

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760024

研究課題名(和文) 波束ダイナミクス法を用いた有機半導体でのポラロン輸送機構の理論研究

研究課題名(英文) Theoretical study of polaron transport of organic semiconductors using wave-packet dynamics

研究代表者

石井 宏幸 (Ishii, Hiroyuki)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：00585127

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：次世代電子デバイス材料として、有機半導体が注目を集めているが、その電子伝導機構は明らかになっていない。そこで私は、有機半導体の伝導機構を原子・分子レベルから解明するために、数千万個の分子からなる結晶の伝導物性を量子論に基づいて解析できる大規模量子伝導計算法「時間依存波束拡散法」を開発した。さらに、第一原理計算から個々の材料のパラメータを導出する方法も確立し、ペンタセンやルブレンなどの材料の電子物性・伝導物性の定量的比較やHall効果の解析を可能にした。実験結果と比較・検討することで、伝導機構の微視的理解を進めることができた。

研究成果の概要(英文)：Recently the organic semiconductors are expected to be a candidate of next generation device materials and attract much attention. To clarify the unknown charge transport mechanism of organic semiconductors from an atomistic viewpoint, I developed the large-scale quantum transport calculation method called as the "Time-Dependent Wave-Packet Diffusion method", which enable us to simulate the charge transport properties of molecular crystals consisting of a few million small molecules. I extracted the material parameters from the density functional theory calculations including the van der Waals interactions, and then I investigated the difference of transport properties between the pentacene and rubrene single crystals. Furthermore, I have studied numerically the Hall effects of these organic semiconductors.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：物性理論 分子性固体 半導体物性

1. 研究開始当初の背景

低環境負荷な印刷塗布によるデバイス製造を可能にし、軽量かつ機械的柔軟性をもつ有機半導体は、次世代の電子デバイス材料の1つとして注目されている。しかし実用化のためには移動度などの更なる向上が必要不可欠である。移動度向上には未だ解明されていない分子性結晶におけるキャリア伝導機構の基礎的理解が必須である。また、有機半導体は分子間が非常に弱いファンデルワールス相互作用でつながった物質であり、シリコンに代表される無機半導体とは異なって、キャリアは分子に局在する傾向が強い。局在と伝導という相反する性質が織りなす有機半導体の伝導機構の理解は応用上だけでなく、学術的観点からも非常に興味深い問題である。

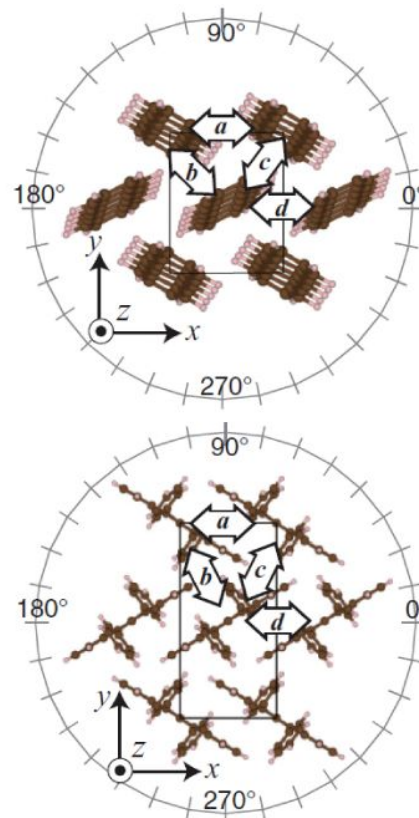
従来の有機半導体は構造欠陥が多いため、本質的伝導物性を調べることは困難であった。しかし、最近の結晶成長技術の進歩により原子・分子レベルで構造制御された単結晶有機半導体が作成され、その電子状態やキャリア輸送特性に着目した実験研究が盛んに行われ始めた。そして理論計算と比較・検討することが可能になってきた。新規材料であるルブレン単結晶の移動度は、有機半導体で最高の約 $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ にも達し、無機半導体であるアモルファスシリコンの移動度を凌駕している。また、最近では高移動度な有機半導体の Hall 効果も測定されるようになってきた。こうした最先端の実験結果を原子・分子スケールから説明できる理論体系の構築が望まれている。

2. 研究の目的

従来の多結晶有機半導体では、不純物や構造欠陥、グレイン境界等に存在するトラップ準位によってキャリア移動度は $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以下と非常に低い。この場合、温度上昇と共に移動度が増加する熱活性型ホッピング伝導機構が支配的で、主に現象論的マーカス理論に基づく解析が行われてきた。ところが最近の単結晶有機半導体の実験では、平均自由行程が格子定数と同程度という特徴を持ちながら、 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の非常に高い移動度を有し、その温度依存性はコヒーレントなバンド伝導的であることが報告されている。このようなホッピング伝導描像とバンド伝導描像の中間的物性が有機半導体におけるキャリア輸送の理論解析を困難にしている。そこで本研究では、ホッピング伝導描像とバンド伝導描像を統一的に記述できる計算手法の開発に取り組み、これを用いて有機半導体の基礎的伝導物性の解明を試みる。

3. 研究の方法

これまで私はカーボンナノチューブやグラフェンの伝導物性を対象に「時間依存波束拡散法」の開発を行ってきた。これは電子波束の量子論に基づく時間発展計算とフォノ



	γ_a	γ_b	γ_c	γ_d	
Pentacene (meV)	27.1	30.2	-63.4	-2.3	
Rubrene (meV)	96.7	-15.9	-15.9	96.7	
	K_a	K_b	K_c	K_d	K_e
Pentacene ($\text{meV}/\text{\AA}^2$)	417	1569	1777	603	1111
Rubrene ($\text{meV}/\text{\AA}^2$)	522	427	427	522	1255
	α_a^{xy}	α_b^{xy}	α_c^{xy}	α_d^{xy}	
Pentacene ($\text{meV}/\text{\AA}$)	22.4	16.7	94.6	18.7	
Rubrene ($\text{meV}/\text{\AA}$)	84.3	29.5	29.5	84.3	
	α_a^z	α_b^z	α_c^z	α_d^z	
Pentacene ($\text{meV}/\text{\AA}$)	-72.1	-60.4	23.1	-68.7	
Rubrene ($\text{meV}/\text{\AA}^2$)	-44.5	13.5	13.5	-44.5	

図1: ペンタセン、及びルブレンの結晶構造 (上・中)とその物性パラメータ(下)。矢印は相互作用する分子のペアを表す。分子間の飛び移り積分値 γ 、弾性定数 K 、電子-フォノン結合定数 α 。

ンの時間発展計算を連立して解き、電子伝導における電子-フォノン散乱効果を計算できる方法である。本研究では、これを有機半導体に適用し、その電気伝導物性の解析を可能にした。また密度汎関数法と連携させることにより、現実存在する無数の有機半導体材料の比較も定量的に評価できるようにした。これと並行して Hall 効果の解析から伝導機構を解明するために、電子波束と分子振動の時間発展計算の連立という基本概念はそのまま、Hall 伝導度を計算する新しい計算法の開発も行った。

4. 研究成果

私が開発した手法「時間依存波束拡散法」を代表的な単結晶有機半導体であるペンタ

センとルブレンに適用し、その伝導機構を原子・分子レベルから明らかにした。有機半導体はその種類の多さも特徴の1つである。従来のモデル計算から脱却するために、最初に個々の材料の物性パラメータの導出を試みた。具体的には、測定で得られたペンタセンとルブレンの結晶構造データから分子間の相互作用を導出するために、結晶構造の中から隣接する分子をダイマーとして取り出し、そのダイマーに対して DFT-D によるファンデアワールス力補正を入れた密度汎関数計算を行った。この計算結果から、各分子の HOMO 軌道（最高占有分子軌道）間の飛び移り積分値や弾性定数、電子・フォノン結合定数などの導出に成功した。図1はペンタセン、ルブレン、各々の結晶構造とその分子間相互作用の計算結果である。

この結果から分かるように、結晶構造データさえあれば、各々の材料のパラメータを実験値とフィッティングすることなく一意的に求めることが出来るようになった。これは、無数にある有機半導体の電子状態、伝導物性を理論的に評価・議論する際に非常に有益となる。また今後、新しい分子の物性予測にも役立つことが期待される。

これらのパラメータと「時間依存波束拡散法」を用いて量子波束の時間発展計算を行い、実際にペンタセンとルブレンの伝導物性を数値的に評価した。本質的なキャリア（正孔）伝導物性を議論するために、不純物や基板の影響等は考慮に入れていない。そのため、キャリアは分子振動によってのみ散乱される。図2は本計算によって得られた、ペンタセン（左列）とルブレン（右列）の有効質量の逆数、キャリア移動度、キャリア散乱時間を方向の関数として極座標で示したものである（方向の定義に関しては図1を参照）。得られた有効質量は、実験で測定された値とほぼ一致し、本計算手法の精度の高さを示している。また先行研究では、有機半導体の移動度の空間異方性は、有効質量の空間異方で説明されてきた。本計算結果でも同様の傾向を示している。しかし、移動度の最高値と最低値の比 μ_{\max}/μ_{\min} （移動度比）と有効質量比 m_{\max}/m_{\min} を比較すると、移動度比の方が小さくなる。これは先行研究でも指摘されていたが、原因が分かっていた。本研究でさらに詳細に伝導物性を調べたところ、従来の解析では、有効質量と移動度の一般的な関係式 " $\mu = e\tau/m$ " において散乱時間 τ は等方的であると仮定されてきたが、実際には図2に示すように強い異方性があり、これが移動度比と有効質量比の差の原因であることが分かった。また、私が調べた材料の範囲内では絶対値の大きな飛び移り積分ほど、大きな電子・フォノン結合定数を持ち、この方向のキャリア散乱時間が短くなるために、常に移動度比は有効質量比よりも小さくなる性質があることを示した。移動度の異方性の強さは、有機半導体の伝導物性評価の際に重要とな

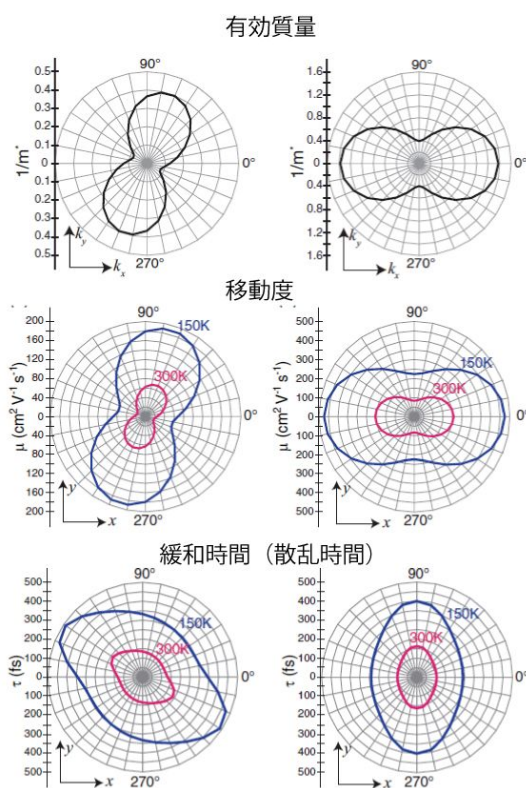


図2：本計算から得られたペンタセン（左列）とルブレン（右列）の有効質量の逆数（単位は自由電子の質量）、キャリア移動度、キャリアの散乱時間の空間異方性。温度は150K（青線）と300K（赤線）。

る。また欠陥等に邪魔されない本質的移動度は温度上昇と共に温度のべき乗で減少するバンド伝導型となることを確認した。このようにバルクサイズの有機半導体の本質的伝導物性を理解する際には、分子間相互作用というマイクロレベルから考える必要があり、分子間相互作用の理解が極めて重要であることが分かってきた。本研究成果は Physical Review B 誌に公表した。

最近の高移動度単結晶有機半導体の伝導機構が従来通りのホッピング伝導機構か、それともバンド伝導機構に近づいているのかの議論は学術上の興味があり、多くの研究者が研究している。しかし移動度の温度依存性だけでは未だに明快な統一的理解は得られていない。バンド伝導が実現していることを示唆する実験の1つに Hall 効果の観測がある。即ち、この問題を理解するには Hall 効果の計算をする必要がある。しかしながら、Hall 効果を見るには伝導度テンソルの非対角成分を計算しなければならず、効率的な計算アルゴリズムが無いために、大規模計算が出来ないという困難さがあった。そこで私は、以前開発した電子波束の時間発展計算から伝導度テンソルの非対角成分を求める方法に更に改良を加え、オーダーNで計算を実行す

る手法を新たに開発している (American physical society, March meeting 2014 で発表)。これを用いてルブレンの Hall 効果を計算したところ、自由電子的な Hall 因子の値、即ち、Hall 移動度と伝導度テンソルの対角成分のみから定義できる通常の移動度が一致することを確認した。この事実は実験結果と良く一致し、キャリアがバンド伝導的な振る舞いをする証拠の一つと考えられるが、純粋なバンド伝導とは言えない点も多い。今後は更にこの Hall 効果の解析を進めていき、有機半導体のキャリア伝導機構の解明にむけて研究を展開していく予定である。

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 1 件)

Hiroyuki Ishii, Nobuhiko Kobayashi, Kenji Hirose, “Strong anisotropy of momentum-relaxation time induced by intermolecular vibrations”, Physical Review B, vol. 88, 205208-1—205208-6, (2013). 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.88.205208

[学会発表] (計 4 件)

Hiroyuki Ishii, Nobuhiko Kobayashi, Kenji Hirose, “Dynamical and static disorder effects on charge transport property of organic semiconductors”, American Physical Society, March meeting, 2014 年 3 月 3 日 ~ 3 月 7 日、Denver, Colorado, USA.

石井宏幸、「原子・分子描像に基づいた大規模電子伝導計算法の開発とその応用」、表面科学若手勉強会、2013 年 11 月 29 日 ~ 11 月 30 日、筑波大学。

石井宏幸、「時間依存波束拡散法を用いた有機半導体のキャリア輸送計算」日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 25 日 ~ 2013 年 9 月 28 日、徳島大学常三島キャンパス。

Hiroyuki Ishii, Nobuhiko Kobayashi, Kenji Hirose, “Molecular Vibration Effects on Charge Transport of Organic Semiconductors – Time-Dependent Wave-Packet Diffusion Method -”, The 14th International Conference on the Formation of Semiconductor interfaces (ICFSI14), 2013 年 6 月 30 日 ~ 7 月 5 日、Gyeongju, Korea.

[図書] (計 1 件)

H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama, N. Ueno, Y. Nakayama, S. Kera, F. Bussolotti, S. Duhm, A. Hinderhofer, M. Nakamura, T. Karatsu, T. Fujikawa, H. Ishii, K. Kaneko, K. Nishikawa, T. Yamada, “Electronic processes in organic electronics: Bridging electron states and device properties”, Springer Japan, (2014), 印刷中。

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~ishii/index.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

石井 宏幸 (Ishii, Hiroyuki)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号 : 00585127

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :