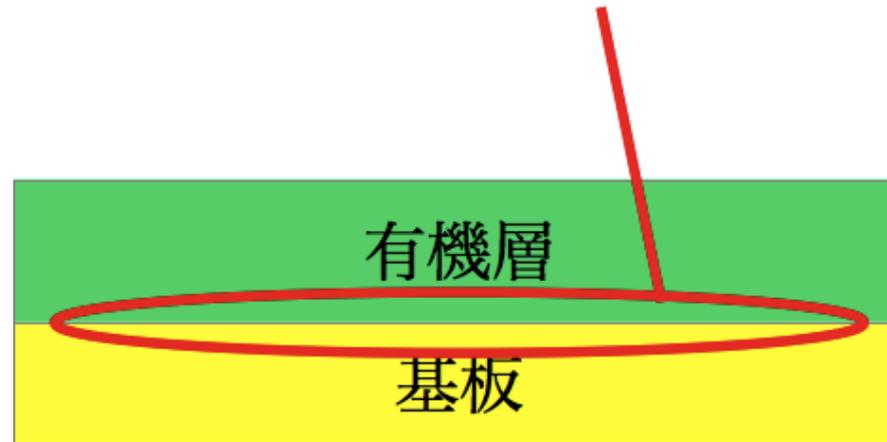
etc....

◎これまでは、無機半導体デバイスの無機半導体部分を  
有機半導体に置き換えることでうまく行っていた。  
(基礎物性はあまりよくわからないまま...)

•さらなる発展のためには、基礎物性の理解が必要！

- 無機/有機界面が(大事なのに)よくわからない

電荷注入過程で特に重要な、  
基板や電極との界面に関するミクロな状態  
はよくわかっていない...



一度作ってしまうと、  
界面構造の正確な測定が難しい...

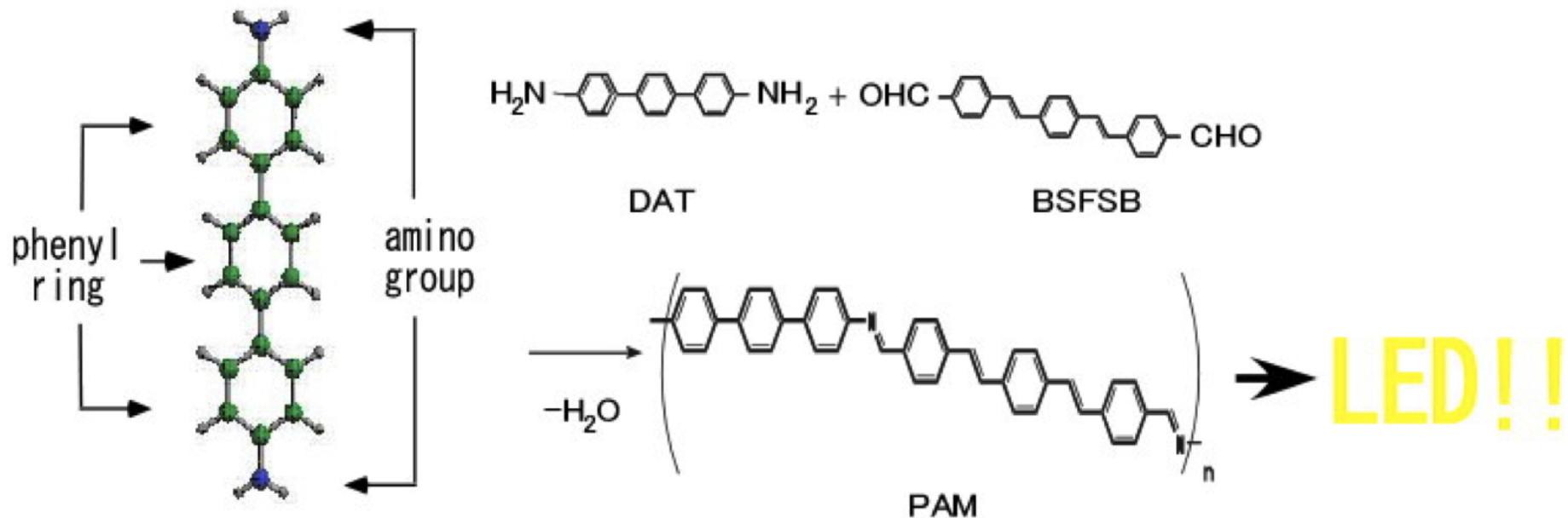
◎さらなる高機能化のためには、  
分子レベルで制御された界面が求められる

**界面をしっかりと制御した有機デバイスをつくりたい！！**

•ボトムアップに作れたらうれしい。

# Our Target

DATは真空蒸着重合することで、  
随意の厚みの有機LED素子を形成する



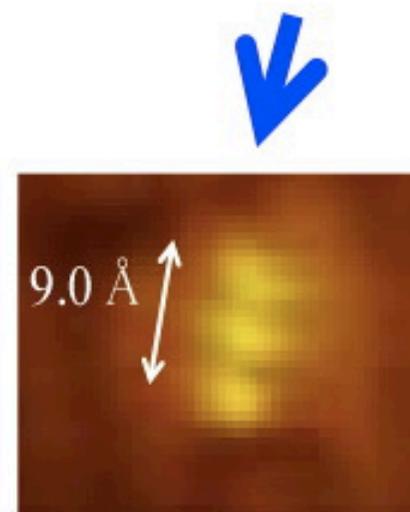
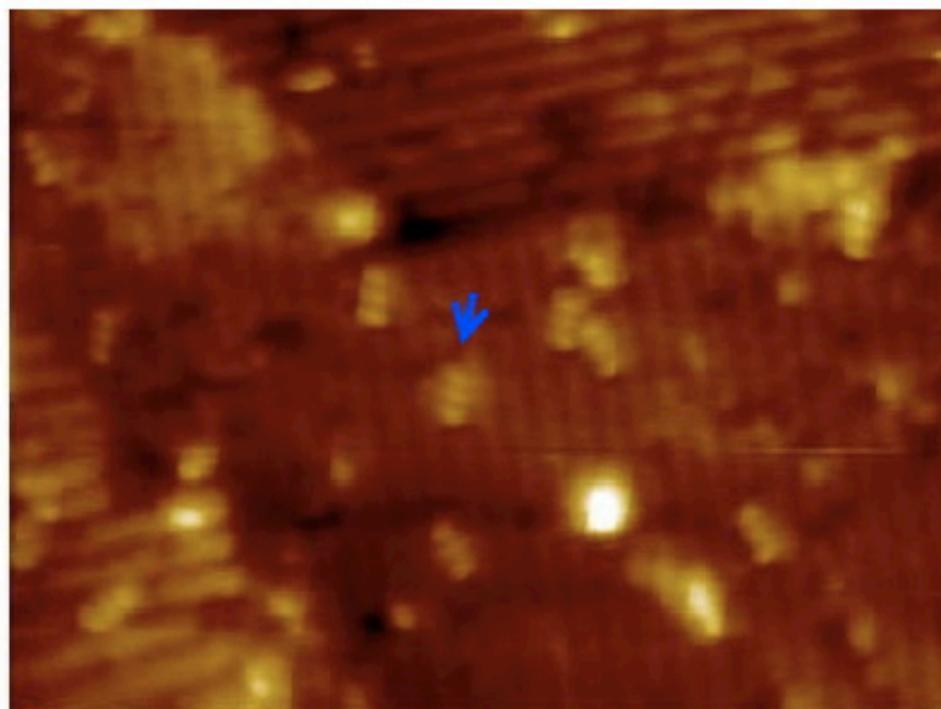
JJAP47(2008)1271

Si基板上に分子レベルで整列させれば、  
LED素子の高機能化が期待できる!!?

☆まずはSi基板にDATを蒸着してみよう…

# STM image of DAT on Si (001)

(Experimental results)

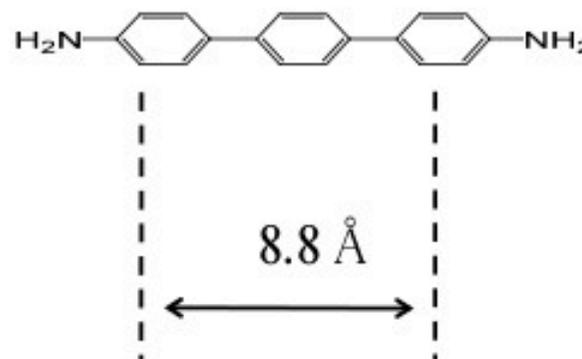


$V_{\text{tip}} = -1.5 \text{ V}$ ,  $I_{\text{tunnel}} = 0.05 \text{ nA}$ .

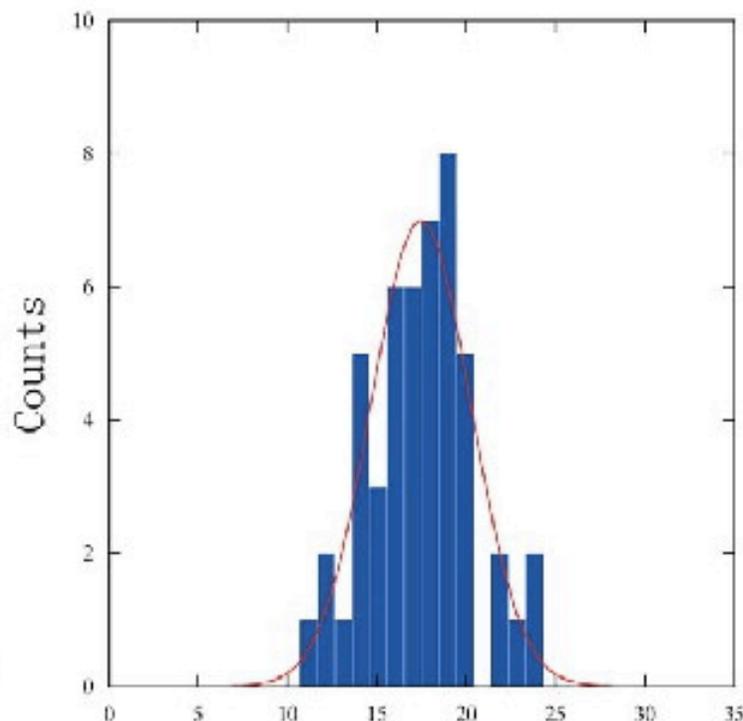
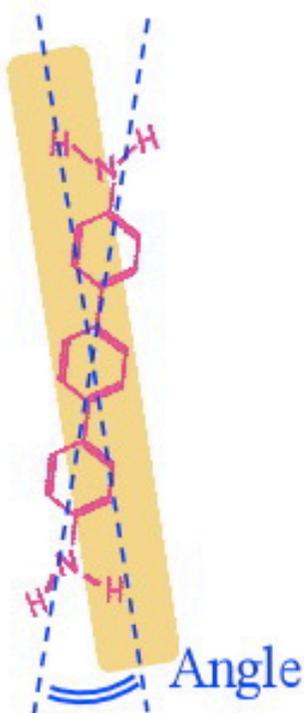
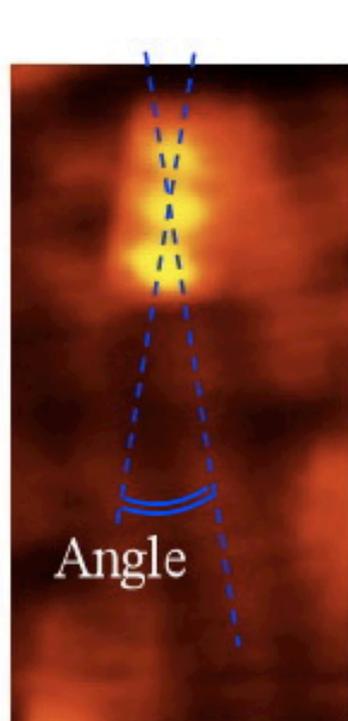
24 nm x 16 nm

DAT on Si(001) 0.06 /nm<sup>2</sup>

@RT



# よくわからないところ…

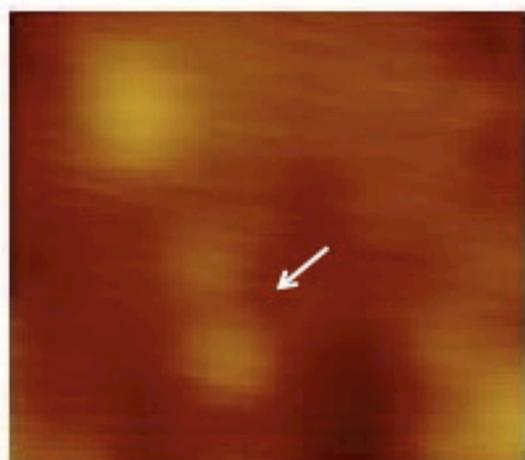


- DATはSiダイマー列に対して  
17° くらい傾いてるのは何で？

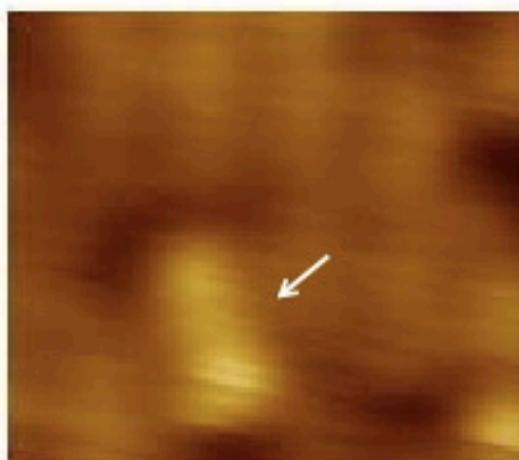
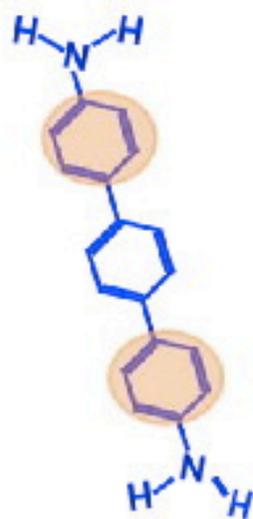
- 両端のアミノ基は、  
NH<sub>2</sub> or NH?  
(H解離)

吸着構造の詳細は  
STMだけではよく解らない…

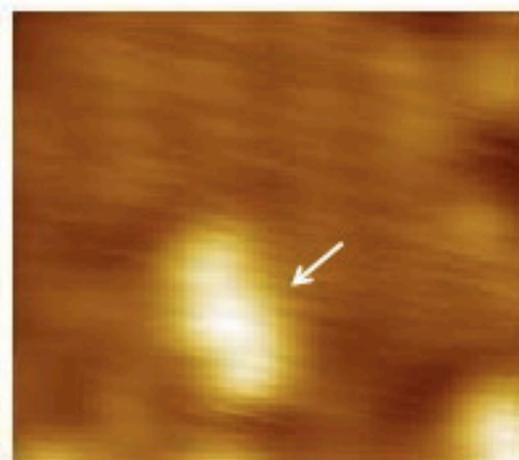
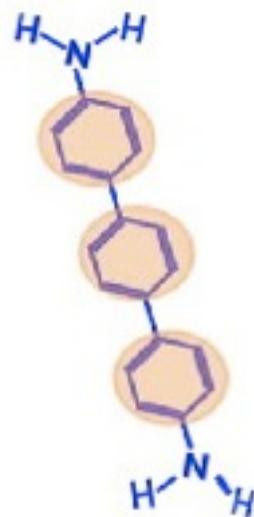
STMの探針電圧を変えると…



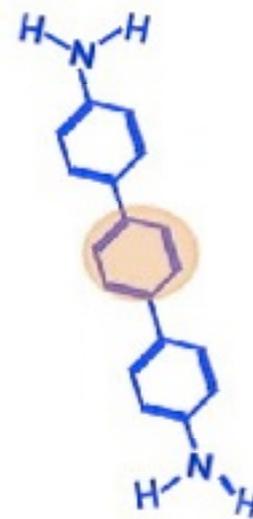
$V_{tip} = -1.5 \text{ V}$



$V_{tip} = +1.0 \text{ V}$



$V_{tip} = +1.5 \text{ V}$



この依存性はどっからくるの？

# 目的・手法

---

- 吸着構造をもう少し詳しく知りたい…

特によく分からないこと

- Siダイマーに対して17°程度傾くのはなんで？
- 両端はNH<sub>2</sub>なのか？ NHなのか？
- STM像のバイアス依存性の起原？

目的：電子状態計算で上記疑問を解決する

手法：密度汎関数に基づく第一原理計算

## PHASE

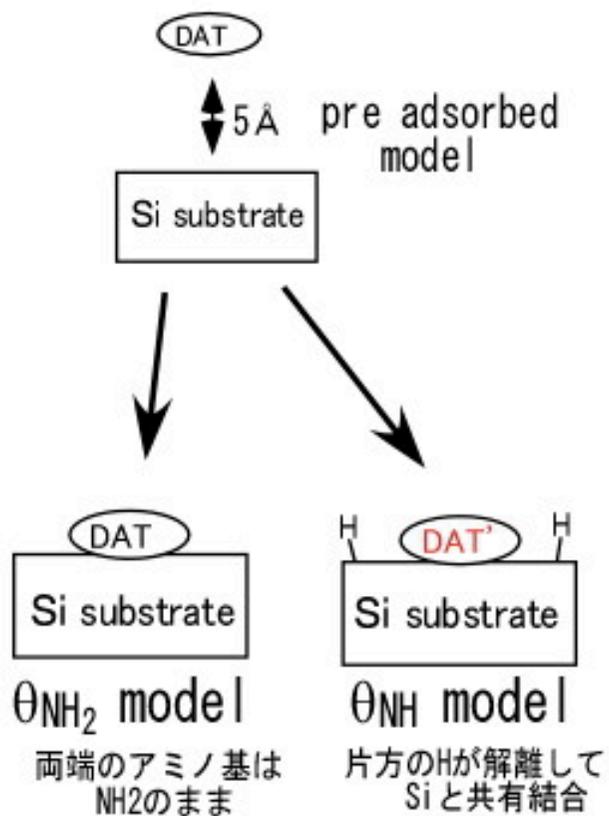
- Pseud potentials (GGA, ultrasoft)
- Plane wave based expansion ( $E_{\text{cut}} = 30 \text{ Ry}$ )

東京大学生産技術研究所  
革新的シミュレーション研究センター  
(<http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp>)

# Calculation Models

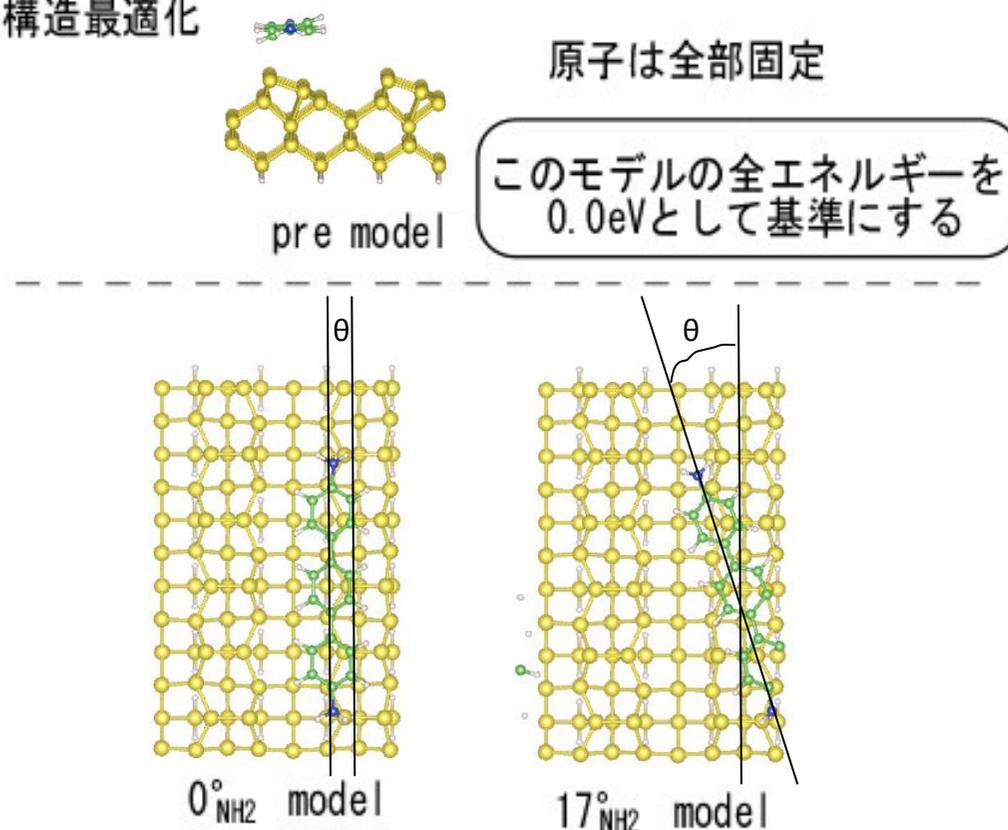
4つの吸着モデルの電子状態を計算した。(Si (001) 4×6 slab)

・モデルの概略図



$\theta: 0^\circ, 17^\circ$

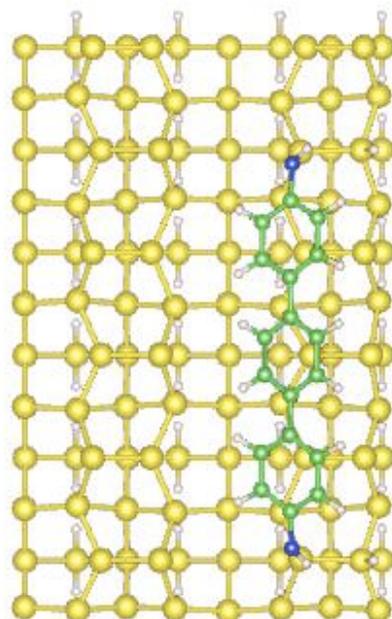
・構造最適化



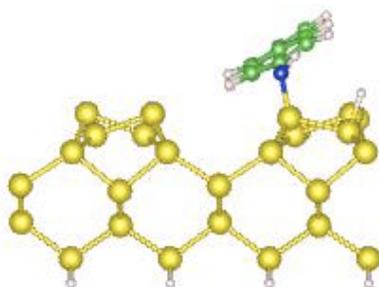
角度は構造最適化始める前の角度で定義  
(最適化後は  $\theta$  から少しずれてる可能性あり)

◎分子と第2層目までのシリコン原子を最適化する

# $0^\circ_{\text{NH}}$ and $0^\circ_{\text{NH}_2}$ models



top view of  $0^\circ_{\text{NH}}$



front view of  $0^\circ_{\text{NH}}$

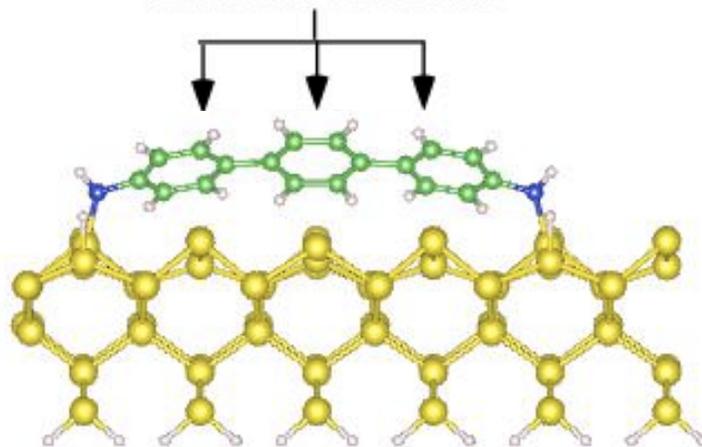
$$E(0^\circ_{\text{NH}_2}) = -0.20 \text{ eV}$$

$$E(0^\circ_{\text{NH}}) = -1.66 \text{ eV}$$

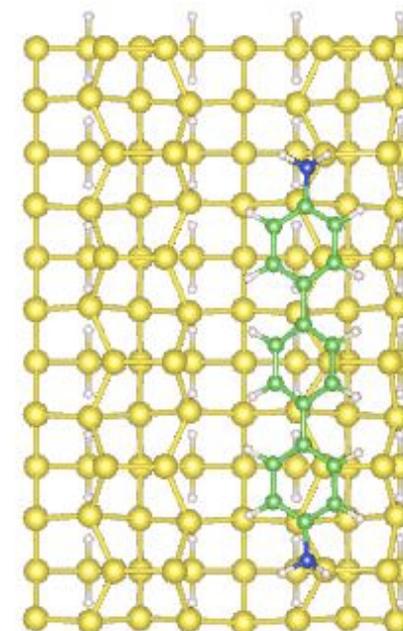
- $0^\circ_{\text{NH}}$  と  $0^\circ_{\text{NH}_2}$  では構造は大體同じ.  
(両端のアミノ基以外)

• DATのフェニル環とSiダイマーの間隔がたまたま同じだった  
× ちょうどSiのダングリングボンドが  
フェニル環の真ん中に来るので安定な結合をつくれな

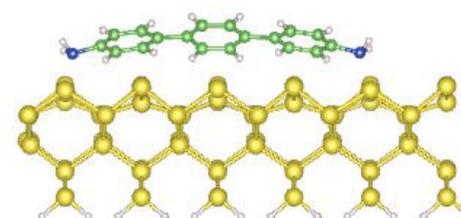
フェニル基とSi間に  
化学的な結合はない



side view of  $0^\circ_{\text{NH}}$

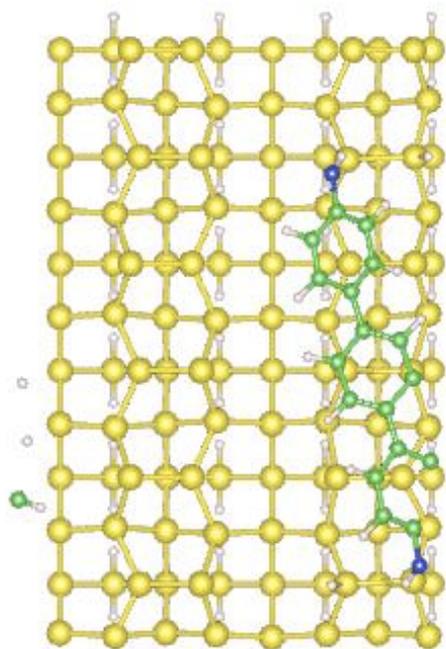


top view of  $0^\circ_{\text{NH}_2}$

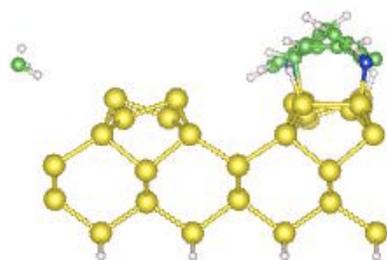


side view of  $0^\circ_{\text{NH}_2}$

# $17^\circ_{\text{NH}}$ and $17^\circ_{\text{NH}_2}$ models



top view of  $17^\circ_{\text{NH}}$



front view of  $17^\circ_{\text{NH}}$

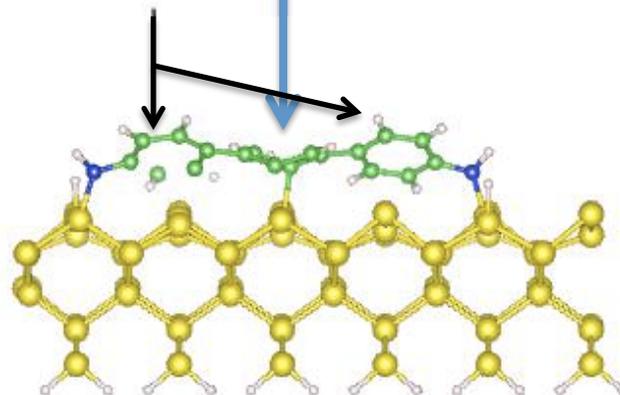
$$E(17^\circ_{\text{NH}_2}) = -0.89\text{eV}$$

$$\odot E(17^\circ_{\text{NH}}) = -2.34\text{eV}$$

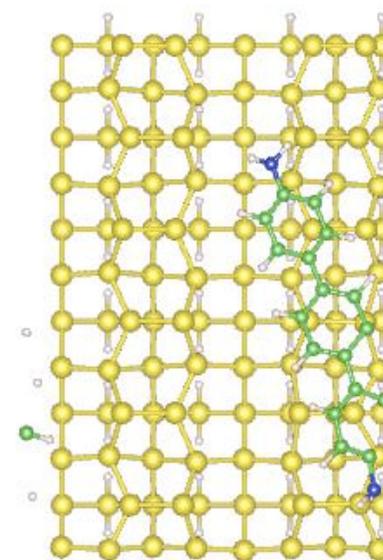
- $17^\circ_{\text{NH}}$  と  $17^\circ_{\text{NH}_2}$  では構造は大体同じ。  
(両端のアミノ基以外)

☆中央のフェニル基がSiダイマーと  
バタフライ結合を形成!!

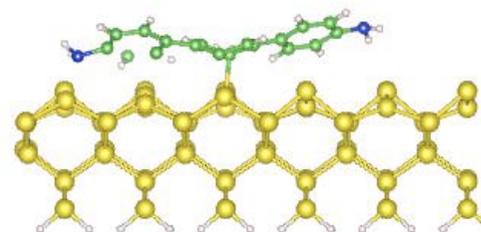
両側のフェニル基とSi間に  
化学的な結合はない



side view of  $17^\circ_{\text{NH}}$

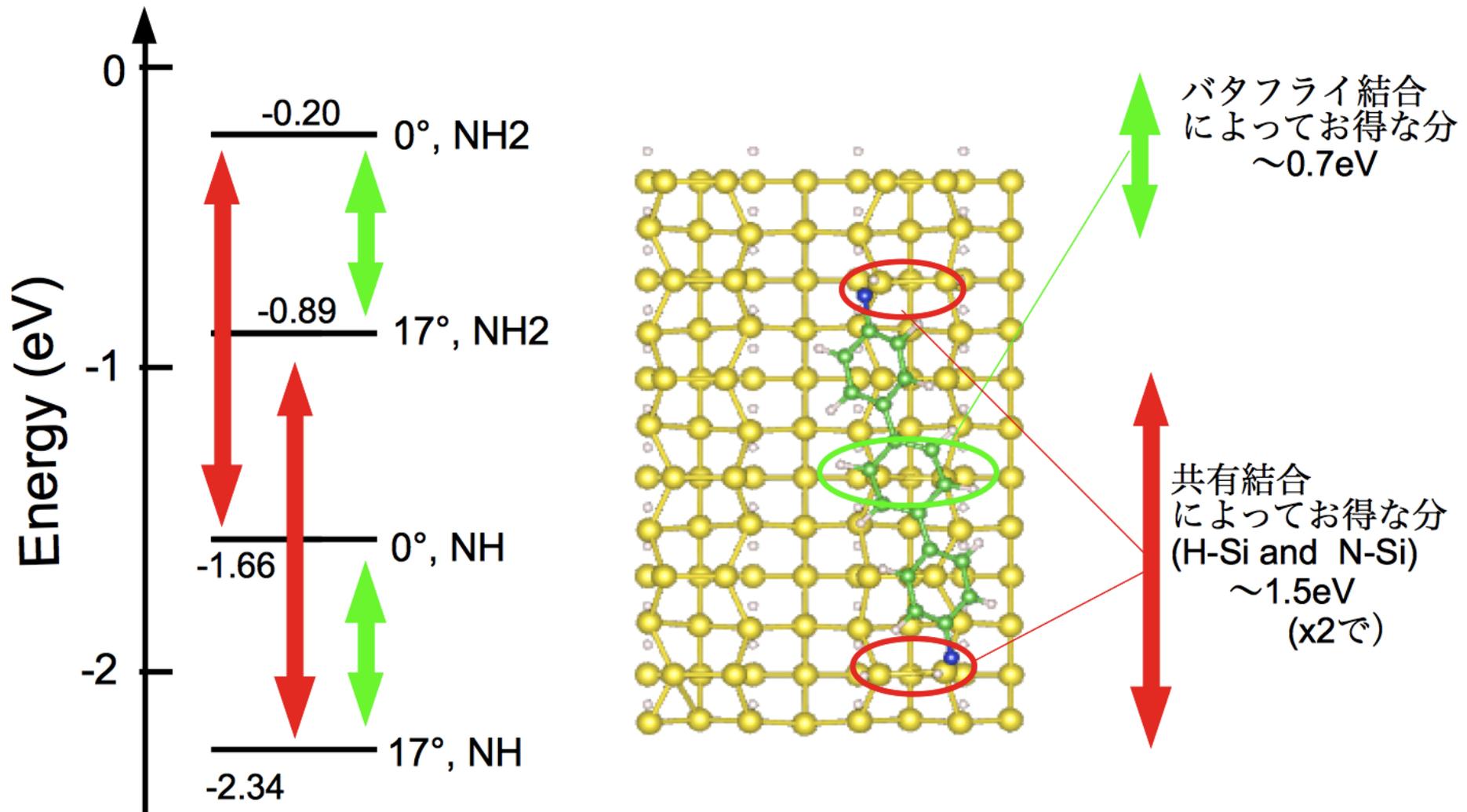


top view of  $17^\circ_{\text{NH}_2}$



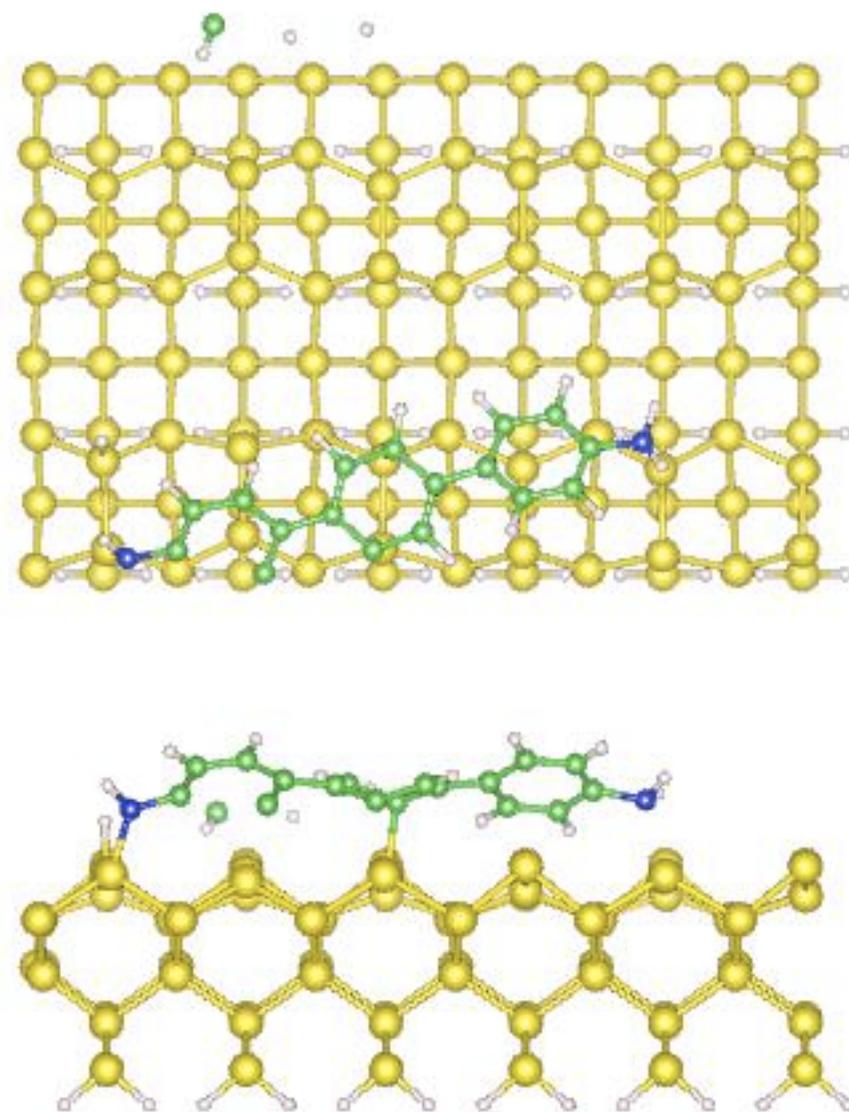
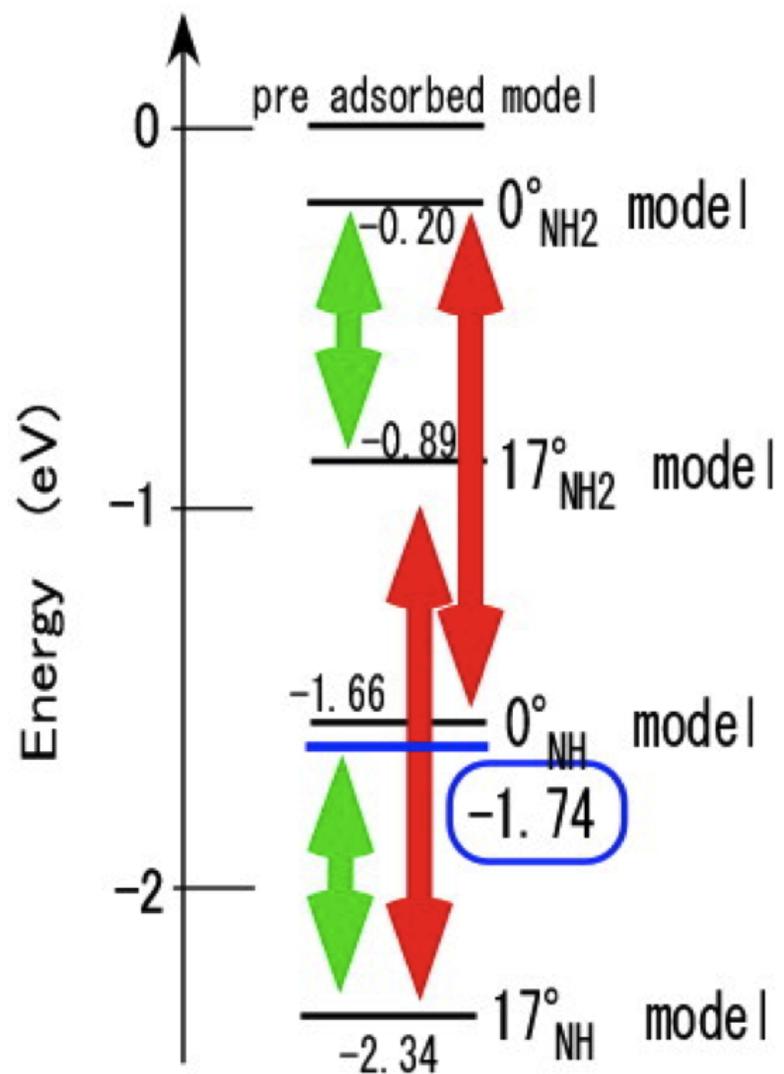
side view of  $17^\circ_{\text{NH}_2}$

# エネルギーを比較する

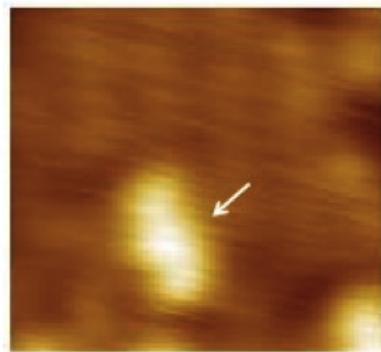


17°, NH (H解離) モデルが安定。 実験結果とも同じ傾向。

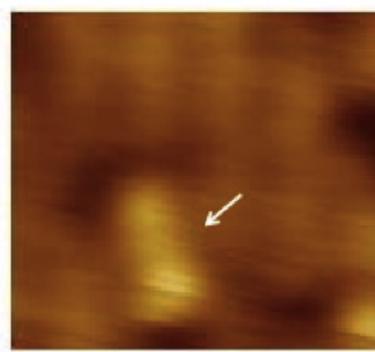
# 片方だけH解離



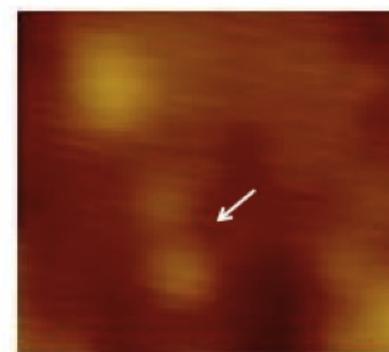
- 安定構造はだいたいわかった。バイアス依存性は？



$V_{\text{tip}} = +1.5 \text{ V}$



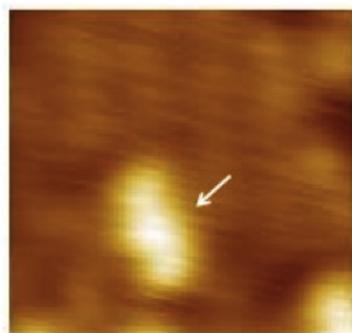
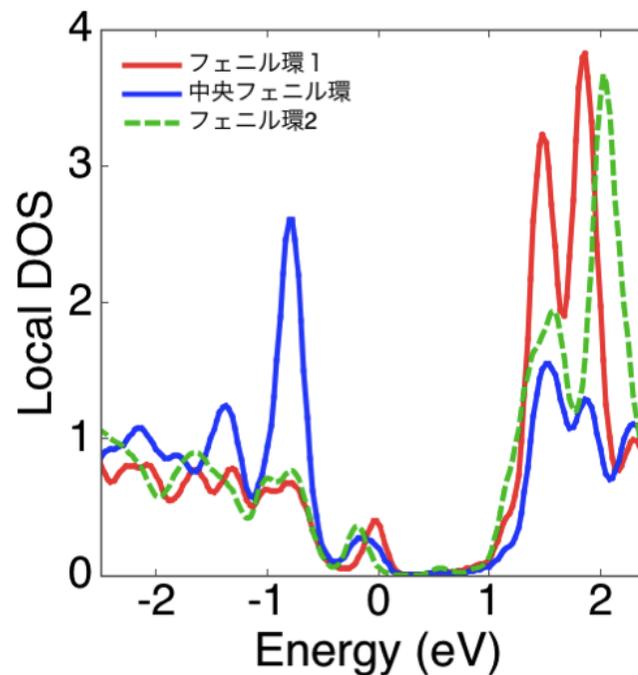
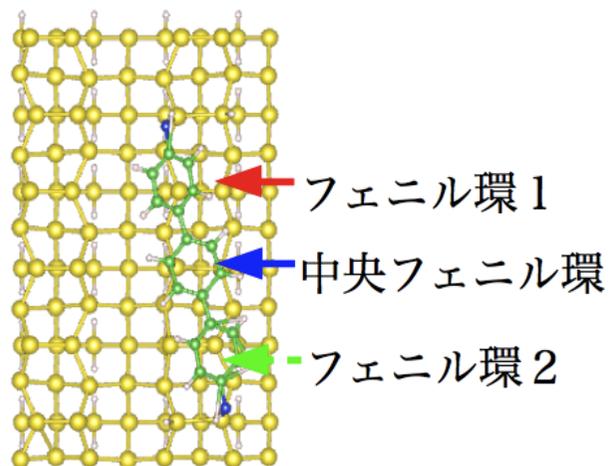
$V_{\text{tip}} = +1.0 \text{ V}$



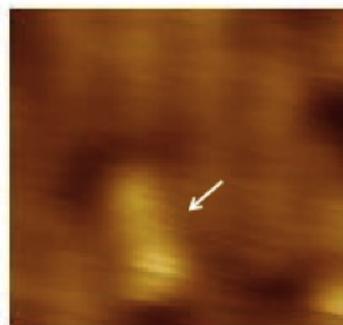
$V_{\text{tip}} = -1.5 \text{ V}$

# 状態密度とSTM像の関係

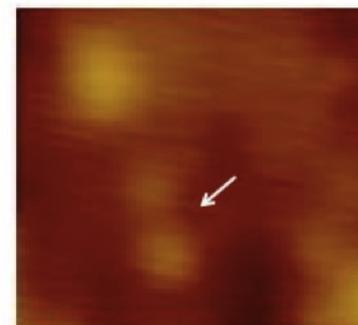
☆STM像バイアス依存性を見るために、  
各フェニル環に対する局所DOSを計算した。



Vtip = +1.5 V



Vtip = +1.0 V



Vtip = -1.5 V

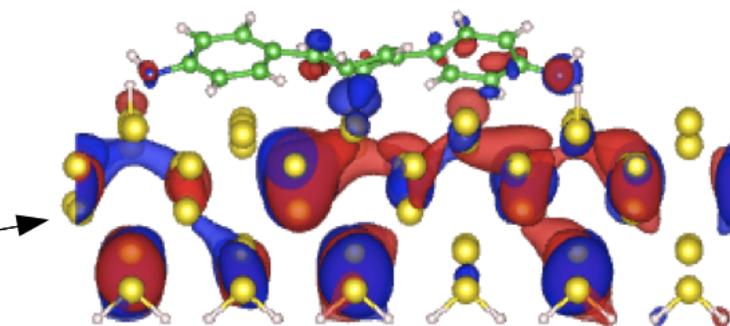
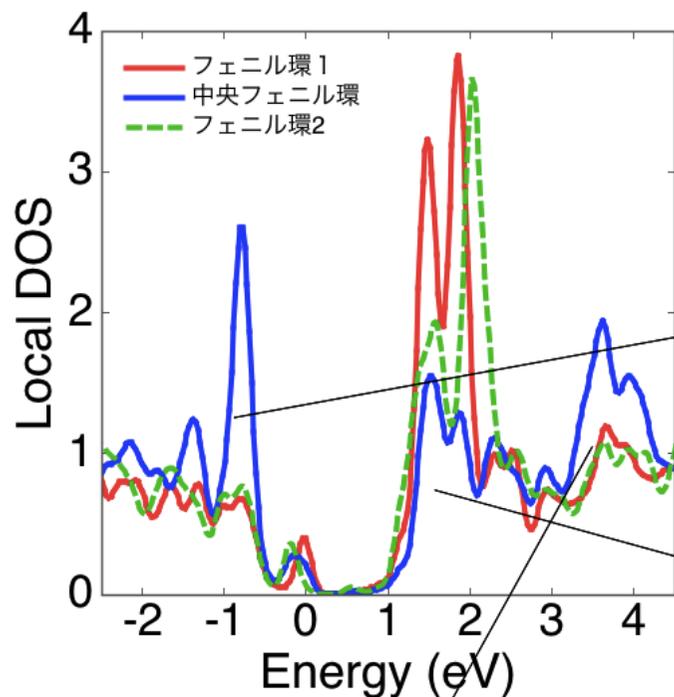
※Vtip = -Vsub

○STM像とだいたい一致する

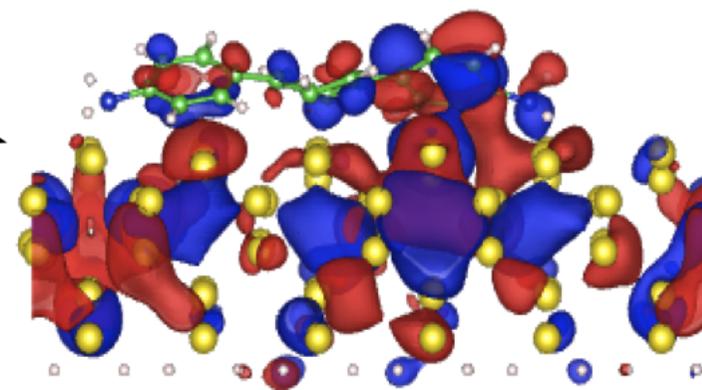


吸着構造は妥当！

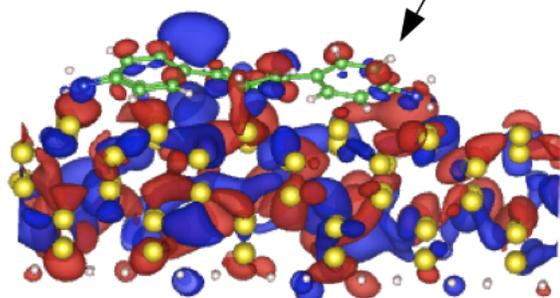
# 状態密度と波動関数の関係



$E = -0.90$  バタフライ結合の軌道がある！



$E = +1.33$  バタフライ(反)結合がない...



$E = +3.65$  反結合軌道！

- ☆-1eV付近の中央フェニル環のピークは、  
Siとのバタフライ結合の分両端よりDOSが大きい
- ★+1.5eV付近には反結合軌道(+3.6eV)が、  
まだ現れないため両端の方がDOS大きい

# まとめ

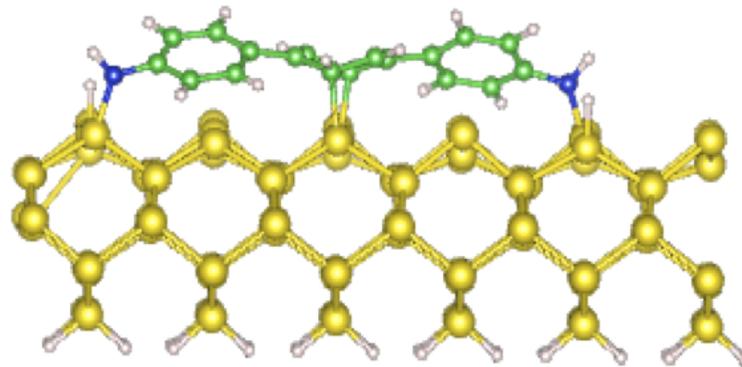
---

Si(001)表面に吸着したDAT分子の安定構造と電子状態を、第一原理電子状態計算を用いて解析した。

◎いくつかの吸着モデルの全エネルギーを比較することで、安定構造を明らかにした。

- DATはSiダイマー列に対して17°程度傾く
- 両端のアミノ基はH解離してSiと共有結合を作る
- 中央のフェニル環はSiダイマーとバタフライ結合を作る

◎状態密度と波動関数の解析から、STM像のバイアス依存性を明らかにした



☆実験では、本研究の 17°, NH モデルに近い構造が実現されているはず

おわり

# おわり

※PHASEにはSTM像計算機能が備わっています！！！！