

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 21 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400310

研究課題名(和文) 第一原理計算に基づく有機半導体中の不純物欠陥の理論

研究課題名(英文) Theory of impurity-atom defects in organic semiconductors based on by the first-principles calculations

研究代表者

中山 隆史 (Nakayama, Takashi)

千葉大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70189075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、量子力学に基づく大型数値計算を用いて、有機分子半導体中に侵入した金属不純物原子の安定な形態と電子物性を調べた。その結果、不純物原子には半導体中に分散して分布するものとクラスターをつくるものの2種類があること、前者の不純物はイオン化していてキャリアの易動度を劣化させること、後者の不純物は電子を放出してトンネルリーク電流を発生させること等を明らかにした。これら成果は、有機半導体の不純物欠陥物理の進展をもたらし、将来のデバイス開発にも指針を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：Atomic configuration and electronic structures of impurity metal atoms in organic semiconductors have been studied by using the first-principles quantum mechanical calculations. This project has clarified that there exist two kinds of atoms, one of which produces scattered distribution in semiconductors and the other of which produces atom clusters between organic molecules. In addition, we showed that the former atoms are always ionized and degrade the carrier mobility, while the latter atoms easily release electrons and promote tunneling leakage currents. These results bring not only the marked progress in defect physics of organic systems but also the valuable compass for developments of future devices.

研究分野：物性理論、表面界面物理、半導体物理、ナノサイエンス

キーワード：有機半導体 第一原理計算 不純物欠陥 金属クラスター 原子間相互作用 不純物分布 吸着構造  
励起子散乱

### 1. 研究開始当初の背景

有機分子が凝集・固体化した有機半導体は、置換基で電子構造制御が容易なため、軽量で柔らかい次世代の電子・光デバイス材料として期待されている。しかし、無機半導体とは凝集機構が本質的に異なるため、無機半導体で構築された不純物欠陥の知見は有機半導体には当てはまらない。有機半導体においては、原料・触媒や金属電極から半導体中に侵入した不純物原子は、原子やクラスターの形で有機分子に吸着して欠陥準位をつくり、半導体の伝導性を変質させ、しいてはリーク電流やショートを起こしデバイスを破壊する。しかし有機半導体は数百万種と多様であるため、これまで個別の不純物・半導体の研究があるのみで、見通しのある系統的な不純物欠陥の研究は未だない。有機半導体中の不純物欠陥の理論を構築することは、有機半導体物理の重要な学術的課題の1つであった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、第一原理計算を用い、有機半導体中で不純物原子が形成する欠陥の電子構造を系統的に解明・分類し、有機半導体において基盤となる「不純物欠陥の理論」を構築することである。特に、代表的な有機半導体に関して第一原理計算を行い、不純物の安定形態(分子への吸着位置、孤立/クラスター傾向)や欠陥準位の特徴(エネルギー位置、局在性)、欠陥準位の荷電安定性(キャリア捕獲)を解明し、不純物種や有機分子種を変えた場合の不純物欠陥の化学的傾向を明らかにする。またこれら電子論的特徴の伝導性への効果(キャリア散乱)を明確にし、不純物が引き起こす物性の基礎となる理論をつくる。

### 3. 研究の方法

系統的な研究を実現するために、不純物原子としては取り込まれやすい金属 (Al, Au 等) から軽原子 (N, O 等) までを対象とした。一方、種類が多い有機半導体の普遍的な性質を抽出するために、本研究ではその構造に着目して、環状のペンタセンや PTCDA、鎖状のポリアセチレン等を採用した。これら多様な系を同じ精度で議論するために、信頼性の高い密度汎関数理論に基づく第一原理の擬ポテンシャル+全エネルギー・電子状態計算法を用いて、金属原子の吸着構造やその電子構造、荷電安定性等を検討した。

本研究では次の戦略で研究を進めた。まず分子と不純物原子の結合を理解するために、単独分子への原子の吸着形態とその電子構造を調べた。次に吸着原子間の相互作用を調べ、分子固体中での不純物原子の分布形態を検討した。さらに実際に固体中に原子を分布させてその安定性を調べることで、不純物原子の分布と固体中への取り込み過程を明らかにした。最後に、これら不純物欠陥の構造・荷電特性とキャリア伝導の関係を検討し、その相関を明らかにした。

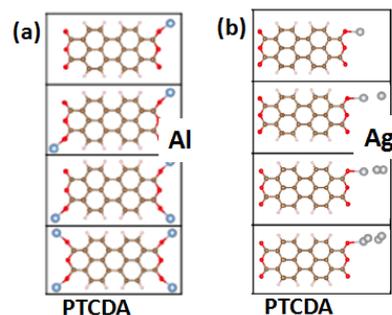


図 1. PTCDA 分子への(a)Al、及び(b)Ag 原子の安定な吸着形態. 1~4 原子の場合.

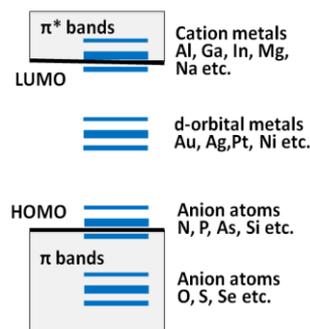


図 2. 有機分子に吸着した金属原子の電子準位. 大きく 4 種類に分類される.

### 4. 研究成果

**(1)不純物原子の有機分子への吸着形態と電子構造:** 様々な原子の有機分子への安定な吸着形態を第一原理計算により調べた。図 1 はその代表例である。Al 原子は吸着原子数が増えると PTCDA 分子の周辺に散らばって吸着するが、Ag 原子は 1 箇所にとままり吸着することが分かる。

吸着形態のこの相異は、金属原子・有機分子間の結合の違いによる。有機分子と結合した金属原子の電子構造の一般的な模式図を図 2 に示す。Al 等の電気陰性度の小さいカチオン原子は、分子の LUMO 軌道近くに価電子を持つため、原子から分子に電子を移動して正イオン化し、強いイオン結合で分子に分散して吸着する。一方、陰性度が大きく d 電子金属である Ag や Au は、バンドギャップ中に局在した軌道を持つため、分子には高々弱い共有結合で吸着するだけである。O, N 等の非金属原子は、分子の HOMO 軌道と強く結合し、価電子数に応じてギャップ内に準位を持たなかったりアクセプターになったりする。

**(2)吸着した原子間の相互作用:** 複数の不純物原子の振る舞いを理解するために、有機分子に吸着した原子間の相互作用を調べた。図 3 にペンタセン分子に吸着した Al 及び Au 原子間の結合エネルギーの距離依存性を示す。Al 原子間では斥力が働いていることがわかるが、これは分子とのイオン結合により Al 原子が正にイオン化しているためである(図 3(b))。一方 Au 原子間では、距離が近くなると金属結合により強い引力が働く(図 3(c))。

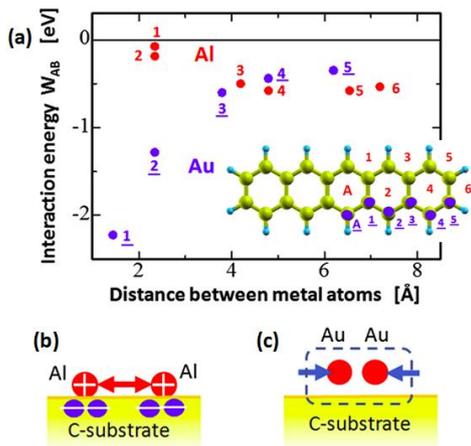


図3. (a)ペンタセン分子に吸着した Al 及び Au 原子間結合エネルギーの原子間距離依存性. (b)Al、及び(c)Au 原子間相互作用の模式図.

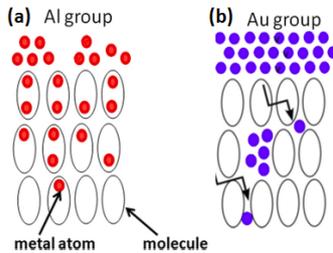


図4. 有機分子固体中の金属不純物原子の分布形態の模式図. (a)Al、及び(b)Au グループの原子.

これらの結果から、Al や Au 原子は有機分子固体に侵入すると、図4のような分布を取ることが予想される。Al 原子間には斥力が働くため、Al 原子は固体内に分散して分布する。一方 Au 間には引力が働くため、Au 原子は固体内でクラスターを形成する。この結果は、これまでに観測された多くの実験結果を良く説明する。その他、鎖状なポリアセチレン等に吸着した原子の場合は、電子格子相互作用を反映してパイルス転移に類似した吸着構造を持つ等を明らかにした。

**(3)金属原子のクラスタリングと侵入過程:** 相互作用から予想された金属原子の分布形態が実際に実現するかを調べるために、ペンタセンや PTCDA 固体中での複数の金属原子の安定な形態を調べた。その結果の一部を図5に示す。Al は PTCDA 固体内で分子間に分散して分布するが、Ag 原子は1箇所だけクラスターをつくらせていることがわかる。

次に、金属原子を表面から供給した場合、金属原子が固体内にどのように侵入し、図4の分布形態がどのように形成されるかを調べた。図6は、PTCDA 固体中での様々な原子分布形態の形成エネルギーの金属原子化学ポテンシャル依存性である。Al 原子の場合は、分子に単独で吸着している形態(図6(a)の最下赤線)が常に安定である。特に、表面に Al 原子を供給するとまず表面の分子に吸着するが、その後固体内部に侵入し、この侵

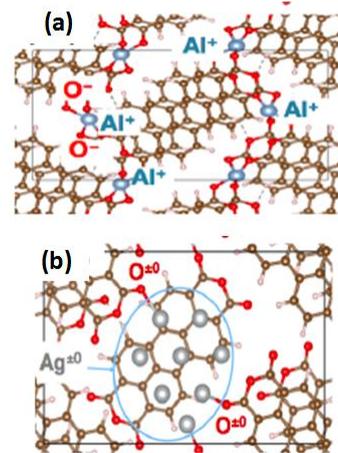


図5. PTCDA 固体に侵入した(a)Al 原子、および(b)Ag 原子の固体内での最安定分布. Al は分散して分布するが、Ag 原子は分子空孔を作り、その空孔サイトでクラスターとして安定化していることが分かる。

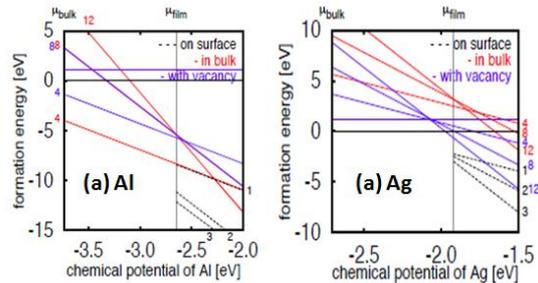


図6. PTCDA 固体中の金属原子の様々な分布形態の形成エネルギーの、金属原子の化学ポテンシャル依存性. (a)Al および(b)Ag 原子の場合. 赤・青線は分子空孔がない・ある場合に対応する。図5のように、Al では孤立して吸着した場合、Ag ではクラスター化した場合のみを表示している。

入は表面に厚い Al 電極が形成された後でも引き続き進行する。その理由は、Al 原子は固体内に入ると、図5(a)のように周辺の複数の分子とイオン結合が出来るため、表面より内部で非常に安定となるためである。この結果は、従来の実験結果を初めて説明する。

一方、図6(b)の Ag 原子の場合は、表面へ Ag 原子を供給始めた初期のみ固体内部に侵入するが、表面の Ag 層が厚くなると侵入は難しくなる。しかし図5(b)のように分子固体に分子空孔がいったん形成されると、図6(b)の最下青線のように侵入エネルギーは低下し、Ag 原子は空孔を作りながら侵入してクラスター化することが分かる。

**(4)不純物原子欠陥のイオン化と伝導特性:** 次に、不純物原子が有機分子固体内に侵入して作ったこれら欠陥の荷電特性を、電子数を変化させた第一原理計算により調べた。図7は、PTCDA 固体内で孤立して吸着して

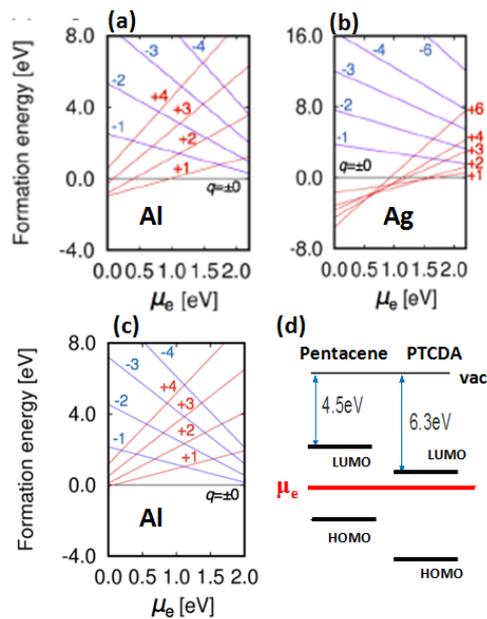


図7.PTCDA 固体中において、(a)単独で分子に吸着した Al 原子、(b)分子空孔でクラスター化した 8 個の Ag 原子、およびペンタセン固体中で(c)単独で分子に吸着した Al 原子の形成エネルギーの、電子の化学ポテンシャル依存性。(d)ペンタセンと PTCDA の LUMO および HOMO エネルギーの真空からの位置。

いる Al 原子、および分子空孔を作りそこでクラスター化した Ag 原子の形成エネルギーを、PTCDA のバンドギャップ内での電子の化学ポテンシャルの関数として描いたものである。Al 原子は中性または固体に正の電圧をかける +1 価になるだけであることがわかる。中性でも Al は分子とイオン結合していることを考えると、Al 原子は正孔を捕獲してキャリアにクーロン散乱を引き起こし、移動度を低下させることが分かる。

一方、クラスター化した Ag 原子は、ギャップ内に金属的な連続の準位を作り容易に多価に帯電するため、クラスター密度が高いと金属的な伝導を起こすが、密度が低いとクラスター間でトンネルリーク電流を生むことが分かる。この結果は、従来の実験結果の原因を初めて説明するものである。

有機半導体種を変えたらこれら性質がどう変化するかも興味深い。図 7(c)はペンタセン固体中の Al 原子のイオン化傾向である。PTCDA と比べて正イオンになりにくいことが分かる。その原因は、図 7(d)に示すようにペンタセンの HOMO 準位は PTCDA の HOMO 準位より低いエネルギーにあるため、Al 原子が正にイオン化しにくいからである。この結果、PTCDA 中でクーロン散乱を引き起こす Al 原子もペンタセン中では高々双極子散乱を起こすだけであり、移動度の低下はペンタセンの方が小さいことが分かる。

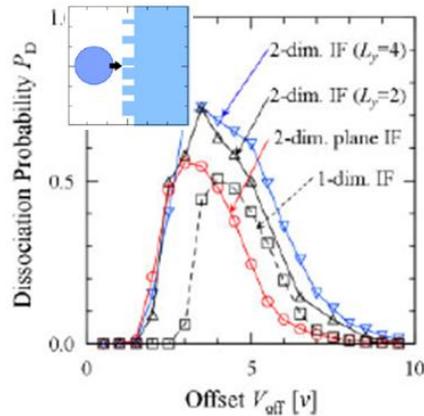


図8. 様々なドナー/アクセプター界面での励起子キャリアの解離確率の、界面におけるバンドオフセット依存性。挿入図は乱れた界面の模式図。青・黒実線：乱れた界面、赤線：清浄界面、破線：1次元界面。

(5)乱れた界面でのキャリアの散乱：有機半導体のドナー/アクセプター界面における励起子キャリアの散乱・解離過程を、強結合モデルに基づく動的シミュレーションを行い解明した。図7は、様々な形態の界面における励起子の解離確率を、界面での LUMO-HOMO オフセットの関数として示したものである。乱れは確率を大きくすることが分かる。特にキャリア半径より大きな乱れは散乱強度を大きくし解離を増大させること、同時に多重散乱をとおして界面に束縛された励起子を生むこと等を明らかにした。

(6)有機半導体中の不純物欠陥の理論構築：以上の研究成果から、(1)不純物原子が有機半導体中に作る欠陥準位は、電気陰性度と価電子数に依存して大きく 4 グループに分かれること、(2)金属原子不純物では、陰性度の小さい Al 等は有機分子とイオン結合し原子間でクーロン斥力が働いたため固体内で分散分布すること、(3)陰性度の大きい Ag 等は金属原子間で凝集するため固体内でクラスター形成すること、(4)形態を反映して、分散分布した不純物はクーロン散乱で易動度を低下させるが、クラスター化した不純物は金属伝導やトンネルリーク電流を生むこと等、不純物欠陥の形成過程や形態、欠陥が誘起するキャリア輸送特性の一般的な物理描像が明らかになった。これら成果は、有機半導体の不純物欠陥物理の進展をもたらし、将来のデバイス応用にも大きく寄与すると考えている。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

1) Y. Tomita, T. Park, T. Nakayama,

- "Metal-atom interactions and clustering in organic semiconductor systems", *J. Electronic Materials*, in press (2017). doi:10.1007/s11664-016-5090-4. [査読有]
- 2) S. Iizuka, Y. Asayama, T. Nakayama, "Tunneling current characteristics by Al+N isoelectronic traps in Si-TFET; first-principles study", *Mater. Sci. Semicond. Processing*, in press (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2016.11.031> [査読有]
  - 3) T. Nakayama, S. Sasaki, Y. Asayama, "Physics of Metal/Ge Interfaces; Interface Defects and Fermi-Level Depinning", *ECS trans.* **75** (8), 643-650 (2016). doi:10.1149/07508.0643ecst. [査読有]
  - 4) Y. Asayama, M. Hiyama, T. Nakayama, "Ionization and diffusion of metal atoms under electric field at metal/insulator interfaces; First-principles study", *Materials Science in Semiconductor Processing*, in press (2017). DOI:10.1016/j.mssp.2016.09.010. [査読有]
  - 5) S. Sasaki, T. Nakayama, "Defect distribution and Schottky barrier at metal/Ge interfaces: Role of metal-induced gap states", *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 111302-1-6 (2016). <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.111302> [査読有]
  - 6) S. Iizuka, T. Nakayama, "Stability and electronic structures of isoelectronic impurity complexes in Si: First-principles study", *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 101301-1-7 (2016). <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.101301> [査読有]
  - 7) Y. Masugata, H. Iizuka, K. Sato, T. Nakayama, "Fundamental processes of exciton scattering at organic solar-cell interfaces: One-dimensional model calculation", *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 081601-1-8 (2016). <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.081601> [査読有]
  - 8) H. Iizuka, T. Nakayama, "Quantum processes of exciton dissociation at organic semiconductor interfaces; Effects of interface roughness and hot exciton", *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 021601-1-7 (2016). <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.021601> [査読有]
  - 9) S. Iizuka, T. Nakayama, "First-Principles Calculation of Electronic Properties of Isoelectronic Impurity Complexes in Si", *Appl. Phys. Express*, **8**, 081301-1-4 (2015). <http://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.081301> [査読有]
  - 10) T. Minato, S. Kajita, C-L. Pang, N. Asao, Y. Yamamoto, T. Nakayama, M. Kawai, and Y. Kim, "Tunneling Desorption of Atomic Hydrogen on the Surface of Titanium Dioxide", *ACS Nano.*, **9**, 6837-6842 (2015). DOI: 10.1021/acs.nano.5b01607 [査読有]
  - 11) M. Ishikawa, T. Nakayama, "First-principles study of doping properties in ZnSnAs<sub>2</sub>", *phys. stat. sol. c* **12**, 814-817 (2015). DOI 10.1002/pssc.201400277 [査読有]
- [学会発表] (計 41 件)
- 1) T. Nakayama, "Quantum processes of exciton scattering at organic solar cell interfaces", EMN (Energy Materials Nanotechnology) Qingdao Meeting 2016, June 7-10 2016, Qingdao (China). [招待講演]
  - 2) Y. Asayama, M. Hiyama, T. Nakayama, "Ionization and diffusion of metal atoms under electric field at metal/insulator interfaces; First-principles study", ISC SI-VII/ISTDM2016 (7th Int. Symp. on Control of Semicond. Interfaces & Int. SiGe Tech. & Device Meeting), June 7-11 2016, Nagoya Univ. (Nagoya).
  - 3) S. Iizuka, T. Nakayama, "Tunneling current characteristics by Al+N isoelectronic traps in Si-TFET; first-principles study", ISCSI-VII/ISTDM 2016, June 7-11 2016, Nagoya Univ. (Nagoya).
  - 4) T. Nakayama, Y. Asayama, Y. Onda, "Structural and electronic stability of metal nanodots in amorphous SiO<sub>2</sub>", ICSNN 2016 (19th Int. Conference Superlattices, Nanostructures and Nanodevices), Jul.25-30, 2016, Hong Kong (China).
  - 5) Y. Tomita, T. Nakayama, "Metal-atom interactions and clustering in organic semiconductor systems", 19th Int. Conf. Superlattices, Nanostructures & Nano devices, Jul.25-30, 2016, Hong Kong (China).
  - 6) M. Ishikawa, T. Nakayama, K. Wakita, Y. G. Shim, N. Mamedov, "First-principles study of Giant thermoelectric power in incommensurate TlInSe<sub>2</sub> and TlInS<sub>2</sub>", 19th Int. Conf. Superlattices, Nanostructures and Nanodevices, Jul.25-30, 2016, Hong Kong (China).
  - 7) M. Ishikawa, T. Nakayama, K. Wakita, Y. G. Shim, N. Mamedov, "First-principles study of optical properties of incommensurate TlInSe<sub>2</sub> and TlInS<sub>2</sub>", ICTMC-20 (20th Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds), Sep. 5-9, 2016, Halle (Germany).
  - 8) S. Yamazaki, Y. Asayama, Y. Onda, T. Nakayama, "Charge Retention and Stability of Metal Nanodots in SiO<sub>2</sub>: First-principles Study on Metal Dependence", SSDM 2016 (Int. Conf. Solid

- State Devices and Materials), Sep.26-29, 2016, Epochal Tsukuba (Tsukuba).
- 9) K.Kawabata, T.Nakayama, "Metal-Atom Penetration and Clustering Processes in PTCDA Thin Films: First-Principles Study of Film Degradation", Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Sep.26-29, 2016, Epochal Tsukuba (Tsukuba).
  - 10) T. Nakayama, S. Sasaki, Y. Asayama, "Physics of Metal/Ge Interfaces: Interface Defects and Fermi-level Depinning", PRiME 2016 (Pasific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science) Oct. 2-7 2016, Honolulu (USA).
  - 11) T. Nakayama, H. Iizuka, Y. Masugata, "Quantum processes of exciton dissociation at organic solar-cell interfaces: Effects of interface disorder, hot exciton, and polaron", ISANN 2015 (Int. Symp. Advanced Nanodevices and Nanotechnology), Nov.29- Dec.4, 2015, Kona (USA).
  - 12) T. Nakayama, "Physics of Metal/Ge Interfaces: Fermi-level Unpinning and Interface Disorders", 2015 Energy Materials Nanotechnology Cancun Meeting, Jun.8-11, 2015, Cancun (Mexico). [招待講演]
  - 13) M. Ishikawa, T. Nakayama, K. Wakita, N. Mamedov, "First-principles study of Nanostructure of TlInSe<sub>2</sub>", Euro. MRS 2015, Sept.14-18, 2015, Warsaw Univ. Technol. (Poland).
  - 14) M. Ishikawa, T. Nakayama, K. Wakita, N. Mamedov, "First-principles study of TlInSe<sub>2</sub> and TlInS<sub>2</sub>", Int. Conf. Thermoelectric Materials Science 2015 (TMS2015), Nov. 9-11, 2015, Nagoya Int. Conv. Center (Nagoya).
  - 15) S. Iizuka, T. Nakayama, "Chemical Trend of Isoelectronic Traps in Si Tunnel FET: First-Principles Study", Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Sep.27-30, 2015, Sapporo Int. Conv. Center (Sapporo).
  - 16) Y. Masugata, T. Nakayama, "Molecular Vibration Effects on Exciton Scattering Processes at Organic Semiconductor Interfaces", 15th Int. Conf. Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-15), Nov.15-20, 2015, Hiroshima Int. Conv. Center (Hiroshima).
  - 17) T. Nakayama, K.Kobinata, S.Sasaki, "Physics of Metal/Ge Interfaces: Fermi-level Unpinning and Interface Disorders", Int. Uni. Material Research Society (IUMRS 2014), Aug.24-27, 2014, Hilton Fukuoka (Fukuoka). [招待講演]
  - 18) T. Nakayama, Y.Masugata, K.Sato, "Quantum Process of Exciton Dissociation at Organic Semiconductor Interfaces", Int. Conf. Superlattice, Nanostructures, and Nanodevices (ICSNN 2014), Aug.3-8, 2014, Savannah (USA).
  - 19) M. Ishikawa, T. Nakayama, "First-Principles Study of N, O, and F Molecule-Dot Doping in III-V and II-VI Semiconductors", ICSNN 2014, Aug.3-8, 2014, Savannah (USA).
  - 20) T. Nakayama, K.Kobinata, S.Sasaki, "Physics of Fermi-level Unpinning at Metal/Ge Interfaces", ICSNN 2014, Aug.3-8, 2014, Savannah (USA).
  - 21) S. Sasaki, T.Hiramastu, K.Kobinata, T. Nakayama, "Defect distribution and MIGS at metal/Ge interfaces: first-principles study", Int. Conf. Solid State Devices and Materials (SSDM2014), Sept.8-11, 2014, Epochal Tsukuba (Tsukuba).
  - 22) S. Tsukuda, T.Nakayama, "Theoretical study of current fluctuation in multi-contact molecular bridge systems", SSDM 2014, Sept.8-11, 2014, Epochal Tsukuba (Tsukuba).
  - 23) H. Iizuka, T. Nakayama, "Quantum process of exciton dissociation at disordered organic solar-cell interfaces", The 7th Int. Symp. Surface Science, Nov. 2-6, 2014, Kunibiki Messe Hall (Matsue).
- [図書] (計 1 件)
- 1) Y. Tomita and T. Nakayama, Springer Verlag, "Theory of metal-atom diffusion in organic systems ", in "Electronic processes in organic electronics: Bridging nano-structure, electronic states and device properties" (eds. H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama, N. Ueno), 2014, pp.303-318.
- [その他]  
ホームページ等  
<http://phys8.s.chiba-u.ac.jp/nakayamal/index.html>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
中山 隆史 (NAKAYAMA TAKASHI)  
千葉大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：70189075
  - (2) 研究分担者 なし
  - (3) 連携研究者 なし