

## 第一原理計算による Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 界面の真空準位シフト解析

JNC石油化学(株) 市原研究所

○近藤正一, 松下武司

### Vacuum level shift at Alq<sub>3</sub>/LiF/Al interfaces: a first-principles study

○Masakazu Kondo and Takeshi Matsushita

*Ichihara Research Center, JNC Petrochemical Corporation, Japan*

**【Abstract】** Work function changes [vacuum level shifts ( $\Delta_{VLS}$ )] in Al(001) surfaces by the adsorption of thin layers composed of Alq<sub>3</sub> [Alq<sub>3</sub> = tris(8-hydroxyquinolino)aluminum] and LiF are theoretically investigated. First-principles calculations reasonably reproduce experimental values of  $\Delta_{VLS}$ , enabling us to discuss underlying mechanism. The dipole moment of Alq<sub>3</sub> and interfacial charge rearrangement (Pauli push-back effect) are main reasons for  $\Delta_{VLS}$  at Al(001)–Alq<sub>3</sub> and Al(001)–LiF interfaces, respectively. For a stacked Al(001)–LiF–Alq<sub>3</sub> layer configuration, theory suggests a more complicated picture, which takes charge rearrangement between LiF and Alq<sub>3</sub> into account, than a simple sum of contributions from the two layers.

**【緒言】** 電極–有機層界面の電子状態は有機電子デバイスの特性に大きく影響する。一般に、界面に生じた分極や有機層の永久双極子は真空準位のずれ(真空準位シフト)を引き起こし、電荷注入障壁を変化させる[1]。光電子分光(PES)測定により多様な界面で真空準位シフトが確認されているが、実験のみでは発現機構の特定は困難であり、理論計算のサポートが重要と考えられる。有機EL系の界面電子状態計算について、Al–Alq<sub>3</sub>界面など比較的シンプルな系での報告例はある[2]ものの、より実用的な多層界面系の研究は十分になされていない。本研究では、Al(001)–Alq<sub>3</sub>界面・Al(001)–LiF界面のほか、実デバイスに近いAl(001)–LiF–Alq<sub>3</sub>多層界面について、第一原理計算で構造的・電子的性質を調べた。

**【計算方法】** Al(001)表面は6層3×3スラブモデルで記述した。このスラブを12.147 Å × 12.147 Å (*x*, *y*成分) × 48 Å (*z*成分)の直方体セル内に配置し、スラブ端面の一方を清浄Al(001)面、他方を被蒸着面として、Alq<sub>3</sub>やLiFの吸着形態、界面電子構造および真空準位シフト $\Delta_{VLS}$ を求めた。ここで、交換相関汎関数にはPBE(Perdew–Burke–Ernzerhof)汎関数、擬ポテンシャルにはVanderbilt型ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた。平面波・電荷のカットオフエネルギーはそれぞれ35 Ry・350 Ry、*k*点サンプリングは4×4×1グリッドに設定した。また、本研究では、DFT-D2法でvan der Waals相互作用を考慮するとともに、有効遮蔽媒質法[3]で分極界面を取り扱った。計算は全て第一原理バンド計算パッケージQuantum ESPRESSOで実行した。

界面状態の解析では、界面形成前後の電子密度差：

$$\Delta\rho_{\text{ads}}(z) = \rho_{\text{ads+Al}}(z) - \{\rho_{\text{ads}}(z) + \rho_{\text{Al}}(z)\} \quad (\text{ads} = \text{Alq}_3 \text{ or LiF}) \quad (1a)$$

$$\Delta\rho_{\text{Alq}_3+\text{LiF}}(z) = \rho_{\text{Alq}_3+\text{LiF}+\text{Al}}(z) - \{\rho_{\text{Alq}_3}(z) + \rho_{\text{LiF}}(z) + \rho_{\text{Al}}(z)\} \quad (1b)$$

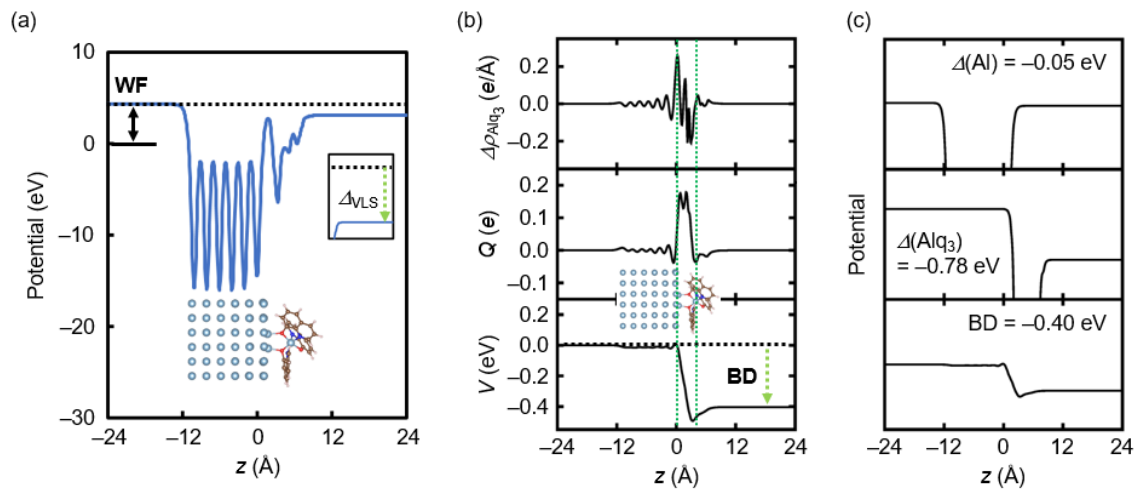
および(1)式の数値積分で得られる Displaced charge  $Q(z)$  ((2)式) とポテンシャル変化  $V(z)$  ((3)式) :

$$Q(z) = \int^z \Delta\rho(z')dz' \quad (2)$$

$$V(z) = -\frac{1}{A\epsilon_0} \int^z Q(z')dz' \quad (\epsilon_0 : \text{真空の誘電率}, A : \text{セルの } xy \text{ 面の面積}) \quad (3)$$

に着目した. なお, 分子吸着で生じるポテンシャル差は結合双極子 (BD) と呼ばれる [4].

**【結果】**Al(001)–Alq<sub>3</sub> 界面のポテンシャルを図 1a に示す. 左右の平坦準位 (真空準位) の差は Alq<sub>3</sub> の吸着に起因する  $\Delta_{\text{VLS}}$  と見なせる. 本計算で得られた  $\Delta_{\text{VLS}} = -1.23$  eV は PES 測定による評価値[5]や先行研究の結果[2]とよく一致した. 図 1b には電子密度とポテンシャルの変化をまとめている. 顕著な変化は Al(001)最表層と界面結合を形成した酸素原子の間の領域でのみで認められることから, 電子再配列の局所性が示唆される. また,  $\Delta_{\text{VLS}}$  を(i) Al(001)表面構造の乱れによる寄与 [ $\Delta(\text{Al})$ ], (ii) Alq<sub>3</sub> 層の永久双極子による寄与 [ $\Delta(\text{Alq}_3)$ ], (iii) BD の寄与に分離した結果 (図 1c), 図 1a の Al(001)–Alq<sub>3</sub> 界面構造では成分(ii)の寄与が最も大きいこと [寄与率: (ii) > (iii) >> (i)] が明らかとなった. 当日は LiF–Al(001)界面と Alq<sub>3</sub>–LiF–Al(001)多層界面の解析結果についても議論する予定である.



**Fig. 1.** (a) Electrostatic potential profile for an Al(001)–Alq<sub>3</sub> interface. (b) Plots for the Al(001)–Alq<sub>3</sub> interface: electron density difference  $\Delta\rho_{\text{Alq}_3}$  along surface normal (top), displaced charge  $Q(z)$  (middle) and net change in the potential energy  $V(z)$  (bottom). In the bottom plot, potential drop from left to right is the bond dipole (BD). (c) Potential profiles for clean Al(001) (top), Alq<sub>3</sub> (middle) and BD [bottom, same as that given in (b)].

### 【参考文献】

- [1] Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1450.
- [2] Yanagisawa, S.; Lee, K.; Morikawa, Y. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 244704.
- [3] Otani, M.; Sugino, O. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 115407.
- [4] Heimel, G.; Romaner, L.; Brédas, J.-L.; Zojer, E. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 196806.
- [5] Yokoyama, T.; Yoshimura, D.; Ito, E.; Ishii, H.; Ouchi, Y.; Seki, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 3666.