

令和 元年 6 月 24 日現在

機関番号：18001

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2017～2018

課題番号：16KK0115

研究課題名（和文）有機-金属界面での準位接続の精密予測に向けたGW近似プログラムの開発（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Development of the GW approximation program code for accurate prediction of the energy level alignment at organic-metal interfaces(Fostering Joint International Research)

研究代表者

柳澤 将 (YANAGISAWA, Susumu)

琉球大学・理学部・准教授

研究者番号：10403007

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 7,200,000円

渡航期間：12ヶ月

研究成果の概要（和文）：将来のフレキシブルエレクトロニクスの材料として重要な、有機分子からなる半導体での電荷注入エネルギーなどの基礎物性の高度予測を目標に、多体摂動論の方法（GW近似）の適用を進めた。本研究で考案した工夫により、表面の原子・分子スケールの構造の電荷注入準位への支配的影響を明らかにした。より高度な応用に向け、プログラムの効率化に加え、表面・界面での電荷注入準位の予測に必要な計算法[S. Ismail-Beigi, Phys. Rev. B 73, 233103 (2006)]を実装した。実装はほぼ成功し、表面での電荷注入における原子・分子スケールの構造の影響を精密に予測することが可能になりつつある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機分子からなる半導体は、安価な製造工程や材料の柔軟性を特長とし、次世代フレキシブルエレクトロニクスの候補として注目されている。しかしながら、市場の大勢を占めるシリコン材料の無機半導体に比べ、有機半導体では、物質中の電子の輸送のしくみなど、基本的な現象の統一的な理解がいまだ得られていない状況である。本研究は、実物質の観察・測定では特定しにくい、原子・分子スケールでの電子のふるまいを理論的に予測・再現し、基礎的な電子物性の理解に資することを目的に進めた。特に本研究では、まだ検討例が少ない、有機半導体の表面の構造と電子物性の関係を明らかにするための計算法・プログラムの発展に成功した。

研究成果の概要（英文）：To contribute to elucidation on the fundamental electronic properties of organic semiconductors, promising candidates for future flexible electronic devices, I conducted a collaborating work on development of the highly accurate solid-state theoretical method (GW approximation). I applied a simple calculation scheme to predict charge injection level at an organic semiconductor surface, which demonstrated dominant effects of atomic- or molecule-scale surface structures on the charge injection levels.

For more highly accurate treatment of the electronic states at surfaces and interfaces, I implemented a novel theoretical method enabling to describe the long-ranged screened coulomb potential in non-periodic systems [S. Ismail-Beigi, Phys. Rev. B 73, 233103 (2006)]. The newly implemented program code worked reasonably well, and thus paved the way for more highly accurate theoretical treatment of the microscopic-scale charge injection at surfaces and interfaces of organic semiconductors.

研究分野：物理化学

キーワード：表面・界面 有機半導体 電荷注入準位 第一原理計算 GW近似

## 1. 研究開始当初の背景

有機分子からなる半導体(有機半導体)は、次世代フレキシブルエレクトロニクスの候補として注目され、すでに実用化された有機 EL ディスプレイをはじめ、有機電界効果トランジスタなどの実用化に向けて研究・開発が国内外で盛んである。しかしその一方で、すでに市場の大勢を占めるシリコンベースの無機半導体材料に比べると、有機半導体では、半導体中の電子キャリアがどのようなしくみで輸送され、その移動度は温度にどう依存するのか、などの電子に由来する基礎物性についての統一的理解が得られていない状況である。

一方、近年、一部の有機半導体結晶で、これまで報告のなかったバンド伝導に近いキャリア輸送の可能性が指摘され、無機半導体材料と同程度のキャリア移動度の実現も期待されている。しかし、バンド伝導によるキャリア輸送の本質であるバンド構造の実験的観測が、分解能や試料作成条件などの理由で容易でないことが多く、理論的に有機半導体結晶のバンド構造を高い信頼性で再現することが求められている。特に、特定のモデルや実験値に依存せずに、原子・分子スケールの電子物性を再現する第一原理電子状態計算の役割が増しつつある。

研究代表者は本研究の開始以前から、第一原理計算を用いて有機半導体結晶の結晶構造を正確に予測・再現し、その結晶構造下でのバンド構造の理論的評価により、結晶中の分子同士の幾何的配置がバンド構造およびキャリア輸送の性質に少なからず影響を及ぼすことを明らかにした[S. Yanagisawa et al., Phys. Rev. B **90**, 245141 (2014)など]。同時に、多体電子間の相互作用を考慮してバンド構造をより精密に再現する試み(GW 近似)も進め、結晶中の分子の価電子雲の広がりやキャリア輸送との関係性を提案した[S. Yanagisawa et al., Phys. Rev. B **88**, 115438 (2013)など]。これらの成果は、著名な研究者が執筆する Annual Reviews 誌で、近年の有機半導体結晶の重要な理論的成果として引用・掲載された[L. Kronik and J. B. Neaton, Annu. Rev. Phys. Chem. **67**, 587 (2016)]。また、結晶構造とキャリア輸送の関係の知見をもとに、有機半導体結晶中のキャリア輸送の実時間シミュレーションにまで展開する見通しも立ってきた。

有機半導体でのキャリア輸送を支配する基本的な電子的性質や、結晶構造・分子配置の影響の詳細な議論が第一原理計算で可能になってきている一方で、実デバイスでも予期される、有機分子層と金属電極層などの異物質層が接触する界面での電子物性は、有機層内の電子物性に比べ、第一原理計算での取り扱いが難しい。

物理的には、導体の表面近傍の分子に電子・正孔が注入されると、導体の鏡像電荷のポテンシャルの効果で電子・正孔が安定化される。この安定化は、一般に無視できないほど大きく、界面での有機層と金属層とのエネルギー準位の並びに本質的に影響して、電極から有機層への電荷注入エネルギーを支配する。この鏡像電荷による遮へい効果は、固体・結晶に注入された電荷への遮へいを正確に記述可能な GW 近似によって記述できるが、計算に要する資源や計算時間などの問題で、現在でも GW 近似による適用例は、一部の典型的な有機-金属界面系のみに限られている。より実物質に近い物質系での電子の基礎物性を探るために、GW 近似を一般的な有機-金属界面系に適用可能にすることが求められている。

## 2. 研究の目的

本研究では、有機電子デバイスの性能・効率を本質的に支配すると考えられる、有機-金属界面での基礎物性の理解に向け、GW 近似による界面での電子準位接続の再現・予測の計算を可能にすることを目的とする。そのために、手元の GW 近似プログラム(GWST)の開発・拡張を、同プログラムの開発者である、ドイツ・パーダーボルン大学の Arno Schindlmayr 教授との共同研究で進める。

有機物と金属電極の接触領域(界面)でのキャリア(正孔・電子)の注入障壁がどのように形成されるのか、という問題に対し、GW 近似による高精度な最高占有(HOMO)-最低非占有軌道(LUMO)準位間のギャップの予測と、金属層の鏡像ポテンシャルの効果をもとに正しく記述することで、有機-金属界面での準位接続の正確な予測を可能にすることを目指す。それを可能にするため、計算プログラムにおいて、A) 表面・界面系への適用性の向上、および B) 金属系への適用の拡張、を達成することを目指す。

## 3. 研究の方法

金属層のフェルミ準位と有機層の HOMO/LUMO 準位との接続を正確に予測するには、有機層の HOMO-LUMO ギャップの予測と、表面から比較的遠距離まで影響のある鏡像ポテンシャルの記述が正確でなければならない。GW 近似では、光電子分光で観測される電荷注入準位や鏡像ポテンシャルを、物理的に正しく記述できる。しかしながら、GW 近似は計算コストが大きく、表面・界面系への適用はあまり進んでいない。この状況を考慮し、I. 表面・界面系の適用性の向上、II. 金属系への適用を可能する、の2点を進める。

I. に関して、表面・界面系は、表面垂直方向に周期性がなく、第一原理計算では大きな単位格子のモデル(スラブモデル)を要する。GW 近似の交換・相関項は、広く用いられる DFT 計算の近似交換・相関項に比べ表面から長距離まで離れないと減衰しないため、単位格子内の真空層厚を巨大に取る必要があり、適用可能な物質系の大きさが大幅に制限される。状況の改善には、表面垂直方向の単位格子間の人為的クーロン相互作用を取り去る必要がある。研究代表者が整備・開発を進める GWST の方法は、微視的誘電関数や遮蔽クーロン相互作用の導出が、表面・界面の問題でも数値的に取り扱いやすくなるよう工夫されている[C. Freysoldt et al., Phys. Rev. B **77**,

235428 (2008)]. Schindlmayr 教授がそのような誘電関数や遮蔽相互作用の計算法の開発に寄与しているため、組み込みのために協力を仰ぐことができ、人為的クーロン相互作用の除去のための組み込みは、比較的容易に進むと予期される。人為的な相互作用が除去されたクーロンポテンシャルの導入については、解析形は以前に提案されている[C. A. Rozzi et al., Phys. Rev. B 73, 205119 (2006); S. Ismail-Beigi, Phys. Rev. B 73, 233103 (2006)]ので、それに基づいて導入作業を進める。その一方で、研究代表者には、有機半導体表面の原子・分子スケールの構造に依存する電荷注入準位の見積もりを行うためのアイデアが、表面系をあらわに扱うためのプログラム実装を行う前の段階ですである。そこで、プログラム実装を進めつつも、その計算方法を有機半導体表面の興味深い問題に適用し、*GW* 近似の表面・界面系への適用性について感触を得ることを目指す。

II.については、金属系を第一原理電子状態計算で扱う場合、Fermi-Dirac 分布による状態分布を表現するため、虚の松原振動数に依存する有限温度下での表式が必要である。現在の GWST プログラムは虚の振動数・時間領域で計算を行うので、松原振動数との整合がよく、対応するコードはすでに導入されているが、検証の計算を行ったところ、金属系でわずかにバンドギャップが開き、正しく計算が行われぬ。この問題でも Schindlmayr 教授からの助力や、実際にこのプログラムコードの開発に携わった、ドイツやその他のヨーロッパの国々にいる研究者にも助言を求め、金属系への適用を可能にすることを旨とする。

本計画中や、計画終了後も表面・界面系の大規模計算ができるよう、スーパーコンピュータ上の大規模計算のためのプログラム開発プロジェクトも 2017 年 4 月より開始しており、そこでは主に東北大学サイバーサイエンスセンターからの支援を受けて、プログラムの高効率化も進めていく。

#### 4. 研究成果

本研究の当初、*GW* 近似のプログラムは表面の計算に向けて整備されていなかったが、そのような段階でも、有機半導体の表面や界面での注入電荷の準位を正確に再現する方法を試みた。ここでは、有機半導体の表面の構造に依存する静電ポテンシャルの効果を考慮するため、数値計算コストの少ない密度汎関数理論 (DFT) の計算シミュレーションを、表面 (スラブモデル) と気相分子に対して行った。

DFT 計算では、表面内の二次元的周期性をもとに、注入電荷の準位への静電ポテンシャルの効果を、周期性のない気相分子での静電ポテンシャルからの差をもとにして再現することができる。一方、有機半導体内部でも、注入電荷の周囲との電子間相互作用が遮蔽される物理的效果 (誘起分極) を、*GW* 近似で再現することができる。このアプローチにより、注入電荷の周囲の誘起分極による安定化エネルギー (分極エネルギー) がよく再現された。誘起分極に加え、表面での分子配向に依存する四重極子能率に支配された静電ポテンシャルが、半導体を構成する有機分子の表面での配向に大きく依存するため、注入準位の表面依存性が現れることも確かめられた。

このアプローチは、表面での誘起分極を考慮することで、より定量性を高められる余地がある。それでも、この方法は、表面での分子配向に依存する静電効果の役割の定量的再現に十分な、比較的簡易なアプローチであり、実験的観測による表面依存の電荷注入準位の傾向もよく再現することを確認することができた[S. Yanagisawa, AIP Conf. Procs. 1906, 030014 (2017); K. Yamada, S. Yanagisawa, T. Koganezawa, K. Mase, N. Sato, and H. Yoshida, Phys. Rev. B 97, 245206 (2018)].

一方、表面での電荷注入準位自体を *GW* 近似で再現する計算プログラムの実装のために、共同研究者の Schindlmayr 教授と議論・実装作業を進めた。人為的な相互作用の除去に必要なクーロンポテンシャルの導入のためのプログラム修正には、2006 年に提案された修正法 [S. Ismail-Beigi, Phys. Rev. B. 73, 233103 (2006)] を採用した。表面のスラブモデルでは単位格子が比較的大きくなるため、計算が効率的に進むよう、プログラムの効率化も行った。このようなプログラムの追加実装・修正により、半導体表面での巨視的誘電関数の振る舞いや、電荷注入準位も正しく再現することができるようになり、現在、Schindlmayr 教授との共著論文を準備中である。

プログラムの効率化は、東北大学サイバーサイエンスセンターとの共同研究としてこれまで進めてきたが、本研究を実施中にも、これまでプログラムの大きなボトルネックとなっていた、複素誘電行列の逆行列化計算の並列化効率の向上を達成することができ、本研究の実施において大きな助けとなった。このプログラムの効率化に関する成果は、[学会発表]②の国際会議招待講演においても発表しており、近日中に、成果のまとめとして同国際会議の査読付きプロシーディングスを投稿する予定である。

ドイツでの共同研究の期間中、*GW* 近似の金属系への適用に向けたプログラム開発を行ってきたヨーロッパの複数の研究者と議論した。その中には、GWST のプログラムに金属系への適用に向けた実装を試みた研究者もいた。しかしながら、議論で得られた情報や、現状の GWST のプログラムを詳細にチェックした結果から、GWST のプログラムで金属系を数値的に安定に扱うための修正を完了するのは、修正すべき箇所が膨大で本研究期間内では難しいことが分かった。それでも、現在のプログラムでは有機半導体の表面での電荷注入を高度に再現できつつあるため、金属層による鏡像電荷の効果を古典的に表現して付加的に加えれば、有機-金属界面での準位接続が再現できることも分かった。この知見をもとに、今後も有機-金属界面での準位接続の再現を進める予定である。また、このような議論・考察を進めながら、*GW* 近似の有機-金属界面系への適用性を、関係のある最近の文献にまで基づいて検討した。ここで得た知見から執筆し

た解説記事が、研究代表者自身の最新の研究・計算データと合わせて、2019年10月に出版される予定である[S. Yanagisawa and I. Hamada, A Chapter in *Theoretical Chemistry for Advanced Nanomaterials - Functional Analysis by Computation and Experiment* (Springer Nature, October 2019)]。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者は下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① K. Yamada, S. Yanagisawa, T. Koganezawa, K. Mase, N. Sato, and H. Yoshida, "Impact of the molecular quadrupole moment on ionization energy and electron affinity of organic thin films: Experimental determination of electrostatic potential and electronic polarization energies", *Physical Review B*, 査読有, Vol. 97, pp. 245206-1-8 (2018).
- ② S. Yanagisawa, "Theoretical determination of the ionization potential and the electron affinity of organic semiconductors", *AIP Conference Proceedings*, 査読有, Vol. 1906, pp. 030014-1-4 (2017).

[学会発表] (計 2 件)

- ① S. Yanagisawa, "Enhancement of the *GW* space-time program code for accurate prediction of the electronic properties at surfaces and interfaces in organic electronics materials", 29th Workshop on Sustained Simulation Performance, Cyberscience Center, Tohoku University, March 19-20, 2019 (Invited Talk).
- ② S. Yanagisawa, "Theoretical determination of the ionization potential and the electron affinity of organic semiconductors", Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG) Spring Meeting 2018, Berlin, March 11-16, 2018.

[図書] (計 1 件)

- ① S. Yanagisawa and I. Hamada, "Nano-scale first-principles electronic structure simulations of materials relevant to organic electronics", A Chapter in *Theoretical Chemistry for Advanced Nanomaterials – Functional Analysis by Computation and Experiment* edited by Taku Onishi, Springer Nature, 査読有, 約 40 ページ, 2019 年 10 月に掲載予定.

[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

Google site:

<https://sites.google.com/site/syanagisawaunivoftheyukyus/home-japanese>

Researchmap:

<https://researchmap.jp/read0145497>

Google Scholar:

[https://scholar.google.com/citations?hl=en&user=tIUXiiYAAAAJ&view\\_op=list\\_works](https://scholar.google.com/citations?hl=en&user=tIUXiiYAAAAJ&view_op=list_works)

Research Gate:

[https://www.researchgate.net/profile/Susumu\\_Yanagisawa](https://www.researchgate.net/profile/Susumu_Yanagisawa)

琉球大学研究者データベース:

[http://kenkyushadb.lab.u-ryukyu.ac.jp/html/100000317\\_ja.html](http://kenkyushadb.lab.u-ryukyu.ac.jp/html/100000317_ja.html)

## 6. 研究組織

研究協力者

[主たる渡航先の主たる海外共同研究者]

研究協力者氏名: Schindlmayr, Arno

ローマ字氏名: シンドルマイヤー, アルノ

所属研究機関名: ドイツ・パーダーボルン大学

部局名: 理学部(Faculty of Science)

職名: 教授

[その他の研究協力者]

研究協力者氏名: なし

ローマ字氏名：

※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。