

## 第3章 結果と考察

はじめの5つの節で、 $C_{60}$  単層からなるモデルを用いた計算の結果を示し、これに対する考察を行う。この部分が本論文の主要な部分である。続く2つの節では、 $C_{60}$  層を3層用いたモデルにおける結果を示し、単層モデルの妥当性について議論する。最後に、Thomas-Fermi法による解析の結果を示し、前節までの結果と比較する。

### 3.1 構造最適化

はじめに中性  $C_{60}(111)$  層の構造最適化を行った。その結果、中性 (111) 層における  $C_{60}$  分子の構造は孤立  $C_{60}$  分子のものとほぼ変わらないことが分かった。計算で得られた C-C の結合長は一重結合のものが  $1.45\text{\AA}$ 、二重結合のものが  $1.39\text{\AA}$  であり、これらは  $C_{60}$  分子の実験値と良く一致している [60, 61]。この結果は分子間の相互作用が弱いことを反映している。また、 $C_{60}(111)$  層の凝集エネルギーは  $8.55\text{ eV/atom}$  となり、これは孤立分子での計算値  $8.54\text{ eV/atom}$  と fcc 構造での計算値  $8.56\text{ eV/atom}$  の中間の値である。

次に、電場効果ドーピング  $C_{60}$  の構造最適化の結果を説明する。電場効果ドーピング  $C_{60}$  の最適構造を中性の構造と比較すると、いくつかの C-C 結合の結合長が長くなっていることが分かった。図 3.1 に、それぞれのキャリア数での最適構造における C-C 結合長の分布を示す。ここで点線は中性  $C_{60}(111)$  層での C-C 結合長の分布である。また、 $Q$  は単位胞当たりのキャリア数を表し、この値が正の場合はホール、負の場合は電子の数を表す。キャリア数が少ない  $Q = \pm 1$  では、C-C 結合長の分布は中性の場合からそれほどずれていない。しかし、キャリア数が多くなるにつれてずれは大きくなる。 $Q = -2$  と  $Q = \pm 3$  では、著しく結合長が長くなっている二重結合が3本、さらに  $Q = -3$  では一重結合のなかにもその結合長がかなり長くなっているものが見られる。

電場効果ドーピングによって著しく結合長が変化する C-C 結合は、図 2.3 で番号をつけた6個の C 原子からなる結合 (上端六角形を構成する結合) である。二重結合 C1-C2 と一重結合 C2-C3 の結合長を、キャリア数に対してプロットしたものを図 3.2(a) に示す (六角形の中心を3回軸が貫いているので、C3-C4 と C5-C6 の長さは C1-C2 の長さに等しく、C4-C5 と C6-C1 の長さも C2-C3 の長さに等しい)。これを見ると、まずホールドーピングでも電子ドーピングでもキャリア数が多くなるにつれて二重結合 C1-C2 の結合長は長くなることが分かる。また、キャリア数が同じでも電子ドーピングの方がホールドーピングより変化が大きく、かつ電子ドーピングでは二重結合と共に一重結合の結合長も長くなる。上端六角形を構成する C-C 結合に対して、それ以外の C-C 結合の結合長はあまり変化しない。その例として、下端六角形を構成する二重結合と一重結合の結合長をキャリア数に対してプロットしたものを図 3.2(b) に示す。これを見ると、キャリアがドーピングされても結合長がほとんど変化していないことが分かる。

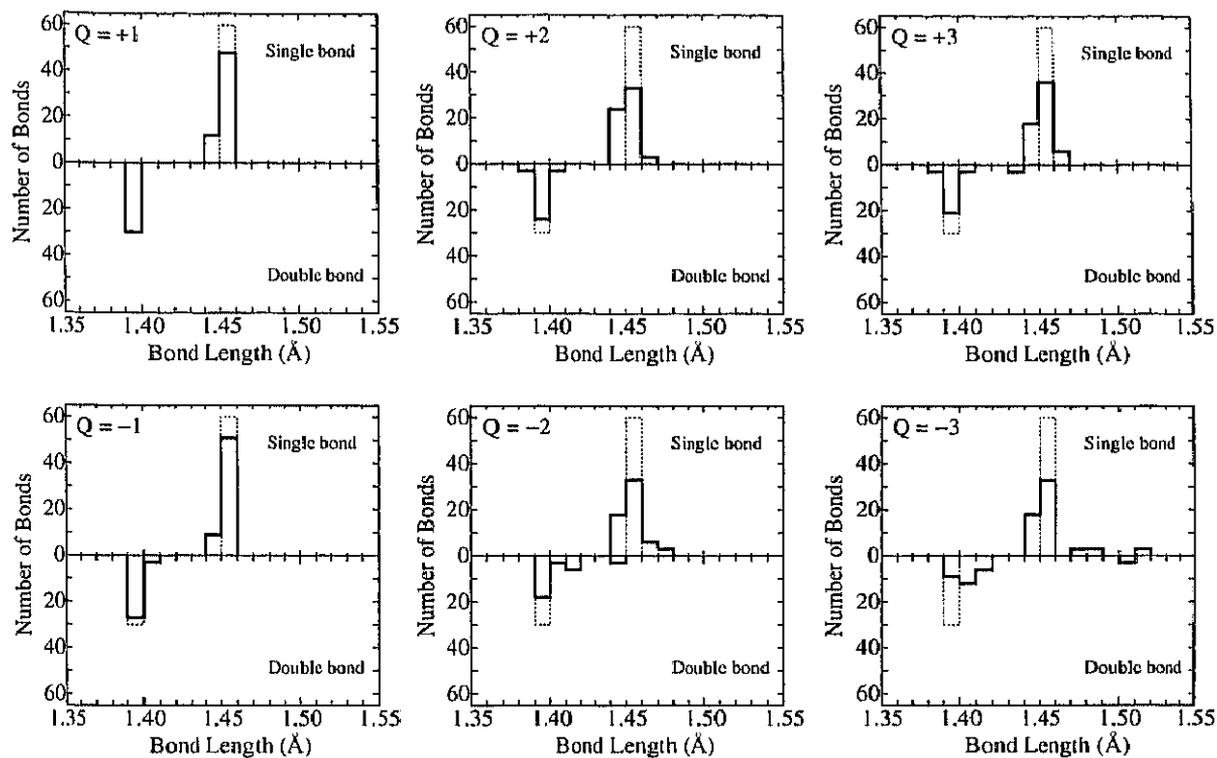


図 3.1: 最適構造における C-C 結合長の分布. 点線は中性  $C_{60}$  での結合長の分布である.  $Q$  は単位胞当たりのキャリア数を表し, この値が正の場合はホール, 負の場合は電子の数を表す.

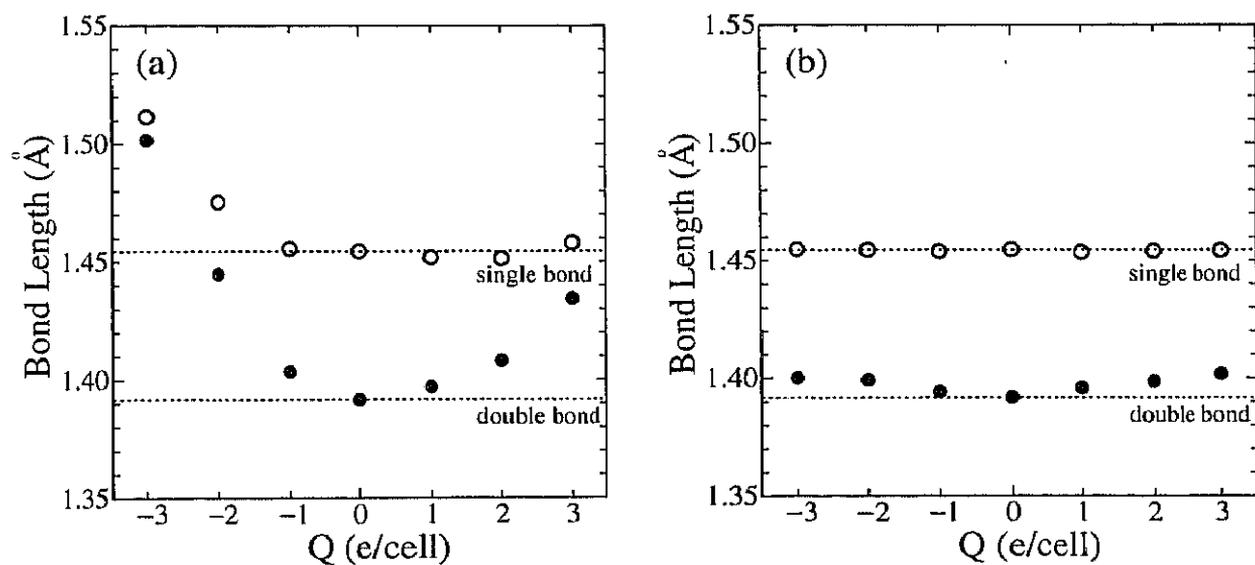


図 3.2: C-C 結合長のキャリア数依存性 (a) 上端六角形における一重結合と二重結合 (b) 下端六角形における一重結合と二重結合. 点線は中性の場合の一重結合と二重結合の結合長を示している.

以上のような電場効果ドーピングによる結合長の変化は、電荷密度の変化によって説明される。3.2節で示すように上端六角形付近では電場効果ドーピングによって $\pi$  電子的な電荷密度が変化する。ホールドーピングの場合は二重結合に対して結合性の電荷密度が減少し、電子ドーピングの場合は反結合性の電荷密度が増加する。そのために、ホールドーピングでも電子ドーピングでも上端六角形を構成する二重結合は弱くなり、その結合長が長くなる。また、上端六角形の表側 ( $C_{60}$  ケージの外側) での電荷密度の増加が裏側 (ケージの内側) よりも大きくなっている。そのため、電子ドーピングの場合には、外側でより増加した電子による引力が上端六角形の原子核に働くことになる。これは、上端六角形全体がケージの外側に広がるような力である。したがって、この力によって二重結合の伸びも大きくなり、かつ一重結合も長くなる。ホールドーピングの場合には、ケージの外側でより電子が減少するので、上端六角形全体をケージの内側に引き込むような力が働く。しかし、これは $\pi$  電子的な電荷密度の減少によって二重結合が伸びようとする力と競合する。このため、電子ドーピングの場合に比べて結合長の変化は小さくなっている。

最後に緩和エネルギーについて述べる。図 3.3 に、構造最適化により得られた緩和エネルギーのキャリア数依存性を図 3.3 に示す。ここで緩和エネルギーとは最適化をせずにドーピングのみを行ったときの  $C_{60}(111)$  の全エネルギーから、構造最適化後の全エネルギーを引いたものである。図 3.3 を見ると緩和エネルギーは  $Q$  の符号に対して非対称となっており、キャリア数が同じでも電子ドーピング  $C_{60}$  の方がホールドーピング  $C_{60}$  よりも緩和エネルギーが大きいことが分かる。これは電子ドーピング  $C_{60}$  の方が構造の変化が大きいことを反映している。

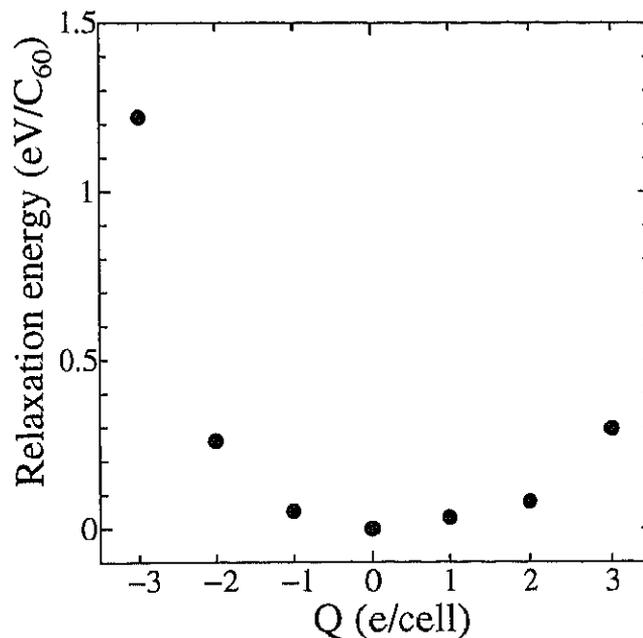


図 3.3: 緩和エネルギーのキャリア数依存性.

## 3.2 電荷密度分布

はじめに、マリケンポピュレーション解析によって評価した各C原子の価数について述べる。これによって電場効果ドーピングによってC<sub>60</sub>分子がどのように帯電しているのかをおおまかに見ることができる。図3.4(a)は構造最適化前の結果、図3.4(b)は最適化後の結果である。どちらの結果においても、まず北半球上の各C原子はホールドープの場合は正に、電子ドープの場合は負にそれぞれ帯電していることが分かる。しかし、南半球上の各C原子はほぼ中性のままである。即ち、電荷密度の変化は北半球では大きく、南半球では小さい。最適化前後を比べると、構造変化の大きいQ = -3の結果が若干異なっているが、定性的な様子は変わらない。

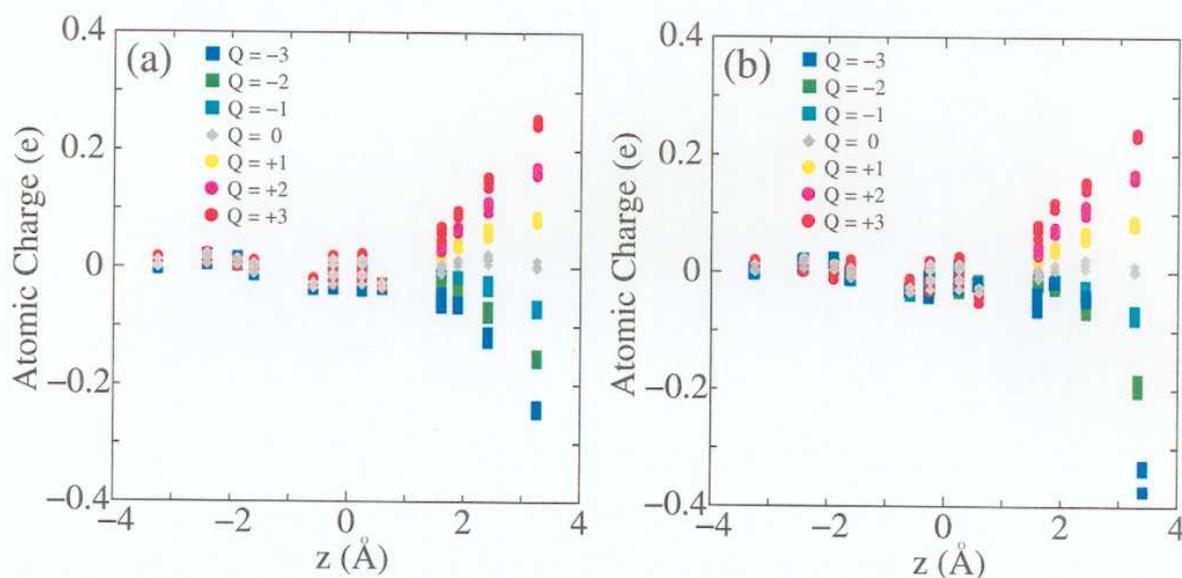


図 3.4: C原子の価数 (a) 構造最適化前 (b) 構造最適化後. 横軸は各C原子のz座標の値であり、その原点はC<sub>60</sub>分子の中心である。

続いて、電荷密度の変化をより詳しく調べるために各空間座標  $\mathbf{r}$  点において差電荷密度  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_f(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})$  を計算した。ここで  $\rho_f(\mathbf{r})$  は電場効果ドーピングC<sub>60</sub>の全電荷密度(最適化前の構造で計算した)、 $\rho_0(\mathbf{r})$  は中性C<sub>60</sub>の全電荷密度である。図3.5に、 $Q = +3$ における  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = -0.033e/\text{\AA}^3$  の等電荷密度面を示す。これはホールドープによって電荷密度が減少した領域に対応している。また、図3.6に  $Q = -3$ における  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = 0.025e/\text{\AA}^3$  の等電荷密度面を示す。これは電子ドープによって電荷密度が増加した領域に対応している。図3.5および図3.6から、上端六角形付近の $\pi$ 電子的な電荷密度が大きく変化していることが分かる。ホールドープの場合は二重結合に対して結合的な電荷密度が減少している。これに対して、電子ドープの場合は二重結合に対して反結合的な電子密度が増加している。

次に、C<sub>60</sub>分子の中心を含むyz面における差電荷密度分布を見てみる。この面における中性C<sub>60</sub>の全電荷密度分布を図3.7に示しておく。ホールドープC<sub>60</sub>の差電荷密度分布を図3.8に、電子ドープC<sub>60</sub>のものを図3.9にそれぞれ示す。上で述べた $\pi$ 電子的な電荷密度の大きな変化が、この図でも見られる。さらに、 $\pi$ 電子的な電荷密度の増減はC<sub>60</sub>ケージの

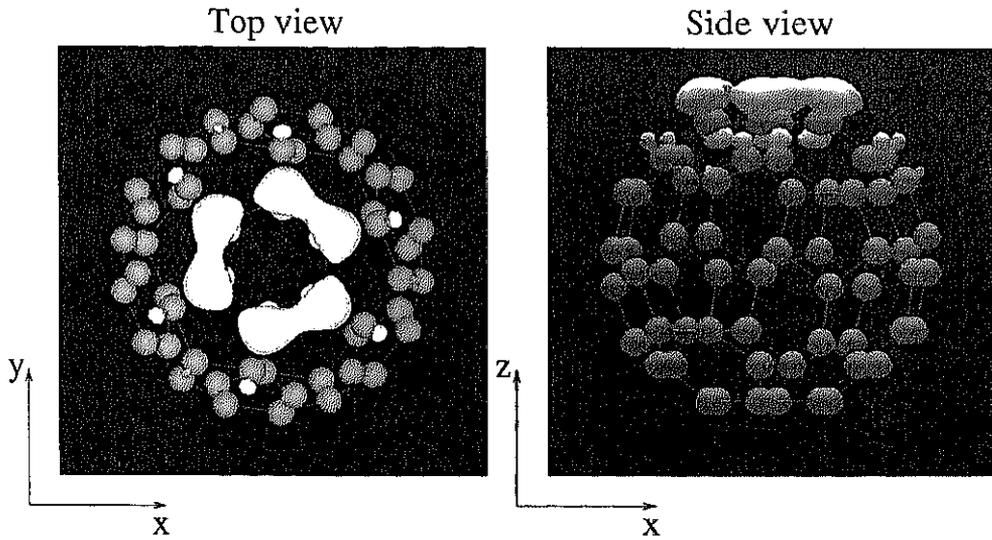


図 3.5:  $Q = +3$  における  $\Delta\rho(r) = -0.033[e/\text{\AA}^3]$  の等電荷密度面

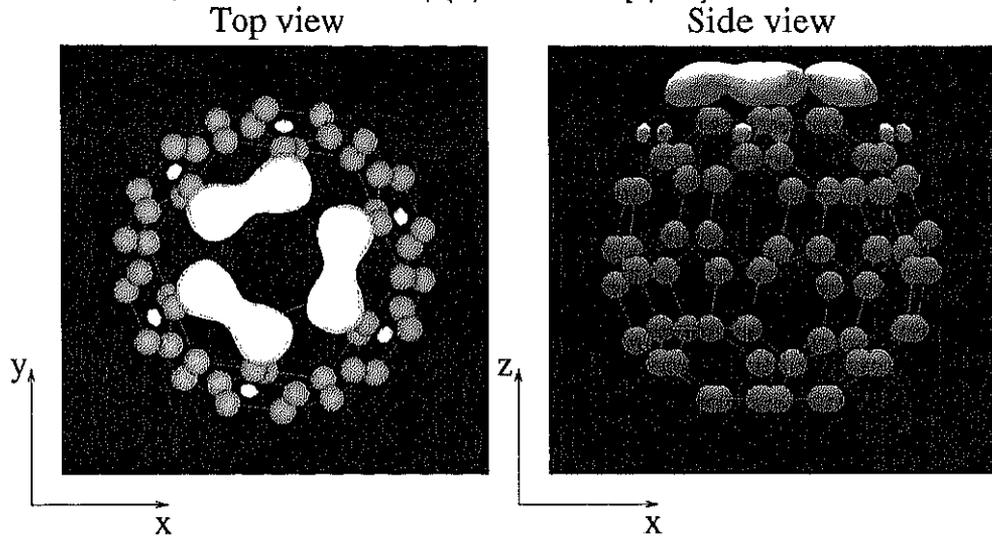


図 3.6:  $Q = -3$  における  $\Delta\rho(r) = 0.025[e/\text{\AA}^3]$  の等電荷密度面

内側では小さく、ケージの外側で大きいことが分かる。π 電子的な電荷密度変化が大きい領域の  $C_{60}$  球殻上では、π 電子的な電荷密度とは逆の変化が見られる。すなわち、この  $C_{60}$  球殻上では、ホールドーパの場合は電子密度が増加し、電子ドーパの場合は減少している。これは、ホールドーパの場合は全電子数の減少により電子のクローンポテンシャルが小さくなり、波動関数がより球殻側に収縮したためと考えられる。また電子ドーパの場合は全電子数の増加により電子のクローンポテンシャルは大きくなり、波動関数が球殻からより外側へ広がってしまったためと考えられる。

次にキャリアの波動関数について述べる。キャリアの波動関数とは、ホールドーパの場合は  $h_u$  バンドの空状態、すなわち  $h_u$  ホールの波動関数、電子ドーパの場合は  $t_{1u}$  バンドの占有状態、すなわち  $t_{1u}$  電子の波動関数である。図 3.10 に、ホールドーパ  $C_{60}$  の最もエネルギーの高い  $h_u$  バンドの電子密度 ( $\Gamma$  点における波動関数を 2 乗したもの) を示す。ここで、中性の波動関数も比較のために示した。また、後に示すようにこのバンドはすべて

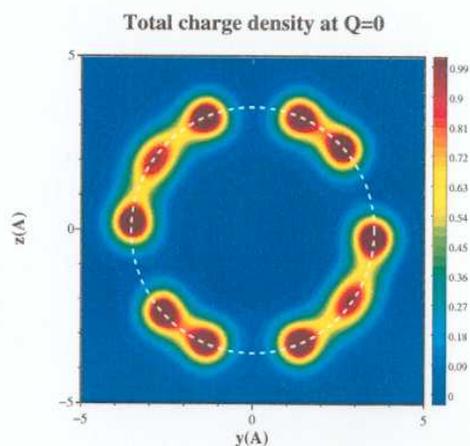


図 3.7: 中性  $C_{60}$  の  $yz$  面における全電荷密度分布.  $C_{60}$  分子の球殻に相当する半径  $3.5 \text{ \AA}$  の円を白い点線で描いてある.

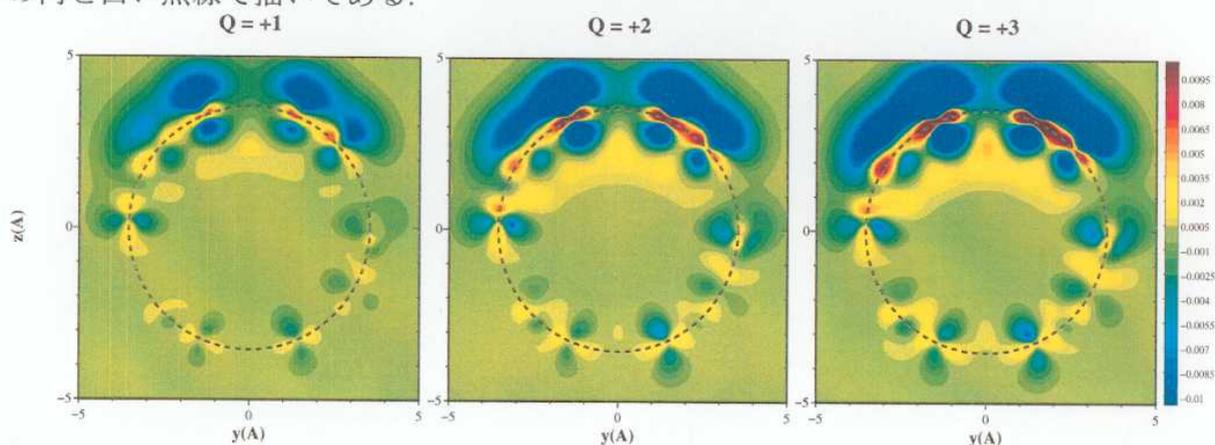


図 3.8: ホールドーピング  $C_{60}$  の  $yz$  面における差電荷密度分布.  $C_{60}$  分子の球殻に相当する半径  $3.5 \text{ \AA}$  の円を点線で描いてある.

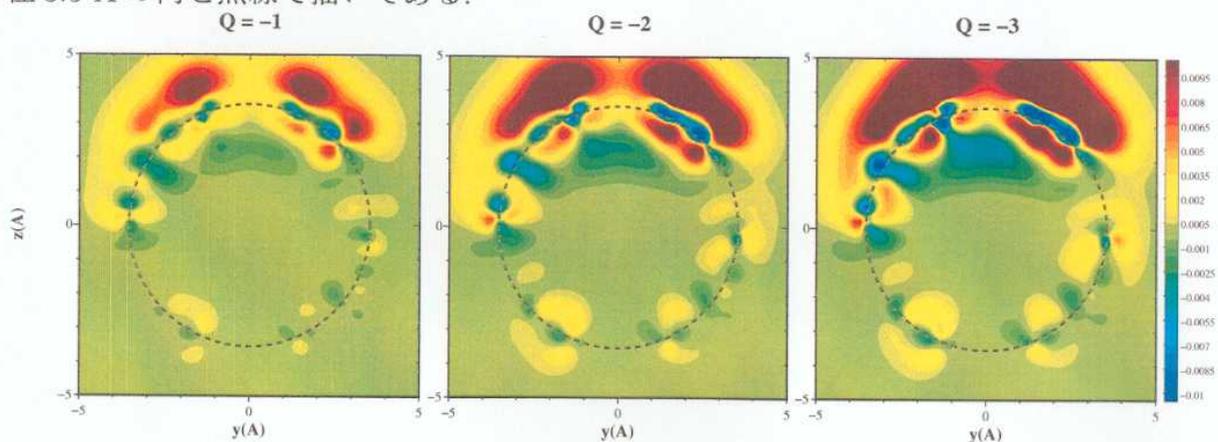


図 3.9: 電子ドーピング  $C_{60}$  の  $yz$  面における差電荷密度分布.  $C_{60}$  分子の球殻に相当する半径  $3.5 \text{ \AA}$  の円を点線で描いてある.

のキャリア数において  $\Gamma$  点で 2 重に縮重しており, 図 3.10 には 2 つのバンドの電子密度を合わせたものを示してある. 同様に, 図 3.11 には, 中性  $C_{60}$  および電子ドーピング  $C_{60}$  のエネ

ルギーの低い  $t_{1u}$  バンドの電子密度を示す. この  $t_{1u}$  バンドも  $\Gamma$  点において 2 重に縮重しており, 図 3.11 には 2 つのバンドの電子密度を合わせたものを示してある. これらを見るとキャリア数が増えるにしたがって, 南半球では波動関数の振幅が減少し, 北半球では増加している. すわわち, これらの波動関数は分極している. ただし, ここで示したキャリアの波動関数だけでは図 3.8 と図 3.9 に示した差電荷密度を説明できない. 他のバンドの波動関数も分極しており, それらとキャリアの波動関数が合計されて実際の電荷密度分布が実現されている.

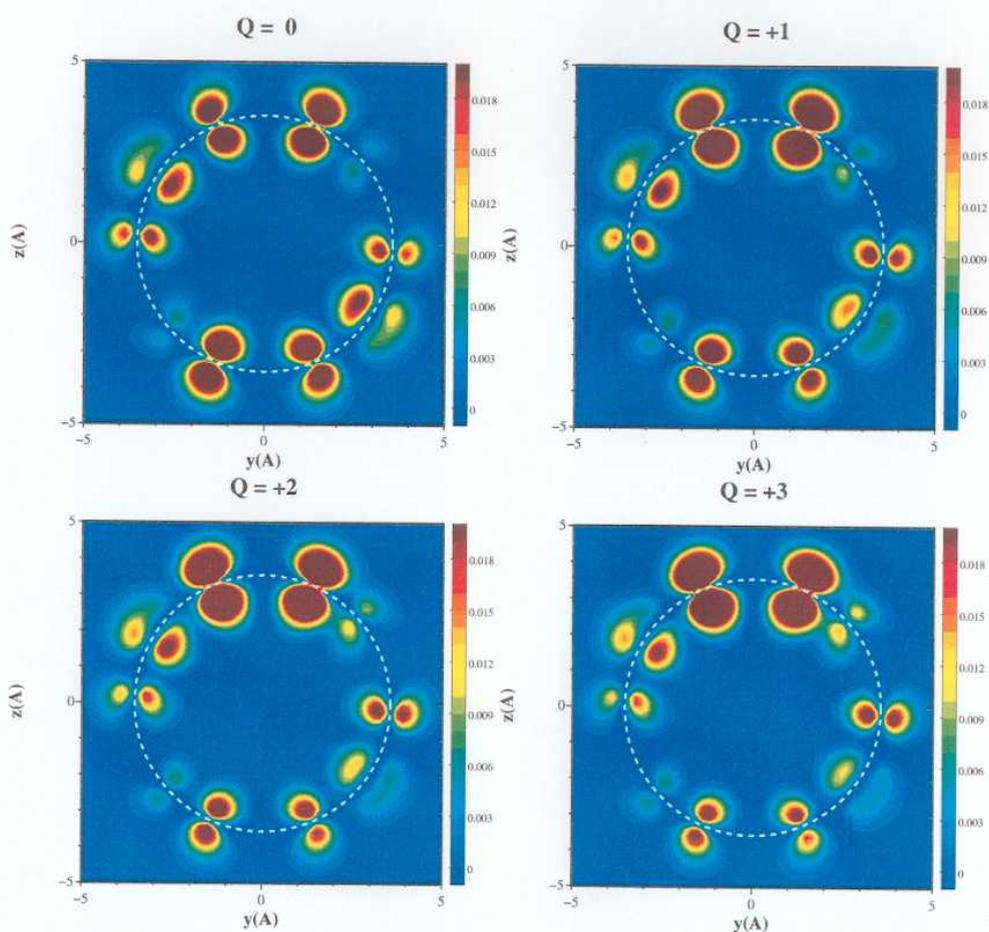


図 3.10: 中性  $C_{60}$  とホールドーブ  $C_{60}$  の  $h_u$  バンドの波動関数.  $C_{60}$  分子の球殻に相当する半径 3.5 Å の円を点線で描いてある.

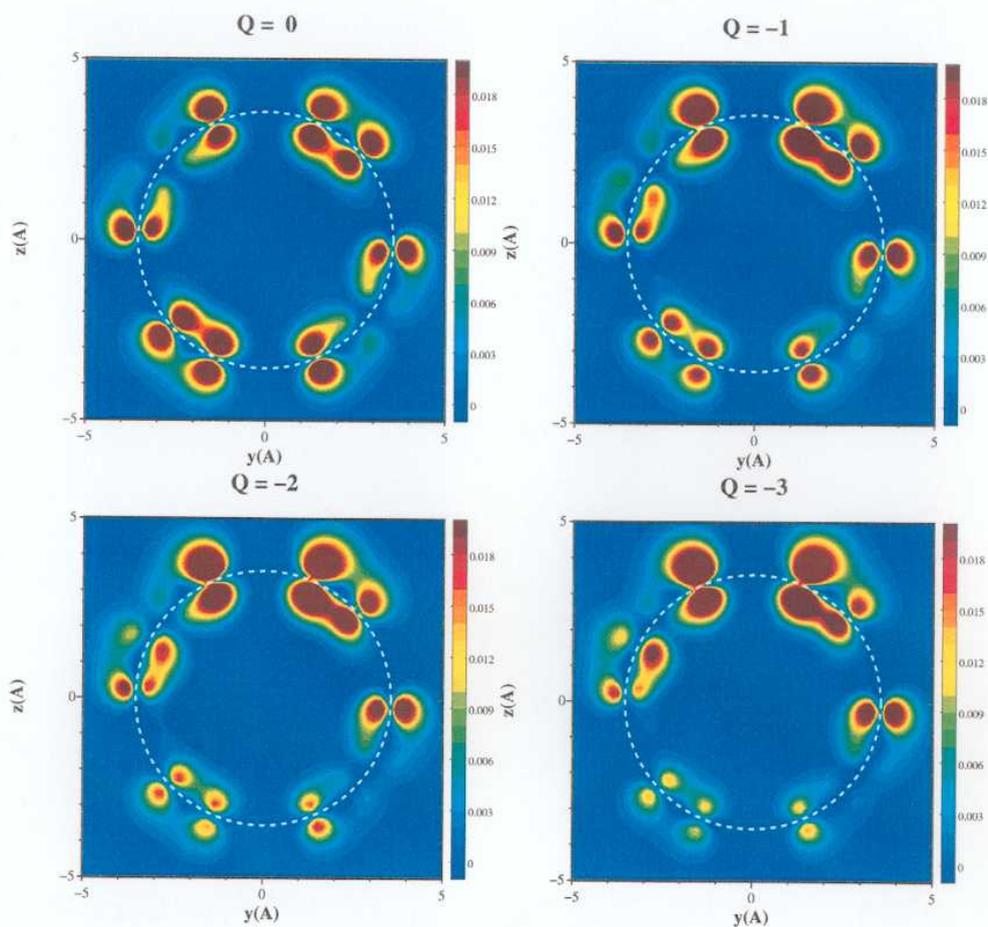


図 3.11: 中性  $C_{60}$  と電子ドープ  $C_{60}$  の  $t_{1u}$  バンドの波動関数.  $C_{60}$  分子の球殻に相当する半径  $3.5 \text{ \AA}$  の円を点線で描いてある.

### 3.3 ポテンシャル

この節では、電場効果ドーピングによって誘起されるポテンシャルの変化について述べる。電場効果ドーピングでは、電極による一様電場や前節で示した電荷密度分布の変化によって、電子が感じるポテンシャルも大きく変化していると考えられる。ここでは、単位胞内にある  $a$  番目の C 原子の  $i$  軌道にいる電子が感じるポテンシャルを次式で評価する。

$$V_i^a = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \chi_i^{a*}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \chi_i^a(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

$\chi_i^a(\mathbf{r})$  は  $a$  番目の C 原子の  $i$  軌道の波動関数であり、 $v(\mathbf{r})$  はセルフコンシステント計算で得た静電ポテンシャルと交換・相関ポテンシャルを合わせたものである。もちろん、静電ポテンシャルには電極による一様電場によるポテンシャルも含まれている。

まず、図 3.12 に中性の場合 ( $Q = 0$ ) での各 C 原子の  $1s$ ,  $2s$ ,  $\pi$  軌道に対する結果を示す。各軌道の波動関数は中性 C 原子のものを用いた。ただし、 $\pi$  軌道としては  $C_{60}$  分子の球殻に垂直な方向を向いた  $2p$  軌道を用いた。また、図の横軸は各 C 原子の  $z$  座標の値であり、その原点は  $C_{60}$  分子の中心である。これらの結果を見ると、 $1s$ ,  $2s$ ,  $\pi$  電子のいずれの場合においても、その電子の感じるポテンシャルは C 原子の座標に依らず、ほぼ一定であるこ

とが分かる。中性の場合は電極からの一様な電場がなく、電荷密度も各原子まわりでほぼ同じなので、これは当然の結果である。しかしながら  $\pi$  軌道については  $z = 0$  付近で若干ポテンシャルが小さくなっている。これは、 $z = 0$  付近の  $\pi$  軌道は隣接した  $C_{60}$  分子の方向に伸びているためと考えられる。

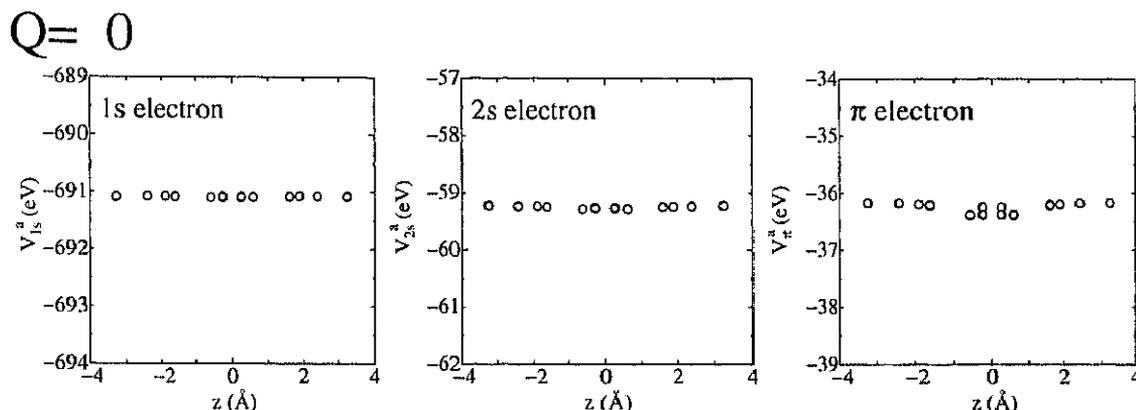
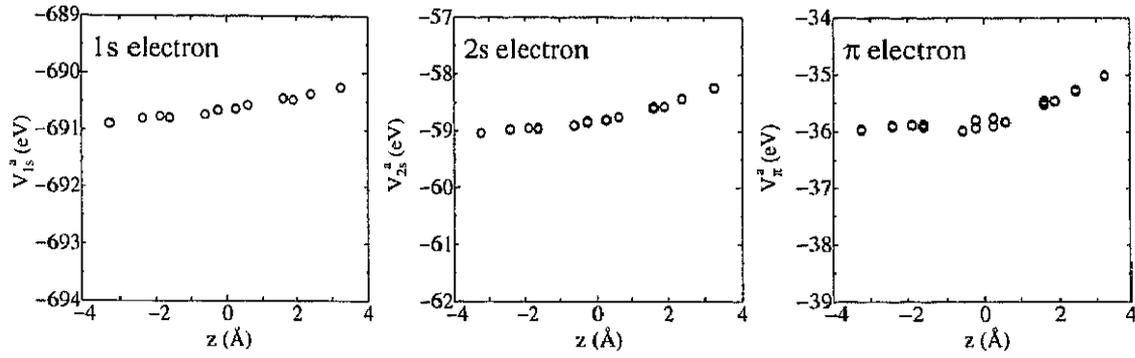


図 3.12: 中性  $C_{60}$  のポテンシャルエネルギー。横軸は各 C 原子の  $z$  座標の値であり、その原点は  $C_{60}$  分子の中心である。エネルギーの原点は、価電子帯の上端に取ってある。

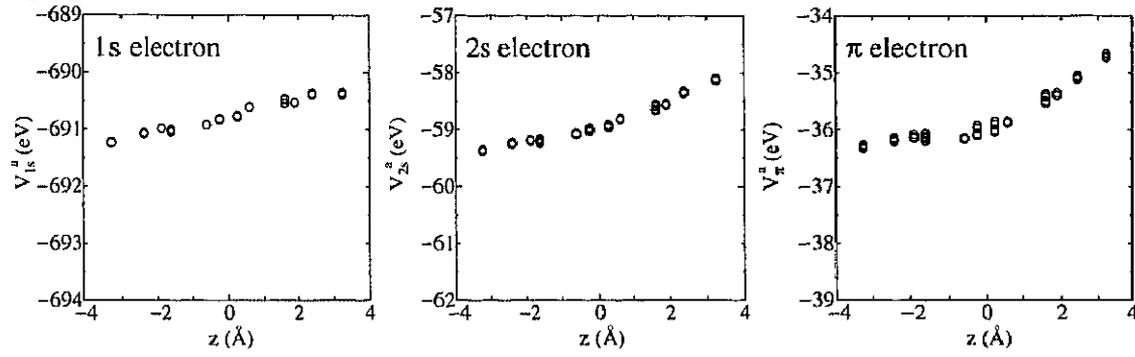
次に、ホールドープ  $C_{60}$  の結果を図 3.13 に、電子ドープ  $C_{60}$  の結果を図 3.14 に示す。これらの計算は最適化前の構造で行った。電極からの一様な電場によるポテンシャルは  $v_{\text{ext}} = E_{\text{ext}} \times z$  ( $E_{\text{ext}} = 1.05 \times Q$  [V/Å]) である。しかしながら、計算結果を見ると、どの軌道のポテンシャルの傾きも  $v_{\text{ext}}$  のみを考慮したものより、明らかに小さくなっている。これは、 $C_{60}$  上の電荷によって電場が遮蔽されるためである。特に、 $C_{60}$  の南半球ではポテンシャルの傾きはわずかである。したがって、電極からの一様な電場は北半球上の電荷によってほとんど遮蔽されてしまい、南半球では非常に小さくなっていると考えられる。これは南半球での電荷密度の変化が小さいことと矛盾していない。また各軌道の電子に対するポテンシャルを比べると、上に述べた定性的な様子は同じであるが、ポテンシャルの傾きの大きさは異なっている。これは、図 3.8 と図 3.9 に示すように  $C_{60}$  球殻上とそれより外側では電子密度変化が異なっているのが原因と考えられる。

最後に、ポテンシャル変化の電子状態に対する影響について考える。フェルミ準位付近の状態は  $\pi$  軌道からなっているので、ここでは  $\pi$  電子に対するポテンシャル変化について考える。ポテンシャルの上端六角形 ( $z = 3.25$  Å) での値と下端六角形 ( $z = -3.25$  Å) での値の差  $\Delta V_{\pi}$  をキャリア数に対してプロットしたものを図 3.15 に示す。これを見ると、 $\Delta V_{\pi}$  の大きさは  $|Q| = 1$  においてさえも約 1.0 eV と  $C_{60}$  の価電子帯や伝導帯のバンド幅より十分大きな値となっている。したがって、計算したキャリア数においては電場効果ドーピングによって誘起されたポテンシャルはバンド構造を変化させるのに十分な大きさであることが予想される。また、図 3.15 において  $\Delta V_{\pi}$  は  $Q$  に単純には比例せずに  $|Q|$  が大きくなると点線からずれていることが分かる。これは、キャリア数が増えると電場の大きさも大きくなるが、ドーピングされたキャリアによる遮蔽の効果も大きくなることが原因と考えられる。

$Q = +1$



$Q = +2$



$Q = +3$

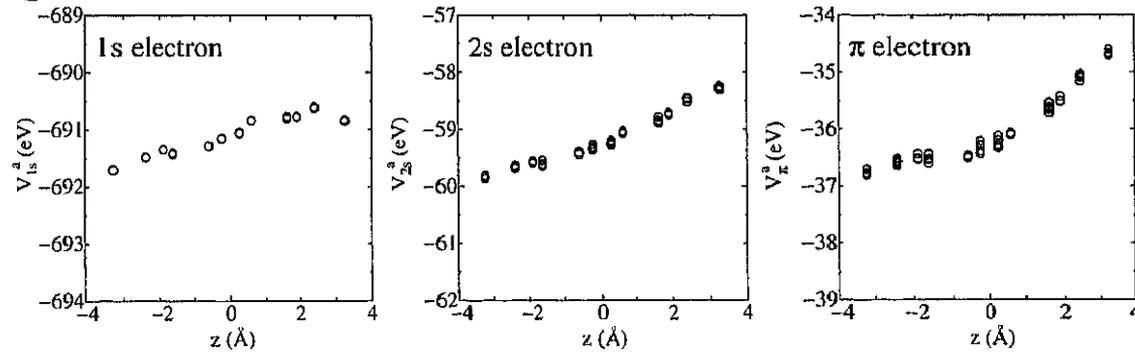
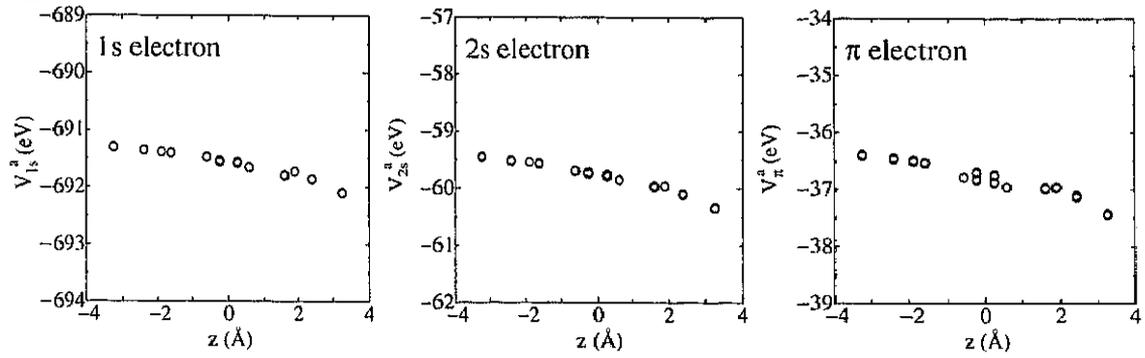
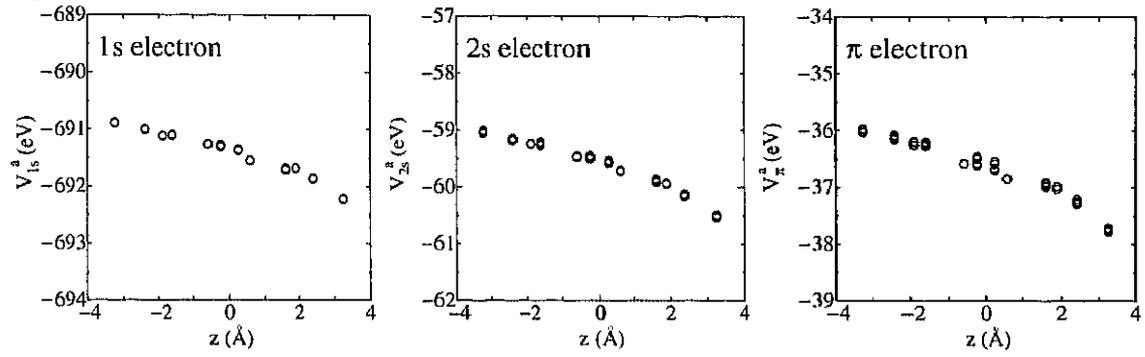


図 3.13: ホールドープ  $C_{60}$  のポテンシャルエネルギー. 横軸は各 C 原子の  $z$  座標の値であり, その原点は  $C_{60}$  分子の中心である. エネルギーの原点は Fermi 準位に取ってある.

$Q = -1$



$Q = -2$



$Q = -3$

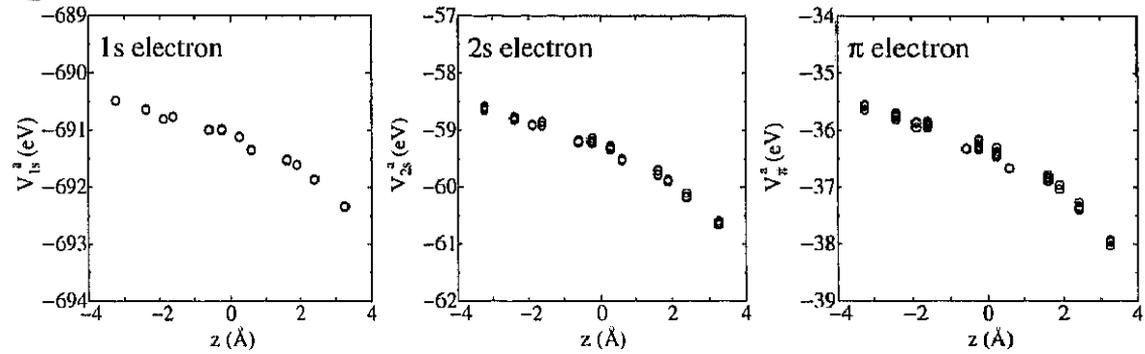


図 3.14: 電子ドープ  $C_{60}$  のポテンシャルエネルギー. 横軸は各 C 原子の  $z$  座標の値であり, その原点は  $C_{60}$  分子の中心である. エネルギーの原点は Fermi 準位に取ってある.

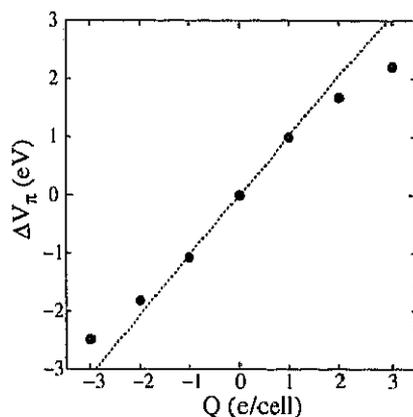


図 3.15:  $\pi$  電子に対するポテンシャル差. 点線は  $Q = 0, \pm 1$  の 3 点を直線でフィットしたものである.

### 3.4 バンド構造

はじめに, 中性  $C_{60}(111)$  のバンド構造を図 3.16 に示す. ここでエネルギーの原点は価電子帯の上端に取ってある. 中性  $C_{60}(111)$  のバンド構造は  $C_{60}$  分子の分子軌道を強く反映している. 価電子帯は 5 重縮重した HOMO ( $h_u$  軌道) に由来するバンドであり, 伝導帯は 3 重縮重した LUMO ( $t_{1u}$  軌道) に由来するバンドである. また,  $-1.5$  eV 付近には  $h_g$  軌道と  $g_g$  軌道からなる 9 本のバンドがある. さらに,  $2.5$  eV 付近の 3 本のバンドは  $t_{1g}$  軌道に由来するものである. 価電子帯および伝導帯のバンド幅は  $0.4$ - $0.5$  eV, バンドギャップは約  $1.3$  eV である. これらの値は fcc 構造の  $C_{60}$  固体の計算結果と比較すると, バンド幅は約  $0.1$  eV 狭く, バンドギャップは約  $0.1$  eV 大きい.

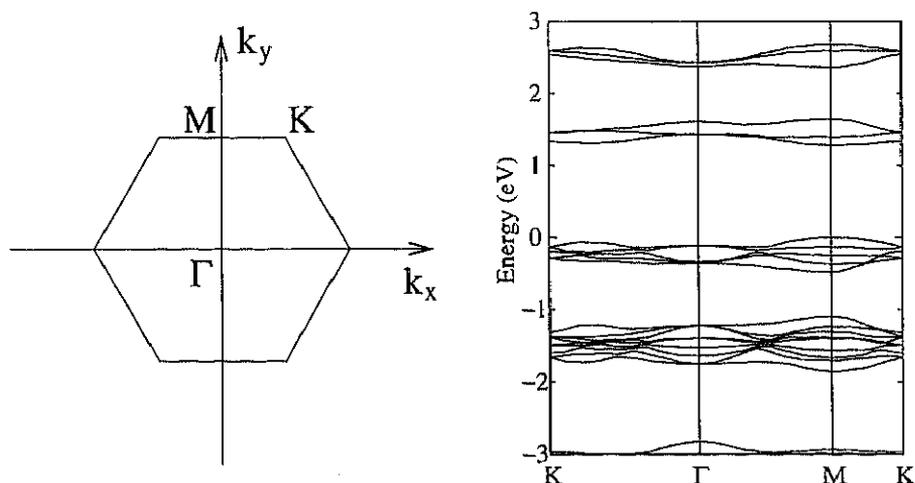


図 3.16: 中性  $C_{60}(111)$  のバンド構造と第 1 Brillouin 域. エネルギーの原点は, 価電子帯の上端に取ってある.

次に、ホールドープ  $C_{60}$  のバンド構造を図 3.17 に示す。これらの図で、エネルギーの原点はそれぞれの Fermi 準位に取ってある。最適化前と後のバンド構造を比較しても定性的な様子は変わらない。よって、最適化前のバンド構造は付録 B に示し、ここでは構造最適化後の計算結果のみを議論する。また、Brillouin 域の  $\Gamma$  点におけるそれぞれの波動関数のキャラクタも調べた。具体的には、中性  $C_{60}(111)$  の固有状態とホールドープの場合の固有状態の重なり積分の 2 乗を計算した。その結果、Fermi 準位近傍の 5 つのバンドは  $h_u$  軌道のキャラクタの他に、 $h_g$  軌道と  $g_g$  軌道のキャラクタを持っていることが分かった(ただし、 $h_g$  軌道と  $g_g$  軌道の成分は  $Q = +3$  においても 10% 程度と小さいので、これら 5 つのバンドを中性の場合と同様に  $h_u$  バンドと呼ぶことにする)。図 3.17 を見ると、ホールドープ  $C_{60}$  はどのキャリア数においても  $h_u$  バンドが部分的に占有された金属となっていることが分かる。また、中性の場合の  $h_u$  バンドと比較すると、その分散が異なっており、 $Q$  の増加に伴ってその違いは顕著になっている。

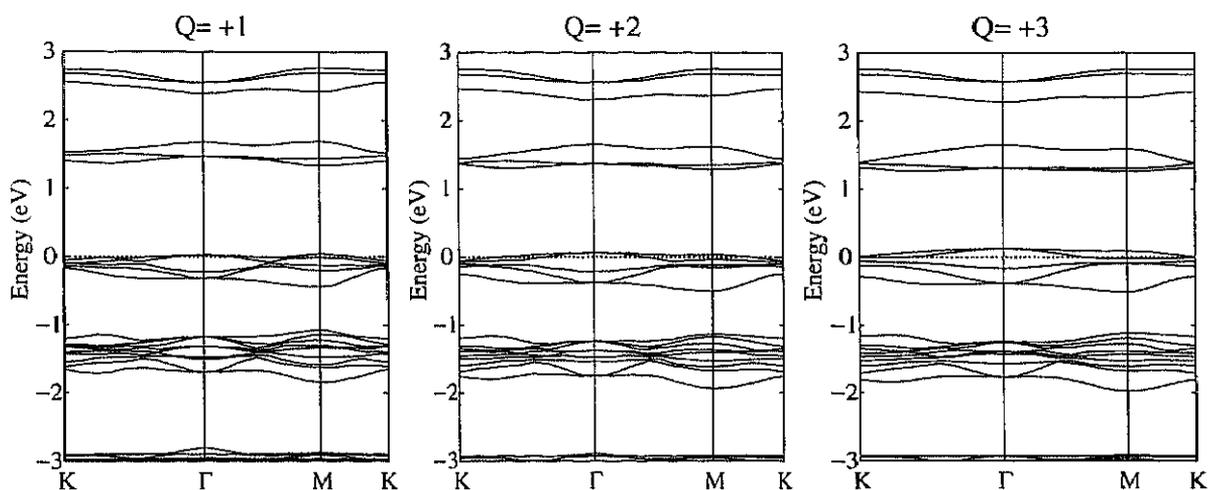


図 3.17: ホールドープ  $C_{60}$  のバンド構造。エネルギーの原点は Fermi 準位に取ってある。

続いて、電子ドープ  $C_{60}$  のバンド構造を図 3.18 に示す。ここでも構造最適化後の計算結果を示してある(最適化前のバンド構造は付録 B に示す)。また、エネルギーの原点はそれぞれの Fermi 準位に取ってある。ホールドープの場合と同様に Brillouin 域の  $\Gamma$  点における波動関数を調べると、Fermi 準位近傍の 3 つのバンドは  $t_{1u}$  軌道のキャラクタ以外に、 $t_{1g}$  軌道のキャラクタも持っていることが分かった(ただし、 $t_{1g}$  軌道のキャラクタは  $Q = -3$  においても 10% 程度と小さいので、以後はこれら 3 つのバンドを中性の場合と同様に  $t_{1u}$  バンドと呼ぶことにする)。図 3.18 を見ると、どのキャリア数でも、 $t_{1u}$  バンドが部分的に占有されており、電子ドープ  $C_{60}$  は金属となっている。また、ホールドープの場合と同様に、電子ドープ  $C_{60}$  のバンド構造はキャリア数が増えると共に、中性のバンド構造からの変化が大きくなっている。

電場効果ドーピングによるバンド構造の変化をもう少し定量的に議論するために  $\Gamma$  点における  $h_u$  バンドと  $t_{1u}$  バンドの分裂に注目する。図 3.19(a) に構造最適化前の、図 3.19(b) に最適化後の分裂幅をそれぞれ示した。また、図 3.19 の左側には分裂の様子を模式的に示した。 $h_u$  バンドは  $\Gamma$  点において 2 重、1 重、2 重の三つの準位に分裂しており、最もエネル

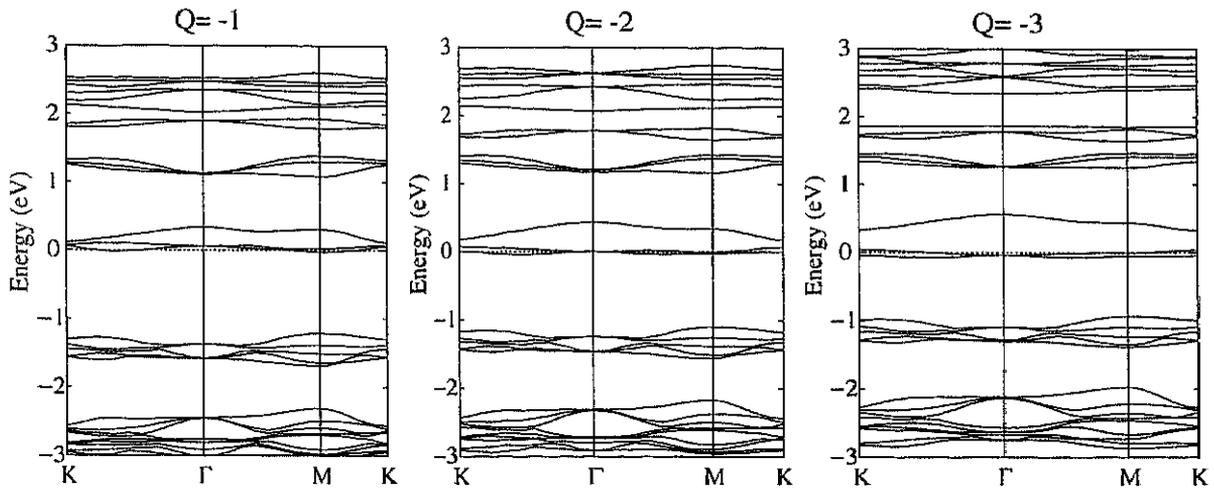


図 3.18: 電子ドーピング  $C_{60}$  のバンド構造. エネルギーの原点は Fermi 準位に取ってある.

ギーの低い準位からの他の二つの準位の分裂幅を示してある. また,  $t_{1u}$  バンドは 2 重, 1 重の二つの準位に分裂し, その分裂幅を示してある. ホールをドーピングしていった場合には  $h_u$  バンドの分裂が, 電子をドーピングしていった場合には  $t_{1u}$  バンドの分裂が著しく大きくなっている. また, 最適化前と最適化後と比べると最適化後の方がより分裂幅が大きくなっている. 最適化後の結果において, ホールドーピング時の  $h_u$  バンドの分裂幅, および電子ドーピング時の  $t_{1u}$  バンドの分裂幅はおおざっぱに言って,  $|Q|$  が 1 増えるごとに 0.1 eV 増加している. この大きさは元々のバンド幅と同じオーダーであり, のちに示す状態密度の構造にもこの分裂がはっきり見られる. また, ホールドーピングと電子ドーピングにおいてそれぞれの準位の分裂の大きさは非対称となっているのが分かる. これは Wehrli らのよる  $C_{60}$  分子に対する計算においても見られる [62]. 彼らは以下のような議論をしている. 電場効果ドーピングで誘起された双極子と四極子によるポテンシャルのエネルギー準位への寄与を摂動論で考える. 双極子によるポテンシャルは摂動の 2 次に現れるので電荷の符号が逆転しても準位の分裂への寄与は変化しない. これに対して, 四極子によるポテンシャルは摂動の 1 次に現れるので電荷の符号により準位の分裂への寄与が変わる. すなわち, 準位の分裂の非対称性は誘起された四極子によるものと結論されている. 図 3.19 示した分裂幅と彼らの計算での分裂幅は大きさについては異なるが, 準位の分裂の非対称性の主な原因は同じであると考えられる.

上に示した Fermi 準位付近のバンドだけでなく内殻の  $1s$  の準位にも分裂が見られる. 図 3.20 は構造最適化後の C 原子の  $1s$  電子のエネルギー準位を示している. 中性の場合は, 図 3.12 に示すように各炭素の  $1s$  電子に対するポテンシャルがほぼ同じであること反映して, 60 個の  $1s$  準位はほぼ縮退している. しかし, キャリアがドーピングされるこれらの準位は分裂する. ポテンシャル変化に対応してキャリア数が増えるにしたがって分裂幅も大きくなる.

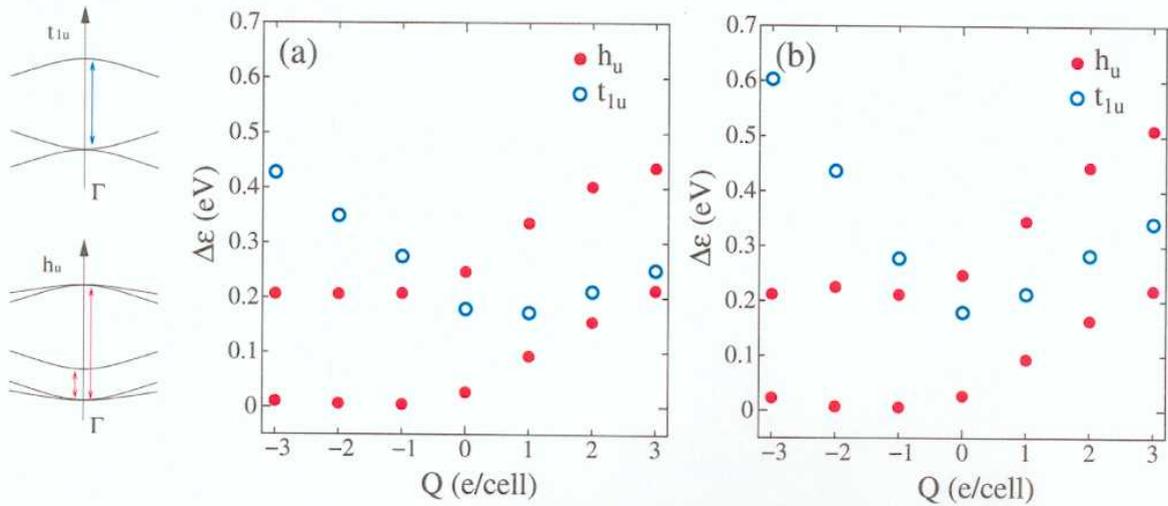


図 3.19:  $\Gamma$  点における準位の分裂 (a) 構造最適化前 (b) 構造最適化後.

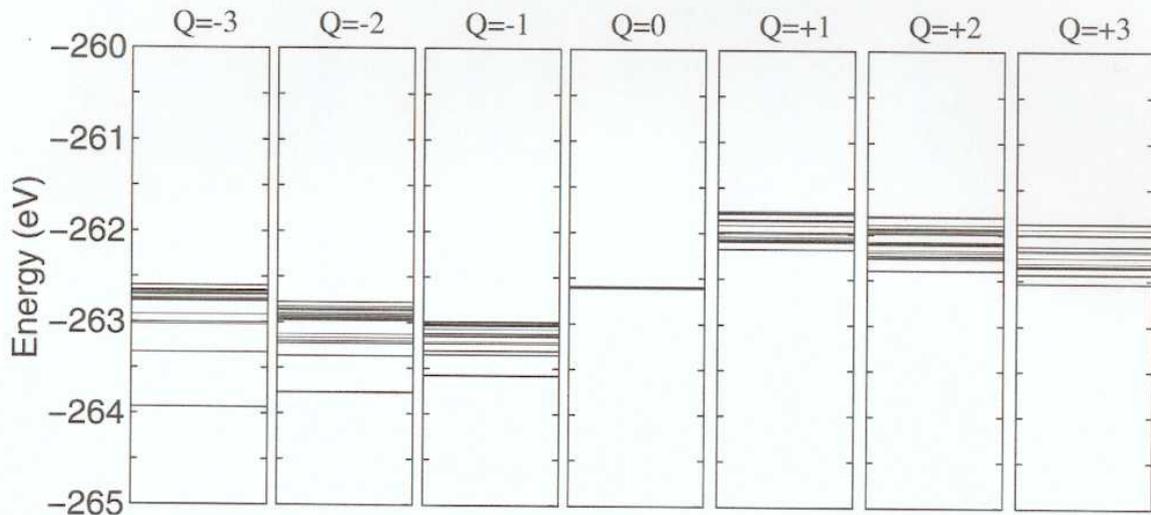


図 3.20: 構造最適化後の C 1s のエネルギー準位

### 3.5 状態密度

この節では状態密度の計算結果について述べる. 図 3.21(a) と (b) にホールドーピング  $C_{60}$  と電子ドーピング  $C_{60}$  の最適構造での状態密度をそれぞれ示す (最適化前の状態密度は付録 B に示す). 比較のために, (a) と (b) の両方に中性  $C_{60}$  ( $Q = 0$ ) の状態密度も示してある. ただし, (a) ではエネルギーの原点を価電子帯の上端に取っており, (b) ではエネルギーの原点を伝導帯の底に取っている. 中性  $C_{60}$  以外の状態密度の図ではエネルギーの原点は Fermi 準位である. また, すべての状態密度には幅  $0.01\text{eV}$  のガウス関数で幅をつけてある. 電場効果ドーピング  $C_{60}$  の状態密度を見ると, 特にフェルミ準位付近で, 構造が分裂しているのが分かる. 電子ドーピング側の  $Q = -2, -3$  では,  $t_{1u}$  バンドが完全に 2 対 1 に分裂している. また, ホールドーピング  $C_{60}$  でも  $h_u$  バンドの低エネルギー側のピークがキャリア数の増加に伴

い、他の部分から離れていくのが分かる。このように、電場効果でキャリアが高濃度にドーピングされると、キャリア濃度の増加に伴いフェルミ準位がシフトするだけでなく状態密度の構造も変化する。

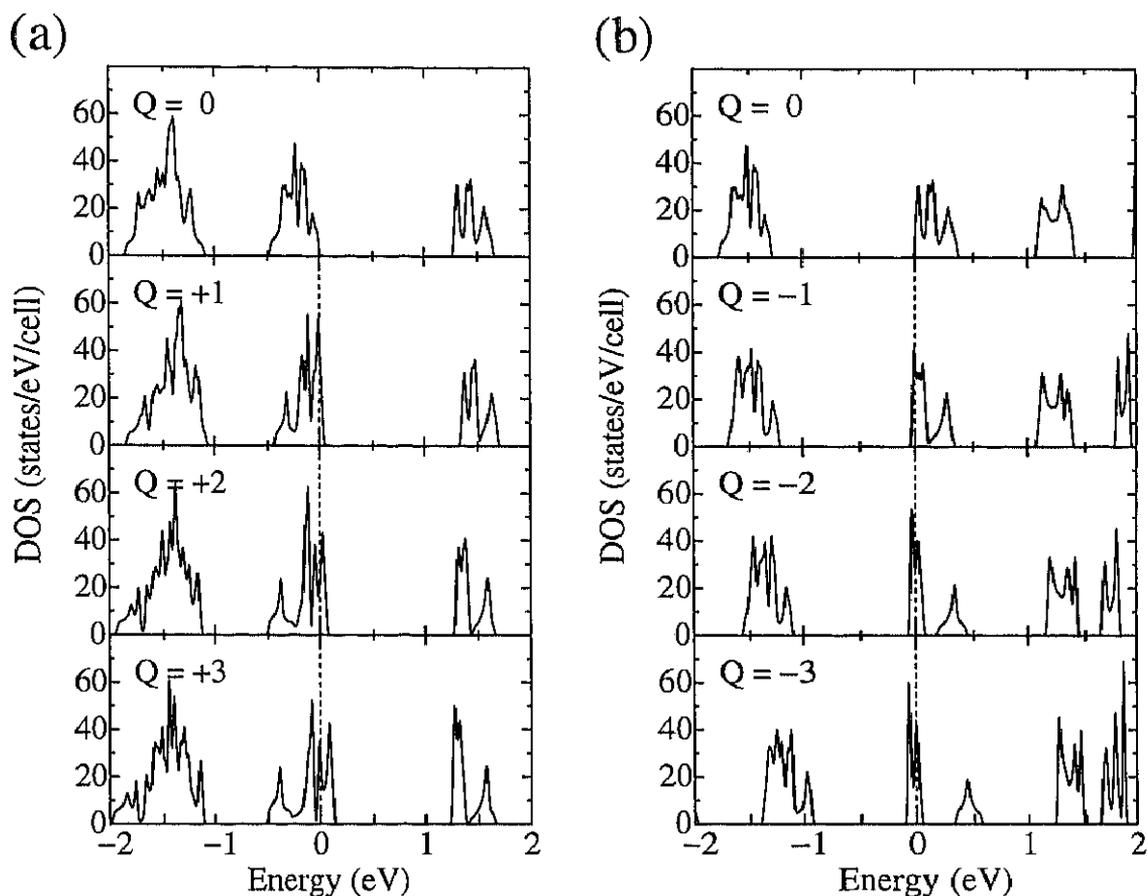


図 3.21: (a) ホールドーピング  $C_{60}$ , (b) 電子ドーピング  $C_{60}$  の状態密度

次に、フェルミ準位における状態密度の値  $N_F$  を図 3.22 に示す。ここでは、構造最適化前後の値を一緒に示している。これを見ると  $N_F$  はキャリア数に強く依存していることが分かる。これは図 3.21 に見られるように状態密度の構造に先鋭なピークがあり、フェルミ準位がピークに掛かる場合とピーク間の谷に掛かる場合とがあるためである。計算を行ったキャリア数においては、 $N_F$  は最大で約 40 states/eV/cell に達する。これは  $K_3C_{60}$  の約 16 states/eV/cell の 2 倍以上もあり、かなり大きい値である。また構造最適化前後の値を比較すると、分子構造があまり変化しない  $|Q| = 1$  ではほぼ同じ値を取るのに対して、分子構造が変化する  $|Q| \geq 2$  においては明らかに差が見られる。すなわち、状態密度の概形は構造最適化前後でそれほど変わらないが、 $N_F$  の値は構造変化に敏感であると言える。

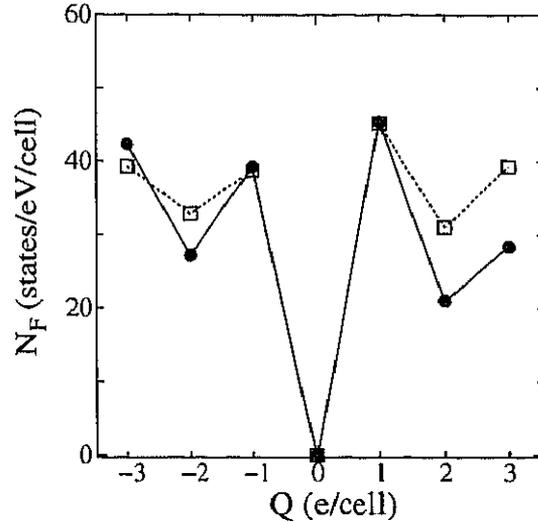


図 3.22: フェルミ準位での状態密度. ●は最適構造での値. □は最適化前の構造での値.

### 3.6 3層モデル

本研究では、 $C_{60}(111)$ 層を3層用いたモデルでの計算も行った。実際のFETで用いられている $C_{60}$ 薄膜は約10-200 nmの厚さであり、多数の $C_{60}$ 層からなっている。したがって3層モデルでの計算は、上述の単層モデルの計算結果の妥当性や実際の $C_{60}$ 薄膜との関連を調べるために重要である。

図 3.23 に、計算に用いたモデルを模式的に示す。このモデルの $C_{60}$ 側は、fcc構造の $C_{60}$ 固体から(111)表面が得られるように3層分を切り出してきたものである。本論文では、 $z = 0 \text{ \AA}$ にある層を1層目(あるいは表面層)と呼ぶことにし、さらに下の2つの層を上から順に2層目、3層目(あるいは内部層)と呼ぶことにする。このモデルの格子は単層モデルの場合と同じ三角格子とし、格子定数も同じものを用いる。また、単位胞内にはそれぞれの層の $C_{60}$ 分子が一個ずつ、すなわち合計3個の分子がある。電極層は表面層にある $C_{60}$ 分子の中心から $z$ 方向に $100 \text{ \AA}$ 離れた位置におく。この電極層の格子も単層モデルの場合と同じ三角格子とし、単位胞には原子を1個置いた。この3層モデルを用いたセルフコンシステント計算では、計算時間を節約するためにBrillouin域の $k$ のサンプリングを $\Gamma$ 点のみで行った。また、状態密度の計算における $k$ のサンプリングは81点で行った。さらに、このモデルでは構造最適化を行わなかった。計算を行ったキャリア数は単層モデルと同じく、単位胞当たり1個から3個である。

上のモデルを用いた計算で得られた単位胞内の各C原子の価数を図 3.24 に示す。これを見ると、計算したすべてキャリア数において表面層のC原子のみが帯電しているのが分かる。これに対して、2層目や3層目の内部層においてはキャリアをドーピングしても各C原子の価数は中性の場合と変わらず、内部層には電場効果ドーピングの影響は及んでいない。さらに表面層では、単層モデルを用いて計算したものと同様に北半球のみで帯電しており、南半球ではほぼ中性のままである。

次に電荷密度分布を見てみる。図 3.25 に中性 $C_{60}$ の $yz$ 面(fccの $(1\bar{1}0)$ 面)における全電荷密度分布を示す。fccの $C_{60}$ 固体と同様に、 $C_{60}$ 分子間の電荷密度は分子内でのC-C結合

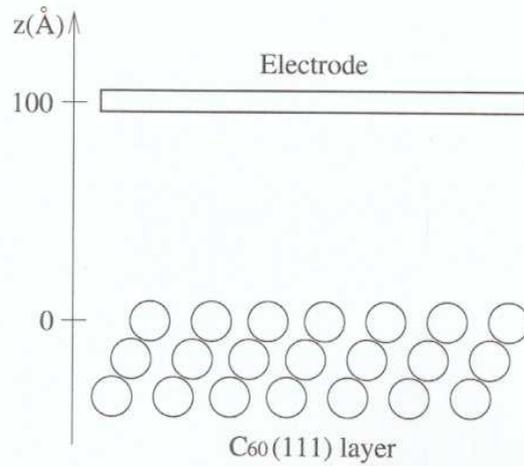


図 3.23: 3層モデル

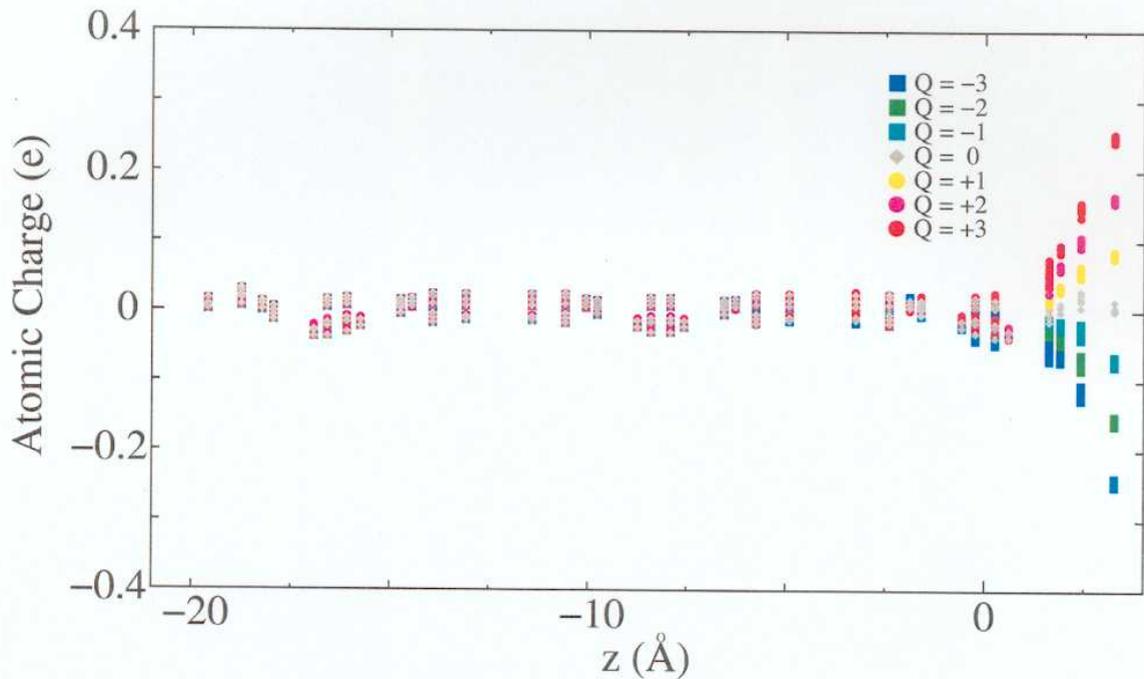


図 3.24: C原子の価数 横軸は各C原子の $z$ 座標の値であり, その原点は表面層の $C_{60}$ 分子の中心である.

上での密度よりはるかに希薄で, 分子間にまたがって化学結合がないことがわかる. 図 3.26 と図 3.27 に, ホールドーピング $C_{60}$  と電子ドーピング $C_{60}$  の差電荷密度分布をそれぞれ示す. これらの結果を見ると, C原子の価数から予想されるように電荷密度が変化しているのは表面層の北半球のみである. さらに表面層の差電荷密度は単層モデルで得られたものと非常に似ている.

さらに, キャリアがドーピングされたバンドの波動関数を見してみる. 図 3.28 には, 中性 $C_{60}$  およびホールドーピング $C_{60}$  の最もエネルギーの高い $h_u$ バンドの電子密度( $\Gamma$ 点における波動関数を2乗したもの)を示す. ただし, このバンドは $\Gamma$ 点において2重に縮重しており,

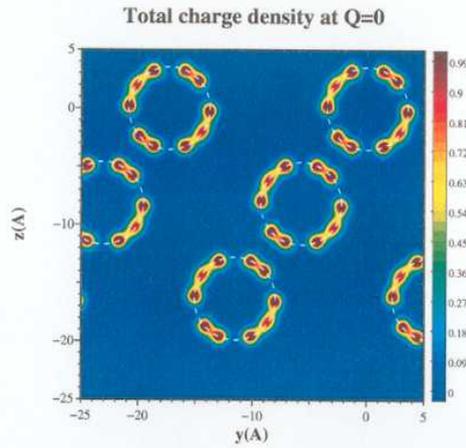


図 3.25: 中性  $C_{60}$  の全電子密度 (3層モデル).

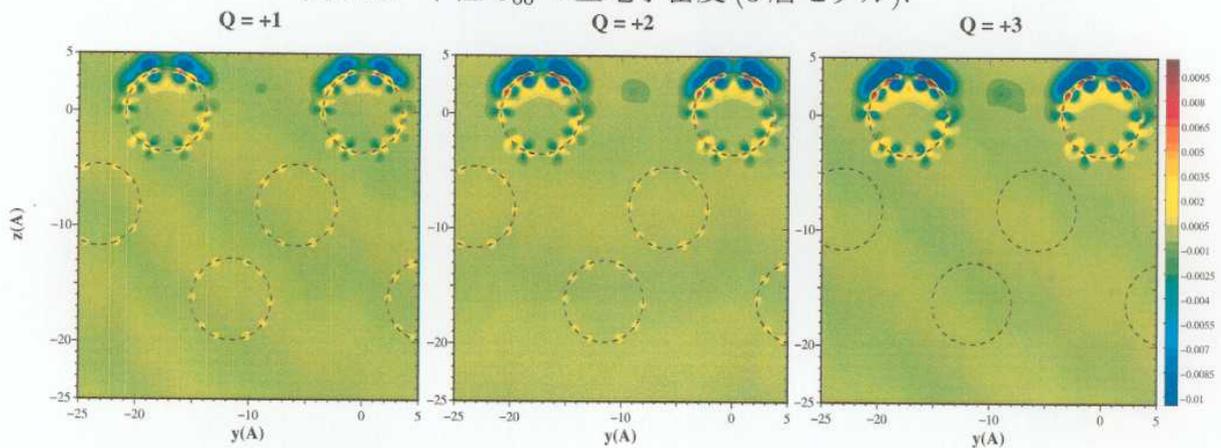


図 3.26: ホールドーピング  $C_{60}$  の差電荷密度 (3層モデル).

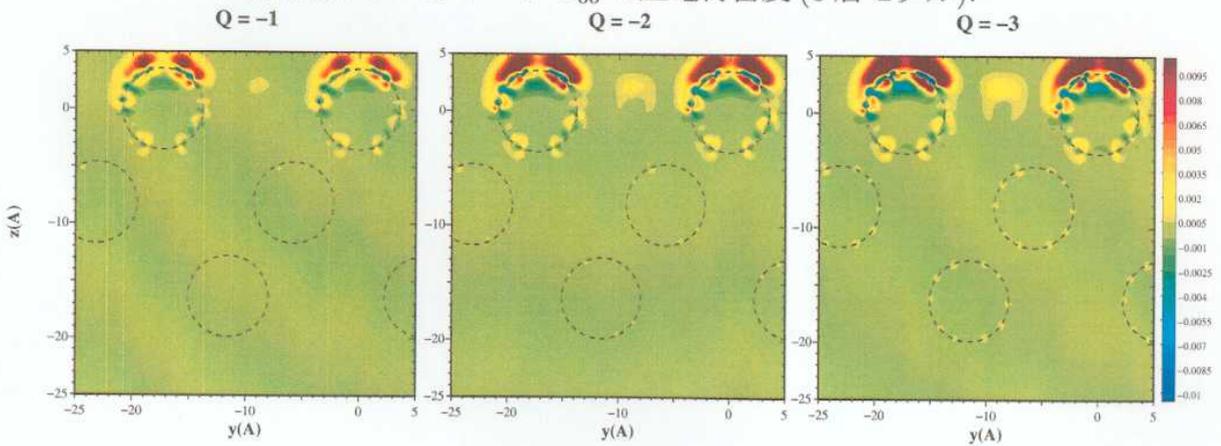


図 3.27: 電子ドーピング  $C_{60}$  の差電荷密度 (3層モデル).

図 3.28 には 2 つのバンドの電子密度を合わせたものを示してある. 同様に, 図 3.29 には, 中性  $C_{60}$  および電子ドーピング  $C_{60}$  のエネルギーの低い  $t_{1u}$  バンドの電子密度を示す. ただし, このバンドも  $\Gamma$  点において 2 重に縮重しており, 図 3.29 には 2 つのバンドの電子密度を合わせたものを示してある.  $Q = 0$  の結果が示すように, キャリアがドーピングされる前は波動

関数は3つの層に広がっている。しかし、キャリアがドーピングされるとそのバンドの波動関数は表面層にしか振幅を持たず、2層目以下には広がっていない。この結果から、計算したキャリア数 ( $1 \leq |Q| \leq 3$ ) においては、キャリアは表面層のみに存在すると言える。この結論は、Wehrli らによるタイトバイディングモデルで得られたものと一致している [63]。

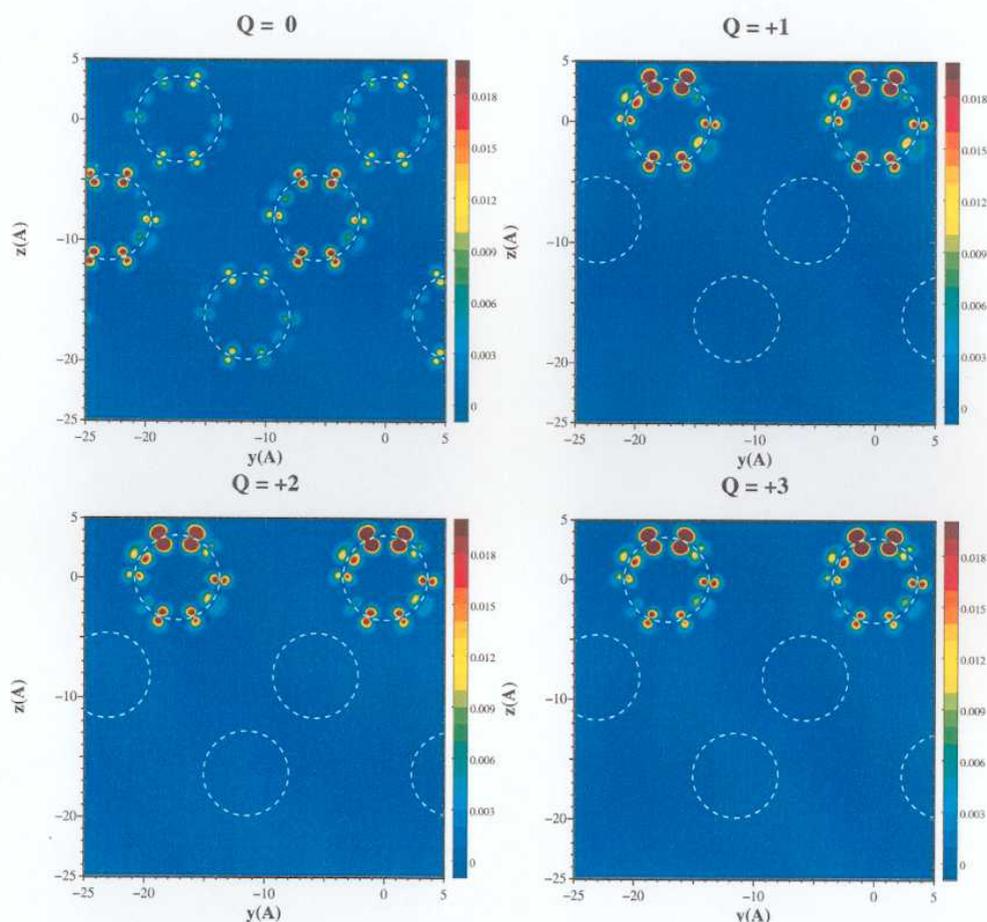


図 3.28: ホールドーピング時の  $h_u$  バンドの波動関数 (3層モデル)。

続いて、3層モデルにおけるバンド構造について述べる。中性  $C_{60}$  のバンド構造を図 3.30 に示す。単層モデルや fcc 固体の場合と同様に、 $C_{60}$  分子の分子軌道を強く反映したバンド構造となっている。3層モデルでは単位胞内に  $C_{60}$  分子が3個存在するので、バンドの本数は単層モデルの3倍になっている。価電子帯と伝導体のバンド幅は単層モデルより約 0.1 eV 大きく、バンドギャップは約 0.1 eV 小さくなっており、fcc 固体の場合の値に近づいている。ホールがドーピングされると図 3.31 に示すように Fermi 準位が  $h_u$  バンドに掛かり、金属となる。 $Q = +1$  の場合にはあまりはっきりしていないが、 $Q = +2$  以上では15本ある  $h_u$  バンドは5本のエネルギーが高いバンドと10本のエネルギーの低いバンドに分かれている。このうちエネルギーの高い5本のバンドの波動関数は表面層に振幅を持っている (Fermi 準位が掛かっている2本のバンドの波動関数は図 3.28 に示した)。これに対して、10本のエネルギーの低いバンドの波動関数は2,3層目に振幅を持っている。電子ドーピングの場合は、図 3.31 に示すように Fermi 準位が  $t_{1u}$  バンドにかかり、やはり金属となっている。

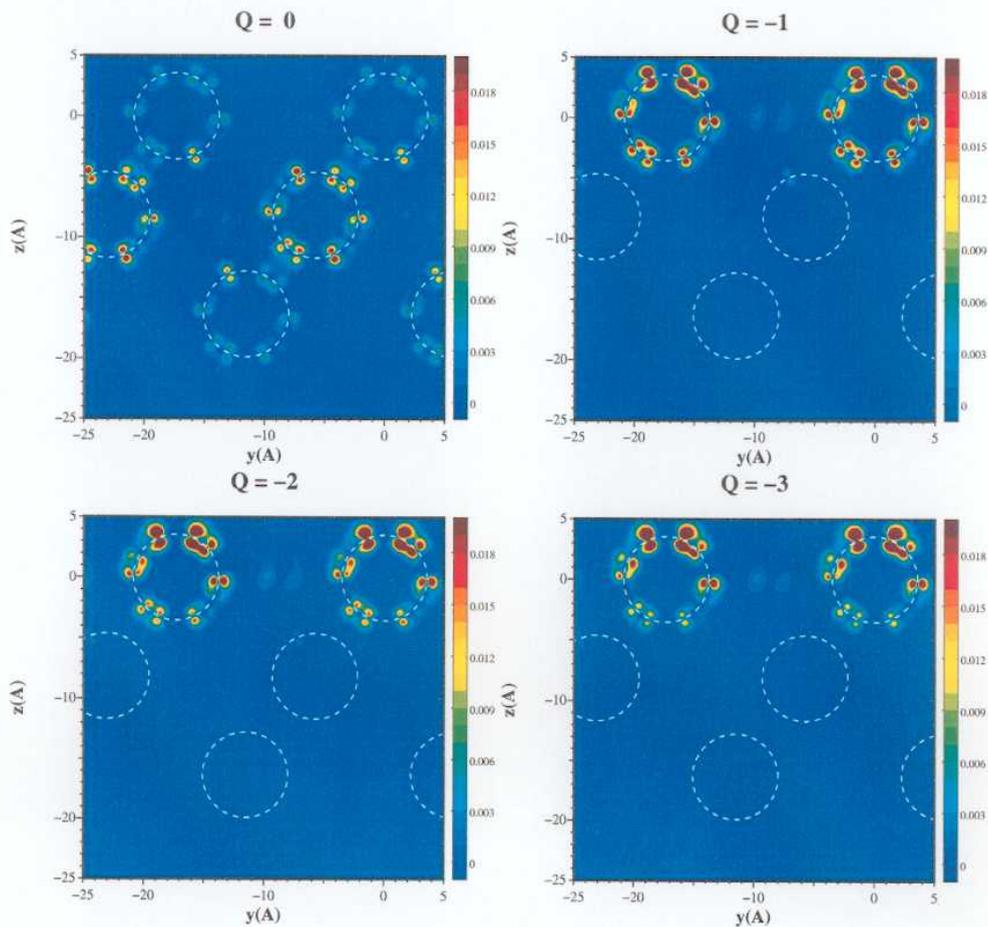


図 3.29: 電子ドーピング時の  $t_{1u}$  バンドの波動関数 (3 層モデル).

この場合も 9 本ある  $t_{1u}$  バンドの内エネルギーの低い 3 本のバンドの波動関数は表面層に振幅を持っている (Fermi 準位が掛かっている 2 本のバンドの波動関数は図 3.29 に示した). これに対して, 6 本のエネルギーの高いバンドの波動関数は 2,3 層目に振幅を持っている. 以上のように, 計算したキャリア数においては表面層由来の状態と内部層由来の状態はエネルギー的に分離しており, Fermi 準位近傍を見るかぎりには単層モデルのバンド構造がそのまま現れている. 以上の結果は, Fermi 準位近傍の電子状態を議論する場合は単層モデルでも十分であることを示唆している.

最後に 3 層モデルで得られた状態密度を図 3.33 に示す. すべての状態密度には幅 0.01 eV のガウス関数で幅をつけてある. バンド構造を反映して, キャリア数が多くなるにつれて表面層由来の構造と内部層由来の構造が分裂してく様子が分かる. 表面層由来の Fermi 準位近傍の構造は単層モデルで得られている構造に非常に似ている. これに対して内部層由来の構造は, 状態密度の大きさは小さくなっているものの, 中性  $C_{60}$  の場合の構造とほとんど同じである. これは, 電荷密度と同様に電子状態も内部層では中性の場合とあまり変わらないことを示している.

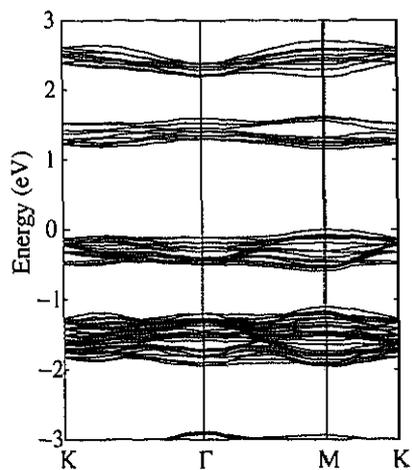


図 3.30: 中性  $C_{60}(111)$  のバンド構造 (3層モデル). エネルギーの原点は、価電子帯の上端に取ってある.

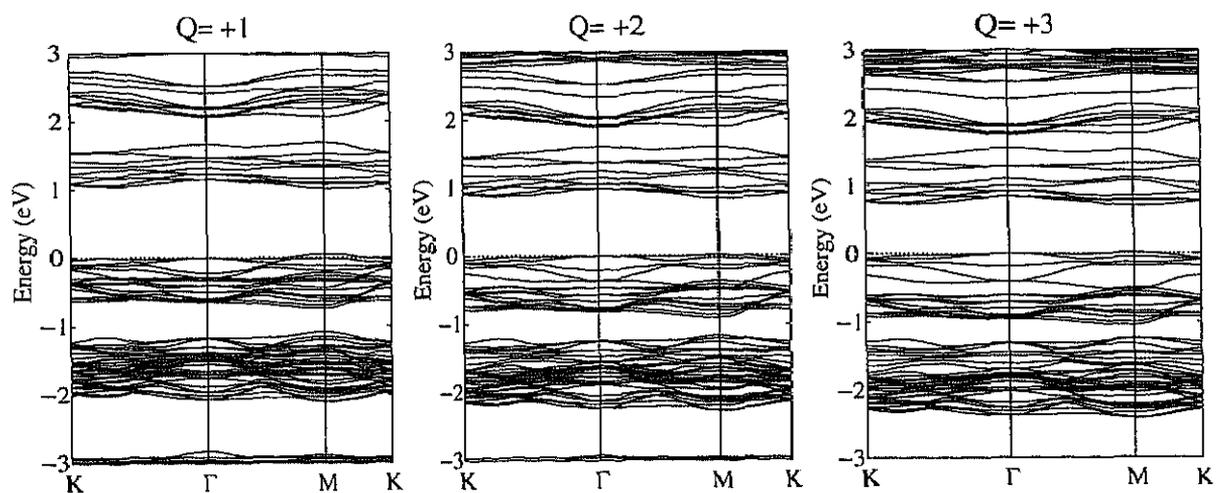


図 3.31: ホールドーピング  $C_{60}$  のバンド構造 (3層モデル). エネルギーの原点は Fermi 準位に取ってある.

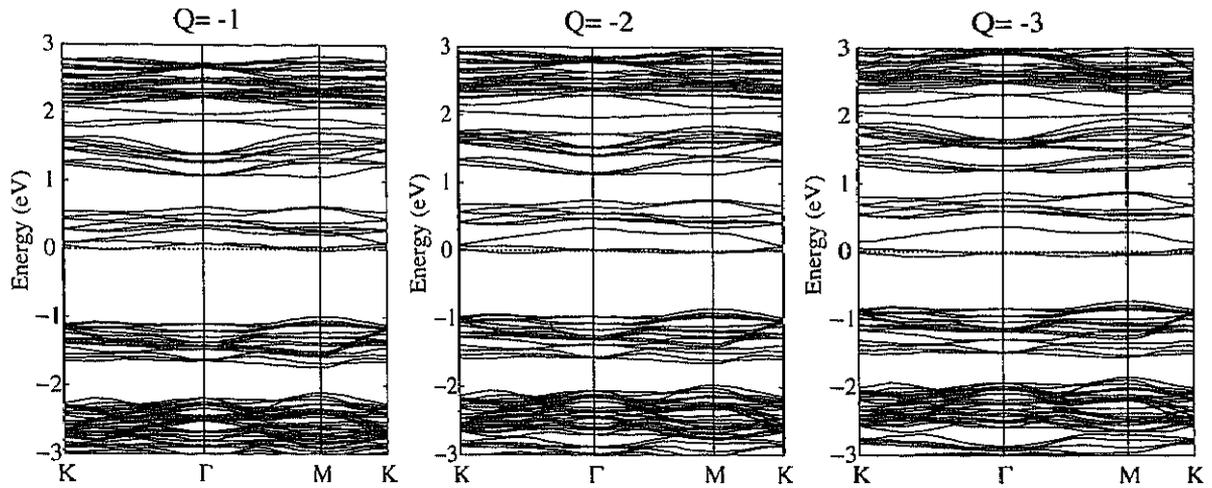


図 3.32: 電子ドーピング  $C_{60}$  のバンド構造 (3層モデル). エネルギーの原点は Fermi 準位に取っている.

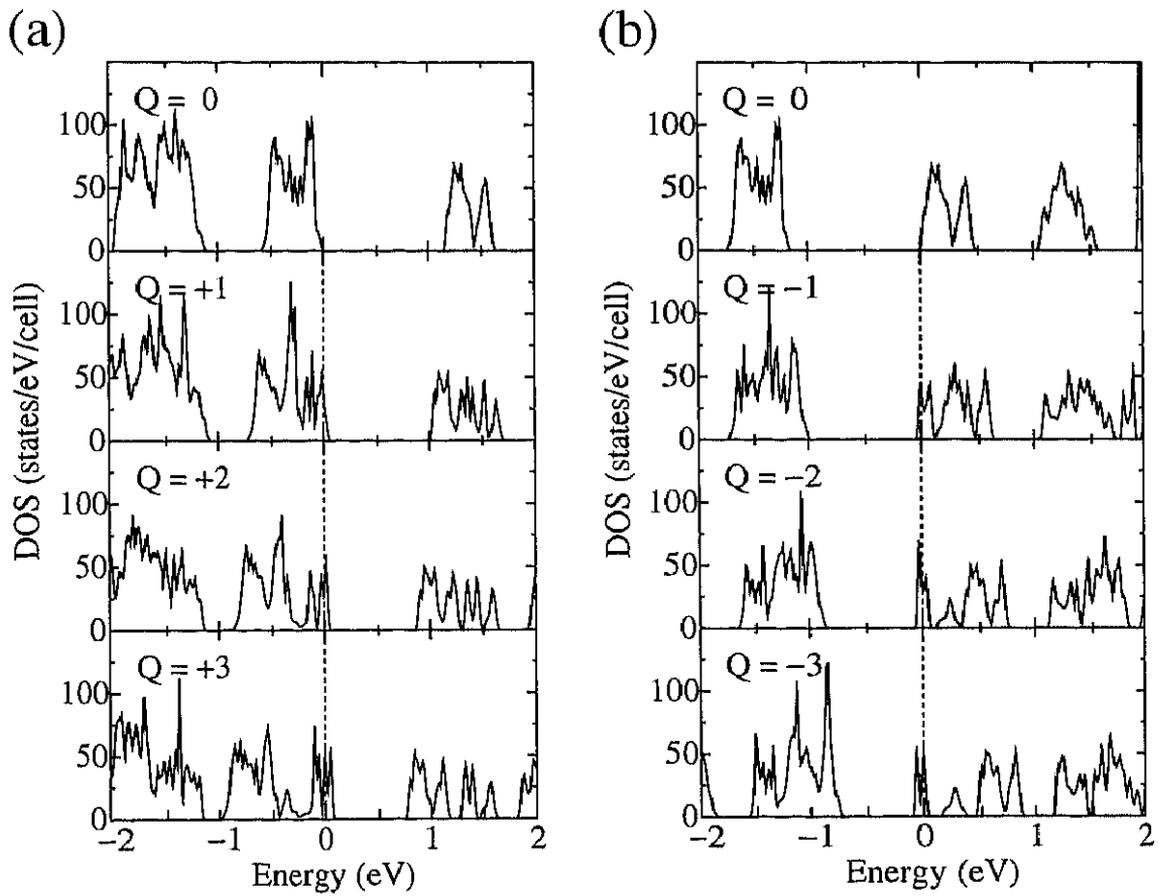


図 3.33: (a) ホールドーピング  $C_{60}$ , (b) 電子ドーピング  $C_{60}$  の状態密度 (3層モデル).

### 3.7 低キャリア濃度

ここでは、3層モデルを用いた低キャリア濃度の場合の計算結果について述べる。ここまで示してきた結果は、すべて2次元単位胞内にキャリアが数個 ( $1 \leq |Q| \leq 3$ ) という非常に高濃度にドーピングされた場合のものである。これに対して、これまで実験的に得られているキャリア数は  $|Q| = 0.01$  程度である。このような低濃度における電子状態計算では、得られた結果が本質的なものなのかあるいは数値誤差によるものなのかを判断することが難しいと思われる。そこで、 $|Q| = 0.1$  に対する計算を行い、その結果からより低濃度の場合について考察する。

図 3.34 に  $Q = +0.1$  と  $Q = -0.1$  の差電荷密度の分布を示す。得られた差電荷密度の値は、図 3.26 や図 3.27 に示した  $1 \leq |Q| \leq 3$  の結果と比べるとかなり小さい。これは、ドーピングしたキャリアが少ないので当然である。

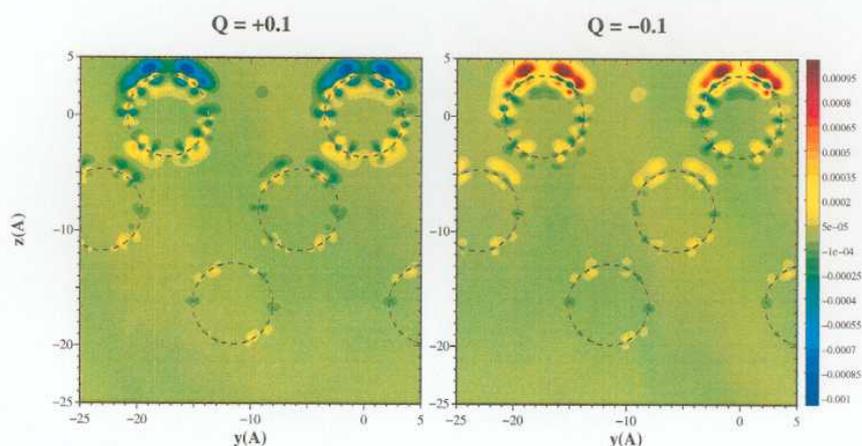


図 3.34:  $Q = +0.1$  と  $Q = -0.1$  の差電荷密度 (3層モデル)。ここで表示させている差電荷密度の値の範囲は、図 3.26 や図 3.27 の 10 分の 1 になっている。

次に、Fermi 準位近傍の波動関数を見つめる。図 3.35 に  $Q = +0.1$  における、最もエネルギーの高い  $h_{1u}$  バンドの電子密度 ( $\Gamma$  点における波動関数を 2 乗したもの) を示す。また、図 3.36 には  $Q = -0.1$  における、最もエネルギーの低い  $t_{1u}$  バンドの  $\Gamma$  点における電子密度を示す。ただし、前に述べたようにこれらのバンドは  $\Gamma$  点においてそれぞれ 2 重に縮重しており、図には縮重した 2 つのバンドの電子密度を合わせたものを示してある。これらを見ると、波動関数は表面層だけでなく 2 層目にもあきらかに振幅を持っていることが分かる。これは図 3.28 と図 3.29 に示した高濃度の波動関数とはあきらかに異なる。これはキャリア濃度を低くすると、電極からの電場によるポテンシャルも小さくなるので、波動関数が表面層に閉じ込められる効果も小さくなるためである。より電場が小さくなれば、さらに波動関数は内部に広がっていく。すなわち、低キャリア濃度になるとキャリアは内部にも広がっていると予想される。したがって低キャリア濃度の電子状態を計算する場合には、キャリア濃度を低くするにつれて、より多くの層からなるモデルを用いる必要がある。数値誤差と同様にこの事情も低濃度の電子状態計算を困難にしている。

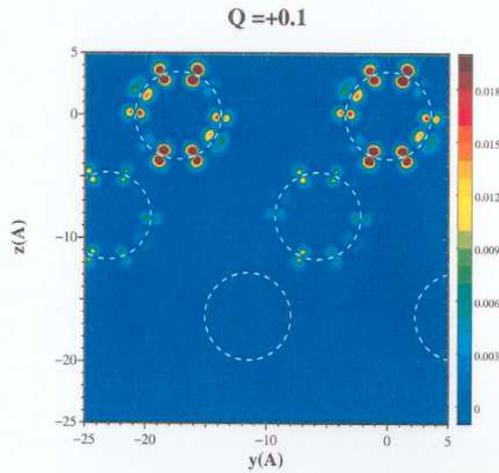


図 3.35: ホールドーピング時 ( $Q = +0.1$ ) の  $h_u$  バンドの波動関数 (3層モデル).

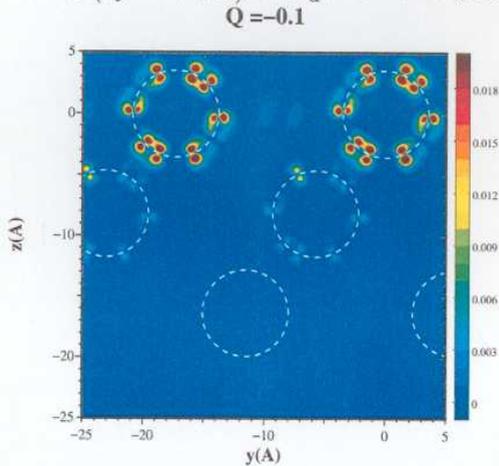


図 3.36: 電子ドーピング時 ( $Q = -0.1$ ) の  $t_{1u}$  バンドの波動関数 (3層モデル).

### 3.8 Thomas-Fermi 法による解析

ここでは、Thomas-Fermi 法を用いて電子がドーピングされた連続体内の電子密度分布を調べる。この方法は詳細に物理量を求めるには不十分と思われるが、任意のキャリア濃度における電子密度分布を簡単に求めるられる。そのため、3.7 節で述べたように第一原理計算では困難な低キャリア濃度におけるキャリア分布も調べることができる。

図 3.37 に示すような、電場効果ドーピングによって電子が導入された連続体モデルを考える。連続体は  $x > 0$  の領域全体を占めており、その表面は  $yz$  面である。また、この連続体は電子が導入される前は誘電率  $\epsilon$  の半導体であるとする。実際の計算では  $\epsilon$  の値として  $C_{60}$  薄膜の 4.4 を用いる [64]。さらに、面密度  $\sigma$  で電子が導入された場合には、 $x < 0$  の領域に図 3.37 に示すように一様な電場が存在する。このモデルでの Thomas-Fermi 方程式と計算の詳細は付録 C で説明する。

図 3.38(a) にいくつかのキャリア濃度における電子密度  $\rho(x)$  を示す。ここで、 $x$  は表面からの距離である。図では各  $x$  点で得られた電子密度を表面での電子密度  $\rho(0)$  で割った値を示している。また、キャリア数を  $Q = \sigma \times S_{\text{cell}}$  で表してある ( $S_{\text{cell}}$  は  $C_{60}(111)$  表面の 2

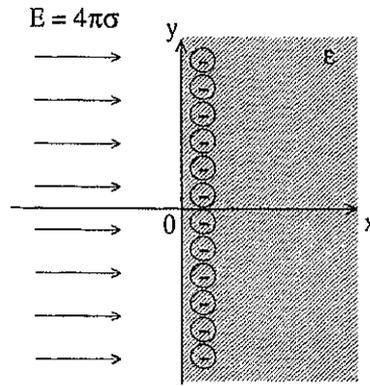


図 3.37: 電子がドーピングされた連続体

次元単位胞の面積である). これを見ると電子密度は表面から離れるにつれて単調に減少するが, 減少の速さはキャリア濃度に依存していることが分かる. これは, 電子密度の表面からの広がりキャリア濃度に依存していることを示している. これをより詳しく見るために, 以下の式で表面からの電子の侵入距離  $x_p$  を定義し, それをキャリア数の関数として図 3.38(b) に示した.

$$0.9\sigma = \int_0^{x_p} dx \rho(x). \quad (3.2)$$

ここで,  $\rho(x)$  は  $x$  における電子密度である. 図 3.38(b) を見ると,  $x_p$  の値は  $|Q| > 0.4$  では  $C_{60}$  の直径である  $7 \text{ \AA}$  より小さくなっている. これは 3 層モデルでの,  $1 \leq |Q| \leq 3$  ではキャリアがほぼ表面層のみに存在するという結論と矛盾しない. しかしながら, 付録 C で示すように  $x_p$  は  $|Q|^{-1/5}$  に比例し,  $|Q|$  が小さくなると  $x_p$  は急激に大きくなる. 特に, 実際の FET で得られている  $|Q| = 0.01$  程度になると,  $x_p$  は  $15 \text{ \AA}$  を越えてしまう. したがって, 実際の FET ではキャリアは表面層にのみ存在するのではなく内部層にもある程度広がっていることが予想される.

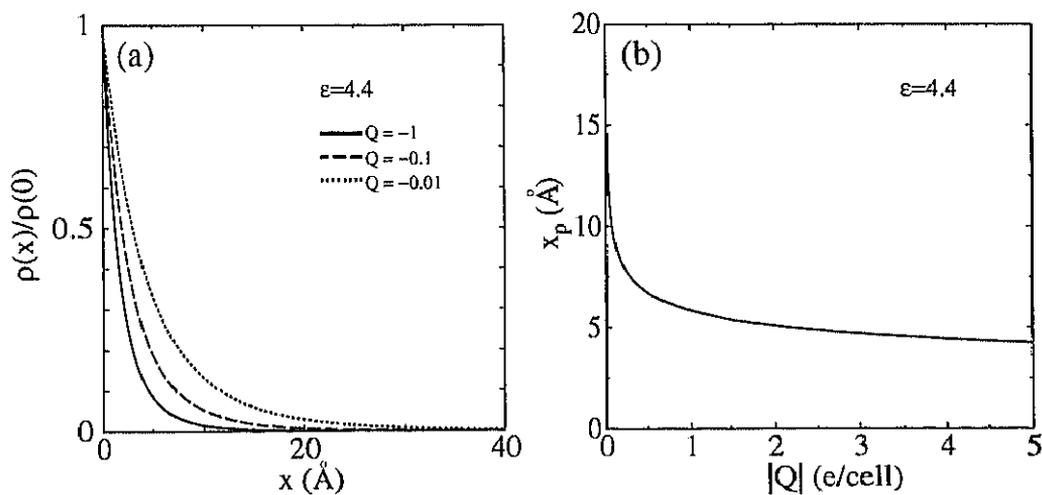


図 3.38: (a) 電子密度 (b) 電子の表面からの侵入距離のキャリア濃度依存性