

多階層計算によるホスト-ゲスト非晶系の電荷輸送特性解析

○森脇 千騎¹ 久保 勝誠¹ 梶 弘典¹

¹ 京都大学 化学研究所

E-mail:kaji@scl.kyoto-u.ac.jp

我々はこれまで、量子力学(QM)計算、分子動力学(MD)計算、動的モンテカルロ(kMC)計算を併用した多階層計算により、有機非晶膜における電荷移動度を予測するとともに、有機非晶膜中での電荷挙動を分子レベルで解明する研究を進めてきた。最新のモデルでは、CBPの正孔および電子移動度に関し、実測の電界強度依存性を精度よく再現することに成功している。本研究では、CBPに発光材料であるDACT-IIをドーブしたホスト-ゲスト非晶膜に対してその手法を適用し、ゲスト分子のドーブ濃度と系の電荷輸送特性の関係を検討した。その結果、移動度のドーブ濃度依存性がホスト-ゲスト間のエネルギー差によって大きく変化するメカニズムが示された。

<緒言>

有機非晶薄膜中における電荷輸送現象を理解することは、非晶系有機半導体デバイスの特性を理解する上で非常に重要であり、実験のみならず、理論的にも度々研究がなされてきた[1]。しかし、計算コストなどの問題から、実在の分子構造を明確に反映した電極間レベルの電荷輸送解析は、いまだ不十分な状況にある。当研究室では、量子力学計算(QM)、分子動力学(MD)計算、動的モンテカルロ(kMC)計算を併用した多階層計算により、有機非晶膜中での電荷挙動を分子レベルで明らかにするとともに、有機非晶膜における電荷移動度の予測を行ってきた。最新モデルでは、任意性のある可変パラメータを一切用いることなく、CBPの実測の正孔移動度、電子移動度を定量的に再現することに成功している[2]。また、この多階層計算では、分子構造を頭に考慮しているため、実験では得ることが困難な、分子レベルでの電荷輸送挙動を詳細に追跡できるという特徴がある。

本研究では、有機EL素子の発光層を想定し、ホスト材料であるCBPに発光材料DACT-II (Fig. 1) をドーブしたホスト-ゲスト非晶系[3]に対して当シミュレーション法を適用し、その電荷輸送挙動に関する検討を行った。

<計算>

多階層電荷輸送計算の一連の流れを Fig. 1 に示す。まず、密度汎関数法(DFT, B3LYP/6-31G*)を用いて孤立系におけるCBPとDACT-IIそれぞれの構造最適化を行った。得られた構造を初期構造とし、一部修正したDreiding力場を用いたMD計算により、合計4000分子から成るDACT-II:CBP混合非晶系を得た。DACT-IIのドーブ濃度Xは0, 5, 10, 20, 30, 50, 80, 100 mol%とした。得られた非晶凝集体に対し、拡張ヒュッケル法により分子軌道間の電子カップリングを、QM/MM法(B3LYP/6-31G*:Dreiding)により電荷移動に伴う再配列エネルギーをそれぞれ

算出した。また、拡張ヒュッケル法と古典力学計算の組み合わせにより非晶凝集体中すべての分子に対してホッピングサイト(分子軌道)エネルギーを算出した。これらの結果よりMarcus理論[4]に基づき各ホッピングサイト間の電荷移動速度定数を算出し、系に電場を印加しながらkMC法による電荷輸送シミュレーションを行った。

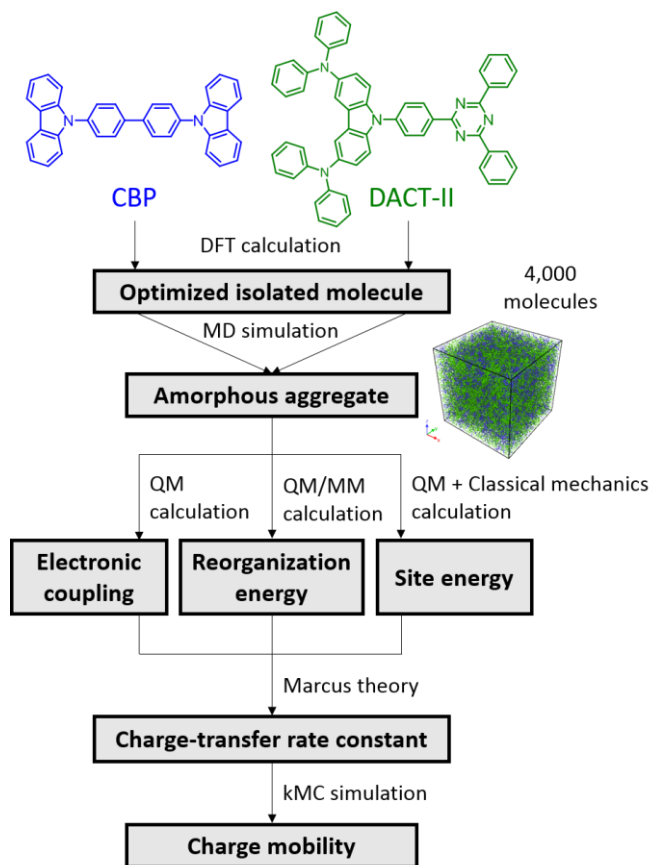


Fig. 1. 電荷輸送シミュレーションのフローチャート。

<結果・考察>

CBPおよびDACT-IIの各分子軌道エネルギーは、その非晶構造を反映し、ガウス型に分布していた。また、その標準偏差はいずれも0.1 eV程度であった。以下、正孔輸送に関しては、実測との一致が十分ではない部分が見られたため、電子輸送に関して議論する。DACT-IIのLUMOエネルギーとLUMO+1エネルギーは約0.1 eVの差があったが、CBPのLUMOとLUMO+1はエネルギー差が約3 meVと、ほぼ縮退していた。また、DACT-IIのLUMOエネルギーはCBPよりも低く、その差 Δ は約0.6 eVと、実測値(0.5 eV [3])と良く一致する計算結果が得られた。Fig. 2には、電子移動度のDACT-IIドーピング濃度依存性を示す。また、 $\Delta = 0, 0.2$ eVと仮定して計算した結果も合わせて示す。DACT-II ニート膜($X = 100$ mol%)における電子移動度は、CBP ニート膜($X = 0$ mol%)より2桁ほど小さいことがわかる。 $\Delta = 0.6$ eVの場合、 X の増加とともに移動度が急激に低下し、 $X = 5\text{--}10$ mol%において最小となった。それ以上の濃度では X の増加に伴いゆるやかに上昇した。一方、 $\Delta = 0, 0.2$ eVの場合は X の増加に伴い移動度は単調に低下した。これらの結果は、移動度がホスト-ゲスト間のエネルギー差およびドーピング濃度に大きく依存することを示している。

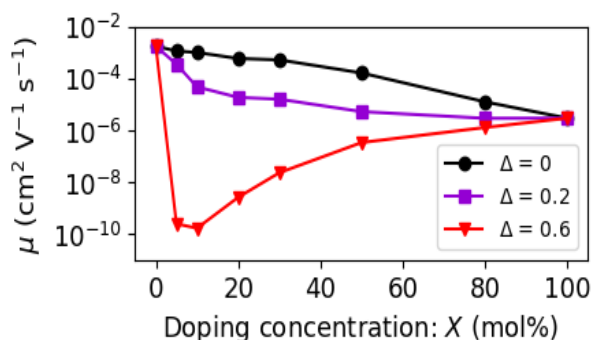


Fig. 2. X mol% DACT-II:CBP 系の電子移動度 μ のドーピング濃度依存性。膜厚 100 nm の非晶膜に 10 V の電圧を印加している (電界強度は 1.0 MV cm^{-1})。

本多階層計算では、電荷輸送に関する分子レベルでの詳細な解析が可能である。Fig. 3a, c には、上記の電子輸送時に使用した分子種の比率を、Fig. 3b, d には、それぞれの分子種上での電荷平均滞在時間を示す。 $\Delta = 0.6$ eV の場合、 $X = 0$ mol%を除くすべての X においてほとんど DACT-II のみが使用されていることがわかる (Fig. 3a)。これは DACT-II 上の電荷が、室温では 0.6 eV のエネルギー障壁を乗り越えられず、CBP にホップできないことを示している。また、DACT-II 上での電荷の平均滞在時間は CBP と比べて著しく長く、その傾向は特に低ドーピング濃度領域において顕著であった (Fig. 3b)。これは、低ドーピング濃度領域では DACT-II-DACT-II 間の平均分子間距離が長いことに起因する。一方、

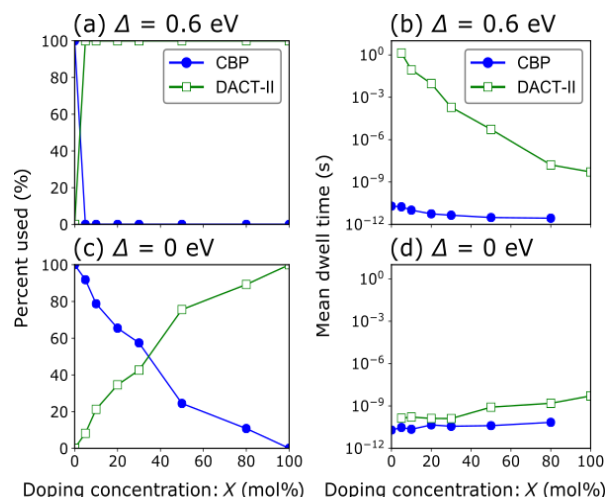


Fig. 3. 電子輸送における各分子種の使用比率 (a, c) および電荷の平均滞在時間 (b, d)。

$\Delta = 0$ eV の場合、両分子種がほぼ混合比どおりに使用されており (Fig. 3c)、 $\Delta = 0.6$ eV の場合ほど、平均滞在時間には分子種間で大きな差異はなかった (Fig. 3d)。これらのことから、 $\Delta = 0.6$ eV における、低ドーピング濃度での極めて低い電子移動度の原因は、CBP がホッピングサイトとして利用できないこと、また、DACT-II 同士の距離が離れており、電荷輸送の素過程である各分子間ホッピングそれぞれに時間を要するためであることが明確となった。分子種間のエネルギー差 Δ を小さくすると CBP も輸送に寄与できるようになり、低ドーピング濃度域における移動度の著しい低下が見られなくなったことから上述の原因が確証される。

<まとめ>

CBP と DACT-II からなるホスト-ゲスト非晶系に対し、多階層電荷輸送シミュレーションを行った。その結果、分子種間のフロンティア軌道エネルギー差が大きい場合には一方の分子種のみが電荷輸送に寄与すること、また、移動度のドーピング濃度依存はホスト-ゲスト間のエネルギー差によって大きく変化することが示された。

<謝辞>

本研究は、JSPS 科研費 17H01231 の助成を受けた。また、京大化研のスーパーコンピュータシステムを利用した。

文 献

- [1] H. Bässler, *Phys. Status Solidi B* **175**, 15 (1993) など。
- [2] S. Kubo and H. Kaji, *Sci. Rep.* **8**, 13462 (2018).
- [3] H. Kaji *et al.*, *Nat. Commun.* **6**, 8476 (2015).
- [4] R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **811**, 265 (1985).