

電子輸送材料に用いられる Alq₃/LiF 層の構造及び

電子輸送効率の理論的研究

(¹ 阪府大院理、² RIMED、³ JST-CREST)○太田健一¹、麻田俊雄^{1,2,3}、小関史朗^{1,2}

【序論】 有機 Electro Luminescence (EL) 素子は有機薄膜の積層構造からなり、自発光で明るく、また軽量かつ薄型であるため巨大ディスプレイや照明に利用されている。これらの素子の電子輸送層、電子注入層および陰極に代表的な分子としてそれぞれ *mer*-tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (*mer*-Alq₃, Fig.1)、LiF、および Al が用いられてきた。ここで発光効率を上げるために電子注入層には、①電子注入障壁を下げる[1]、②Al 電極から発生するジュール熱の抑制する、③ Al 分子の拡散を抑制するという点から双極子モーメントの大きい LiF 分子が用いられる。しかしながら、LiF は電子輸送層に拡散することで発光特性が劣化することが報告されており[2]、依然として低寿命というデメリットを除くことができていない。そこで本研究では、この劣化のメカニズムを明らかにするために Quantum Mechanical / Molecular Mechanical (QM/MM) 法を用いた分子動力学 (MD) シミュレーションを行って LiF と Alq₃ 層の動的振る舞いを明らかにすると同時に、界面付近の幾何学的構造と電子状態および電子輸送効率の理論的解析を行った[3]。

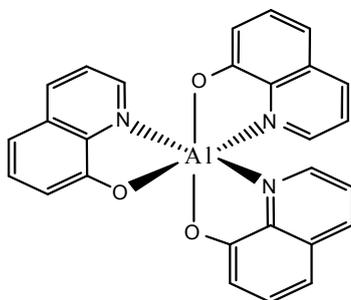
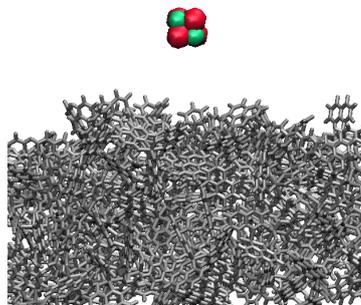
Fig.1 *mer*-Alq₃ 分子の構造

Fig.2 MD シミュレーションのスナップショット

【計算方法】 125 個の Alq₃ 分子からなるアモルファス状態の分子集合体表面上に (LiF)₄ クラスターを配置して基本セルとした後、周期境界条件を適用した積層モデルを作成した。このモデル構造を初期構造として、QM 領域には M05/6-31G (d)、MM 領域には Amber99 力場を用い、温度 300K、12psec の QM/MM MD シミュレーションを行った。また、MD シミュレーションから得られた構造に対して、MP2/LanL2DZ 法で分子間相互作用を、M05/6-31G (d) 法で分子軌道の解析を行った。さらに Marcus の式を用いて電子移動速度定数 k を見積った。

$$k = \frac{2}{\hbar} \frac{t^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp \left\{ -\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right\}$$

再配置エネルギー λ は電子が移動した際に生じる構造変形エネルギーであり、 t は電荷移動積分、 ΔG は軌道の自由エネルギー変化、 k_B はボルツマン定数、 \hbar はプランク定数、 T は温度である[4]。

【結果と考察】 QM/MM MD シミュレーションから得られたトラジェクトリーを解析した結果、Li⁺は表面付近に存在する Alq₃ のキノリン環と相互作用した後、最終的には Alq₃ の酸素原子と結合する結果を得た。キノリン環と Li⁺の結合エネルギーは 20.0 kcal/mol、酸素原子との結合エネルギーは 29.6 kcal/mol となり、これは後者の方が安定であることがその理由として考えられる。

MD シミュレーションのスナップショットから (LiF)₄ が配位している Alq₃ 分子を抜き出し、3 種類のモデルを作成して電荷移動速度定数の変化を検討した。用いたモデル分子を Fig. 3 に示す。抜き出した Alq₃ と最も強く相互作用している MD シミュレーション中の別の Alq₃ 分子との電子移動速度定数を解析した (Table 1)。その結果、(LiF)₄ の配位によって、電子移動速度定数 $k(e)$ は減少した。電子移動速度定数の減少の原因は、主に自由エネルギー変化 $\Delta G(e)$ と電荷移動積分 $t(e)$ の変化によるものである。さらに電荷移動積分の解析から、(LiF)₄ クラスターが配位していない Alq₃ では Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) が電子移動に大きく影響しているのに対し、(LiF)₄ クラスターが配位した Alq₃ では LUMO よりも 1 つ上の準位の軌道 LUMO+1 が電子移動に大きく影響することが明らかになった。詳細は当日に発表する。

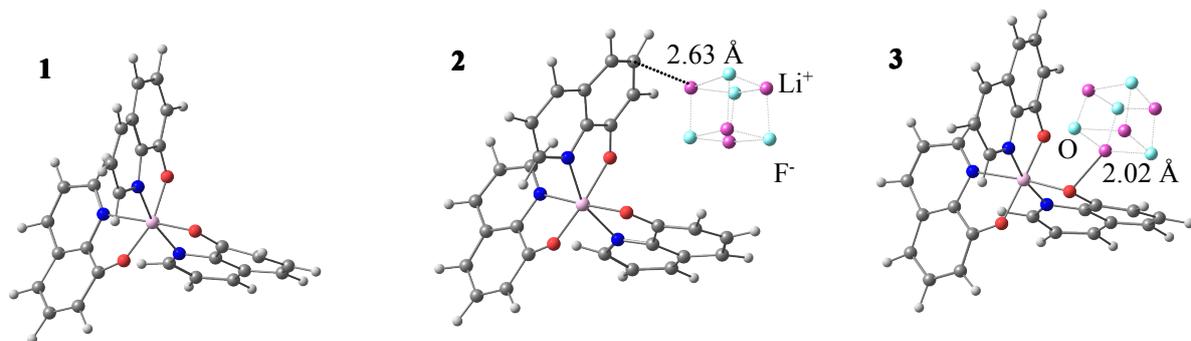


Fig.3 電子移動速度定数の解析に用いた Alq₃ のモデル構造
 (1) (LiF)₄ が配位していない Alq₃, (2) (LiF)₄ がキノリン環に配位した Alq₃
 (3) (LiF)₄ が酸素に配位した Alq₃

Table 1. 電子移動速度定数 $k(e)$ とそれに関わる物理量

model	$\lambda(e)^*$	$t(e)^*$	$\Delta G(e)^*$	$k(e)$
1	0.406	1.11×10^{-2}	3.33×10^{-2}	3.26×10^{10}
2	0.294	3.16×10^{-2}	1.94×10^{-1}	1.20×10^{10}
3	0.294	3.86×10^{-3}	8.87×10^{-3}	2.25×10^{10}

* λ は再配置エネルギー、 t は電荷移動積分、 ΔG は自由エネルギー変化
 単位は eV を用いた

【参考文献】

- [1] M. Matsumura, K. Furukawa, Y. Jinde, *Thin Solid Films*, **1998** 331/86.
- [2] パイオニア技術情報誌, VOL17 No.2
- [3] 第 12 回理論化学討論会 2P37; 第 3 回分子科学討論会 2P105; 第 90 春季年会 1PC017
- [4] E. F. Valeev, V. Coropceanu, D. A. da Silva Filho et al., *Chem. Rev.*, **2007** 107/926.