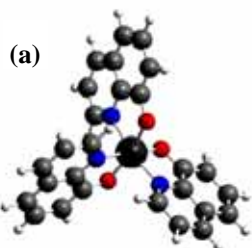


Alq₃/Al界面の構造と電子状態に関する理論的研究(阪大産研¹, JST-CREST², 産総研³) 柳澤 将^{1,2}, 森川良忠^{1,2,3}

[序] Alq₃ (tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum)は、有機EL素子の発光・輸送層物質として広く用いられている。特にAlq₃膜とAl電極からなる界面 (Alq₃/Al) は、電子注入効率の点ですぐれており、この界面を利用した素子の性能向上のための研究が精力的に行なわれている。このような素子の



性能の制御には、界面電子構造の基礎的理解が役立つと考えられる。有機/金属界面における電子注入効率は、有機層側の最低非占有準位(LUMO)と金属のフェルミ準位の接合によって支配される。このエネルギー準位の接合は、界面電気二重層による有機層側のエネルギー準位の相対的变化でもたらされる。本研究では、第一原理電子状態計算によってAlq₃/Al界面での電気二重層の起源を探ることを目的とした。

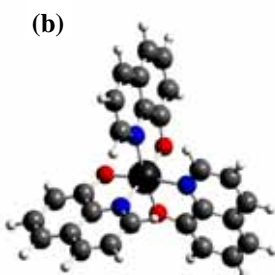


Fig. 1 Geometric structures of Alq₃: (a) *mer* (b) *fac*

[計算方法] 計算は、第一原理分子動力学計算プログラム STATE により行なった。密度汎関数法(DFT)の計算における交換・相関効果は、一般化勾配近似 (GGA) または局所密度近似(LDA)により取り込んだ。電子-イオン間相互作用は、ウルトラソフト擬ポテンシャルにより記述し、波動関数と電荷密度を平面波により展開した。

Al 電極は、3層または6層の原子層からなる Al(111)の周期的スラブでモデルし、表面垂直方向のスラブ間には2.3 nm 程度の真空層を挿入した。実験の電極表面で予期される表面の粗さの効果を取り込むために Al(332)のステップ表面や、Al 原子が吸着した Al(111)表面(Al/Al(111))による計算も行なった。Al(111)表面には表面方向に一層あたり4×4個のAl原子を、Al(332)では4×6個のAl原子を用いた。界面の構造最適化計算には2×2のk点サンプリングを、その構造を用いた状態密度(DOS)計算には4×4のk点サンプリングを行なった。

[計算結果] a. Alq₃分子

Alq₃分子には、二つの安定な幾何異性体 (facial, meridional) が存在する (Fig. 1)。これらは永久双極子を持ち、本研究では6.9D (*fac*)、3.6D (*mer*)と見積もられた。

b. Alq₃/Al界面

Tableに界面の束縛エネルギー、仕事関数の変化、および界面双極子モーメントの計算値を示す。DFT計算では、有機/金属界面で見られるvan der Waals相互作用の記述は難しく、GGAでは相互作用が反発的に評価されるのに対しLDAでは過剰に見積もる傾向にあるが、正確な値はこの中間と考えられる。これらの計算では、Alq₃/Al界面では、Alq₃の永久双極子が真空側を向いた場合 (up) に界面がより安定になった。Al(332)やAl/Al(111)の粗い表面では安定性が増している。

Alq₃の吸着による仕事関数変化($\Delta\phi$)を、清浄Al表面の仕事関数に対する相対値としてTableに示す。永久双極子が真空側を向いた界面 (up) では、仕事関数が0.9 - 1.7 eVの範囲で減少する。これらは、界面電気二重層によるAlq₃側の真空準位のシフトに対応しており、紫外光電子分光(UPS)

の実験値(-1.4 eV)[1]に近い。一方、永久双極子が金属側に向いた界面(down)では仕事関数は増加する。

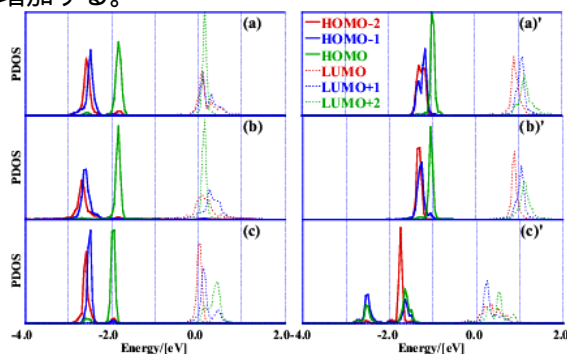


Fig. 2 PDOS of the up (on the left) and down (on the right) configurations of the meridional isomer of Alq₃ on (a) the flat Al(111), (b) the Al(332) stepped, and (c) the Al adatom adsorbed Al(111) surfaces. The axis of abscissa denotes the energy relative to the Fermi level.

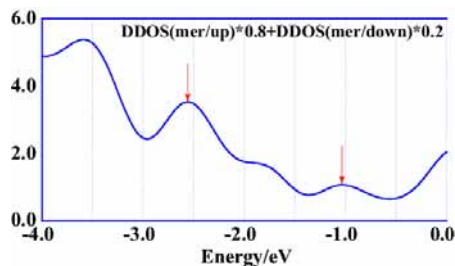


Fig. 3 Superposed difference DOS (DDOS) between the adsorbed system and the bare substrate in the up and down configurations of *mer* isomer on the flat Al(111). The axis of abscissa denotes the energy relative to the Fermi level. The HOMO level positions are indicated by arrows.

Alq₃への投影状態密度(Fig. 2)によると、upとdownではHOMO, LUMO準位が逆向きにシフトする。界面では波動関数の有意な混成は見られず、Alq₃の波動関数の特徴が吸着後も保持される。UPSの実験[1]では、HOMO準位よりもやや高い準位に小さなピークが観測され、それは界面の強い相互作用に由来すると報告されたが、上記のPDOSでは同定できない。しかしながら、界面においてupとdownの構造が共存するならば、upに由来するHOMO準位よりもやや高い位置にdownのHOMO準位が現われると考えられる。吸着前後のDOS変化 (difference DOS) を、upとdownの構造について4:1の割合で重ね合わせると、各構造に由来するHOMO準位の差は1.5 eV程度で、UPSのピークとよく似ている(Fig. 3)。

[結論] 以上から、Alq₃/Al界面における電気二重層はAlq₃分子の永久双極子が同方向に並ぶことに由来すると言える。特に永久双極子が真空側に向くと、Alq₃側の真空準位は下がり、それらは実験値ともよく一致した。また、UPSの実験で報告されたギャップ準位について、それがdownの吸着構造におけるHOMO準位に由来する可能性を指摘した。他の基板金属による計算結果や、詳細な解析については当日発表する。

[参考文献] [1] Yokoyama *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, (2003) 3666.

Table Interfacial binding energies (E_B), work function shifts relative to the clean surface ($\Delta\phi$) and dipole moments (μ) of the Alq₃/flat Al(111), Alq₃/(332) and Alq₃/Al/Al(111) interfaces. Total energy relative to that of the facial "up" is displayed in parentheses.

		E_B /kJ/mol	$\Delta\phi$ /eV	μ /D
Al(111)	GGA	-66.78 (39.7)	-1.15	3.83
<i>mer/up</i>	LDA	126.14 (56.6)	-1.10	3.43
Al(111)	GGA	-43.22 (16.2)	0.20	-0.25
<i>mer/down</i>	LDA	86.78 (96.0)	0.15	-0.33
Al(111)	GGA	-10.22 (0.0)	-1.59	4.51
<i>fac/up</i>	LDA	199.60 (0.0)	-1.34	4.11
Al(111)	GGA	-68.09 (57.9)	1.31	-3.48
<i>fac/down</i>	LDA	71.76 (127.8)	1.21	-3.46
Al(332)	GGA	-12.14 (63.5)	-1.00	4.28
<i>mer/up</i>	LDA	152.45 (71.2)	-0.88	3.79
Al(332)	GGA	-19.25 (70.6)	0.05	-0.12
<i>mer/down</i>	LDA	58.44 (165.2)	0.04	-0.08
Al(332)	GGA	68.17 (0.0)	-1.32	5.47
<i>fac/up</i>	LDA	240.47 (0.0)	-1.20	5.02
Al(332)	GGA	-67.95 (136.1)	0.82	-3.29
<i>fac/down</i>	LDA	43.02 (197.5)	0.83	-3.32
Al/Al(111)	GGA	21.35 (43.8)	-1.38	3.63
<i>mer/up</i>	LDA	170.18 (31.6)	-1.31	3.42
Al/Al(111)	GGA	-60.51 (125.7)	-0.70	1.55
<i>mer/down</i>	LDA	145.48 (56.2)	-0.56	1.17
Al/Al(111)	GGA	64.82 (0.00)	-1.65	4.32
<i>fac/up</i>	LDA	218.60 (0.00)	-1.59	4.21
Al/Al(111)	GGA	-211.76 (276.6)	0.47	-1.91
<i>fac/down</i>	LDA	3.78 (214.8)	0.52	-1.83

^bThe positive value indicates the dipole moment directed to the vacuum side.