

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02780

研究課題名(和文) キャリア輸送理論に基づく高移動度有機半導体設計

研究課題名(英文) Design of high mobility organic semiconductors based on carrier transport theory

研究代表者

小林 伸彦 (KOBAYASHI, Nobuhiko)

筑波大学・数理工学系・教授

研究者番号：10311341

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：第一原理電気伝導計算プログラムSAKEを開発し、有機材料の電子状態・電気伝導特性解析の方法論の整備を行い、分子内電流とその構造依存性を明らかにした。また、有機半導体の価電子帯における分子軌道混成効果を解析し、最高被占軌道と第2最高被占軌道の混成効果を解析的に表現するとともに第2最高被占軌道の効果による高移動度化の設計指針を作成した。さらに、分子の化学構造式から結晶構造予測を行い、電子状態計算、電子格子相互作用解析、時間依存波束拡散伝導法による有機半導体の移動度予測によって、分子構造式から性能予測を行い、キャリア輸送理論に基づく高移動度有機半導体設計を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機半導体は、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とともに、次世代電子デバイス材料として強く期待されている。この有機半導体のさらなる伝導特性の性能向上にはキャリア輸送理論に基づく有機半導体設計のための方法論の構築が求められていた。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 have developed the first-principles electron transport calculation program SAKE to analyze electronic states and electron transport properties of organic materials, and clarified the intramolecular current and its structure dependence. In addition, by analyzing the effect of molecular orbital hybridization in the valence band of organic semiconductors, the hybridization effect of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the second HOMO is analytically derived, and a design guideline for higher mobility materials by the effect of the second HOMO was developed. Furthermore, the crystal structure was calculated from the chemical structural formula of the molecule, the electronic state calculation and the electron-phonon interaction analysis were performed, and the mobility of the organic crystal was predicted by the time-dependent wave packet diffusion method. We have successfully demonstrated high mobility organic semiconductor design based on carrier transport theory.

研究分野：物性理論

キーワード：有機半導体 電気伝導 理論

1. 研究開始当初の背景

有機半導体は、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とともに、次世代電子デバイス材料として強く期待されている。有機半導体は強い共有結合で結ばれた分子が弱い分子間力で凝集した結晶からなり、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、柔軟性を生かしたフレキシブルな電子素子への期待も大きい。以前は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いものが多かったが、最近では単結晶有機半導体の材料開発により飛躍的に向上し、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。その分子の集合体である有機半導体の伝導現象は、結晶構造、電子状態、電子フォノン散乱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重要となっていた。

2. 研究の目的

高移動度有機半導体設計のための理論的方法論を確立させるとともに設計指針作成を行うことを目的としている。密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算、および非平衡グリーン関数法を用いた第一原理電子状態計算法の整備を行い、有機材料の電子状態や電気伝導の解析を行う。数値計算プログラムの整備を行うとともに分子の電気伝導特性を解析する。また、有機半導体における分子軌道混成効果を解析する。特に価電子帯の最高被占軌道 (HOMO) バンドにおける第2最高被占軌道 (SHOMO) の効果を解析し、伝導特性に影響する効果を調べる。さらに時間依存波束伝導法を用いて有機半導体の移動度解析を行う。この方法では、時間依存シュレーディンガー方程式と分子動力学法を連立して解くことにより、時々刻々と変化する原子座標の変位による荷電キャリアに伴う格子歪や分子運動を記述し、分子振動の熱揺らぎ、電子フォノン散乱、ポーラロン生成、不純物散乱、トラップポテンシャル等の様々な散乱を考慮してフレキシブルな柔らかい有機半導体のキャリア輸送機構の解析を行うことができる。周期系を仮定せずに1億原子規模の巨大原子系の大規模計算も可能であり、個々の物質材料におけるキャリア移動度、有効質量、緩和時間、平均自由行程などの計算を行える他、バンド伝導型からホッピング伝導型への変化、ホール効果、ポーラロン効果の解析ができ、柔軟な有機半導体の原子レベルからの伝導特性予測が可能である。この方法論に対してさらに高精度化の改良を行い、有機半導体設計法として確立させる。

3. 研究の方法

(1) 第一原理電気伝導計算プログラム Simulation code for Atomistic Kohn–sham Equation (SAKE)の開発整備と有機材料への応用

今までに開発してきた密度汎関数理論と非平衡グリーン関数法を融合した第一原理電気伝導計算プログラムの整備を行い、これらの手法を用いた方法論を完成させる。また、これを用いて有機分子材料の伝導解析を行う。分子内電流の解析を行って構造依存性を明らかにする。

(2) 有機半導体の価電子帯における分子軌道混成効果

有機半導体の電子状態を分子軌道を基底として表し、HOMO のみの場合、HOMO および SHOMO の混成状態として表した場合のエネルギーバンド構造を解析し、分子材料依存性を調べるとともに SHOMO の混成効果が顕著に表れる条件を明らかにする。

(3) 有機半導体結晶の移動度予測による高移動度有機半導体設計

今までに開発してきた時間依存波束拡散伝導法において電子格子相互作用を高精度に解析することによりさまざま有機半導体材料に対して移動度の解析を精度良く解析する。さらに分子の構造式から結晶構造を予測し、それに対して電子状態、電子格子相互作用解析を行い、有機半導体の性能予測を行う。これにより高移動度有機半導体設計法を確立させる。

4. 研究成果

(1) 第一原理電気伝導計算プログラム Simulation code for Atomistic Kohn–sham Equation (SAKE)の開発整備と有機材料への応用

密度汎関数理論と非平衡グリーン関数法を融合した第一原理電気伝導計算プログラム SAKE を整備し、有機材料の電子状態・電気伝導特性解析の方法論を完成させた。これを用いて分子内電流を解析し、分子構造依存性を明らかにした。(J. Phys.: Condens. Matter 32 325901 (2020))

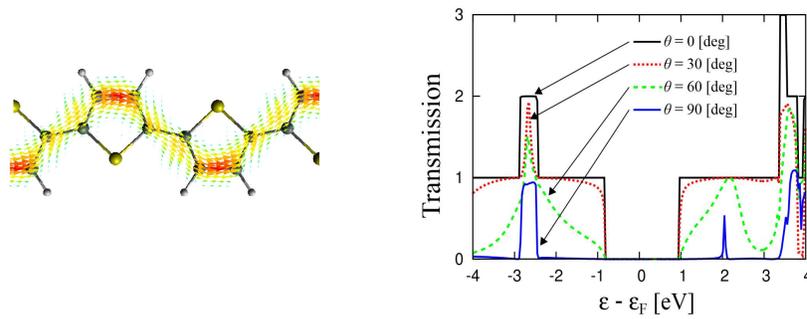


図1：ポリチオフェンの分子内電流（左）とその構造依存性（右）

(2) 有機半導体の価電子帯における分子軌道混成効果

HOMO、SHOMO の混成効果を解析的に表現するとともに、典型的な有機半導体材料の SHOMO の効果を明らかにした。アセン系、フェナセン系、チエノアセン系材料は SHOMO の効果を見逃す一方、BTBT 系材料では HOMO と SHOMO のエネルギー準位差が 400 meV より大きいにもかかわらず、SHOMO が顕著に価電子帯構造に影響する事が分かった。これはヘリングボーン面を構成する分子の HOMO-SHOMO 間飛び移り積分の符号と大きさによるものであることを明らかにし、SHOMO を用いた高移動度化の設計指針を作成した。(Jpn. J. Appl. Phys. 58 SIIB27 (2019))

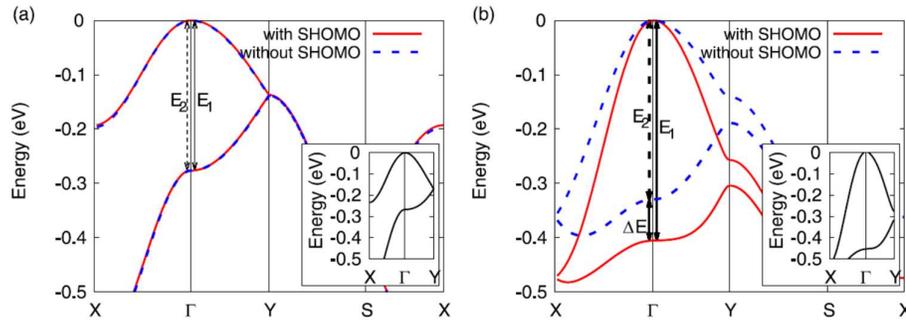


図2：(a)DNTT と(b)Ph-BTBT-C10 の価電子エネルギーバンド構造。
SHOMO の効果を含む場合（実線）と含まない場合（点線）の比較。

(3) 有機半導体結晶の移動度予測による高移動度有機半導体設計

時間依存波束拡散伝導法に基準振動解析を導入して、ペンタセン、DNTT、BTBT、DNBDT などの移動度解析に応用した。そこで、有機半導体材料の高精度な移動度解析を実証し、移動度予測の方法論として確立させた。(Phys. Rev. B 98, 235422 (2018)) さらに、分子の化学構造式から結晶構造予測を行い、電子状態計算、電子格子相互作用解析、時間依存波束拡散伝導法による有機半導体の移動度予測によって、分子構造式から性能予測を行い、キャリア輸送理論に基づく高移動度有機半導体設計を実証した。(Sci. Rep. 10, 2524 (2020)). これにより、有機半導体の材料開発を効率化することができ、新規材料開発の加速化が期待される。

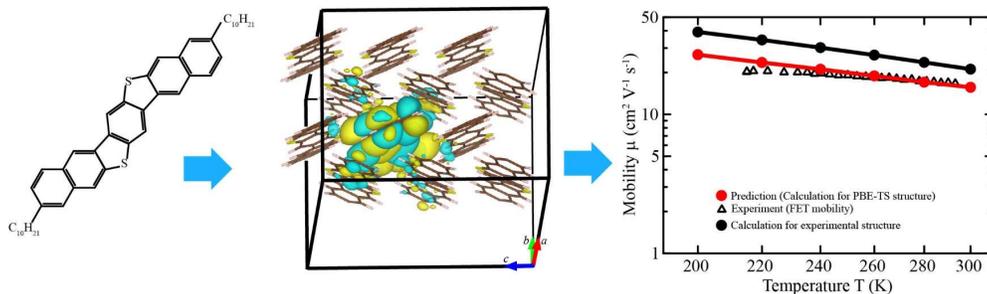


図3：分子構造（左）から結晶構造・電子状態の解析（中央）を経てキャリア輸送理論に基づく移動度予測（右）による高移動度有機半導体設計実証例。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 13件）

1. 著者名 Y. Kuroda, H. Ishii, S. Yoshino, N. Kobayashi	4. 巻 58
2. 論文標題 Second highest occupied molecular orbital effects on the valence band structure of organic semiconductors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 SI1B27
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab19b0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 H. Ishii, S. Obata, N. Niitsu, S. Watanabe, H. Goto, K. Hirose, N. Kobayashi, T. Okamoto, and J. Takeya	4. 巻 10
2. 論文標題 Charge mobility calculation of organic semiconductors without use of experimental single-crystal data	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sci. Rep.	6. 最初と最後の頁 2524
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-59238-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 H. Takaki, N. Kobayashi, K. Hirose	4. 巻 32
2. 論文標題 SAKE: first-principles electron transport calculation code	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Condens. Matter	6. 最初と最後の頁 325901
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-648X/ab8153	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 N. Kobayashi, H. Ishii, K. Hirose	4. 巻 57
2. 論文標題 Theory of electron transport at the atomistic level	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 08NA01
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/JJAP.57.08NA01	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 H. Ishii, J. Inoue, N. Kobayashi, K.Hirose	4. 巻 98
2. 論文標題 Quantitative mobility evaluation of organic semiconductors using quantum dynamics based on density functional theory	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 235422
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.98.235422	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計33件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 16件)

1. 発表者名 N. Kobayashi
2. 発表標題 Thermoelectric properties calculations of magnetic systems
3. 学会等名 Workshop on Advances in Solid State Chemistry and Physics & Nanoscience for Energy Harvesting Technologies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N.Kobayashi
2. 発表標題 Theory of charge and heat transport at the atomistic level
3. 学会等名 25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 N.Kobayashi
2. 発表標題 Electrical and thermal transport calculations at the atomistic level
3. 学会等名 Energy Materials Nanotechnology 2D Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小林伸彦
2. 発表標題 大規模計算による有機半導体の熱・電荷輸送
3. 学会等名 日本物理学会, 第73回年次大会シンポジウム「柔らかな界面における熱・電荷輸送」(招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 N. Kobayashi, H. Ishii, K. Hirose	4. 発行年 2019年
2. 出版社 World Scientific	5. 総ページ数 13
3. 書名 Theory of Electrical Conduction in 3D Local Structure and Functionality Design of Materials, Eds. H. Daimon and Y. C. Sasaki	

〔産業財産権〕

〔その他〕

筑波大学小林研 www.bk.tsukuba.ac.jp/~cmslab/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	石井 宏幸 (Ishii Hiroyuki) (00585127)	筑波大学・数理物質系・助教 (12102)	