

動的モンテカルロ法を使用した有機半導体 (ADN 誘導体等) の キャリア移動度のシミュレーション

○大塚 勇起¹, 森里 嗣生¹, 永田 徹哉¹, Jacob GAVARTIN², David GIESEN², Shaun KWAK²,
Andrea BROWNING², Teng ZHANG², Alexander GOLDBERG², Jeff SANDERS²,
Thomas MUSTARD², Caroline KRAUTER², Sudharsan PANDIYAN², Atif AFZAL², Mayank MISRA²,
Mathew HALLS²

¹ シュレーディンガー株式会社, ² Schrödinger Inc.

E-mail: Yuki.Ohtsuka@schrodinger.com

有機半導体材料の効率的な設計を目的として、動的モンテカルロ法(KMC 法)を使用してキャリア移動度のシミュレーションを行った。本研究では、MD 計算によって得られたアモルファス構造の中で、距離の閾値に含まれる全ての分子間の電子カップリングと再配向エネルギーを計算し、電子とホール移動を KMC 法によってシミュレーションすることによって、キャリア移動度を見積もる。ADN 誘導体のテスト計算では、ホール移動度の傾向を再現した。

<緒言>

キャリア移動度は、有機半導体材料の重要なプロパティであり、様々な観測手法が開発されてきた。また、理論的研究も行われており、シュレーディンガー社では、電子またはホールが移動する個々の分子対のホッピング速度から、アモルファス全体のキャリア移動度を予測する方法を提供してきた[1]。最近、動的モンテカルロ法 (Kinetic Monte Carlo (KMC)法)を使用することによって、キャリア移動度を直接にシミュレーションできる方法を実装し、提供を開始したので、新しい方法と、下の Fig. 1 に示すような有機半導体分子(t-butylated9,10-di(2-naphthyl)anthracene (ADN) 誘導体等) への応用結果の紹介を行う。

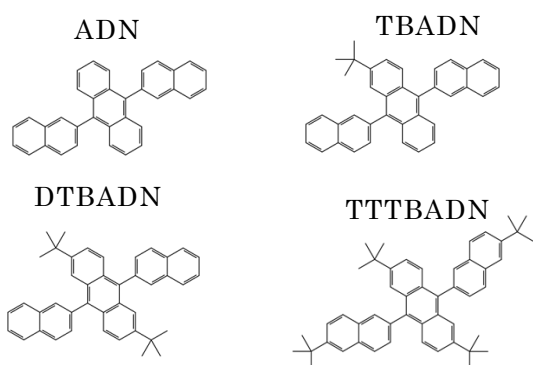


Fig. 1 ADN, TBADN, DTBADN, TTTBADN の分子構造

新しい手法では、実際のアモルファス構造の中で、閾値よりも近くにある全ての分子間の電子カップリングと再配向エネルギーを計算し、それに従

って電子やホールをモンテカルロ法によって移動させる。これまでの方法と比較して、アモルファス構造の異方性やキャリア濃度による効果を考慮できるという利点がある。

<計算>

有機分子のアモルファス構造は、等温等圧(NPT)分子動力学(MD)計算により計算された。(1 気圧, 298K, 20ns)。27 分子の ADN 誘導体を含む立方体セルの 1 辺の長さは、25~40Å 程度となった。下の Fig.1 に一例として、ADN 27 分子よりなるアモルファス構造を示す。

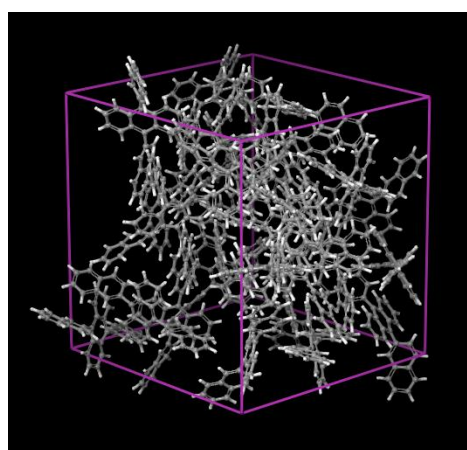


Fig. 2 MD 計算によって得られた ADN のアモルファス構造

アモルファス構造に含まれる分子 i と j の間の電子とホール移動の速度定数は、以下のようにマーカーカス理論[2] に従って定義される。

$$\omega_{ij} = \frac{4\pi^2}{h} \cdot \frac{H_{ij}^2}{\sqrt{4\pi\lambda_{ij}k_B T}} \exp\left[-\frac{(\Delta E_{ij}-\lambda_{ij})^2}{4\lambda_{ij}k_B T}\right] \quad (1)$$

ここで、 H_{ij} は、電子カップリングであり、 ΔE_{ij} ,

λ_{ij} は、それぞれ、分子 i と分子 j のエネルギー差と再配向エネルギーを表す。今回、 H_{ij} , ΔE_{ij} , λ_{ij} は、DFT 法を使用して計算された。汎関数 B3LYP を用い、基底関数は 6-31G**を使用した。電子カップリングは、分子間の距離に対して指数関数的に減少するので、4Å 以内に存在する分子とのカップリングのみ考慮した。 H_{ij} , ΔE_{ij} , λ_{ij} を計算するときは、対象とする分子または分子対以外は、点電荷として考慮した (QM/MM 計算)。

KMC 計算は、シュレーディンガー社の Materials Science Suite (MSS) 19-3 に組み込まれた Votca プログラム[3]を使用して行った。電子とホールの遷移確率は、(1)式のマーカスの式に従うように定義する。(電子カップリングの大きな分子間や、再配向エネルギーの小さな分子間は、移動が多く起こる。)今回は、電子またはホールの個数は1つとし、 10^7 回のモンテカルロステップから移動度を計算した。また、電場のみを変化させた計算も行った。アモルファス構造を得るための MD 計算には、Desmond プログラムを使用し、電子カップリングや再配向エネルギーの DFT 計算には、Jaguar プログラムを使用した。Votca プログラムも含めて、今回使用した全てのプログラムは、シュレーディンガー社の MSS 19-3 に含まれている。

<結果・考察>

ADN, TBADN, DTBADN, TTBADN のキャリア移動度は観測されており[4]、Fig. 3 に示されるように、

$$ADN > TBADN > DTBADN > TTBADN$$

の順となっている。

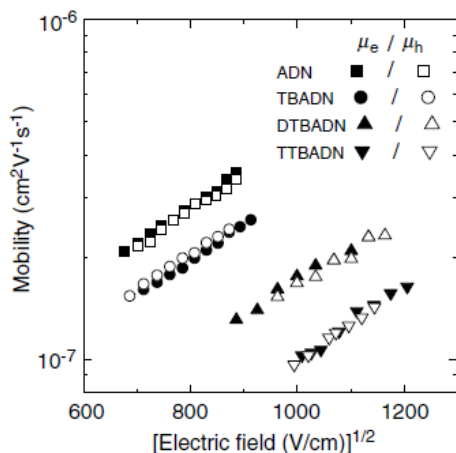


Fig. 3 実験[4]による ADN, TBADN, DTBADN, TTBADN のキャリア移動度

今回の KMC 計算による ADN, TBADN のホール移動度のテスト計算の結果を、下の Fig.4 に示す。

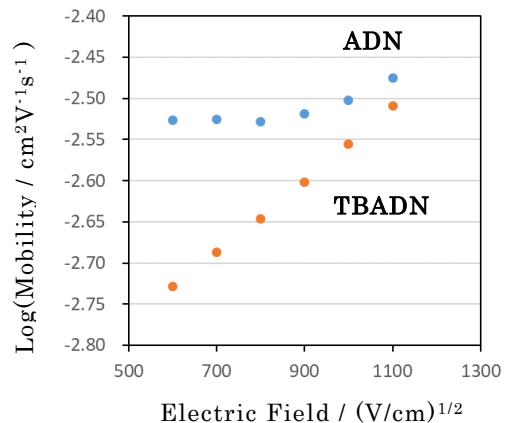


Fig. 4 今回の KMC 計算による ADN, TBADN のホール移動度

ホール移動度の絶対値や、電場に対する依存性などは、Fig.3 の実験値と異なるが、ADN > TBADN という傾向は得ることができた。他の分子や、より大きな系へ応用の結果は、当日発表する予定である。また、分子間電子カップリングの分布などによる移動度の解析も紹介する予定である。

文 献

- [1] D. R. Evans, H. S. Kwak, D. J. Giesen, A. Goldberg, M. D. Halls, M. Oh-e, Organic Electronics **29**, 50 (2016).
- [2] R. A. Marcus, R.A., Rev. Mod. Phys., **65**, 599 (1993).
- [3] <http://www.votca.org/>
- [4] S.C. Tse et al., Chem. Phys. Lett., **422**, 354 (2006).