

令和元年6月14日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H05418

研究課題名(和文) 低分子系および高分子系有機半導体のための大規模電子伝導計算理論

研究課題名(英文) Order-N charge transport calculations for small molecule and polymer organic semiconductors

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) 15,900,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体の電気伝導物性を原子レベルから理解・予測することは、高性能な新規有機半導体分子の開発に欠かせない。しかし、これまで国内外で行われてきた理論研究では、実験結果を説明できなかった。本研究では、新しい伝導計算法である「時間依存波束拡散法」を開発し、結晶構造の情報から電気伝導物性(移動度)の大きさや、温度依存性を定量的に評価することを可能にし、有機半導体に特有な電気伝導機構の理解を深めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プリントドエレクトロニクスのための新しい有機半導体の開発において、移動度はもっとも重要な物性の1つである。開発した「時間依存波束拡散法」は、分子が時々刻々変化するという特徴を取り込んだ新しい計算理論で、有機半導体のような柔らかい材料の移動度評価を可能にした。伝統的な無機半導体とは違う有機半導体に特徴的な伝導理論を構築したことは学術的意義は大きい。また、結晶構造予測と連携させて、分子の化学構造式から移動度の予測を可能にした。この計算技術の進歩は、材料開発のコスト削減など社会的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：Microscopic understanding of charge-transport properties of organic semiconductors is very important to develop new organic molecules with high performance. However, traditional theoretical methods cannot explain experimentally observed transport properties. To solve the problem, I developed a new transport simulation method, called 'Time-Dependent Wave Packet Diffusion' method. It enable us to quantitatively evaluate the mobility and its temperature dependence of organic semiconductor and understand the transport mechanism from an atomistic viewpoints.

研究分野：物性理論

キーワード：電気伝導 有機半導体 シミュレーション 低分子系

1. 研究開始当初の背景

低環境負荷で印刷塗布可能な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。有機半導体には、低分子（ナフタレンやペンタセンなど）が周期的に並んだ「低分子系有機半導体」と、ポリアセチレンやポリチオフェンの集合体に代表される「高分子系（ポリマー）有機半導体」がある。どちらも弱い分子間力結合からなる材料である。この弱い結合は、機械的柔軟性と溶媒可溶性という利点を生み出す一方、電子的結合の弱さからキャリア移動度が低い欠点にもなる。この欠点を克服するために国内外の研究者が盛んに新規分子の合成を行っているが、そもそも微視的な伝導機構すら明らかになっていないために手探りの状態である。次世代エレクトロニクス産業の立ち上げを加速するには、世界に先駆けて有機半導体のキャリア輸送特性を原子・分子スケールの視点から記述する理論体系の構築が急務である。

2. 研究の目的

代表者がこれまで独自に開発を進めてきた大規模電子伝導計算理論「時間依存波束拡散法」を更に発展させ、次世代デバイス材料として期待される低分子系および高分子系有機半導体の未知な伝導機構を解明する。本計算理論は約1億個の分子からなるバルク材料のキャリア移動度や Hall 効果等を量子論に基づき分子レベルから解析できる新しい計算理論である。これを用いて柔らかい分子の動的な格子歪みを伴う電子伝導機構を解明し、有機デバイスを飛躍的に発展させる高移動度材料開発のための分子設計指針を確立する。

3. 研究の方法

カーボンナノチューブ等を対象に開発してきた「時間依存波束拡散法」を基盤技術として、低分子系・高分子系有機半導体のキャリア伝導機構も解析できる計算理論へと拡張する。この方法は大量計算を可能とする量子波束ダイナミクスの超高速時間発展計算と久保公式を用いて、原子描像に立脚しながらミクロスケールの結晶の電気伝導物性を定量的に評価可能という利点がある。さらに現実のデバイスでは室温における伝導物性が重要であることから、量子波束ダイナミクスと古典分子動力学を連立して解いて、電子-分子振動相互作用を計算に取り込んだ。これにより実験結果を定量的に再現することに成功してきた。計算では伝導電子は格子振動に比べて早いという仮定を用いていた。

一方、カーボンナノチューブ（共有結合結晶）と比較した時、有機半導体のような分子性結晶との大きな違いは、電子よりも遅い分子間振動と電子よりも速い分子内振動の2種類に大別される、電子-分子振動相互作用は摂動論では扱えないほど強い、であることが分かってきた。そこで有機半導体では基準振動解析を行い、全ての振動モードを導出し、電子よりも速い振動モードはコヒーレントポーラロンを生成、電子よりも遅い振動モードは電子状態に動的乱れを生じさせるとして、新たな伝導計算理論を構築し、有機半導体の伝導物性の解析を行った。

4. 研究成果

(1) 低分子系有機半導体の高精度電子状態計算

高移動度と言われる低分子系有機半導体の分子間トランスファー積分はどの材料も大体 10meV のオーダーであるにも関わらず、その移動度は材料によって 0.1cm²/Vs ~ 20cm²/Vs と幅広い。これは分子間振動が引き起こすトランスファー積分の動的揺らぎ幅も 10meV 程度あり、トランスファー積分と電子-分子振動相互作用の強さの微妙なバランスで、高移動度なバンド伝導になったり、低移動度なホッピング伝導になることを意味する。即ち、トランスファー積分と分子振動相互作用の強さはできるだけ高精度に扱う必要がある。そこで図1に示すように、平面波基底の密度汎関数計算による高精度な電子状態計算結果を、ワニア関数基底系へと変換することで、高精度にトランスファー積分値や分子振動との相互作用定数を導出し、その値を用いて移動度評価を行った。(H. Ishii, *et al.*, *Physical Review B* **95**, 035433 (2017))

(2) 低分子系有機半導体の高精度移動度計算

高精度な電子状態計算を実施しても、移動度が過大評価される問題が見つかった(研究成果 4-(1))。そこで、次にこの問題を解決するために計算理論の見直しを行った。本計算理論は、量子波束ダイナミクスを用いて移動度を計算する際に電子の拡散定数を $\langle \{x(t) - x(0)\}^2 \rangle / 2t$ で評価していた。これは世界

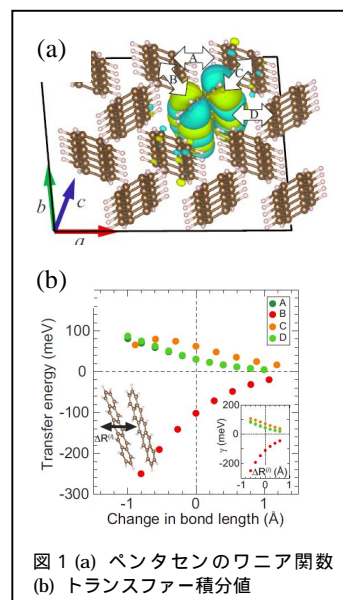


図1 (a) ペンタセンのワニア関数 (b) トランスファー積分値

的にも一般的な方法である。しかし詳細な解析の結果、有機半導体のように強い電子-分子振動相互作用がある場合、拡散定数の評価には $\langle x(t) - x(0) \rangle^2 / 2t$ ではなく、久保公式の原形である速度相関関数 $\langle v(t)v(0) \rangle$ を用いて評価する必要があることを見出した。さらに計算には全ての基準振動モードを取り入れた。この方法を用いて移動度を計算したところ、図2に示すように代表的な高移動度有機半導体の移動度の大きさ、その温度依存性などが実験結果を非常に良く再現できることを確認した。(H. Ishii, *et al.*, *Physical Review B* **98**, 235422 (2018))

また、複数の有機半導体の電気伝導物性を系統的に調べた結果、移動度低下を引き起こす分子振動を特定した。そして図3に示すように、その分子振動の影響を減らすような分子軌道をもった新しい分子を設計し、実際にその移動度を測定し、提案した分子設計指針の妥当性を検証した(H. Ishii, and T. Okamoto, *et al.*, *Advanced Science* **5**, 1700317 (2018))

開発した本計算理論は、結晶構造予測の手法と連携させることで、移動度予測の手法としても応用できるので、新しい有機半導体分子の開発スピードを飛躍的に向上できると期待される(論文投稿中)。

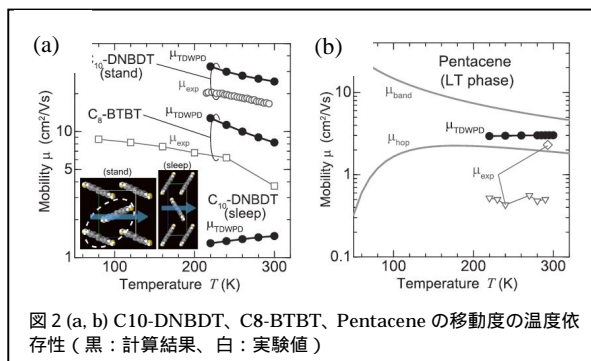


図2 (a, b) C10-DNBDT、C8-BTBT、Pentacene の移動度の温度依存性 (黒: 計算結果、白: 実験値)

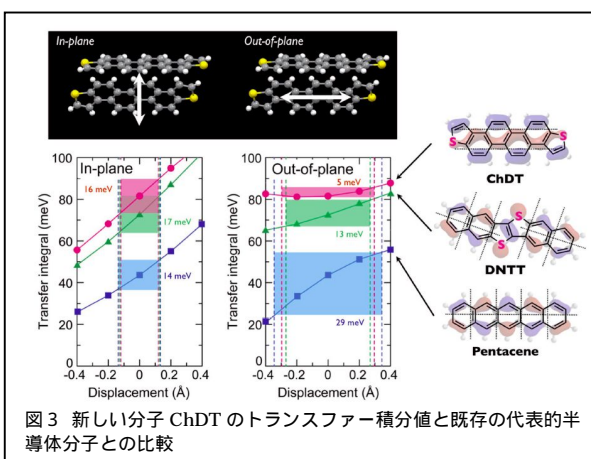


図3 新しい分子 ChDT のトランスファー積分値と既存の代表的半導体分子との比較

(3) 高分子系有機半導体の電子状態計算

前述の研究成果 4-(1), (2) で開発した方法は、原理的には高分子系有機半導体へも適用可能な方法である。ただし、低分子系と違って高分子系では、高分子鎖間のトランスファー積分、高分子鎖内のトランスファー積分の両方を考慮する必要がある。そこで、最近注目されている高移動度な高分子系有機半導体である PBTBT を対象に、密度汎関数計算を用いた電子状態計算を行い、伝導計算に必要な物性パラメータの第一原理的導出を行った。このパラメータを用いて試験的に室温における移動度の評価を行った。計算から得られた移動度はポリマー鎖方向が $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度、ポリマー鎖間方向が $0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であった。実験値から大きく逸脱することなく伝導機構の本質をとらえていると考えているが、さらなる検証が必要で現在も研究遂行中である。(日本物理学会第 73 回年次大会で口頭発表 23aB403-9)

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

Yuki Kuroda*, Hiroyuki Ishii, Sayaka Yoshino, and Nobuhiko Kobayashi, “Second-Highest-Occupied-Molecular-Orbital Effects on Valence Band Structure of Organic Semiconductors”, *Japanese Journal of Applied Physics*, (2019) *in press*. 査読有

Hiroyuki Ishii*, Jun-ichi inoue, Nobuhiko Kobayashi, and Kenji Hirose, “Quantitative mobility evaluation of organic semiconductors using quantum dynamics based on density functional theory”, *Physical Review B* vol. 98, 235422 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.235422 査読有

石井宏幸, 「第一原理に基づく大規模電子伝導シミュレーション法の開発と応用 ~ バリステイック伝導から拡散伝導、ホッピング伝導まで ~ 」分子シミュレーション研究会会誌 アンサンブル vol. 20, No. 2, April 2018 (通巻 82 号), pp. 113-118. Print ISSN: 1884-6750 査読有

Akito Yamamoto, Yoshinori Murata, Chikahiko Mitsui, Hiroyuki Ishii*, Masakazu Yamagishi, Masafumi Yano, Hiroyasu Sato, Akihito Yamano, Jun Takeya, and Toshihiro Okamoto*, “Zigzag-Elongated Fused pi-Electronic Core: A Molecular Design Strategy to Maximize Charge-Carrier Mobility”, *Advanced Science* vol. 5, 1700317 (2018). DOI: 10.1002/advs.201700317 査読有

Hiroyuki Ishii*, Nobuhiko Kobayashi, and Kenji Hirose, “Charge transport calculations by a wave-packet dynamical approach using maximally localized Wannier functions based on density

functional theory: Application to high-mobility organic semiconductors”, Physical Review B, vol. 95, 035433 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.035433 査読有

Masahiko Ando*, Tom B. Kehoe, Makoto Yoneya, Hiroyuki Ishii, Masahiro Kawasaki, Claudia M. Duffy, Takashi Minakata, Richard T. Phillips, and Henning Sirringhaus, “Evidence for Charge-Trapping Inducing Polymorphic Structural-Phase Transition in Pentacene”, Advanced Materials, vol. 27, 122-129, (2015). DOI: 10.1002/adma.201403556 査読有

Hiroyuki Ishii*, Nobuhiko Kobayashi, and Kenji Hirose, “Wave Packet Dynamical Calculations for Charge Transport of Organic Semiconductors: Role of Molecular Vibrations and Trap Potentials”, Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 620, 2-9, (2015). DOI: 10.1080/15421406.2015.1094608 査読有

〔学会発表〕(計 4 件)

招待講演：領域7シンポジウム【有機半導体の構造・キャリア輸送制御の最前線】

「キャリア輸送理論による有機半導体の設計」石井宏幸

日本物理学会 2018 年秋季大会 同志社大学 京田辺キャンパス、2018 年 9 月 9 日--9 月 12 日。

招待講演：シンポジウム【深化する有機半導体結晶：量子解放の分子科学にむけて】

「第一原理に基づく有機半導体の電子伝導シミュレーション ～電子の遍歴性と局在性が紡ぐ伝導物性～」石井宏幸

2018 年第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、2018 年 9 月 18 日-9 月 21 日。

招待講演：“Charge transport calculations using wave-packet dynamics based on density functional theory for organic semiconductors”, Hiroyuki Ishii
EMN Meeting on Organic Electronics and Photonics, San-Sebastian, Spain, September 9th-13th, 2016.

招待講演：「高移動度有機半導体開発のための大規模伝導計算 ～揺らぐ分子・結晶構造中の電子の流れ～」石井宏幸、第 5 回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2015 年 10 月 13 日-10 月 15 日。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年：

国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

www.bk.tsukuba.ac.jp/~ishii/index.html

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：柳澤 将

ローマ字氏名：Susumu Yanagisawa

(3)研究協力者

研究協力者氏名：竹谷 純一

ローマ字氏名：Jun-ichi Takeya

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。