

2C04

第一原理計算による Al/Alq₃ 界面の構造と電子状態の解明

(阪大産研*, JST-CREST**, 産総研***) ○竹内 康祐**, 柳澤 将**, 森川 良忠*,**,***

【序】 省エネルギーで明るく液晶以上に薄型に出来る有機 Electroluminescence(EL)素子は次世代ディスプレイとして注目を集めている。しかし、性能に多くの問題があり、ディスプレイとしての使用も著しく制限されているのが現状である。有機 EL 素子では電極の間に電子輸送層、正孔輸送層、エミッション層など、複数の有機分子をサンドイッチした構造を持ち、有機分子と金属電極との界面や有機-有機界面での電子状態がきわめて重要な役割を果たす。電子輸送層として最も広く用いられている tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq₃)とアルミニウム電極との界面の構造および電子状態については詳細な実験的研究がなされている。さらに、この界面に LiF などの絶縁体を挟むことにより電子注入効率を向上させることが出来ることが知られており注目を集めているが、そのメカニズムの解明には至っていないなど、未解決の問題も多い[1,2]。一方、有機-金属界面の理論的研究はその構造が複雑であるためまだ十分な研究が行われていない。特に、実デバイスの作成過程では有機分子層に金属電極を蒸着するが、この過程は取り扱いが困難なためシミュレーションは行われてこなかった。本研究では、Alq₃分子に Al 原子が蒸着する過程のシミュレーションを行った。

【計算方法】

計算は密度汎関数理論に基づく擬ポテンシャル法、および、平面波基底を用いた計算プログラム STATE を用いた。密度勾配近似 (GGA)、ウルトラソフト擬ポテンシャル法を用い、平面波基底のカットオフエネルギーは、波動関数が 25Ry、電子密度が 225Ry とした。真空層を 1nm ほど挟んで Alq₃分子の層が周期的に並ぶリピーテッドスラブモデルを用い、真空層の中心で Al 原子を 300K でアニールした後、Alq₃の分子層へ Al 金属の沸点に対応する温度で 1つずつ降下させた。

【結果と考察】

Alq₃へ1個 Al 原子を近づけると N 原子には吸着されず直接 O 原子に吸着された。(図1) このことは、これまでに行われた理論計算の結果[3]と一致している。O 原子が Al 原子に吸着されることで Alq₃中心の Al 原子からはなれるため、Alq₃中心の Al 原子の状態が変化し、Al 原子と N 原子の結合が変化する。XPS の実験[1]から Al 原子を Alq₃に蒸着させると、N と O の状態に変化が起きることが分かっているが、計算結果はこの実験の結果とも一致する。2つ目の Al 原子は、O ではなく先に吸着した Al 原子に引き寄せられる傾向がある。しかし、ある程度近づくと引き寄せられた Al 原子そのものと反発し合いはじかれ、その後は吸着した Al 原子と周辺のベンゼン環付近を漂い続ける。このとき、吸着 Al 原子同士の距離は金属 Al の原子間距離に近い一定の距離を保っていた。他の二つの O 原子の側から Al 原子を移動させてみたが、同様の結果であった。3つ目の Al 原子を近づけると既に吸着された Al 原子2つ

と三角形を作った。さらに Al 原子を吸着させると、Al 原子は Alq₃ と複雑な配置をとりながら金属層を形成していくようである。そして、4 目以降、Al 原子は互いに結合しあいながら大きな固まりになっていった。

以上のシミュレーションから、Al 原子は主として Alq₃ の O 原子のうち中心にある O 原子と結合し、その後 Al 原子を吸着させた場合にもこの結合は離れる事はない。Alq₃ を Al 金属に蒸着させた計算[4,5]と比べると、O 原子と Al 金属とが結合を作るという点で共通しており、これは Alq₃ を Al 金属に蒸着した場合も Alq₃ に Al 原子を蒸着させた場合も似たような電子状態を示すという実験結果[1,2]と一致している。

Al 原子を 7 目まで蒸着させたシミュレーション結果では、実験結果で与えられたような gap state が見られた。この gap state は Alq₃ 分子の最低非占有軌道(LUMO)に由来している事が、分子軌道に投影した状態密度(DOS)から分かった。この gap state は Alq₃ を Al 金属に蒸着させた計算[4,5]と比べ、はっきりしたものとなった。その詳細については、当日述べる。

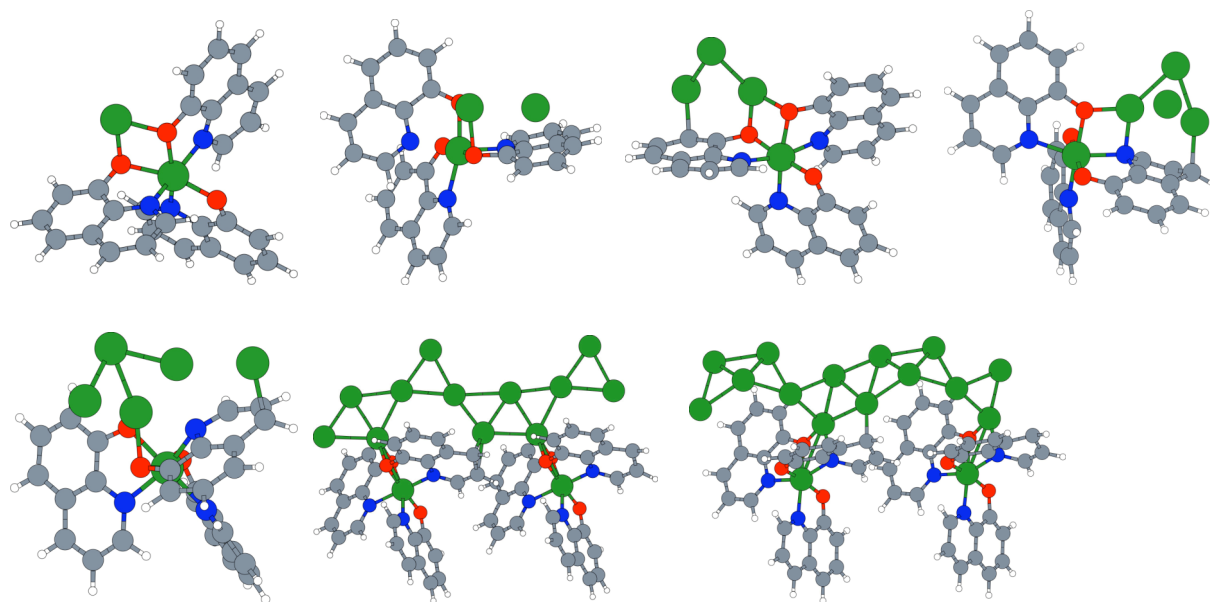


図1：それぞれ Al 原子が 1 ～ 7 個吸着した状態の Alq₃(meridional 異性体)の構造。

●酸素 ●窒素 ●アルミニウム ●炭素 ○水素

【参考文献】

- [1] C. Shen, A. Kahn, and J. Schwartz, J. Appl. Phys., **89**, 449 (2001).
- [2] T. Yokoyama, D. Yoshimura, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi, and K. Seki, Jpn. J. Appl. Phys., **42**, 3666 (2003).
- [3] R. Q. Zhang, W. C. Lu, C. S. Lee, L. S. Hung, and S. T. Lee, J. Chem. Phys., **116**, 8827 (2002).
- [4] A. Curioni and W. Andreoni, Synth. Met. **111-112**, 299 (2000).
- [5] S. Yanagisawa, and Y. Morikawa, Chem. Phys. Lett., **420**, 523 (2006).