

令和元年6月19日現在

機関番号：12102

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26105011

研究課題名(和文)有機半導体の活性サイトの理論

研究課題名(英文)Theory of Active Sites of Organic Semiconductors

研究代表者

小林 伸彦(KOBAYASHI, Nobuhiko)

筑波大学・数理工質系・准教授

研究者番号：10311341

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,100,000円

研究成果の概要(和文)：次の3つの課題の研究を行った。【課題1】第一原理電子状態計算による有機半導体の電子・結晶構造と活性サイトの理論。【課題2】有機半導体のキャリア伝導と活性サイトの理論。【課題3】有機半導体のフォノン場、フォトン場との相互作用と活性サイトの理論。そこで、領域内で連携して有機半導体の詳細な構造解析を行った。また、輸送特性、フォノン、フォトンとの相互作用を解析し、有機半導体の高性能新規材料開発のための理論を作成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フレキシブルで軽量な有機半導体は、近年、様々な新規分子合成による伝導機能の性能向上が著しく、塗布型プロセス製造法の発展による低コスト化も相まって、次世代電子デバイス材料として強く期待されている。この有機半導体のキャリア伝導特性の制御には、原子レベルでの詳細な原子構造解析を行い、様々な散乱機構を取り入れた量子伝導理論を用いたキャリア伝導解析による理論的体系を構築することが求められていた。ここで作成実証された理論は今後の有機半導体材料開発に貢献でき、学術的意義および社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：We studied the following three issues: 【Theme1】 Theory of electronic/atomic structures and active sites of organic semiconductor by first-principles calculations. 【Theme2】 Theory of carrier transport and active sites of organic semiconductors. 【Theme3】 Theory of interactions with photon/phonon fields and active sites of organic semiconductors. We performed detailed structural analysis of organic semiconductors cooperating within the area. We analyzed transport properties and interaction with phonons and photons, and developed a theory for high performance new materials for organic semiconductors.

研究分野：物性理論

キーワード：有機半導体 活性サイト 理論

## 1. 研究開始当初の背景

フレキシブルで軽量な有機半導体は、強い共有結合で結ばれた分子が弱いファンデルワールス結合で凝集した結晶からなり、近年、単結晶化と様々な新規分子合成による伝導機能の性能向上が著しく、塗布型プロセス製造法の発展による低コスト化も相まって、次世代電子デバイス材料として強く期待されている。有機半導体は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。

この有機半導体のキャリア伝導特性の解析およびその制御には、個々の分子の性質とそれが集合した固体の性質に加え、欠陥、静的および動的乱れ、熱揺らぎ、基板・電極界面等の不規則性に由来する散乱活性サイトの解明と制御が重要になっている。そのため、原子レベルでの詳細な原子構造解析を行い、様々な散乱機構を取り入れた量子伝導理論を用いたキャリア伝導解析による理論的体系を構築することが求められている。

その様々な散乱機構を考慮して原子レベルから有機半導体の伝導特性を解析することは、従来型の伝導理論では困難であったが、小林らは1億原子系の量子伝導計算が可能な独自の輸送特性解析法として時間依存波束拡散伝導法を開発し、田村とともに有機半導体の伝導機構を解析することに成功してきた。また、伝導解析において重要な原子配置やその乱れを解析する第一原理計算法において、有機半導体の解析に重要なファンデルワールス力を十分に扱うことが難しかったが、最近分子間力を高精度に計算する方法として、Lundqvistらのファンデルワールス密度汎関数 vdW-DF や濱田による有機系の計算に適した汎関数 rev-vdW-DF2 などが開発されてきた。さらに、それらを基に柳澤ら有機半導体へ応用し、多体相関効果を含めて原子・電子構造解析に成功してきた。

## 2. 研究の目的

この課題は、高精度に分子間力や多体相関を解析できる第一原理計算や様々な散乱機構を考慮したキャリア伝導理論の開発と応用に実績のある者で構成され、精密な構造解析とそれに基づいた輸送解析を連携して行い、実験グループとも共同して有機半導体の活性サイト理論の構築を行う。従来のモデル化された理論を越え、原子レベルからの高精度な理論による高性能有機半導体の理論的方法論を確立し、設計指針作成を目的として以下の3課題を研究目的とした。

### 【課題1】第一原理電子状態計算による有機半導体の電子・結晶構造と活性サイトの理論

第一原理電子状態計算法により有機半導体の結晶、薄膜の電子状態、原子配置を解析し、高精度な多体相関の解析を踏まえた電子構造やファンデルワールス力を考慮した原子配置を明らかにするとともに、エネルギー準位、分子間力、静的動的乱れ、熱揺らぎ、界面の効果を定量的に評価する。これらを3D原子イメージングで得られた活性サイトの実験データと比較検討を行い、新規合成物質に対する理論解析の方法論を確立させる。

### 【課題2】有機半導体のキャリア伝導と活性サイトの理論

第一原理電子状態計算や3D原子イメージング解析による原子配置、エネルギー準位、分子間力、乱れ、揺らぎの解析を基に、時間依存波束拡散伝導理論を用いて有機半導体のキャリア伝導機構を解析し、散乱機構を明らかにするとともに、新規合成物質に対する伝導制御の理論作成を行う。

### 【課題3】有機半導体のフォノン場、フォトン場との相互作用と活性サイトの理論

有機半導体のフォノン場、フォトン場との相互作用を解析し、フォノンやフォトンとのエネルギー変換機構を明らかにするとともに活性サイト制御による新規材料開発のための理論を作成する。

## 3. 研究の方法

### 【課題1】第一原理電子状態計算による有機半導体の電子・結晶構造と活性サイトの理論

有機半導体の原子配置および構成分子間の相互配置を第一原理的に予測・再現し、そのような構造的要素の電子状態への影響を定量的に評価する枠組の確立を目指した。分子間のファンデルワールス(vdW)力を定量的かつ現実的な計算機負荷で取り扱い可能な第一原理計算法に、vdW密度汎関数(vdW-DF)がある。近年いくつか提案されたvdW-DFの中でも、濱田が開発したルブレン単結晶など有機結晶系の格子定数の再現の定量性が高いものを用い、対象とする有機半導体結晶の構造最適化を行った。

また、そのような原子配置や分子間の相互配置が、キャリア輸送や光学吸収などの物性にどう影響するのかを従来よりも定量的に評価する試みも行った。結晶中に注入されるキャリア(正孔・電子)への遮蔽効果の記述を、多体相関の記述で物理的に高度化した第一原理バンド計算法(*GW*近似)により行った。ここでは、一般に単位格子内の原子数が多くなる分子結晶系への扱いが可能になるよう、計算プログラムを独自に並列化・効率化し、適用を進めた。

### 【課題2】有機半導体のキャリア伝導と活性サイトの理論

第一原理電子状態計算や実験結果を基にした原子配置、静的動的乱れ、揺らぎの解析を踏まえて時間依存波束拡散伝導法により有機半導体のキャリア伝導を解析した。この計算理論では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運動を記述する分子動力学

計算を連立させて解き、分子振動の熱揺らぎ、ポーラロン生成、トラップポテンシャル等の様々な散乱機構を同時に取り込み、キャリア輸送機構に対する活性サイトの解析を行うことができる。密度汎関数理論に基づく第一原理計算によって分子間相互作用、電子-フォノン相互作用を評価し、キャリア伝導機構を解析した。これにより、ホッピング伝導からバンド伝導までを統一的に取り扱うことができ、新規物質の物性予測に利用可能である。

### 【課題3】有機半導体のフォノン場、フォトン場との相互作用と活性サイトの理論

有機半導体中の電子移動における電子-フォノン相互作用の評価に加えて、励起子拡散、光電子物性等を解析する方法論を開発し、動的格子歪みや欠陥の影響下での伝導機構を解析した。また、有機薄膜太陽電池の光誘起電荷分離や一重項励起子分裂(シングレット・フィッション)を理論解析するため、第一原理的に決定したモデルハミルトニアンを考慮した量子ダイナミックス計算を行った。

## 4. 研究成果

### 【課題1】第一原理電子状態計算による有機半導体の電子・結晶構造と活性サイトの理論

オリゴアセンやフタロシアニン系有機半導体単結晶の結晶構造最適化計算を rev-vdW-DF2 を用いて系統的に行った。その結果、実験的に知られる複数の結晶多形の格子定数が、実験値から 1%程度の誤差で精度良く再現されることを確認した。得られた結晶構造下での価電子帯端の幅は、ARPES のデータとも一致が見られた。価電子帯端の幅  $W$  や飛び移り積分の大きさが、結晶構造や構成分子同士の距離・配向に依存して鋭敏かつ複雑に変化することが示唆され、結晶構造や構成分子同士の相互配置の理解や制御が、有機半導体のキャリア輸送の制御においても重要であることを示した。本研究のアプローチによって、理論計算値と 0 K や低温下での結晶構造の実験値と極めて一致がよいことが分かったが、その一方で、有限温度下での構造の決定もより精度良く再現できるようにして、実デバイスが動作する室温付近での電子状態やキャリア輸送の性質の信頼性の高い予測につなげる必要があることも明らかにした。[Phys. Rev. B **90**, 245141 (2014), J. Appl. Phys. **121**, 045501 (2017)]

有機半導体のバンド構造・バンドギャップの高精度な予測 ( $GW$  近似) の取り組みも、前述の結晶構造の影響の観点から行った。頻用されてきた密度汎関数理論の近似 (LDA, GGA) では大幅に過小評価されていたのが、実験値との一致が良くなることを確認した。これは、光電子分光の実験における注入電荷 (正孔・電子) の遮蔽が、多体相関の記述によって物理的に正しく記述されるためである。このような遮蔽の効果が、温度に依存して結晶が熱膨張することで小さくなる効果も再現することができた。[J. Appl. Phys. **121**, 045501 (2017)] 遮蔽の効果の大きさは、実験的には分極エネルギーとして、孤立分子と結晶におけるイオン化エネルギー (IE) や電子親和力 (EA) の変化として測定されるが、これらのエネルギーは、測定される表面の影響を受ける。その影響は、有機半導体の表面で注入電荷が受け、特に長距離的な静電相互作用の寄与として、LDA・GGA 程度の精度で表面での電子のポテンシャルを再現することが可能であり、バルクの  $GW$  近似の計算によるバンドギャップにそのように見積もった表面での静電相互作用の効果を付け足すことで、表面の分子配向に依存した IE や EA も比較的効率良く再現することが可能であることがわかった。[Phys. Rev. B **97**, 245206 (2018)]

さらに、Bi(0001)基板上に成長したペンタセン薄膜について、表面 X 線回析のデータを出発点として理論計算によって構造最適化および電子構造の解析を行い、角度分解光電子分光の結果と一致することを示し、Bi 基板とペンタセン薄膜間の相互作用で誘起された結晶内の分子配向が異なる新しい結晶相の成長を明らかにした。(図 1) [J. Phys. Chem. C **122**, 6240 (2018)] ペンゼン環の数の増加とともに移動度も増加する傾向が明らかにされたフェナセン薄膜に対して、X 線 CTR 計測データと理論計算によるバルク構造データを組み合わせ、フェナセンの表面構造解析を成功させた。[J. Am. Chem. Soc. **140**, 14046 (2018)] また、構造はずみで誘起される有機半導体の移動度の向上と、分子振動の抑制の関係の明らかにした。[Nat. Commun. **7**, 11156 (2016)] このように有機半導体の結晶構造、電子構造の高精度な計算を実証した。

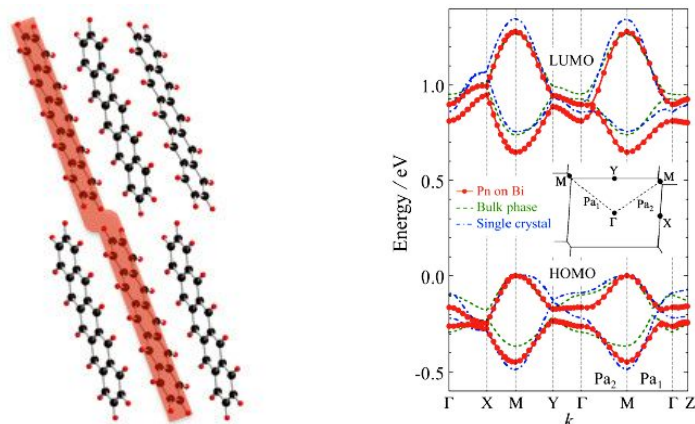


図 1 : Bi 基板上的新しいペンタセン結晶相 (左) とそのエネルギーバンド構造 (右)

## 【課題2】有機半導体のキャリア伝導と活性サイトの理論

従来、熱活性型で低移動度な有機半導体の伝導機構は、マーカス理論で理解されてきた。これは1分子に局在したキャリアが分子間をホッピングして伝播する描像である。しかし最近の単結晶有機半導体は、アモルファスシリコンを凌駕するほど高移動度で、その温度依存性もバンド伝導的特徴を有する。またキャリアも数十分子に広がっていることが電子スピン共鳴スペクトル測定から明らかになっている。そこで我々は分子描像に立脚して、ホッピング伝導機構からバンド伝導機構までを一括して扱える計算理論として時間依存波束拡散法を開発してきた。[Phys. Rev. B **85** 245206 (2012)] 静的動的乱れ、熱揺らぎ、ポーラロン生成、トラップポテンシャル等の様々な散乱活性サイトの効果を同時に取り込み、キャリア輸送機構に対する活性サイトの解析を行うことができる。実験や密度汎関数理論に基づく第一原理計算により決定された有機半導体結晶構造に対して、キャリア輸送特性、移動度、その異方性や温度依存性を解析した。(図2左) [Phys. Rev. B **95** 035433 (2017)] 従来の実験データを高精度に再現することができ、さまざまな材料の性能予測が可能なることを示した。[Phys. Rev. B **98** 235422 (2018)] また、結晶中の分子運動の熱揺らぎの理論解析とキャリアコヒーレンスの解析によって両者の相関を明らかにするとともに、熱揺らぎ制御によりバンド伝導機構の増強と高移動度化が可能なることを明らかにした。(図2右) [Appl. Phys. Lett. **106** 143302 (2015)] このように、原子レベルからの移動度計算を実証し、散乱活性サイトを明らかにするとともに、新規合成物質に対する伝導制御の理論作成を行った。

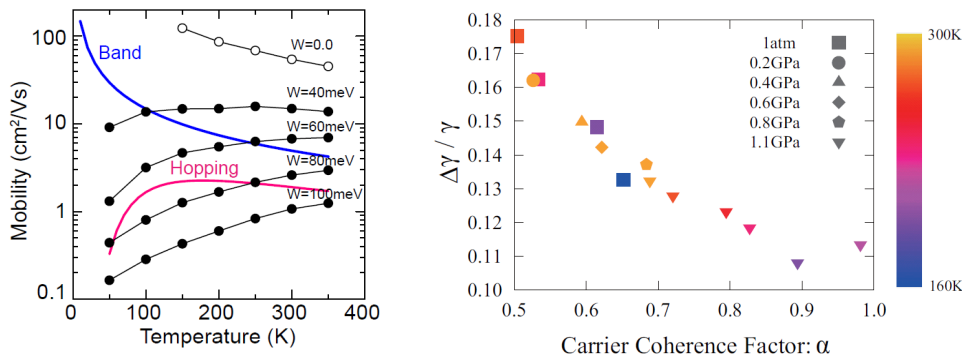


図2：ペンタセン結晶の移動度の温度依存性（左）とキャリアコヒーレンスと熱揺らぎの相関（右）

## 【課題3】有機半導体のフォノン場、フォトン場との相互作用と活性サイトの理論

時間依存波束拡散伝導法の輸送解析においては、様々な散乱活性サイトの効果を同時に取り込んで伝導特性を解析し、支配的な散乱機構を明らかにすることができる。そこで、詳細な電子-フォノン相互作用の評価により、伝導特性に支配的なフォノンモードを明らかにした。[Phys. Rev. B **98** 235422 (2018)] また、ナノグラフェンとフラーレンの共結晶に関して、電子伝導特性を理論解析した。ナノグラフェン-フラーレン共結晶については光吸収による電荷分離が観察されており、デバイスへ応用するポテンシャルがあるが、電荷再結合の問題があるため実験的に電子伝導を観測することは困難である。我々は、スタックしたナノグラフェンの電荷移動度を第一原理計算と時間依存波束拡散伝導理論で解析し、欠陥の無いナノグラフェンでは電荷の非局在化によって数十 cm<sup>2</sup>/Vs 程度の高い電荷移動度が実現可能なることを明らかにした。

有機太陽電池のエネルギー変換効率の向上のため、1つの光子から2つの電子・正孔対を生成するシングレット・フィッション（一重項励起子分裂）の解析を行った。有機半導体の光吸収で生成した一重項励起子は隣接する分子との相互作用で2つの三重項励起子に分裂する。さまざまな有機結晶について、シングレット・フィッションの反応機構を第一原理計算と量子ダイナミクス計算で解析した。[Phys. Rev. Lett. **115**, 107401 (2015)] ペンタセン結晶中では電荷分離状態を経て超高速のシングレット・フィッションが起こるのに対し、ルブレンのスタック構造は対称性のためシングレット・フィッションの速度が減少することが明らかとなった。(図3) また、第一原理計算によって三重項励起子対が分子間励起子相互作用によって安定化されることが示され、フリー三重項への解離は一般的に吸熱反応となることが明らかとなった。[Nat. Commun. **8**, 15953 (2017)] このように、電子格子相互作用の評価に加えて、光誘起電荷分離、励起子動力学、一重項励起子分裂の量子ダイナミクス計算を実証した。



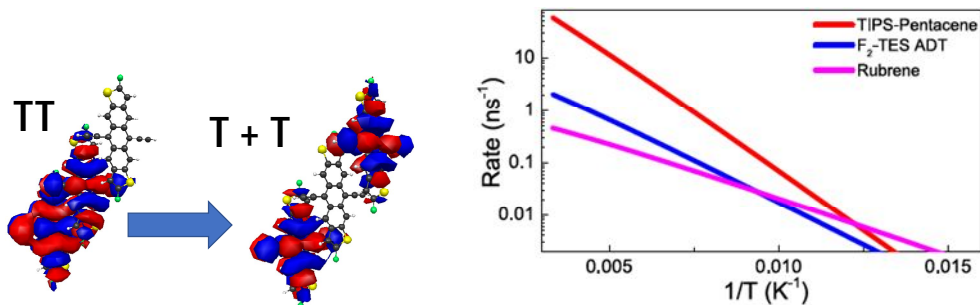


図3：分子結晶中のシングレット・フィッション。三重項励起子ペアの解離過程と Marcus–Levich–Jortner レート。

上記のように、従来困難であったファンデルワールス力で弱く結合した有機半導体結晶の構造、電子状態、輸送特性等の解析法を確立し、それぞれの【課題1】【課題2】【課題3】について当初の計画通り順調な成果を上げた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 54 件)(査読あり)

Y. Wakabayashi, M. Nakamura, K. Sasaki, T. Maeda, Y. Kishi, H. Ishii, N. Kobayashi, S. Yanagisawa, Y. Shimo, and Y. Kubozono, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 14046 (2018).

H. Ishii, N. Kobayashi, K. Hirose, *Phys. Rev. B* **95**, 035433 (2017)

C. Yong, A. Musser, S. Bayliss, S. Lukman, H. Tamura, O. Bubnova, R. K. Hallani, A. Meneau, R. Resel, M. Maruyama, S. Hotta, L. M. Herz, D. Beljonne, J. E. Anthony, J. Clark, and H. Sirringhaus, *Nat. Commun.* **8**, 15953 (2017)

T. Kubo, R. Hausermann, J. Tsurumi, J. Soeda, Y. Okada, Y. Yamashita, N. Akamatsu, A. Shishido, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Yanagisawa, H. Matsui, and J. Takeya, *Nat. Commun.* **7**, 11156 (2016).

F. Matsui, R. Eguchi, S. Nishiyama, M. Izumi, E. Uesugi, H. Goto, T. Matsushita, K. Sugita, H. Daimon, Y. Hamamoto, I. Hamada, Y. Morikawa, *Sci. Rep* **6**, 36258 (2016)

〔学会発表〕(計 54 件)

N. Kobayashi, Theory of charge and heat transport at the atomistic level, 25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, 2017/12/7-9 (invited)

S. Yanagisawa, 3rd Computational Chemistry (CC) Symposium of ICCMSE 2017, Thessalonki, Greece, 2017/4/21-25 (invited)

H. Tamura, TSRC Workshop: Quantum dynamics and spectroscopy in condensed-phase materials and bio-systems, Colorado, USA, 2015/6/8-12 (invited)

〔図書〕(計 3 件)

N. Kobayashi, H. Ishii, K. Hirose, Theory of Electrical Conduction in *3D Local Structure and Functionality Design of Materials*, eds H. Daimon, Y. C Sasaki (World Scientific, 2018) p133-146

小林伸彦、石井宏幸、広瀬賢二、電気伝導理論、機能構造科学入門、監修 大門寛、佐々木裕次 (丸善 2016) p111-121

K. Hirose and N. Kobayashi, *Quantum transport calculations for nanosystems* (Pan Stanford Publishing, 2014)

〔その他〕

ホームページ等

新学術領域3D活性サイト科学 <http://www.3d-activesite.jp/>

筑波大学小林研 <http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~cmslab/>

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：柳澤 将

ローマ字氏名：YANAGISAWA, Susumu

所属研究機関名：琉球大学  
部局名：理学部  
職名：准教授  
研究者番号（8桁）：10403007

研究分担者氏名：田村宏之  
ローマ字氏名：TAMURA, Hiroyuki  
所属研究機関名：東京大学  
部局名：先端科学技術研究センター  
職名：准教授  
研究者番号（8桁）：60390655

(2)研究協力者

研究協力者氏名：濱田幾太郎  
ローマ字氏名：HAMADA, Ikutaro

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。