

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360018

研究課題名(和文)大規模伝導計算による有機半導体のキャリア機構の解明

研究課題名(英文) study of carrier mechanism of organic semiconductor by large scale transport calculation

研究代表者

小林 伸彦 (Kobayashi, Nobuhiko)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：10311341

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,900,000円、(間接経費) 4,770,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体のキャリア伝導機構を原子レベルから理論的に解析することに成功した。第一原理電子状態によって有機分子の電子状態、分子間力、熱揺らぎを解析し、有機トランジスタにおけるキャリアコヒーレンスと熱揺らぎの強い相関を明らかにした。時間依存波束拡散伝導法によって移動度と平均自由行程の温度依存性や、トラップポテンシャルによる効果、移動度に対する熱揺らぎの効果を定量的に評価することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in theoretical calculations of charge transport in organic semiconductors from atomistic levels. We have performed first-principles calculations of electronic states of organic semiconductors to analyze intermolecular forces and thermal fluctuations of molecular motions, and show that there is a strong correlation between the carrier coherence and the thermally induced fluctuations. We have succeeded in elucidating the temperature dependence of the mobility and the mean-free path, and the effect of the trap potentials and the thermally induced fluctuations by the time dependent wave-packet diffusion method.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：有機半導体 キャリア 伝導 理論

1. 研究開始当初の背景

次世代のエレクトロニクス材料として期待が大きい有機半導体はナノスケールの有機分子の集合体であるため、原子レベルから量子論的に伝導特性解析を行うことが有機半導体の伝導特性を理解し応用する上で重要な課題である。これらの系における電子の伝導現象は、量子力学に基づいて解析される必要があるが、ナノスケールの構成要素が集合したマクロスケールの伝導を精密に扱うことは難しかった。さらに、個々の物質の電子状態・電極とのコンタクト・電子格子相互作用などの様々な状況が伝導特性へ及ぼす効果も多様であり、輸送特性の理解のためには個々の原子・分子構造やその特性を考慮した精密理論による理論解析が不可欠となっている。極最近になって、高移動度有機半導体単結晶トランジスタを用いたホール効果測定など、界面のトラップ準位やキャリア注入障壁の影響を排した物質本来の電荷輸送特性が実験的に測定可能となった結果、分子間に広がるコヒーレントな電子状態が高性能有機デバイスの開発に直結することが明らかになった。こうした最先端の実験研究を牽引し、次世代エレクトロニクス産業の立ち上げを加速するために、有機半導体の量子輸送特性を記述する精密な理論的体系を構築することが求められていた。

2. 研究の目的

有機半導体の量子輸送特性を記述する原子レベルからの精密な理論的体系の構築を行い、有機半導体トランジスタの伝導機構の解析を行う。これらの電子デバイスは最近、単結晶化と様々な新規分子合成により電子伝導の機能性能の向上が著しく、塗布型プロセス製造法の発展により低コストで大面積化が可能になりつつあり、次世代電子デバイスのホープとして期待が高くなっている。この有機半導体デバイスが従来のシリコンデバイスと異なるのは、シリコンデバイスが共有結合に由来する硬い構造であるのに対し、有機デバイスは基本的にファンデルワールス結合に由来する柔らかい構造である点である。そのため、これまで構造変化に伴う不規則性に由来する様々な電子散乱によりキャリア移動度は大きくならなかったが、最近のルブレンやペンタセンに代表される高性能な単結晶有機半導体トランジスタはアモルファスシリコンの性能を凌駕し、現在そのキャリア伝導のメカニズム解明と更なる伝導特性の性能向上が大いに期待されている。

本研究では高性能有機半導体トランジスタのキャリア移動の機構解明に取り組み、伝導特性の高移動度化への指針を得る。同時に、炭素原子を基盤としたカーボンナノチューブやグラフェンといったナノカーボン系から構築される無機半導体トランジスタの機能を比較検討し、共有結合系のナノカーボン系とファンデルワールス結合系の有機半導体系でのキャリア伝導の違いとその特性変化を統一的に解析し、原子レベルの理論に立脚した電子デバイスの高移動度制御のための材料・デバイス設計の基礎理論に繋げることを目的とする。

3. 研究の方法

有機半導体は有機分子が弱く結合した分子性結晶であり、伝導機構解明には、その分子間相互作用、電子格子相互作用を定量的に精度良く見積もることが不可欠である。そのため、密度汎関数理論を用いた第一原理計算によって電子状態計算を行い、分子間相互作用を解析する。また、分子性結晶の分子間相互作用においてはファンデルワールス力が重要になってくるが、従来型の密度汎関数法ではその効果を精度良く記述することは難しい。そこで、ファンデルワールス力を考慮した電子状態計算を行い、有機分子間のファンデルワールス結合を精密に解析する。さらに、その解析を踏まえて独自に開発してきた時間依存拡散伝導法を応用し、従来の固定した結晶構造に基づいたバンド理論を越えて、結晶構造を時間に依存させて変化させながら、その刻々の構造に対する電子移動を大面積の巨大系に対して計算する。これにより従来の有機分子系で唱えられてきた概念を超えた動的ポーラロン効果などを取り込むことが可能になり、不規則系に由来する散逸ホッピング伝導から結晶性を有するコヒーレント伝導への移行を探ることができ、バンド伝導からポーラロン伝導までを統一的に扱い、有機半導体中のダイナミカルな散乱メカニズムを明らかにできる。

4. 研究成果

ファンデルワールス力を考慮した電子状態計算を行い、ペンタセン、ルブレン、テトラセン分子の電子状態、分子運動の解析を行った。分子の並進運動、回転運動およびその異方性と温度依存性を解析し、Spring8による単結晶構造解析および TLS 解析による分子運動解析の実験結果と比較検討を行い、高精度な解析の実証を行うとともに、それを踏ま

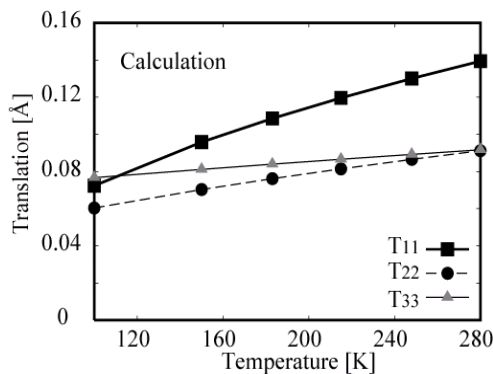
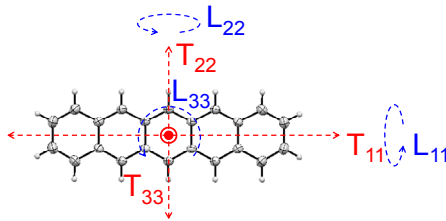
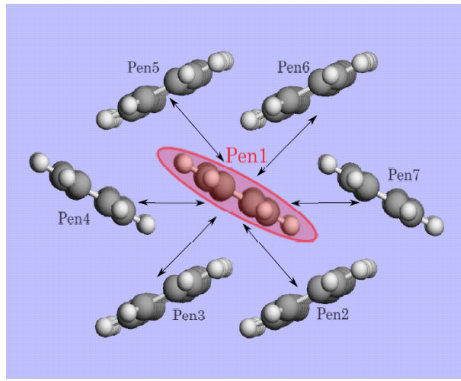


図1 (上図) ペンタセン結晶構造。(中図) ペンタセン分子の並進運動 T11, T22, T33、回転運動 L11, L22, L33。(下図) 熱揺らぎにおける並進運動 T11, T22, T33 の第一原理計算。

えて有機半導体における分子運動の熱揺らぎを定量的に評価することに成功し、有機トランジスタにおけるキャリアコヒーレンスと熱揺らぎの強い相関を明らかにした。

さらに、時間依存波束拡散伝導法により、電子波束の時間発展計算と、荷電キャリアに伴う格子ひずみや分子の熱揺らぎを記述する分子動力学計算を連立させて解き、有機半導体で重要と考えられている Holstein 型電子格子相互作用と Peierls 型電子格子相互作用の両方を等価に扱い、移動度と平均自由行程の温度依存性や、トラップポテンシャルによる効果、移動度に対する熱揺らぎの効果を定量的に評価することに成功した。このように有機半導体の理論的な量子輸送特性解析を

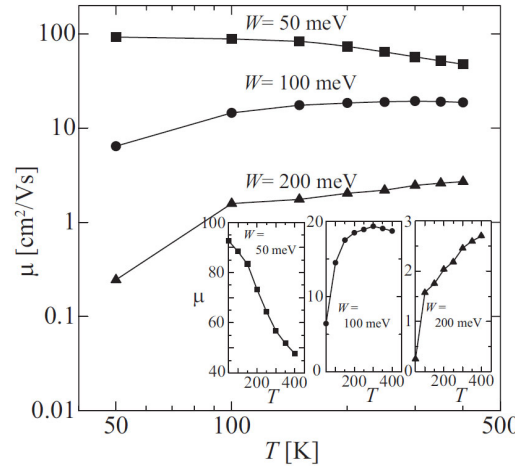


図2 有機半導体のキャリア移動度の温度依存性。

実証し、高移動度制御のための材料設計に繋がる原子レベルからの理論体系の構築に成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

- 1) H.Ishii, N.Kobayashi, K.Hirose, Strong anisotropy of momentum-relaxation time induced by intermolecular vibrations of single-crystal organic semiconductors, Phys. Rev. B 88, 205208 (1-6) (2013). 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevB.88.205208
- 2) H. Ishii, K. Honma, N. Kobayashi, K. Hirose, Wave-packet approach to transport properties of carrier coupled with intermolecular and intramolecular vibrations of organic semiconductors, Phys. Rev. B 85 245206(1-9) (2012). 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevB.85.245206
- 3) K.Hirose, H.Ishii, N.Kobayashi, Multi-Scale Quantum Transport Simulations from Atomistic Levels, J. Vac. Soc. Jpn 54 501-506 (2011). 査読有 DOI:10.3131/jvsj2.54.501

[学会発表] (計 38 件)

- 1) H. Ishii, N. Kobayashi and K. Hirose, Wave-packet approach to thermal fluctuation effects on charge transport of organic

semiconductors, 2013 American Physical Society March Meeting, Baltimore, USA, March 18th - 22nd, 2013.

- 2) T.Fukami, H.Ishii, N.Kobayashi, T.Uemura, J.Takeya, K.Hirose, Ab initio calculations of intermolecular interactions in single-crystal organic semiconductors, The 4th Tsukuba-Hsinchu Joint Symposium on Interdisciplinary Nano-Science and Technology (4th Tsukuba-Hsinchu SINST), Tsukuba, Japan, December 17th - 18th, 2012.
- 3) 小林伸彦、第一原理電気伝導シミュレーション、日本物理学会 2011 年秋季大会シンポジウム 「ナノスケール量子輸送の計算科学的研究の現状・展望と次世代スパコンへの期待」 富山大学五福キャンパス 2011 年 9 月 23 日

[図書] (計 1 件)

- 1 “*Quantum transport calculations for nanosystems*”, K.Hirose, N.Kobayashi, (Pan Stanford Publishing, 2014) p1-p523

[その他]

ホームページ等

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~cmslab/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

小林 伸彦 (KOBAYASHI Nobuhiko)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：10311341

(2)研究分担者

石井 宏幸 (ISHII Hiroyuki)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：00585127