

外部電子密度によるアモルファス有機半導体のキャリア輸送特性の検討

Evaluation of Carrier Transport Nature of Amorphous Organic Semiconductors by Using Their Exterior Electron Density

千葉大院融合理工¹, 千葉大先進², 千葉大 MCRC³ ○加瀬 翔¹, 田中 有弥^{1,2}, 石井 久夫^{1,2,3}
Chiba Univ. (GSSE¹, CFS², MCRC³) Sho KASE¹, Yuya TANAKA^{1,2}, Hisao ISHII^{1,2,3}

E-mail: ayfa5689@chiba-u.jp

【序論】有機 EL ディスプレイは、大画面テレビやスマートフォンディスプレイ市場において、拡大を続けており、一層の性能向上が望まれている。その開発を加速させるには、分子構造から材料のキャリア移動度等の物性を予測出来るようになることが望ましい。有機半導体のキャリア移動度を予測するための従来の理論的アプローチは、多くが単結晶に対するものであった。また、アモルファス膜が必要とされる有機 EL 素子では分子間の配列が一樣ではないため、分子動力学などの手法を用いて多様な分子間配置に関してトランスファー積分などを計算しシミュレーションする必要がある、複雑になってしまう問題もあった。

そこで本研究では、アモルファス系において簡便にトランスファー積分を評価する指標として、外部電子密度(Exterior Electron Density: EED)に着目した。EED (ρ_i)は、 i 番目の分子軌道 $\phi_i(\mathbf{r})$ に対して分子のファンデルワールス表面より外側の領域(Ω)に分布する電子密度を積分した量、

$$\rho_i = \int_{\Omega} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

として定義される。これは分子の外側に染み出した電子数を反映する量であり、準安定励起原子に対する分子軌道の反応性の指標として提案された[1]。

移動度の推定に必要な隣り合う分子間のトランスファー積分はおおまかには軌道の張り出し具合に相関するので、 ρ_i の値を用いてトランスファー積分を半定量的に評価できるのではないかと考えた。今回は、その適用性について報告する。

【結果と考察】分子軌道は Gaussian 16 の密度汎関数法(B3LYP/6-311+G)を用いて計算した。得られた波動関数に対して EED を計算した。

対象分子としては、典型的な有機半導体である C₆₀ と Alq₃ をとりあげた。主な計算結果を table 1 に示した。HOMO と LUMO の ρ_i は、概ね 5%前後の値を示すが、両分子とも LUMO

の方が大きい値を示した。これは、原子で知られているように、一般に浅い軌道の方がより遠方に広がった分布をとる傾向を示している。さらに、HOMO, LUMO に近い分子軌道の ρ_i に相対的なボルツマン因子を掛けて足し合わせた上で、分子のファンデルワールス面の表面積 (S) で規格化した実効外部電子密度

$$\rho^{\text{eff}} = \frac{1}{S} \sum_i \rho_i e^{-\frac{\Delta E_i}{kT}}$$

を導入してみた。この量は、正孔や電子キャリアの分子の外側での濃度を反映し、この大小がトランスファー積分と相関すると期待される。C₆₀ では $\rho^{\text{eff}}(\text{HOMO}) > \rho^{\text{eff}}(\text{LUMO})$, Alq₃ では $\rho^{\text{eff}}(\text{HOMO}) < \rho^{\text{eff}}(\text{LUMO})$ となり、正孔と電子の移動度の報告値の大小関係と対応している。また、 $\rho^{\text{eff}}(\text{LUMO})$ の値は C₆₀ の方が Alq₃ より大きく、両者の電子移動との大小関係とも対応している。このことから、 ρ^{eff} がキャリア輸送能の指標として使える可能性があることがわかった。

この他、数種類の正孔輸送材料間での正孔移動度の違いについて、 $\rho^{\text{eff}}(\text{HOMO})$ と正孔の再配向エネルギーとを組み合わせ比較検討した結果も報告する予定である。

分子	伝導型	μ (cm ² /Vs)	ρ_i	$\rho^{\text{eff}} = \frac{1}{S} \sum_i \rho_i e^{-\frac{\Delta E_i}{kT}}$
C ₆₀	p	1.7 (正孔)*	0.035 (HOMO)	1.48x10 ⁻⁴
	n	0.5 (電子)*	0.052 (LUMO)	1.32x10 ⁻⁴
Alq ₃	p	10 ⁻¹⁰ ~10 ⁻⁸ ** (正孔)	0.042 (HOMO)	2.62x10 ⁻⁵
	n	2x10 ⁻⁶ *** (電子)	0.070 (LUMO)	4.39x10 ⁻⁵

* (for single crystal) Frankevich et al., CPL, 214, 39 (1993).

** Naka et al, JJAP 38, L1252 (1999).

*** Moliton et al., Eur. Phys. J. Appl. Phys., 33, 175(2006).

Table1 The values of mobility, EED, Effective EED density of C₆₀ and Alq₃ molecules.

[1] Ohno et al., JCP, 81, 4447 (1984).