

パーコレーション補正ランダムウォークモデルを用いた  
アモルファス膜中のキャリア移動度の計算  
Rapid estimation of charge carrier mobility in amorphous organic materials  
using percolation corrected random-walk model

(SHARP Labs of America Inc.<sup>1</sup>・Schrödinger, Inc.<sup>2</sup>・シャープ(株)/材料・エネルギー技術研究所<sup>3</sup>)

David R. Evans<sup>1</sup>, Mathew D. Halls<sup>2</sup>, ○Masahito Oh-e (大江 昌人)<sup>3</sup>

E-mail: oh-e@cc.rim.or.jp

### 【序】

有機半導体膜(OSC)の多層構造からなる有機エレクトロルミネッセンス(OLED)などの有機半導体デバイスにおいて、電子やホールキャリアの輸送は、デバイス特性を左右する重要な物性のひとつである。OSCのエネルギーレベルのみならず、キャリア移動特性の予測の信頼度を高めるスキームを構築することは、OSCの材料設計とデバイス特性を向上させる上で重要な役割を果たす。

我々は、弱い分子間相互作用を示すアモルファスOSC膜中のキャリア移動度を、できるだけ簡便に見積り、材料間の比較を可能とすることを目的に、従来のキャリア移動度の計算スキーム[1-3]にパーコレーション理論により補正したランダムウォークモデルを適用した。

### 【計算】

密度汎関数法(DFT)及び分子動力学(MD)計算は、Schrödinger Materials Science Suiteを用いた。DFT計算によるMarcus理論の再配置エネルギー( $\lambda$ )と電子カップリング定数( $H_{ab}$ )の導出は、Jaguar (Version 8.42)を利用した。計算にはhybrid B3LYP汎関数、MIDI! double- $\zeta$ 極基底関数を用いた。分子の相対的配置構造の導出のためのMD計算は、Desmond MD program (Version 3.8)を使用した。計算にはOPLS2005 force fieldを用い、温度298.15K設定で行った。

### 【結果・考察】

Marcus理論[4]によりドナー/アクセプター分子間のホッピング速度 $\kappa$ は、隣り合う2分子間に局在したHOMO/LUMO間のホールや電子のレートである。 $\kappa$ はMarcusの式より、

$$\kappa = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{H_{ab}^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \right) \exp \left[ -\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (1)$$

と表わされる。ここで、 $\Delta G$ はキャリア移動の自由エネルギー、 $\lambda$ は再配置エネルギー、 $H_{ab}$ は分子間の電子カップリングである。結晶であれば隣接分子の配置が決まり、各分子間のホッピングが独立であると仮定した拡散係数を得て、キャリア移動度をEinsteinの関係から見積ることができる。しかしながら、アモルファス状態では隣接分子の配置を決める点で容易ではない。

アモルファスなバルクの平衡構造を得るために、ユニットセル中の64分子を構造最適化し、その結果を初期構造とし、MD計算を行った。計算により予想される全ての材料の密度は、一般的OSC材料の密度1.1-1.3g/cm<sup>3</sup>の範囲に収束した。MD計算により得られるバルクの平衡状態から、100の隣接する分子ペアをランダムに抽出し、 $H_{ab}$ と $\kappa$ を計算した。

単純なEinsteinの拡散モデルは、分子間の電荷移動パスが全て“オープン”となっている極端なケースと考えることができる。しかしながら、実際の電荷移動では、ある分子間のパスでは電荷移動が起こらない“クローズ”の状態もある。したがって、“クローズ”状態も考慮にすることで、キャリア移動度はより現実に近くなるようスケール係数を得ることができる。ここでパーコレーション関数 $\theta(p)$ を、電荷移動媒体中の端から端までのパスが、途切れることなく“オープン”となる確率、

つまり端から端まで繋がるクラスターを形成する確率と定義する．ここで， $p (0 < p < 1)$ は分子間の電荷移動パスが“オープン”である確率とする．また無限に大きなクラスターが出現する臨界現象を示す閾値確率  $p_c$ を定義し， $p_c$ より小さい  $p$ では， $\theta(p)=0$ であり，媒体において端から端まで途切れることなく“オープン”となるルートがないこと意味する． $p_c$ の値は媒体の局所的構造に依存し， $p$ が  $p_c$ に満たない，或いは超えるとパーコレーションの挙動は局所構造に依らない．OSCバルクモデルにおける全原子数とその動径分布関数を考慮すると，隣接サイトが6であることが分かり，アモルファス状態を歪んだ3次元キュービック相と見なすことができる．この場合  $p=1/3$ であり， $p_c=0.3116$ であることが知られている．したがって，また， $\theta(p)$ と  $p$ は半経験的な臨界指数  $\nu$ を用いて，

$$\theta(p) = \left( \frac{p - p_c}{1 - p_c} \right)^\nu \quad (2)$$

と表され， $\nu$ の値は  $\theta(p)$ と  $p$ の数値計算により決定される．伝導度に関して， $\nu$ の値は複雑系シミュレーションにより， $\nu=1.99 \pm 0.1$ と求められており [5]，ここでは  $\nu=2$ とした．したがって，簡単なスケーリング係数として，Einsteinの拡散式に適用し，

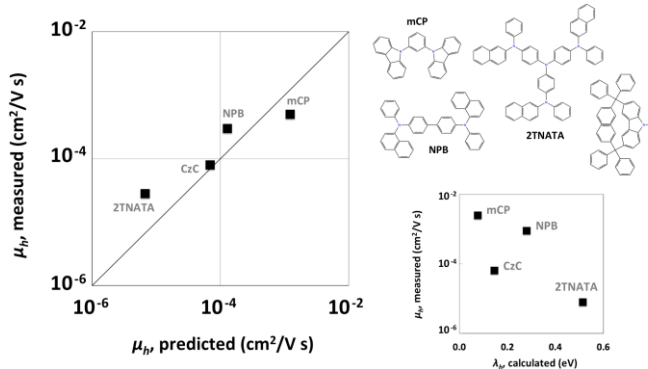
$$\mu_{h,p} = \frac{eD}{k_B T} \cdot \theta(p) = \mu_{h,E} \theta(p) \quad (3)$$

ただし， $D = \frac{1}{n} \sum_i r_i^2 \kappa_i$

を得る．つまり，スケーリング係数を  $9.97 \times 10^{-4}$ と表すことに相当する．

このようにパーコレーション補正したランダムウォークモデルを用いた mCP, NPB, CzC 及び 2TNATA のキャリア移動度を表1にまとめた．また，これらを既知の実験値との比較を図1に示す．4つのOSC材料の移動度の序列が計算と実験で一致しているのみでなく，このモデルで得た予測値は定量的にも実験値をよく再現している．図の右下にあるように，再配置エネルギーのみでは移動度は正しく評価できず，電子カップリングを含めることの重要性を示唆している．mCPと2TNATAは再配置エネルギーに大幅な違いがあるのを反映して，ホール移動度でも大きな違いを示す．しかしながら，NPBとCzCを比較すると，再配置エネルギーの違いのみではホール移動度の実験値を説明できず，電子カップリングを含めることで，ホール移動度を正しく評価できることを示している．

ここに示したモデルに基づく手法は，量子化学計算を用いる *in silico* 材料設計として，新たなOSC材料を探索するツールとして有効なものである．



**Fig. 1** Comparison between calculated hole mobility and experimental mobility values for four OSC compounds (left) and correlation between experimental mobility and calculated hole reorganization energy (bottom right). 2D structures of the OSC compounds (top right).

**Table 1.** Einstein mobility predictions without ( $\mu_{h,E}$ ) and with ( $\mu_{h,p}$ ) the percolation correction, and experimental zero-field hole mobility values ( $\mu_{h,exp}$ ) for the four hole-transport OSC materials examined in this work.

	$\mu_{h,E}$ (cm <sup>2</sup> /V·s)	$\mu_{h,p}$ (cm <sup>2</sup> /V·s)	$\mu_{h,exp}$ (cm <sup>2</sup> /V·s)
mCP	2.03×10 <sup>-1</sup>	1.22×10 <sup>-3</sup>	5.0×10 <sup>-4</sup>
NPB	2.16×10 <sup>-2</sup>	1.29×10 <sup>-4</sup>	3.0×10 <sup>-4</sup>
CzC	1.16×10 <sup>-2</sup>	6.95×10 <sup>-5</sup>	8.0×10 <sup>-5</sup>
2TNATA	1.13×10 <sup>-3</sup>	6.75×10 <sup>-6</sup>	2.8×10 <sup>-5</sup>

文 献

[1] B. Baumeier et al., J. Mat. Chem. **22**, 10971 (2012).  
 [2] T. Yamada et al., Organic Electronics **11**, 255 (2010).  
 [3] V. Rühle et al., J. Chem. Theory and Computation **7**, 3335 (2011).  
 [4] R.A. Marcus, Rev. Modern Physics **65**, 599 (1993).  
 [5] "Introduction to percolation theory". A. Bunde and J. W. Kantelhardt, in: "Diffusion in Condensed Matter", ed. J. Kärgler, and R. Haberlandt, Seite 340-352 (Vieweg Verlag, Wiesbaden, 1998).