ホッピング伝導による有機分子結晶のキャリア移動度計算

概要

有機発光ダイオード、有機電界効果トランジスタ、有機太陽電池を始めとする有機半導体材料は、柔軟性、軽量、低コストといった特徴を持ち、次世代電子デバイスとして期待が高まっています。デバイス性能において最も重要な物性の一つであるキャリア移動度は、Marcus理論と量子化学(第一原理)計算を組み合わせて計算することができます。本事例では、テトラセン、ペンタセン、ルブレン分子結晶のホッピング伝導による正孔移動度の計算手順とその結果について紹介します。MD計算を行いその構造を使うことで、アモルファス構造のキャリア移動度を計算することもできます。

計算手順

論文"First-Principles Investigation of Anistropic Hole Mobilities in Organic Semiconductors" [1]の計算方法を使った、有機分子結晶の正孔(hole)移動度計算について紹介します。

電荷ホッピング率Wは、Marcus-Hush式により次のように計算されます。

$$W = \frac{V^2}{\hbar}\left(\frac{\pi}{\lambda k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right)$$

ここで、Vは隣り合う分子間の電子カップリング項、λは再配置(再配向)エネルギー、Tは温度、k_Bはボルツマン定数です。それぞれのホッピングに相関が無く、電荷の動きがランダムウォークであると仮定して、3次元系ではキャリア移動度μはEinstein関係式から次の式から算出します。

$$\mu = \frac{e}{k_B T} D, \quad D = \frac{1}{6} r_i^2 W_i P_i, \quad P_i = \frac{W_i}{\sum_j W_j}$$

Dは拡散係数、iは分子ペア、r_iは2分子間距離、P_iはホッピング確率です。

キャリア移動度計算において、量子化学計算から求める値は再配置エネルギーλと電子カップリング項Vとなります。再配置エネルギーは、

$$\lambda = (E_0^* - E_0) + (E_+^* - E_+)$$

から計算します。E_0とE_+は中性及びカチオンにおける最安定構造のエネルギー、E_0^*とE_+^*はカチオン構造での中性状態エネルギーと中性構造でのカチオン状態エネルギーです。電子カップリング項は基底重なり項(S_{RP})、電荷移動積分(J_{RP})、サイトエネルギー(H_{RR}, H_{PP})から計算します。

$$V = \frac{J_{RP} - S_{RP}(H_{RR} + H_{PP})/2}{1 - S_{RP}^2}$$

$$J_{PR} = \langle \varphi_{HOMO}^1 | h_{ks} | \varphi_{HOMO}^2 \rangle, \quad S_{PR} = \langle \varphi_{HOMO}^1 | \varphi_{HOMO}^2 \rangle$$

$$H_{RR} = \langle \varphi_{HOMO}^1 | h_{ks} | \varphi_{HOMO}^1 \rangle, \quad H_{PP} = \langle \varphi_{HOMO}^2 | h_{ks} | \varphi_{HOMO}^2 \rangle$$

$\varphi_{HOMO}^1, \varphi_{HOMO}^2$ はそれぞれ2つのモノマーのHOMOです。

計算結果

B3LYP/6-311G**レベルで、テトラセン($C_{18}H_{12}$)、ペンタセン($C_{22}H_{14}$)、ルブレン($C_{42}H_{28}$)分子結晶の正孔移動度を計算しました。まずWinmostarを使って、結晶構造から図1のように隣接するダイマーを抜き出し、ダイマーとモノマーの量子化学計算を行い、モノマーの再配置エネルギーλ算出及び電子カップリング項Vを計算するのためのデータ取得を行いました。得られたデータを基に独自プログラムでVを算出後、正孔移動度μを算出し、表1にまとめました。

再配置エネルギーλは実験値をほぼ再現しています。正孔移動度μについては、実験では測定対象が薄膜のものであったり、分子によっては測定の配向依存性もあるため、値はある程度の範囲に広がっていますが、傾向は再現できています。

再配置エネルギー計算でカチオンからアニオンに、電子カップリング項計算でHOMOからLUMOに変えると、電子移動度計算を行うことができます。

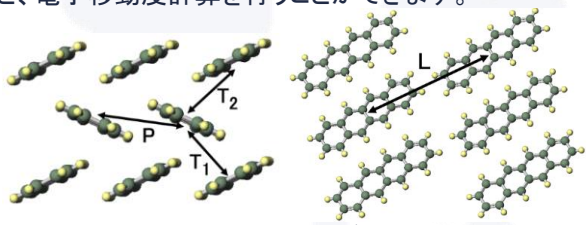

図1 テトラセン結晶の隣接するダイマー

対応ソルバ:Gaussian、GAMESS、SMASH

引用: [1] J. Phys. Chem. B 2009, 113, 8813. [2] (a) Appl. Phys. Lett. 2003, 82, 1739, (b) Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 3504. [3] Adv. Mater. 2005, 17, 1072. [4] Solid State Commun. 2003, 128, 431. [5] J. Appl. Phys. 2004, 96, 2080. [6] AdV. Mater. 2006, 18, 2320. [7] Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 252106. [8] Appl. Phys. Lett. 2006, 89, 202108. [9] J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 3069. [10] Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2003, 771, 169. [11] Synth. Met. 2007, 157, 257. [12] Chem. Mater. 2006, 18, 244. [13] Science 2004, 303, 1644. [14] Nature 2006, 444, 913.

表1 再配置エネルギー及び正孔移動度(計算値の温度は300 K)

	再配置エネルギーλ (eV)		電子カップリング項計算値V (eV)				正孔移動度μ (cm²/(V・s))	
	計算値	実験値	T_1	T_2	P	L	計算値	実験値
テトラセン	0.115	0.118[2]	0.028	−0.080	0.019	−0.001	1.32	0.15[4], 1.3[5], 2.4[6]
ペンタセン	0.097	0.099[2]	0.105	0.065	0.043	0.001	2.58	0.6−2.3[7], 1.9[8], 2.2[9] 5[10]
ルブレン	0.154	0.159[3]	−0.019	−0.019	0.105	0.002	3.28	1.2−5.0[11], 1.8−5.3[12], 4.4−15.4[13], 2.4[14], 8[2]

Copyright 2008-2024 X-Ability Co., Ltd.