

初めて SPM シミュレータを使われる方に向けての

ソルバ毎 SPM シミュレータ計算事例

「SPM シミュレータ用途別機能紹介資料[Part5: 有機半導体の観察]」編

株式会社 Advanced Algorithm & Systems

2018. 02. 23

1・目次

[Part5: 有機半導体の観察]が提示する**計算事例（1～20）**は、用途別市場において
https://www.aasri.jp/pub/spm/pdf/catalog/imagepamphlet/SPM_ApplicationField.pdf
https://www.aasri.jp/pub/spm/SPM_simulator_application_examples.html

研究テーマでは、 有機半導体

用途別市場では、

用途区分 電子デバイス 有機EL

に固有の科学的知見、或は支配的条件に従う、代表的シミュレーション（アルゴリズム）に原理的に準拠しており、この用途別市場の産官学SPMユーザー様には、共通に使用される特性をもち、ユーザー所属先の事業形態・から部分を担当するか否か、の差異があるのみである。

還元すれば、これら計算事例は、用途別市場の産官学SPMユーザーに取り、原理的に共有され、ユーザー各位が共通に使用出来ることになる。

共通性に着目し、初めてSPMシミュレータを使われる方に向けての、ソルバ毎SPMシミュレータ計算事例として用意しました。計算結果の解説も記載しています。SPMシミュレータを使う時の、モデル作成を含む、基本的なシミュレーション実行例を示しています。実行例のデータファイルをダウンロードして、シミュレーションを行うための工程を知っていただき、その後、必要な箇所だけパラメータを変更すれば、ご要望に合ったシミュレーション計算を実行することができます。ソルバ毎SPMシミュレータ計算事例に用いる物質は、なるべく単純なものとし、モデル構築及び、ソルバ毎のシミュレーションパラメータ設定がどのように結果に反映するかが理解し易いよう解説します。**本編は「有機半導体の観察」向けです。**

以下に参考事例モデルと作成試料モデルでの各ソルバによる計算例のリストを示します。

1・目次（本ページ）

2・CG（構造最適化AFM像シミュレータ）FreqShift（周波数シフトAFM画像シミュレーション）

- ・ルブレン分子の観察（**計算事例1**）
- ・類例：DFTB_STM（量子論的SPM像シミュレータ）ConstHeightSTMによるルブレン分子の検証（**計算事例2、3**）
- ・類例：DFTB_STS（量子論的SPM像シミュレータ・走査トンネル分光）によるルブレン分子の検証（**計算事例4**）
- ・類例：DFTB_STS（量子論的SPM像シミュレータ・走査トンネル分光）による絶縁体（カプトン®）の参考検証（**計算事例5**）

- 3・CG (構造最適化AFM像シミュレータ) FreqShift (周波数シフトAFM画像シミュレーション)
 - ・TPD の観察 (計算事例 6)
 - ・類例 : DFTB_STM (量子論的SPM像シミュレータ) ConstHeightSTMによる TPD分子の検証 (計算事例 7、8)
 - ・類例 : DFTB_STS (量子論的SPM像シミュレータ・走査トンネル分光) による TPD分子の中央部検証 (計算事例 9)
 - ・類例 : DFTB_STS (量子論的SPM像シミュレータ・走査トンネル分光) による TPD分子の周辺部検証 (計算事例 10)

- 4・DFTB_STM (量子論的SPM像シミュレータ) ConstHeightSTM (高さ一定STM画像シミュレーション)
 - ・Alq3 の観察 (計算事例 11、12)
 - ・類例 : DFTB_STS (量子論的SPM像シミュレータ・走査トンネル分光) によるAlq3分子の検証 (計算事例 13)

- 5・DFTB (量子論的SPM像シミュレータ) FreqShift (周波数シフト画像シミュレーション)
 - ・Alq3 の観察 (計算事例 14)

- 6・DFTB_STM (量子論的SPM像シミュレータ) ConstHeightSTM (高さ一定STM画像シミュレーション)
 - ・Ir(piq)3 の観察 (計算事例 15、16)
 - ・類例 : DFTB_STS (量子論的SPM像シミュレータ・走査トンネル分光) によるIr(piq)3分子の検証 (計算事例 17)

- 7・DFTB_STM (量子論的SPM像シミュレータ) ConstHeightSTM (高さ一定STM画像シミュレーション)
 - ・HOPG の観察 (計算事例 18、19)
 - ・類例 : DFTB_STS (量子論的SPM像シミュレータ・走査トンネル分光) によるHOPG の検証 (計算事例 20)

- 8・本編でのSPMシミュレータにおけるソルバー一覧

2. CG (構造最適化 AFM 像シミュレータ) FreqShift

計算事例①

●CG : ルブレン分子(rubrene) [有機ELの一種]の周波数シフト AFM 画像シミュレーション

計算モード識別番号 : [CG_FreqShift_Organic_002]

ソルバ・モード・計算例アドレス https://www.aasri.jp/pub/spm/project_samples/CG/FreqShift/CG_FreqShift.php

分類 : CG (周波数シフト AFM 画像シミュレーション) 、 μm オーダー、有機半導体

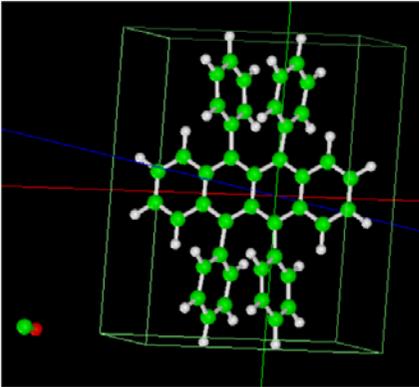
事例紹介ページを下図に示します。

[CG] ルブレン分子の周波数シフトAFM像

ルブレン(rubrene)[有機ELの一種]

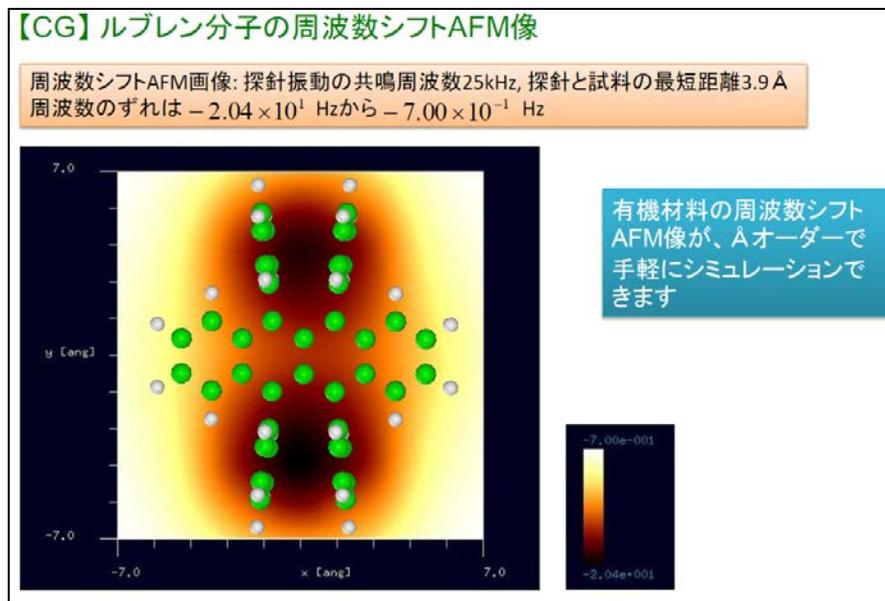


CO探針を使用



- 有機材料の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成可能です
- ChemSketchには、分子の立体構造の最適化機能が付いています

事例紹介ページ1



事例紹介ページ2

本事例は、ルブレンを、CG周波数シフトの分布像でシミュレートします。

CG (構造最適化 AFM 像シミュレータ) は、分子内部のエネルギーが最小になるような原子配置を探索することにより、安定な分子構造を求めます。

「ルブレンは、テトラセン誘導体の芳香族炭化水素である (有機単結晶)。ルブレンは赤色結晶の外観をしており、ケミカルライトで橙色の感光薬として使われる。ルブレン単結晶は有機半導体で最も高い移動度を持ち、有機EL (OLED) 、有機電界効果トランジスタ (OFET) などに用いられる。ルブレンの単結晶は、温度勾配のつけた管状炉によって徐々に成長させる Physical Vapor Transport 法によって作成される」(wikipedia)。

本計算事例の入力条件について記載します。スキャンエリアの設定は有効です。周期境界は考慮されません。

探針は登録済みデータ「co」を用います。探針試料間距離は 3.9089 \AA としています。周期的境界条件が使えないため、モノマー (単量体) として計算します。「AFMMode」は、「CG」とします。「scanmode」を「ncAFM-ConstZ (高さ一定・ノンコンタクトモード)」に設定します。探針を振動させながら高さ一定で平面上を走査し、探針に作用する力を計算します。探針に作用する力の他に、周波数シフトやエネルギー散逸量も出力されます。

探針振動の共鳴周波数を「25kHz」と設定しています。

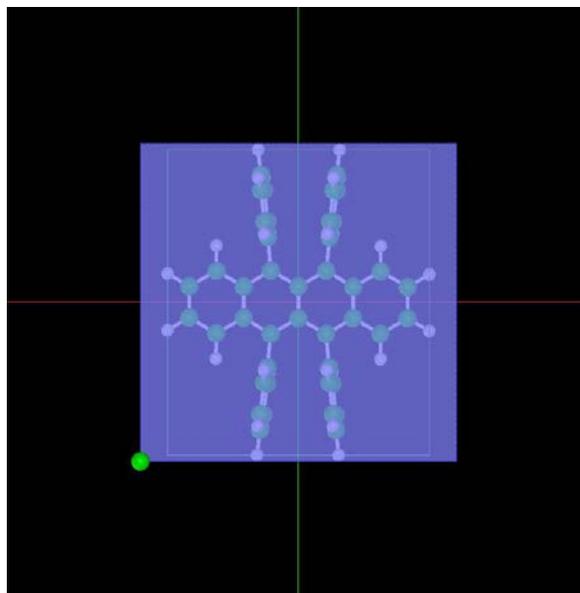
以下に、紹介事例のセットアップ条件（下左図）とシミュレーション・モデルとスキャンエリアを TOP、SIDE、FRONT、俯瞰として示します。

Project Editor

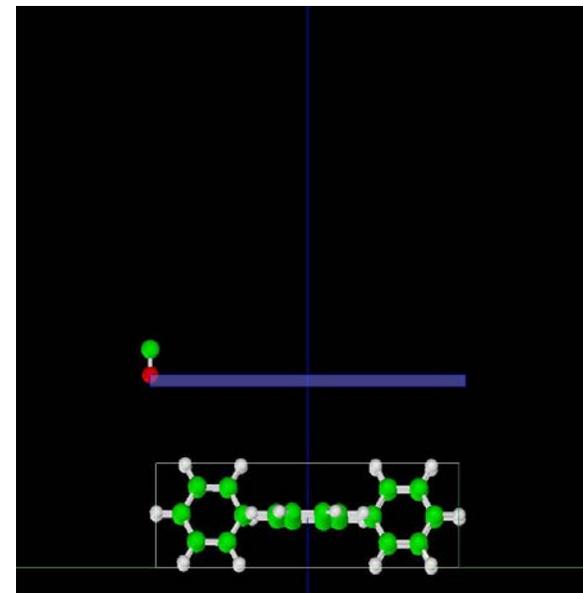
Setup CG

| type | value |
|--------------------|----------------|
| Component | |
| Tip | co.xyz |
| Position | |
| x | -7 |
| y | -7 |
| z | 8.5 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 0 |
| d | 0 |
| h | 1.128 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |
| ScanArea | |
| w | 14 |
| d | 14 |
| h | 0.5 |
| DistanceFromSample | 3.9087 |
| Sample | rubrene_01.xyz |
| Position | |
| x | 0 |
| y | 0 |
| z | 0 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 11.6035 |
| d | 13.4641 |
| h | 4.5913 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |

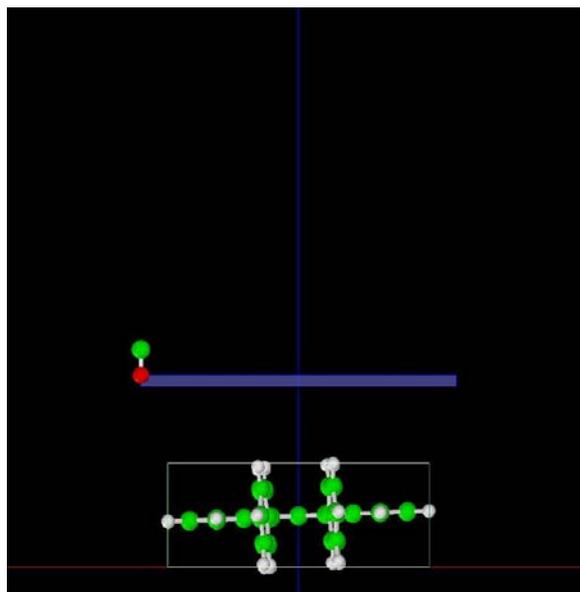
事例モデルのセットアップ条件



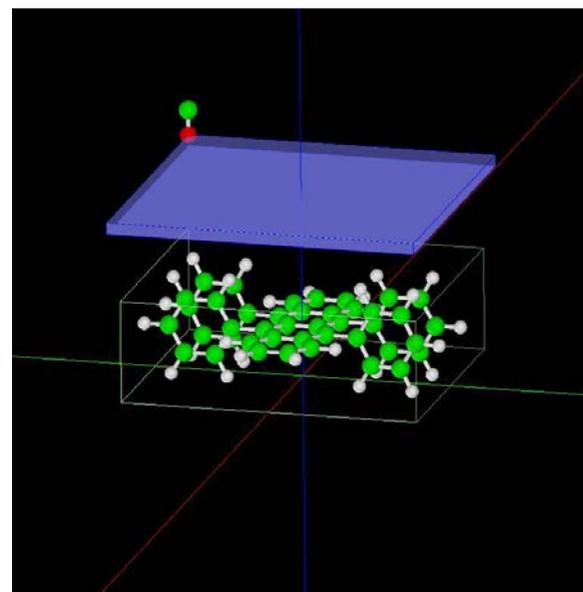
TOP



SIDE

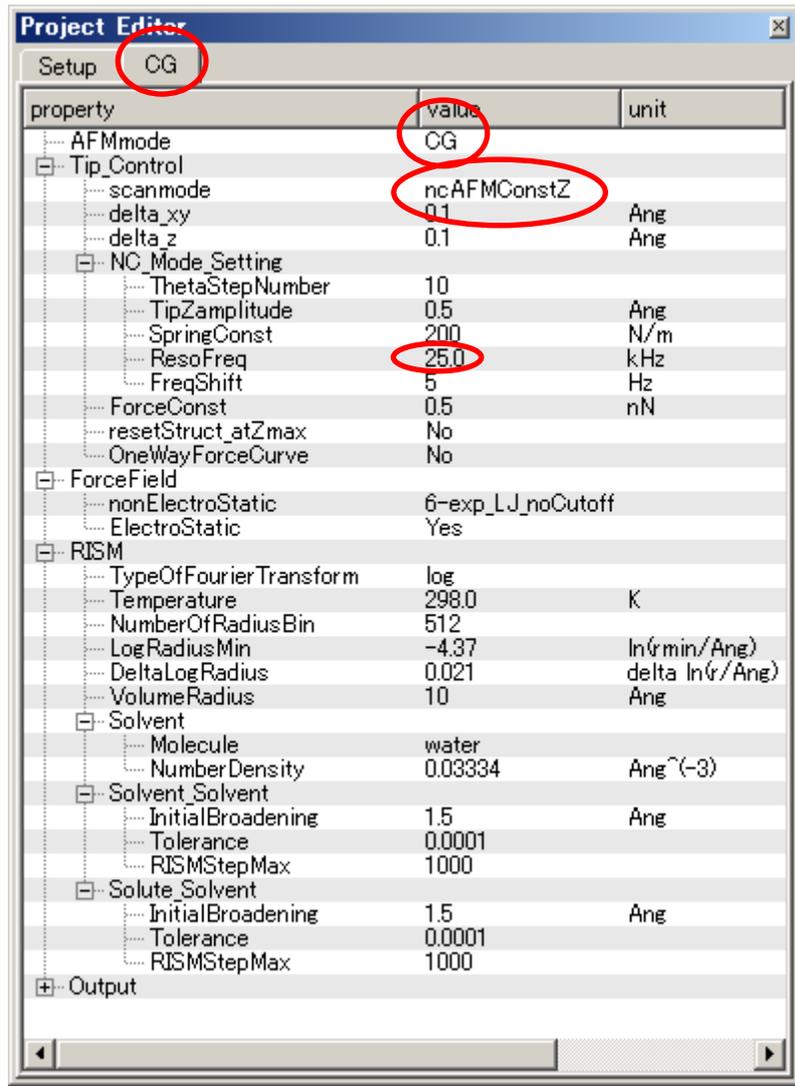


FRONT

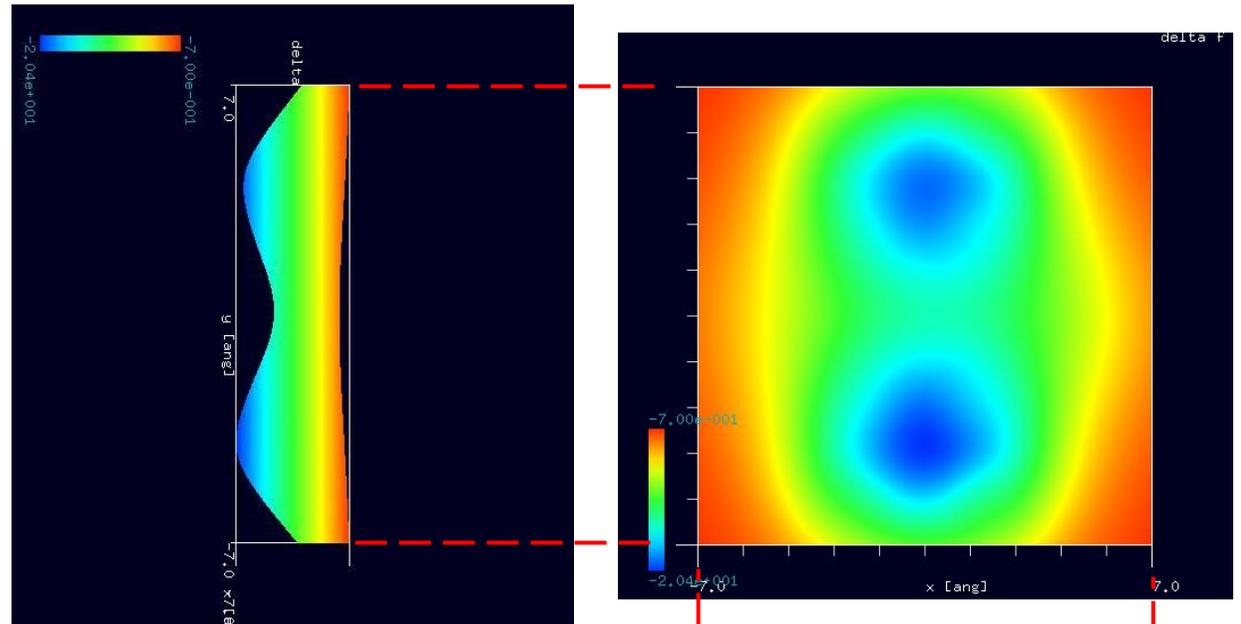


俯瞰

以下に、紹介事例の設定条件（下左図）とシミュレーション結果を3D-ViewのRainbow色表示で、TOP、SIDE、FRONT、俯瞰として示します。

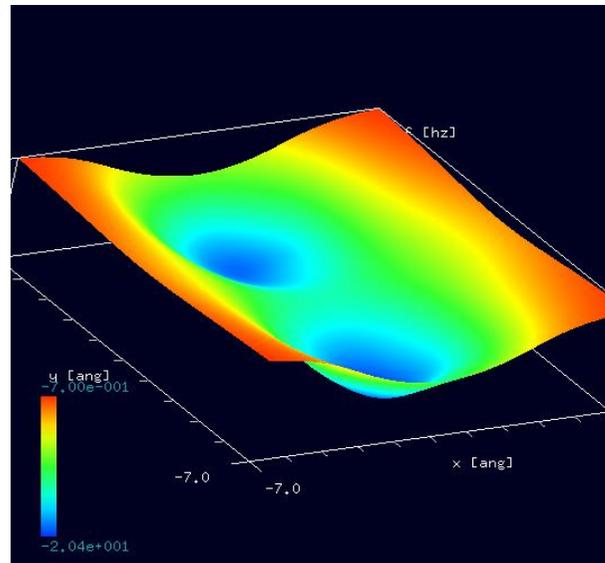


設定条件

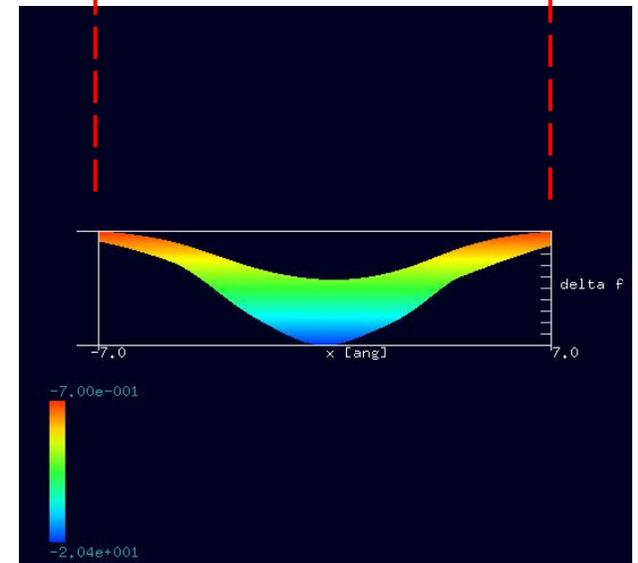


SIDE

TOP

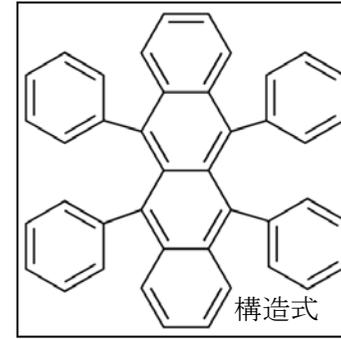


俯瞰



FRONT

ルブレン IUPAC名 5,6,11,12-テトラフェニルテトラセン、別名 5,6,11,12-テトラフェニルナフタセン、ルブレン
分子式 C₄₂H₂₈、
分子量 532.6717、
CAS登録番号 [517-51-1]、
形状 赤色結晶、
融点 315 °C
出典 NIST



・ルブレンについての解説

有機半導体（ゆうきはんどうたい, Organic Semiconductor, OSC）は、半導体としての性質を示す有機物のことである。半導体特性は、ペンタセンやアントラセン、ルブレンなどの多環芳香族炭化水素や、テトラシアノキノジメタン（TCNQ）などの低分子化合物をはじめ、ポリアセチレンやポリ-3-ヘキシルチオフェン(P3HT)、ポリパラフェニレンビニレン(PPV)などのポリマーでも発現する。

有機半導体には有機電荷移動錯体と、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリンのような様々な直鎖状ポリマーがある。電荷移動錯体は無機半導体と似た伝導メカニズムで起こる。そのようなメカニズムはバンドギャップによって分離された電子やホールの伝導層の存在により生じる。ポリアセチレン系の有機半導体も、無機のアモルファス半導体のようにトンネル効果や局在化状態、移動度ギャップ、フォノン支援ホッピングが伝導に関わっている。無機半導体のように、有機半導体もドーピングが可能である。ドーピングしたポリアニリン（Ormecon）やPEDOT:PSSの有機半導体は、“有機金属”としても知られる。

有機半導体の一般的なキャリアは π 電子でのホールや電子である。ほぼ全ての有機化合物は絶縁体であるが、広い π 共役系を持つ分子の場合、電子が π 電子雲を經由して移動することが可能である。多環芳香族炭化水素やフタロシアニンの結晶がこの有機半導体の例である。電荷移動錯体では、不對電子が長時間安定状態にあり、それがキャリアとなる。このタイプの有機半導体は電子供与性分子と電子受容性分子がペアになることで得られる。

(wikipedia)

電子供与体（電子供与性分子、p型）

一般に原子価電子の軌道に非共有電子対をもつ原子、イオン、分子で、陽荷電部や電子対の欠如した他のイオンや分子に電子を与えやすいものをいう。アンモニア、ピリジン、トリメチルアミンなどの窒素化合物、水、エーテル、一酸化炭素などの酸素の化合物やハロゲンイオンなどがその例である。たとえばNH₃は電子供与体で、BH₃（電子受容体）と結合して一種の分子錯体をつくる。このような結合は一般の化学結合より弱く、10~50kcal程度である。ハロゲンイオンの水和、水素結合なども電子供与体と受容体との結合の一種である。また不純物半導体（仮性半導体）に半導性を与えるために、禁制帯に不純物準位をつくるのに加える微量の不純物（たとえばゲルマニウムに加えるヒ素）を称する場合もある。（出典 ブリタニカ国際大百科事典 小項目事典）

電子受容体（電子受容性分子、n型）

化合物の形成など、原子や分子やイオンの間で電子移動を伴う際に、ほかから電子を受け取るもの。

有機電荷移動錯体

電荷移動錯体（でんかいどうさくたい）とは、2種類以上の分子からなる分子間化合物のうち、電荷移動相互作用を有するものである。たとえば、電子供与性の分子と電子受容性の分子を混合した場合に、電子供与性分子から電子受容性分子に部分的な電荷移動が起こり、その結果として電荷を帯びた分子同士が軌道相互作用や静電相互作用などの引力によって錯体を形成する。英語のelectron-donor-acceptor complexから「EDA錯体」とも呼ばれる。溶液中では特徴的な電荷移動吸収帯を示したり、電荷移動発光などの現象が観測されることがある。また、光励起状態において電荷移動錯体を形成する場合には元来の蛍光や燐光を失活させることもある。

電荷移動錯体結晶は、構造的な興味もさることながら、導電性有機結晶という一分野を形成しており、有機分子でありながら電気伝導性や超伝導性を有するものがある。最も代表的なものはテトラシアフルバレン-テトラシアノキノジメタン（TTF-TCNQ）錯体である。

錯体（さくたい、英語：complex）もしくは錯塩（さくえん、英語：complex salt）とは、広義には、配位結合や水素結合によって形成された分子の総称である。狭義には、金属と非金属の原子が結合した構造を持つ化合物（金属錯体）を指す。

電極の仕事関数とショットキー障壁を考慮すると有機トランジスタのキャリアタイプについての理解が深まる。有機・金属界面の障壁高さは界面電気二重層も考慮に入れる必要があるが、定性的には電極の仕事関数と有機分子の最高占有軌道（HighestOccupiedMolecularOrbital:HOMO）および最低非占有軌道（LowestUnoccupiedMolecularOrbital:LUMO）を比較することで議論できる。

通常使用される金電極のフェルミエネルギー E_f はルブレンの HOMOに近い¹ため、正孔に対する注入障壁が小さく正孔電流は流れやすい。一方、LUMOと金のフェルミエネルギーの差は約 2eVと、室温よりもはるかに高いエネルギー障壁があるため、電子の注入は比較的起こりにくい。

このため、ルブレンは通常 p型に動作する²。一方、C60 フラーレンのように電子吸引力が強い分子は、HOMO-LUMOの位置が相対的に深くなっており、金の E_f とLUMOのエネルギー差が小さく n型になる。このように電極金属の仕事関数と有機半導体の HOMO-LUMOの整合がキャリアの符号を決定する第一の要因である。言葉を換えると、有機トランジスタにおけるキャリア符号は電極と半導体の間のショットキー障壁によって決まっているともいえる。

基礎講座<有機分子エレクトロニクス基礎と応用>有機トランジスタ、岩佐義宏 他 応用物理 第 77 巻 第 4 号 (2008)より

有機トランジスタ材料は、低分子材料と高分子材料の二種類に大別される。メロシアニンやルブレンは低分子材料であり、ポリチオフェンは高分子材料である。両者の特徴として、低分子材料は比較的移動度が高く真空蒸着などの乾式法で製膜されることが多く、高分子材料は低移動度だがスピコート・印刷などの湿式法に適している。ただし、最近では湿式法に適した低分子材料の研究も盛んであり、液晶性材料を用いたトランジスタなど幅広い研究が展開されている。

基礎講座<有機分子エレクトロニクス基礎と応用>有機トランジスタ、岩佐義宏 他 応用物理 第 77 巻 第 4 号 (2008)より

ショットキー障壁：半導体と金属を接合させたとき、半導体部分に、金属の仕事関数と半導体の持つ電子親和力（フェルミエネルギー）の差が、障壁として現れる場合がある。(wikipedia)

参考1 明暗の発生原理

STMは、試料バイアス電圧が正の時 (> 0) に試料表面の空準位 (Empty states), 試料バイアス電圧が負のとき (< 0) に充満準位 (Filled states) の空間分布を観察することになる.
 π 結合準位 (Filled states) と π^* 反結合準位 (Empty states) を観察しているためと理解されている [29].

[29] J. Pollman et al., Appl. Phys. A41, 21(1986).

Si (001) 表面の相転移と量子現象の研究 横山 崇 著より

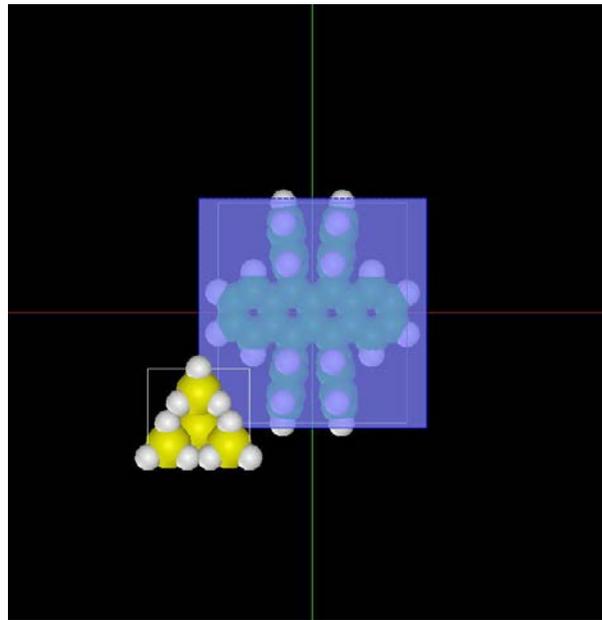
類例：DFTB_STM (量子論的SPM像シミュレータ) ConstHeightSTM (高さ一定STM画像シミュレーション) によるルブレン分子の検証

計算事例②、③

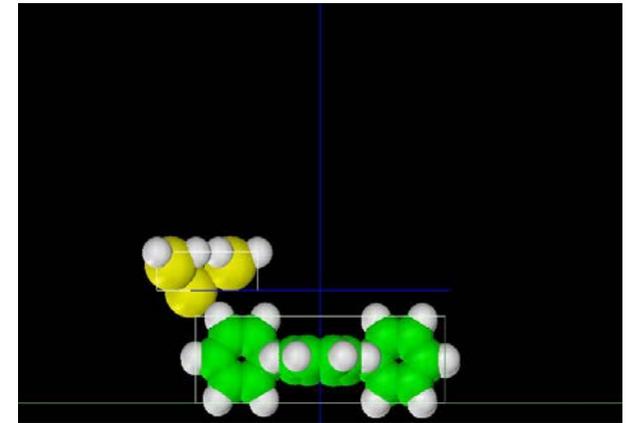
バイアス電圧を+4V及び-4Vとして、DFTB高さ一定STM画像シミュレーションを行います。半導体の性質を示すかどうかを確認します。

計算モード識別 (番号) プロジェクト名 : [project_file_for_beginners_version_DFTB_ConstHeightSTM_Organic_010P4](#)、[project_file_for_beginners_version_DFTB_ConstHeightSTM_Organic_010M4](#)

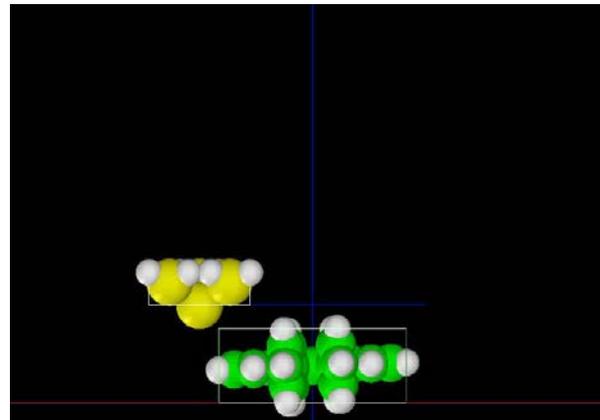
| type | value |
|---------------------|----------------|
| Component | |
| Tip | tip_si4.xyz |
| Position | |
| x | -7 |
| y | -7 |
| z | 6 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 6.24 |
| d | 5.41 |
| h | 2.02466 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |
| ScanArea | |
| w | 14 |
| d | 14 |
| h | 0 |
| DistanceFromSamples | 1.4087 |
| Sample | rubrene_01.xyz |
| Position | |
| x | 0 |
| y | 0 |
| z | 0 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 11.6035 |
| d | 13.4641 |
| h | 4.5913 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |



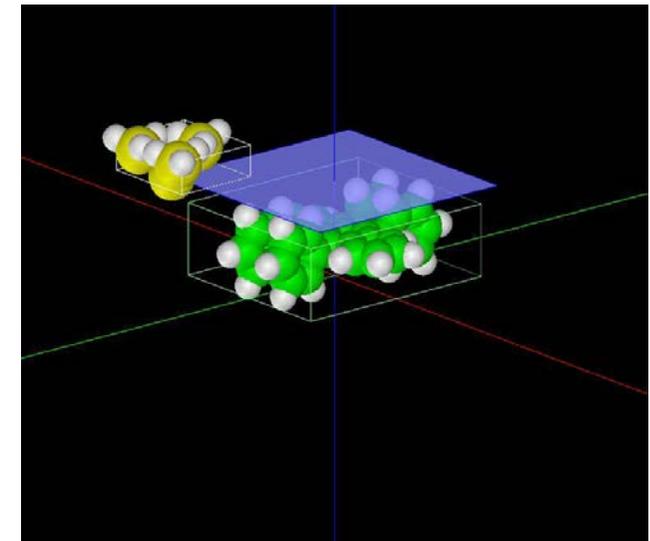
TOP



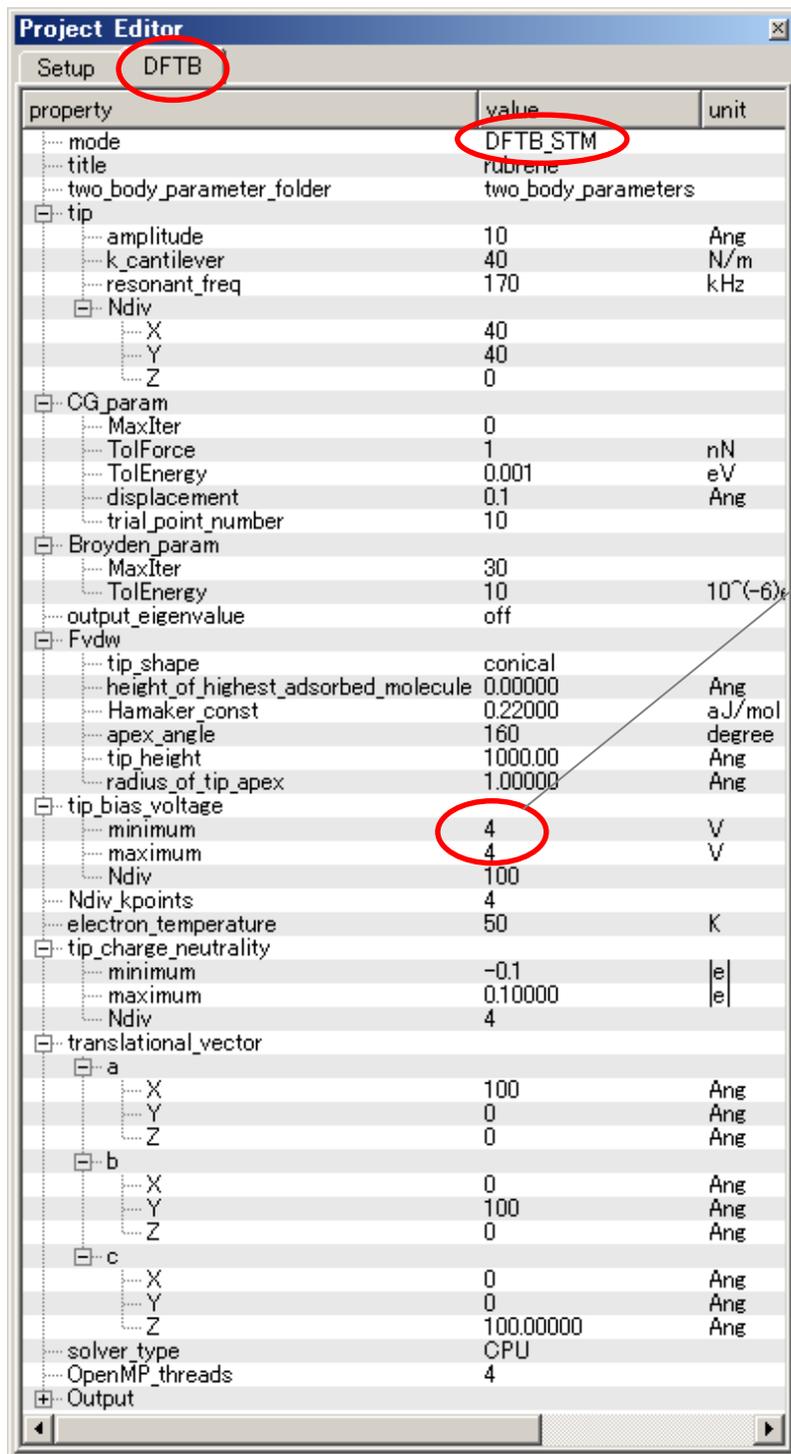
SIDE



FRONT



俯瞰



類例の設定条件

試料探針間距離は、「1.4087Å」、スキャンエリアは「W14Å×D14Å×H0.0Å」と設定されています。

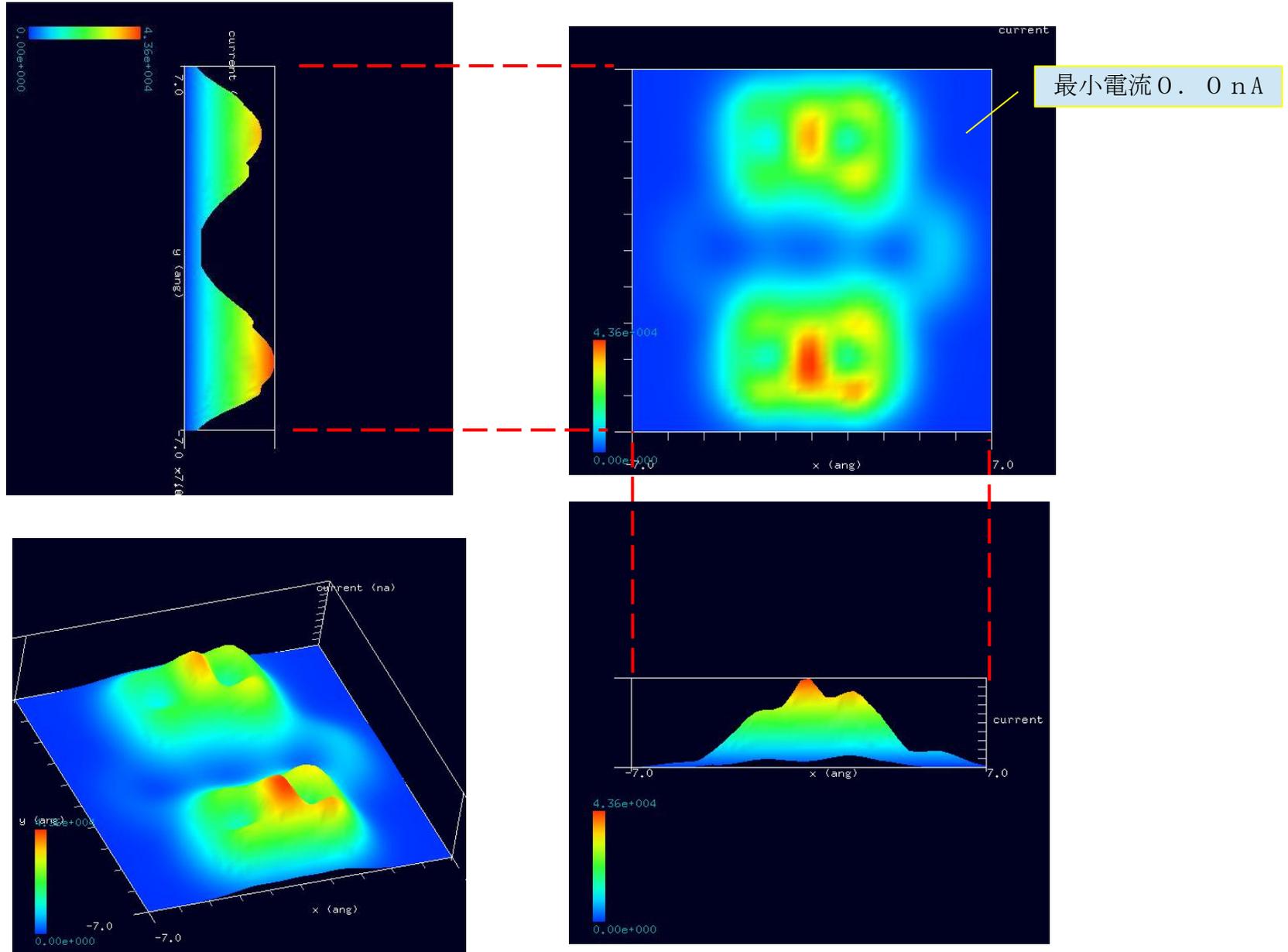
試料バイアス電圧の正負で、明確にSTM像の明暗が反転する事がわかります。この性質は、半導体として必要なものであり、ルブレ分子が、半導体として使用できる可能性があることを示しています。ルブレ分子は、有機半導体として実際、利用されていますが、シミュレーションにより、半導体としての性能を予め、評価できることを示しているといえます。(参考1 明暗の発生原理) バイアス電圧+4Vの場合、**最小電流は0.0nA**ですが、バイアス電圧-4Vの場合は、**最大電流が0.0nA**となり、スケールが反転した状態といえます。

バイアス電圧+4Vまたはバイアス電圧-4Vを minimum,maximun共に設定します(電圧固定)。

※赤丸は、本モデル解析のための基本条件となります。

バイアス電圧+4V

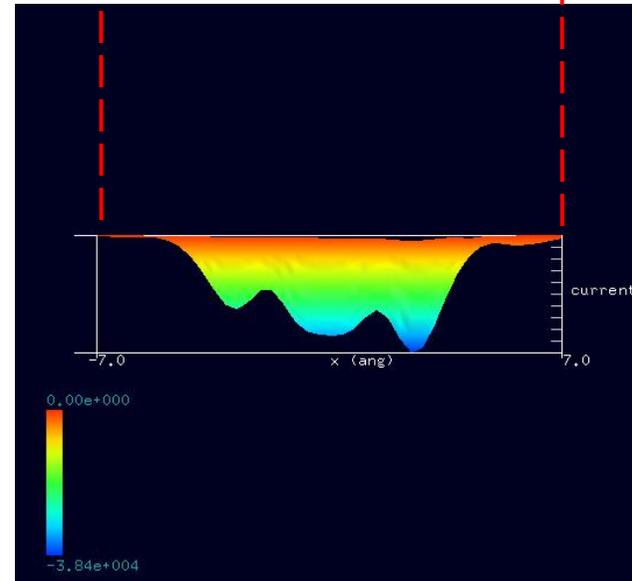
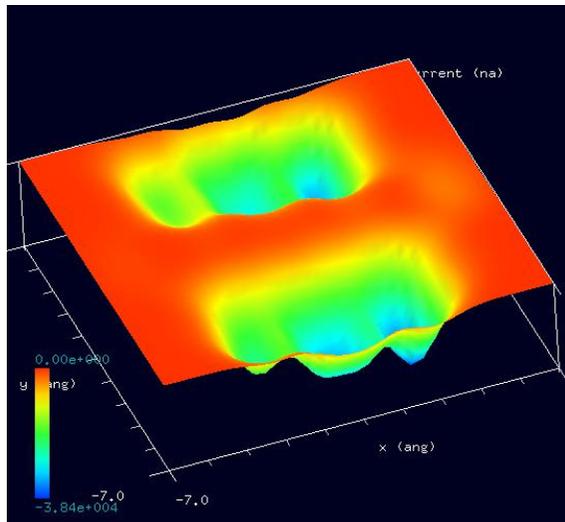
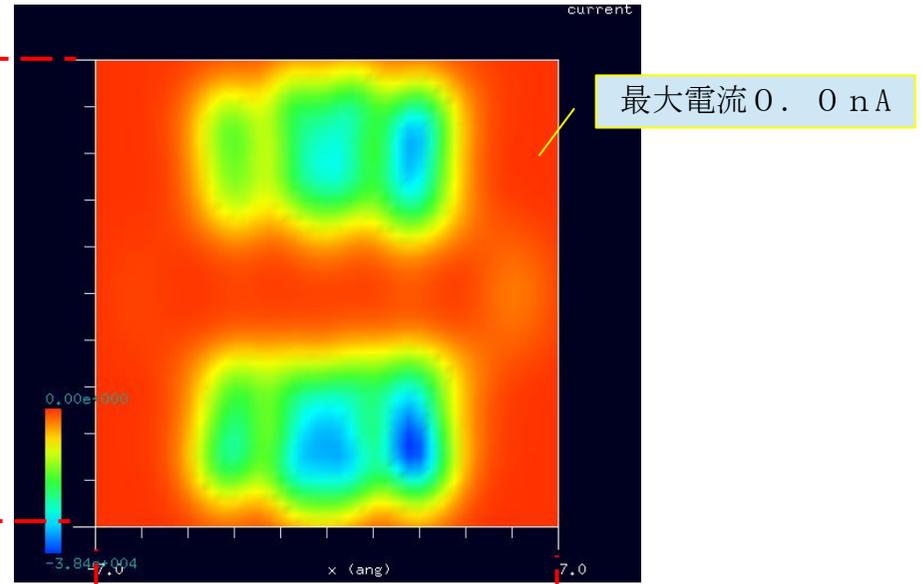
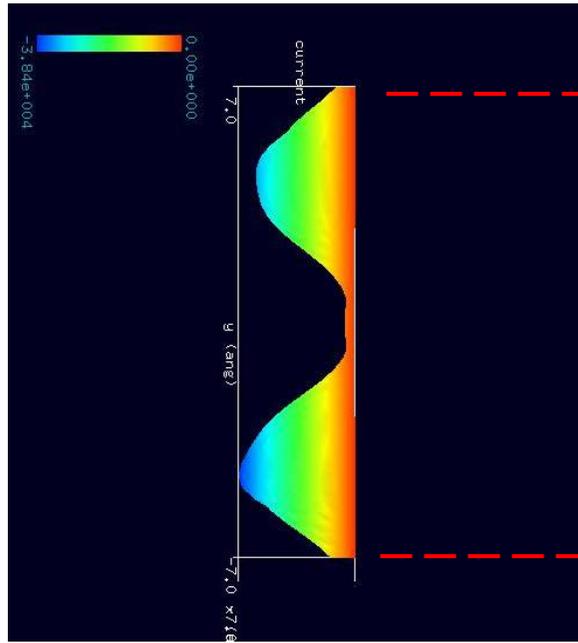
最小電流0.0 nA



シミュレーション結果・Rainbow色表示モデルをSIDE（左上図）、TOP（右上図）、FRONT（右下図）、俯瞰図（左下図）として示します。

バイアス電圧-4V

最大電流0.0 nA



シミュレーション結果・Rainbow色表示モデルをSIDE（左上図）、TOP（右上図）、FRONT（右下図）、俯瞰図（左下図）として示します。

類例：DFTB_STS（量子論的SPM像シミュレータ・走査トンネル分光）によるルブレ分子の検証 計算事例④

計算モード識別（番号）プロジェクト名：[project_file_beginners_version_DFTB_STS_Organic_rubrene_scanheight](#)

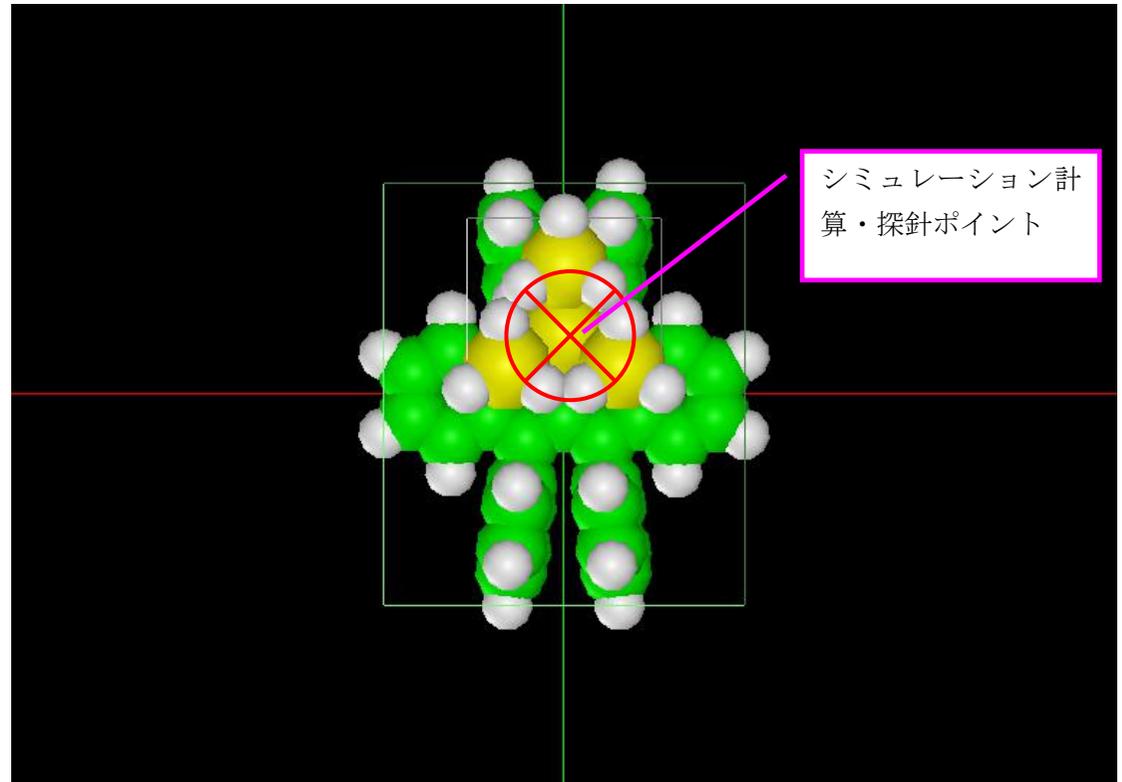
STMによるトンネル電流像は表面原子の位置ではなく、表面の電子の局所的な状態密度(LDOS, local density of states)に敏感に反応します。そのことを利用し、探針の位置を固定してバイアス電圧を変化させて電圧・電流曲線を求め、その微分から探針直下の局所状態密度を求められます。これが、STS(走査トンネル分光、scanning tunnelingspectroscopy)です。

ルブレ分子において、右図探針ポイント位置での、走査トンネル分光シミュレーションを行いました。

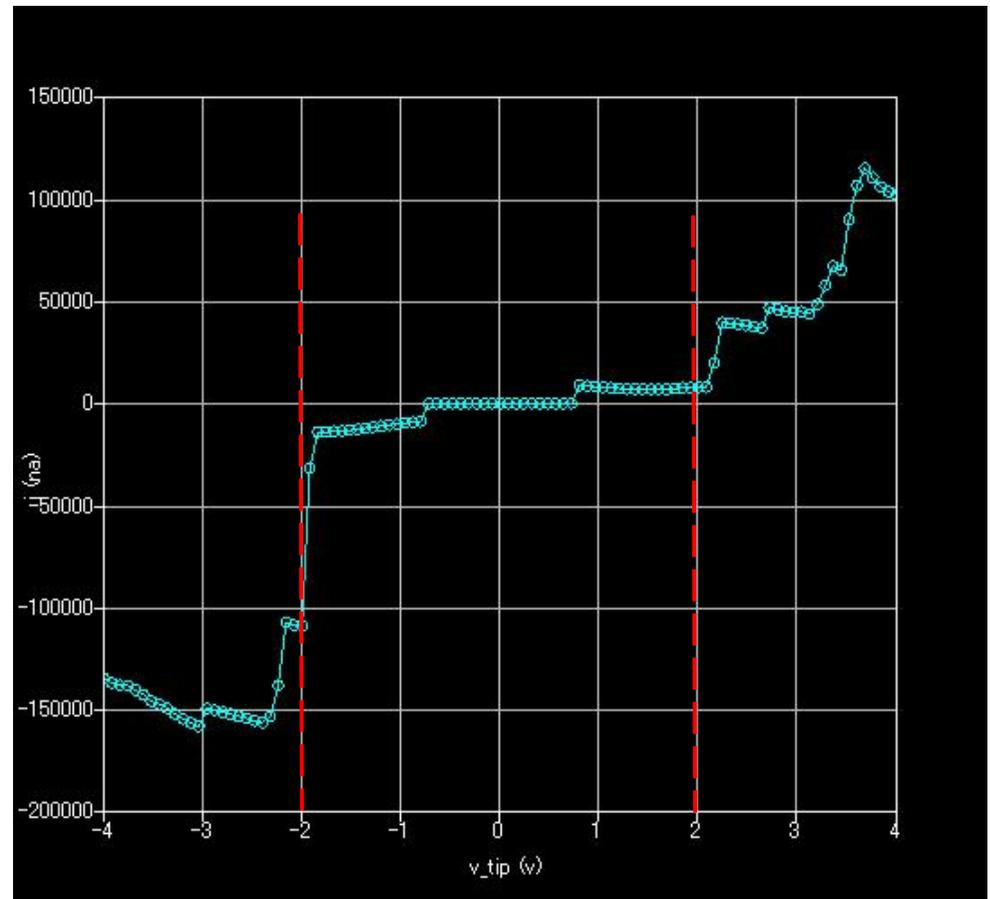
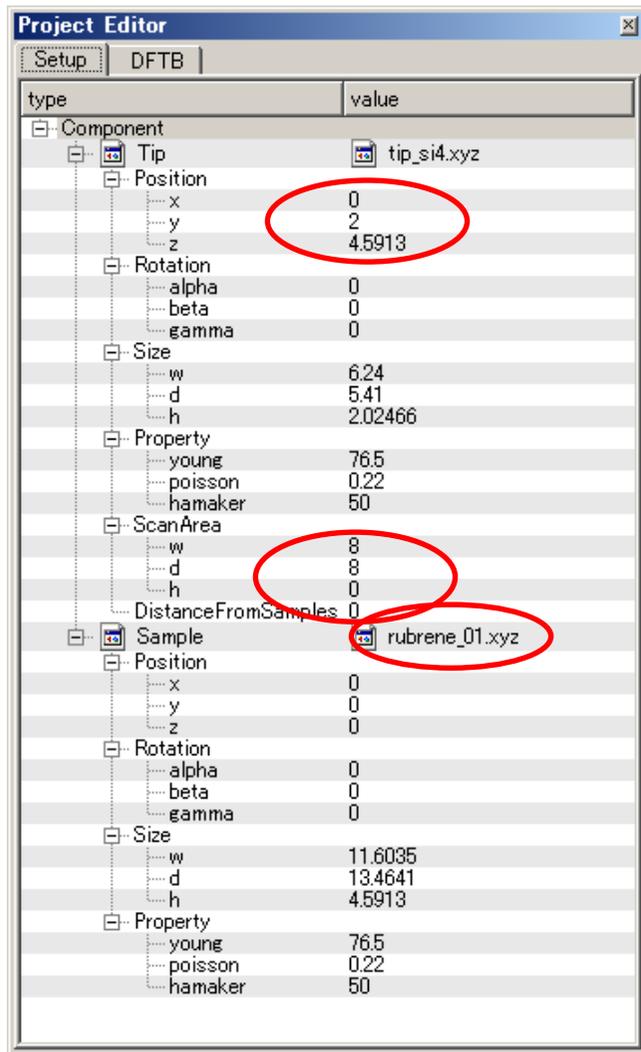
電圧・電流曲線とスペクトル曲線($(dI/dV)/(I/V)$)を示します。

±2V近辺に、急峻な変化があるグラフが得られています。

±2Vを境に、電子の局所状態密度が大きく変化する事がわかり、バンドギャップの存在を再現していることがわかります。



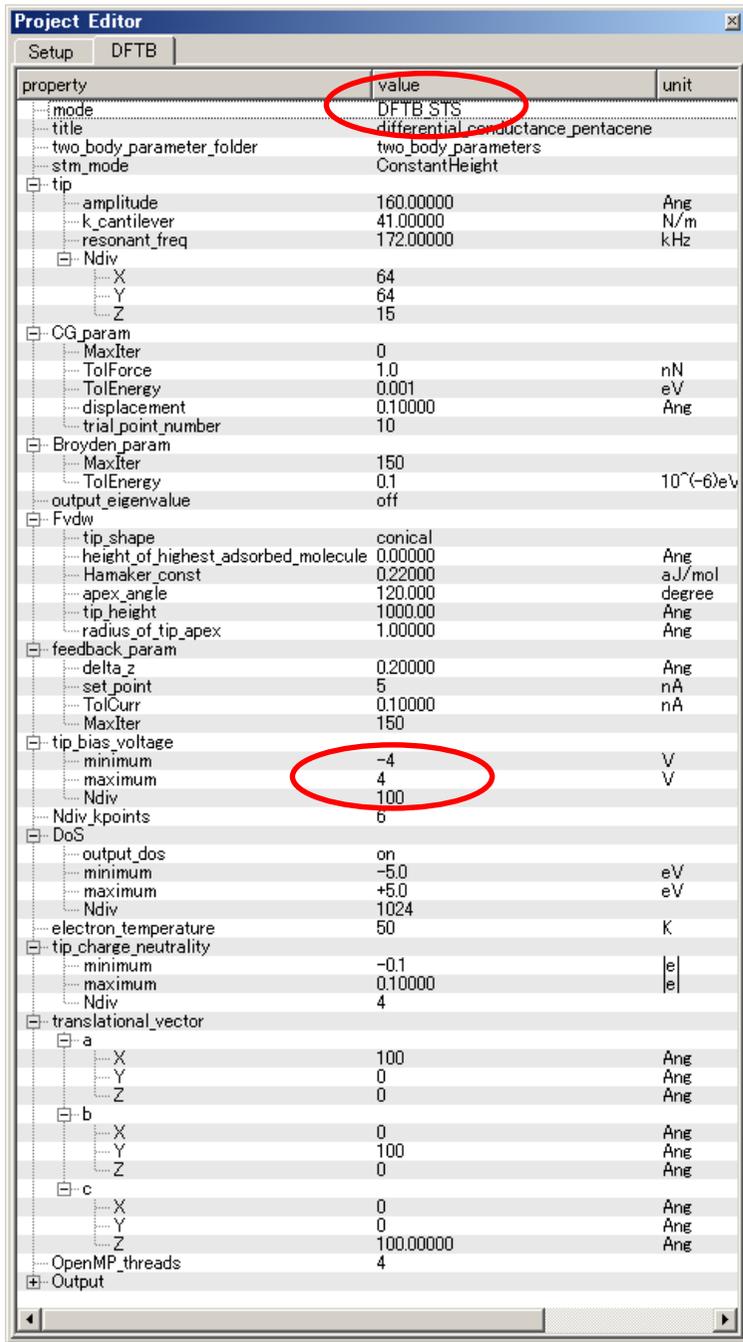
シミュレーション計算・探針ポイント位置



電圧・電流曲線

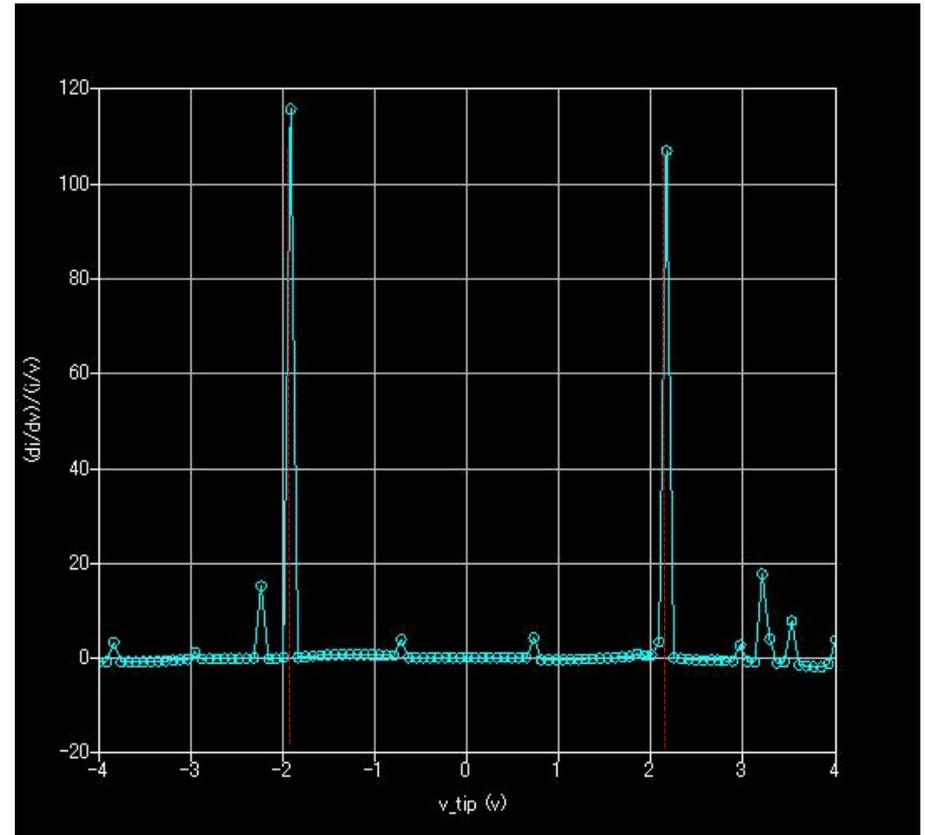
モデルのセットアップ条件

探針ポイント位置は「 $x : 0.0 \text{ \AA}$ 、 $y : 2.0 \text{ \AA}$ 、 $z : 4.5913 \text{ \AA}$ 」、試料探針間距離は、「 0.0 \AA 」、スキャンエリアは「 $W8.0 \text{ \AA} \times D8.0 \text{ \AA} \times H0.0 \text{ \AA}$ 」と設定されています。



設定条件

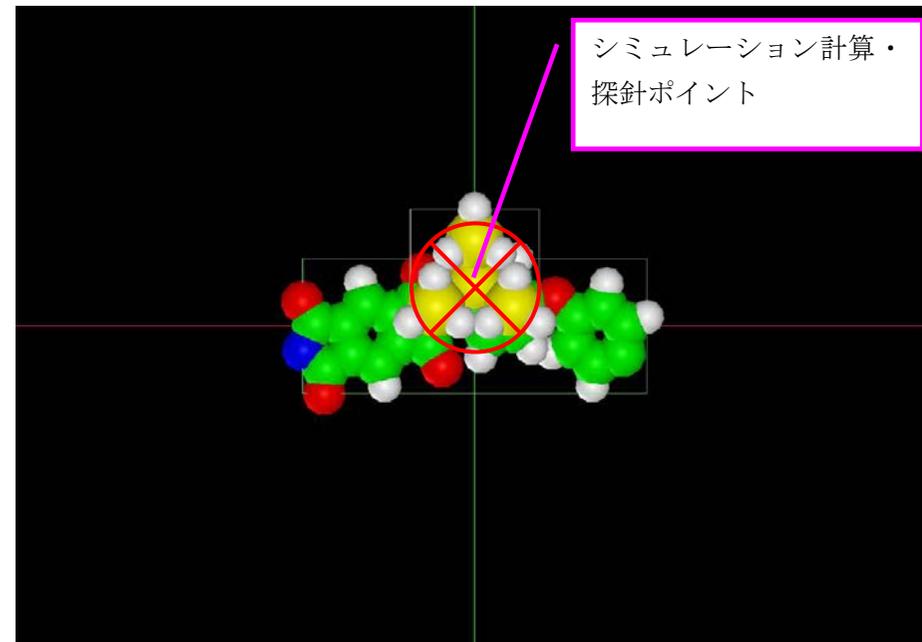
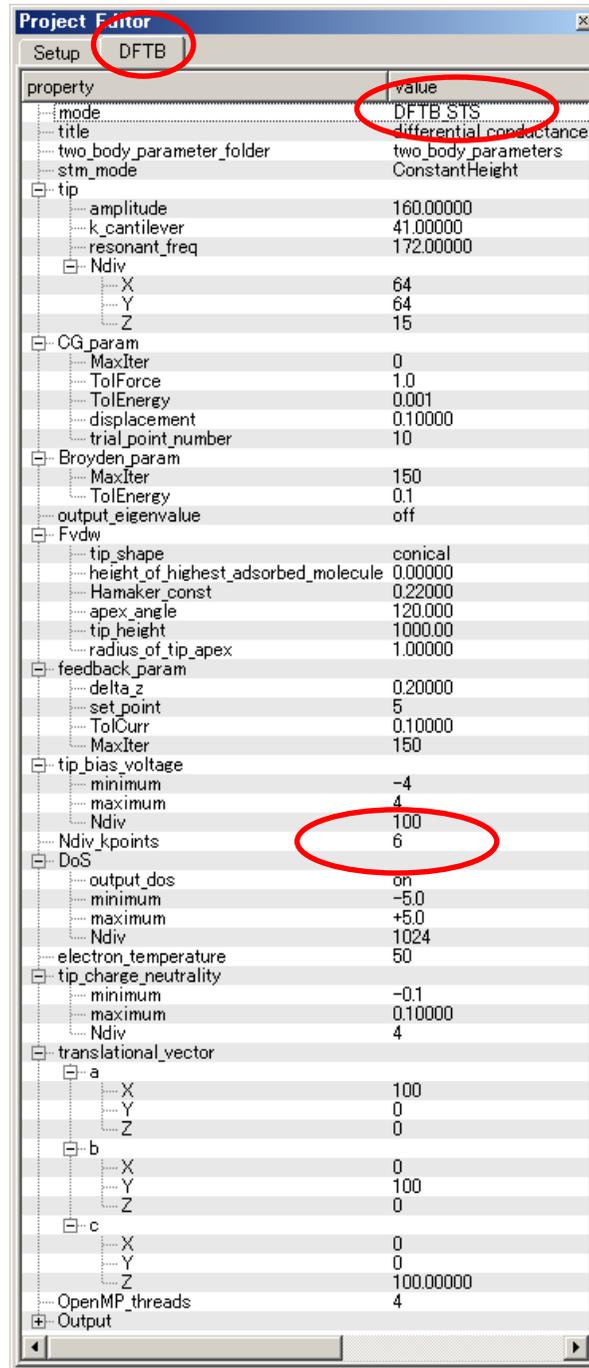
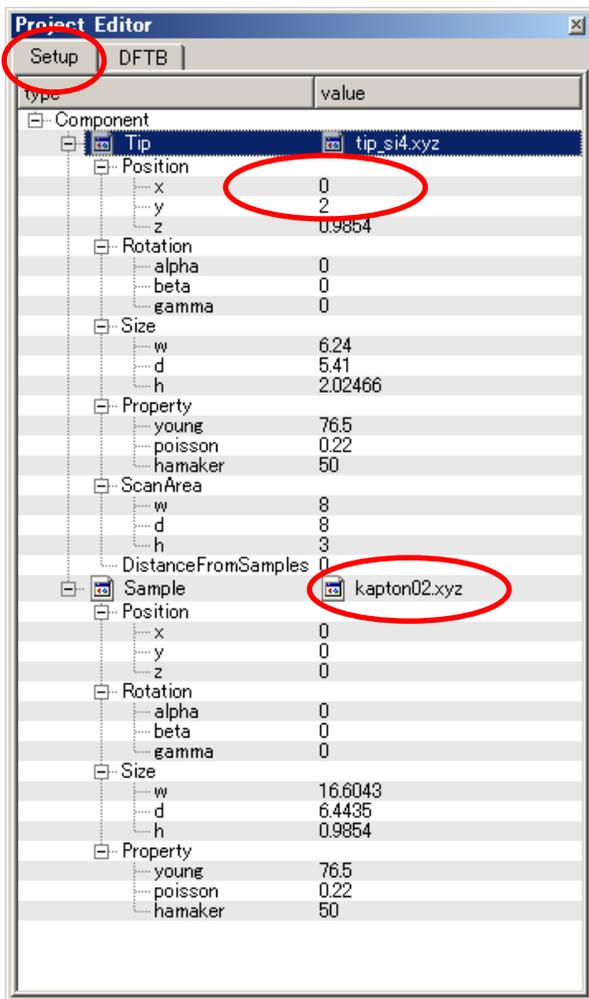
※赤丸は、本モデル解析のための基本条件となります。



スペクトル曲線

類例：DFTB_STS（量子論的SPM像シミュレータ・走査トンネル分光）による絶縁体（カプトン®）の参考検証 計算事例⑤

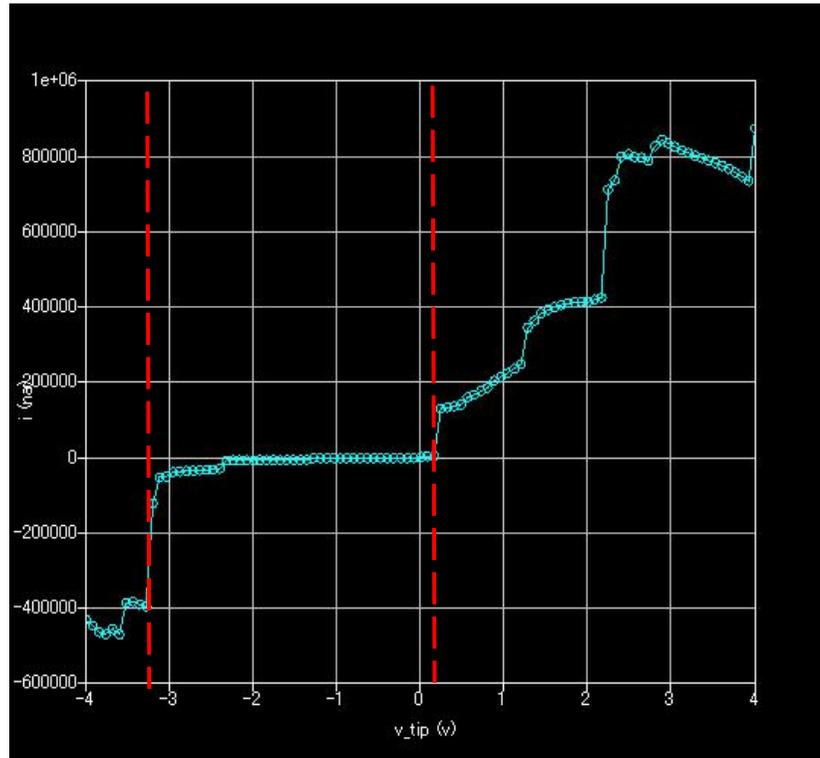
計算モード識別（番号）プロジェクト名：[project_file_for_beginners_version_DFTB_STS_Organic_kapton](#)



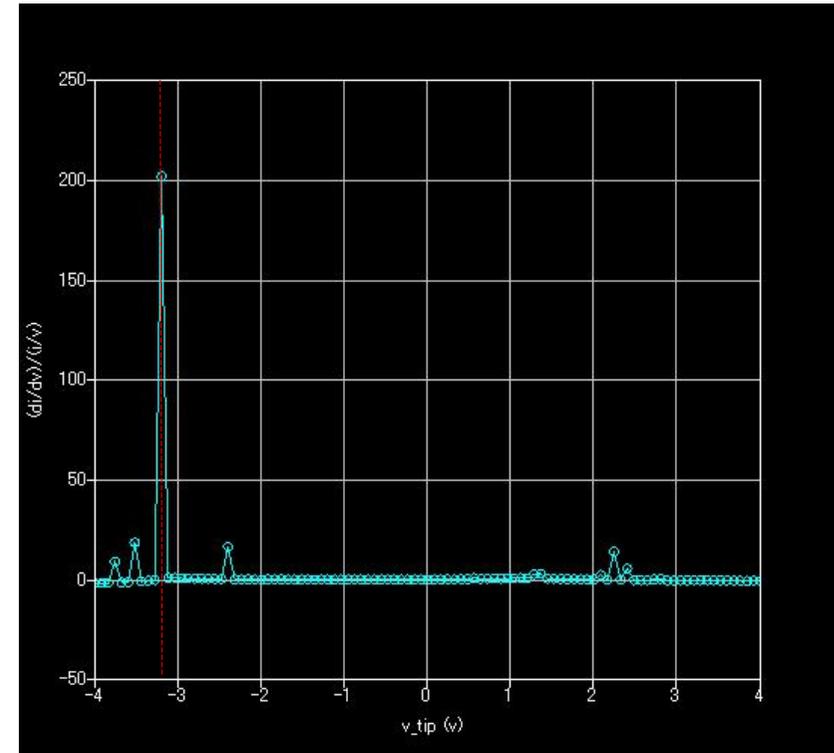
シミュレーション計算・探針ポイント

シミュレーション計算・探針ポイント位置

絶縁体としてカプトン®について、走査トンネル分光を行ないました。電圧・電流曲線およびスペクトル曲線より、
 - 3V近辺のみに急峻な変化があるグラフが得られています。
 - 3Vを境に、電子の局所状態密度が大きく変化することが判りましたが、プラス側にはそのような境は存在しません。
 半導体の性質を示す現象（バンドギャップ）がシミュレーション計算出来なかったことにより、カプトン®は、半導体としての利用に向いていないといえます。



電圧・電流曲線



スペクトル曲線

探針ポイント位置は「 $x : 0.0 \text{ \AA}$ 、 $y : 2.0 \text{ \AA}$ 、 $z : 0.9854 \text{ \AA}$ 」、試料探針間距離は、「 0.0 \AA 」、スキャンエリアは「 $W8.0 \text{ \AA} \times D8.0 \text{ \AA} \times H3.0 \text{ \AA}$ 」と設定されています。

3・CG (構造最適化AFM像シミュレータ) FreqShift 計算事例⑥

●CG: TPD (triphenyldiamine) 分子[有機ELの一種]の周波数シフトAFM画像シミュレーション

計算モード識別番号: [CG_FreqShift_Organic_003]

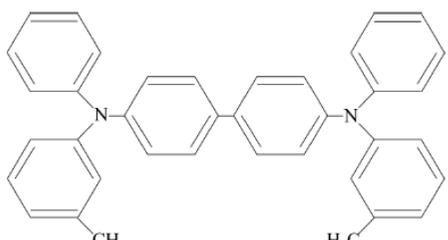
ソルバ・モード・計算例アドレス https://www.aasri.jp/pub/spm/project_samples/CG/FreqShift/CG_FreqShift.php

分類: CG (周波数シフトAFM画像シミュレーション)、 μm オーダー、有機半導体

事例紹介ページを下左図に示します。

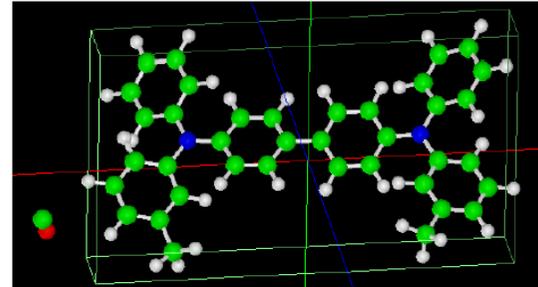
【CG】TPD分子の周波数シフトAFM像

TPD(triphenyldiamine)[有機ELの一種]



- 有機材料の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成可能です
- ChemSketchには、分子の立体構造の最適化機能が付いています

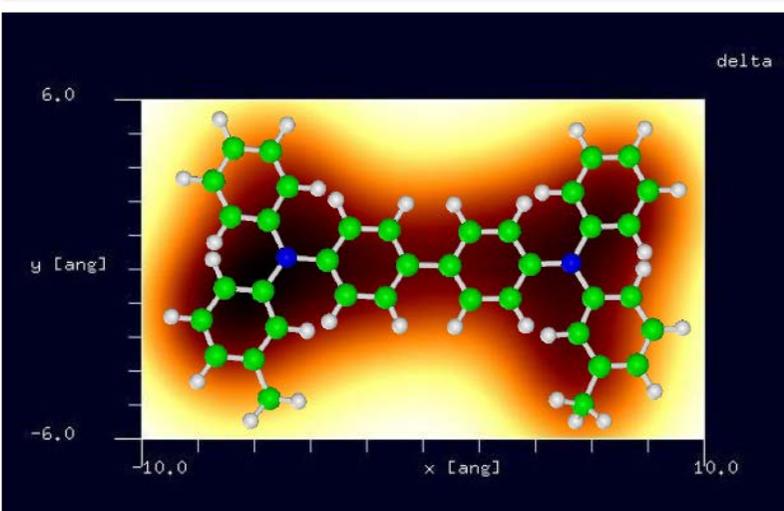
CO探針を使用



事例紹介ページ1

【CG】TPD分子の周波数シフトAFM像

周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数25kHz, 探針と試料の最短距離4.3 Å
周波数のずれは -1.74×10^1 Hzから -1.58×10^0 Hz



有機材料の周波数シフトAFM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます

事例紹介ページ2

本事例は、TPD分子を、CG周波数シフト像でシミュレートします。

TPD分子はトリフェニルアミン誘導体 (ホール輸送材料) とも称されます。

「ホール輸送材料: 発光層へホールを輸送する働きをし、発光層と接するため発光層から励起エネルギーが移動せず、さらには高層と相互作用してエキサイプレックスを形成しないように、発光層よりもエネルギーバンドギャップが大きな材料が用いられる。」(有機EL素子の基礎及びその作製技術 材料科学の基礎: シグマアルドリッチ ジャパン合同会社ニュースレターより)

本計算事例の入力条件について記載します。スキャンエリアの設定は有効です。周期境界は考慮されません。

探針は登録済みデータ「co」を用います。探針試料間距離は 4.3 \AA としています。周期的境界条件が使えないため、モノマー (単量体) として計算します。「AFMMode」は、「CG」とします。「scanmode」を「ncAFM-ConstZ (高さ一定・ノンコンタクトモード)」に設定します。探針を振動させながら高さ一定で平面上を走査し、探針に作用する力を計算します。探針に作用する力の他に、周波数シフトやエネルギー散逸量も出力されます。

探針振動の共鳴周波数を「25 KHz」と設定しています。スキャンエリアは「 $W20 \text{ \AA} \times D12 \text{ \AA} \times H0.5 \text{ \AA}$ 」と設定されています。

Project Editor

Setup CG

| type | value |
|---------------------|------------|
| Component | |
| Tip | co.txyz |
| Position | |
| x | -10 |
| y | -6 |
| z | 7 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 0 |
| d | 0 |
| h | 1.128 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |
| ScanArea | |
| w | 20 |
| d | 12 |
| h | 0.5 |
| DistanceFromSamples | 4.347 |
| Sample | TPD01.txyz |
| Position | |
| x | 0 |
| y | 0 |
| z | 0 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 17.9637 |
| d | 10.529 |
| h | 2.6526 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |

モデルのセットアップ条件

Project Editor

Setup CG

| property | value | unit |
|-------------------------|-------------------|---------------------|
| AFMmode | CG | |
| Tip_Control | ncAFMConstZ | |
| scanmode | 0.1 | Ang |
| delta_xy | 0.1 | Ang |
| delta_z | | |
| NC_Mode_Setting | | |
| ThetaStepNumber | 10 | |
| TipZamplitude | 0.5 | Ang |
| SpringConst | 200 | N/m |
| ResoFreq | 25.0 | kHz |
| FreqShift | 5 | Hz |
| ForceConst | 0.5 | nN |
| resetStruct_atZmax | No | |
| OneWayForceCurve | No | |
| ForceField | | |
| nonElectroStatic | 6-exp_LJ_noCutoff | |
| ElectroStatic | Yes | |
| RISM | | |
| TypeOfFourier Transform | log | |
| Temperature | 298.0 | K |
| NumberOfRadiusBin | 512 | |
| LogRadiusMin | -4.37 | ln(rmin/Ang) |
| DeltaLogRadius | 0.021 | delta ln(r/Ang) |
| VolumeRadius | 10 | Ang |
| Solvent | | |
| Molecule | water | |
| NumberDensity | 0.03334 | Ang ⁽⁻³⁾ |
| Solvent_Solvent | | |
| InitialBroadening | 1.5 | Ang |
| Tolerance | 0.0001 | |
| RISMStepMax | 1000 | |
| Solute_Solvent | | |
| InitialBroadening | 1.5 | Ang |
| Tolerance | 0.0001 | |
| RISMStepMax | 1000 | |
| Output | | |

設定条件

※赤丸は、本モデル解析のための基本条件となります。

TPD分子についての解説を以下に記します。

トリフェニルアミン（英：Triphenylamine）は芳香族アミンの一種であり、化学式 $(C_6H_5)_3N$ ないし Ph_3N で表される有機化合物である。ほとんどのアミンが塩基性であるのに対し、トリフェニルアミンは非塩基性である。誘導体は導電性およびエレクトロルミネセンスに有用な特性を有し、有機発光ダイオードの**正孔輸送層**に使用されている。トリフェニルアミンは、ジフェニルアミンのアリール化により作ることができる。（wikipedia）

TPD：(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1-biphenyl-4,4'-diamine) の薄膜の正孔移動度は $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、ペントセンの移動度と比べて3桁も低下する。更に、代表的な電子輸送材料であるAlq3 (tris(8-hydroxyquinoline) aluminum) の電子移動度は、TPDよりも3桁低い $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。（1,3,5-トリアジン化合物の合成と電子輸送性 田中 剛他、TOSOH Research & Technology Review Vol.50（2006））

N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン

N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine

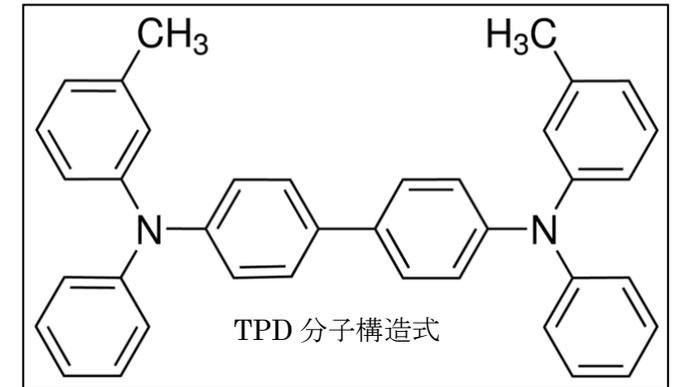
別名：TPD

分子式： $[-C_6H_4-4-N(C_6H_4CH_3)C_6H_5]_2$

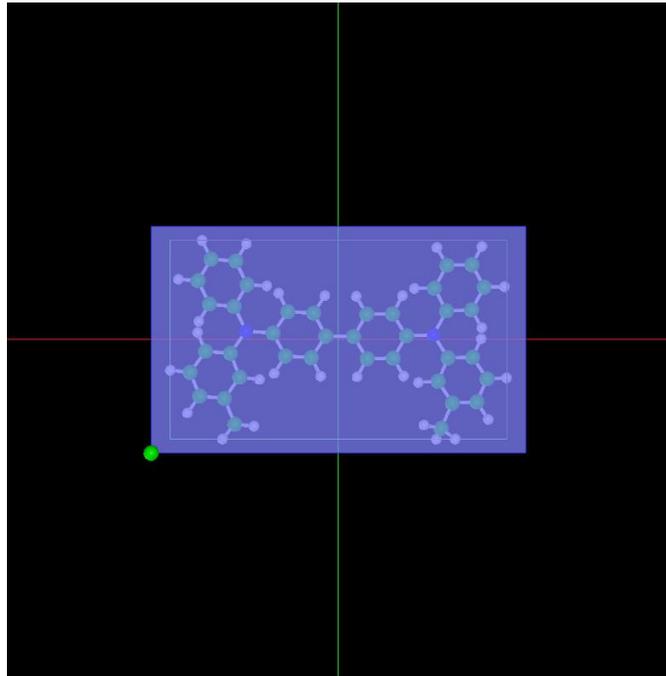
分子量：516.67

CAS番号：65181-78-4

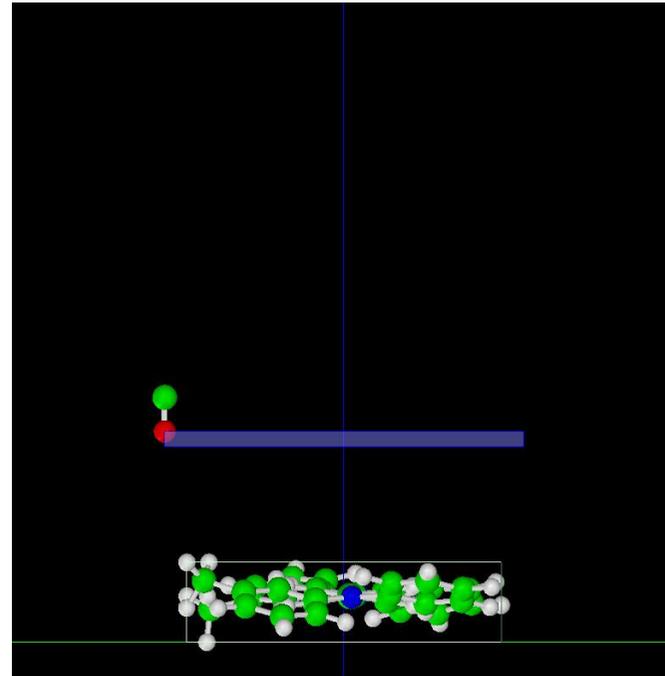
（シグマ アルドリッチ ジャパンより）



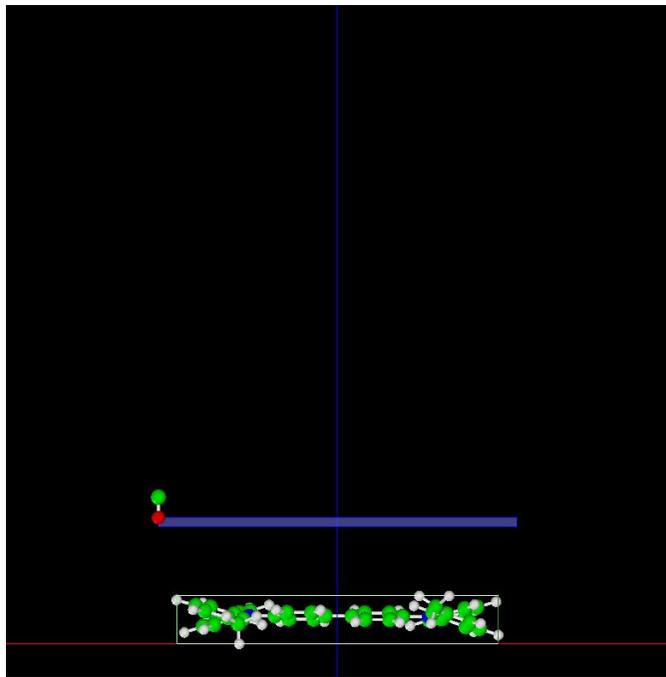
以下に、シミュレーション・モデルとスキャンエリアをTOP、SIDE、FRONT、俯瞰として示します。



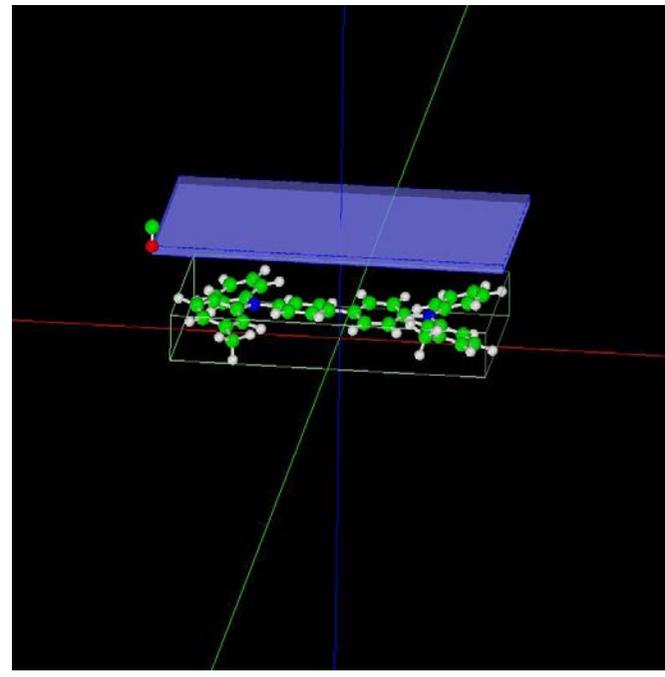
TOP



SIDE

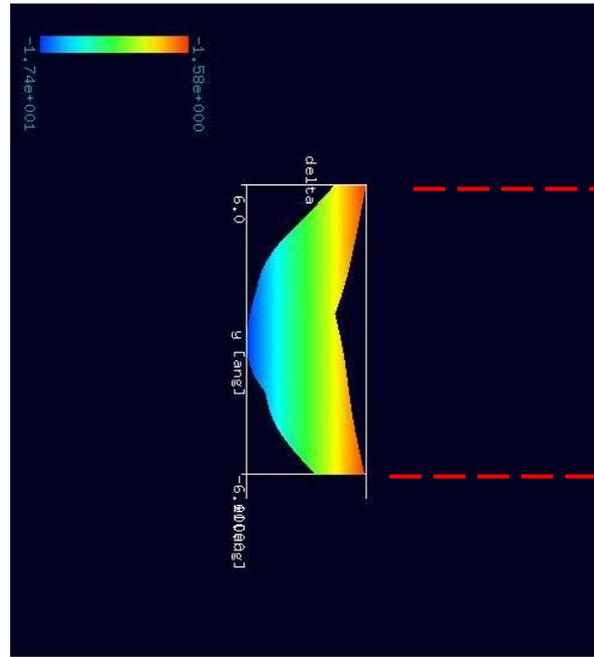


FRONT

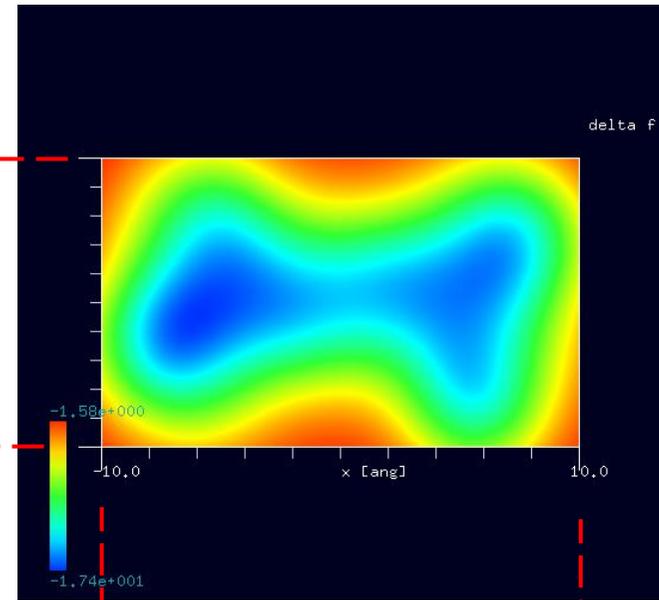


俯瞰

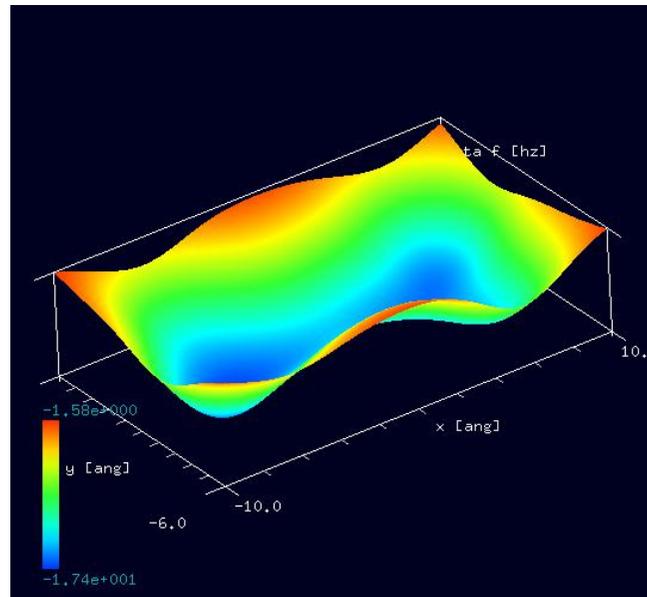
以下に、シミュレーション結果を3D-ViewのRainbow色表示で、TOP、SIDE、FRONT、俯瞰として示します。



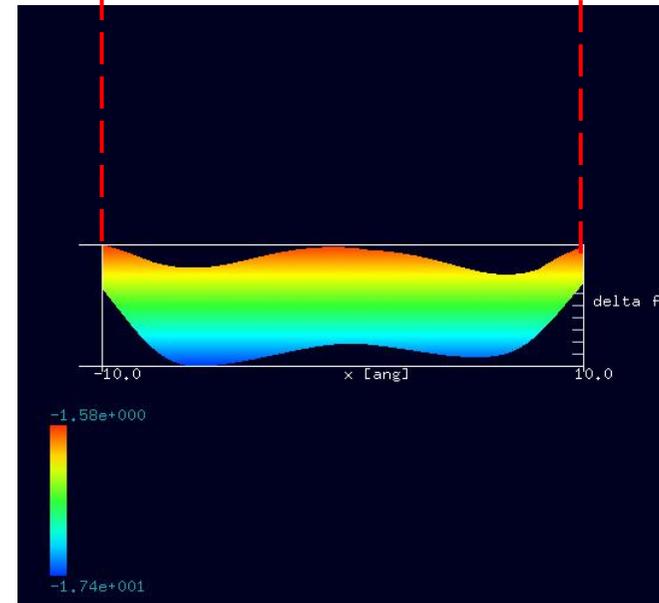
SIDE



TOP



俯瞰



FRONT

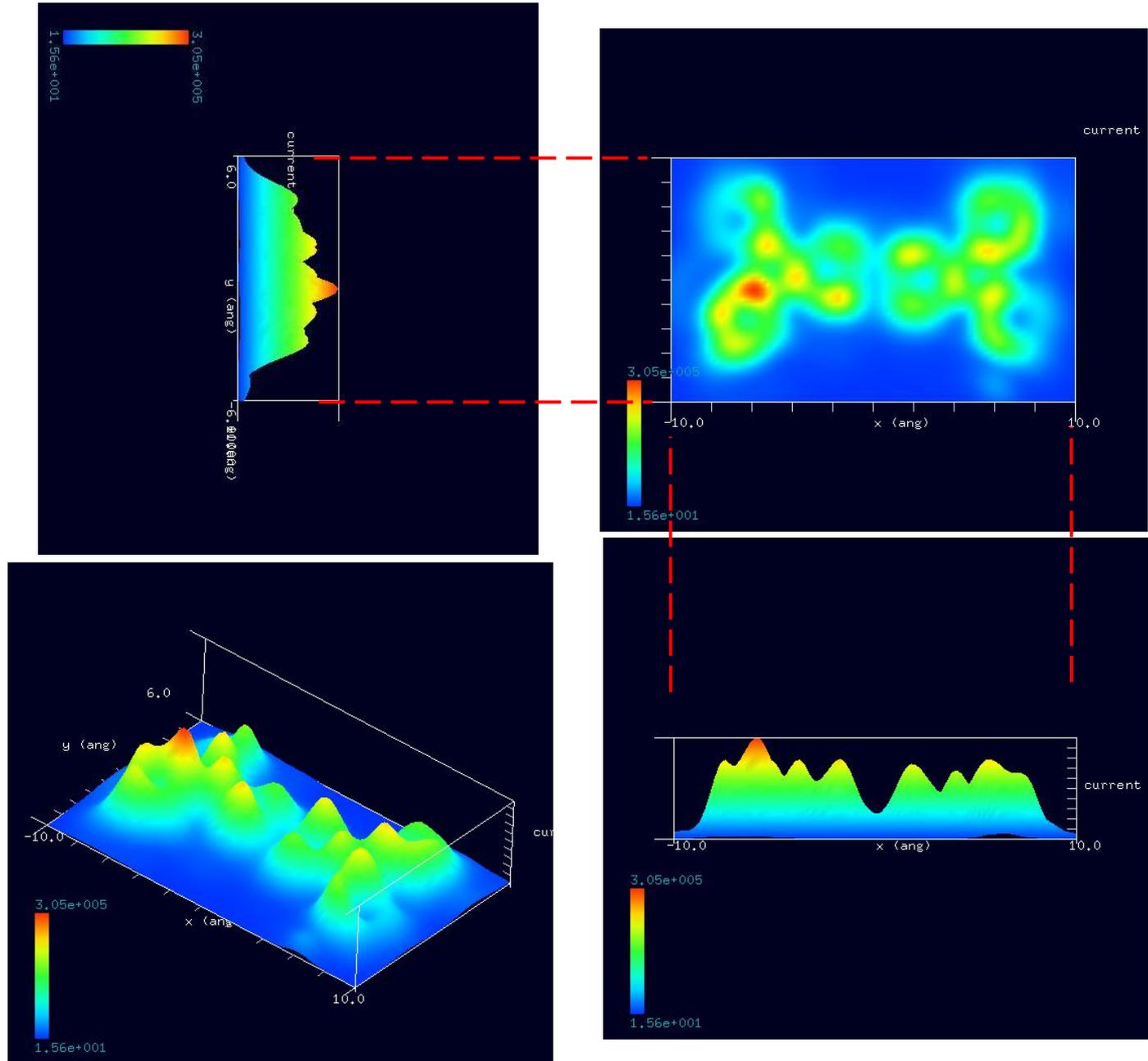
類例：DFTB_STM (量子論的SPM像シミュレータ) ConstHeightSTM (高さ一定STM画像シミュレーション) によるTPD分子の検証
計算事例⑦、⑧

バイアス電圧を+4V及び-4Vとして、高さ一定STM画像シミュレーションを行います。半導体の性質を示すかどうかを確認します。

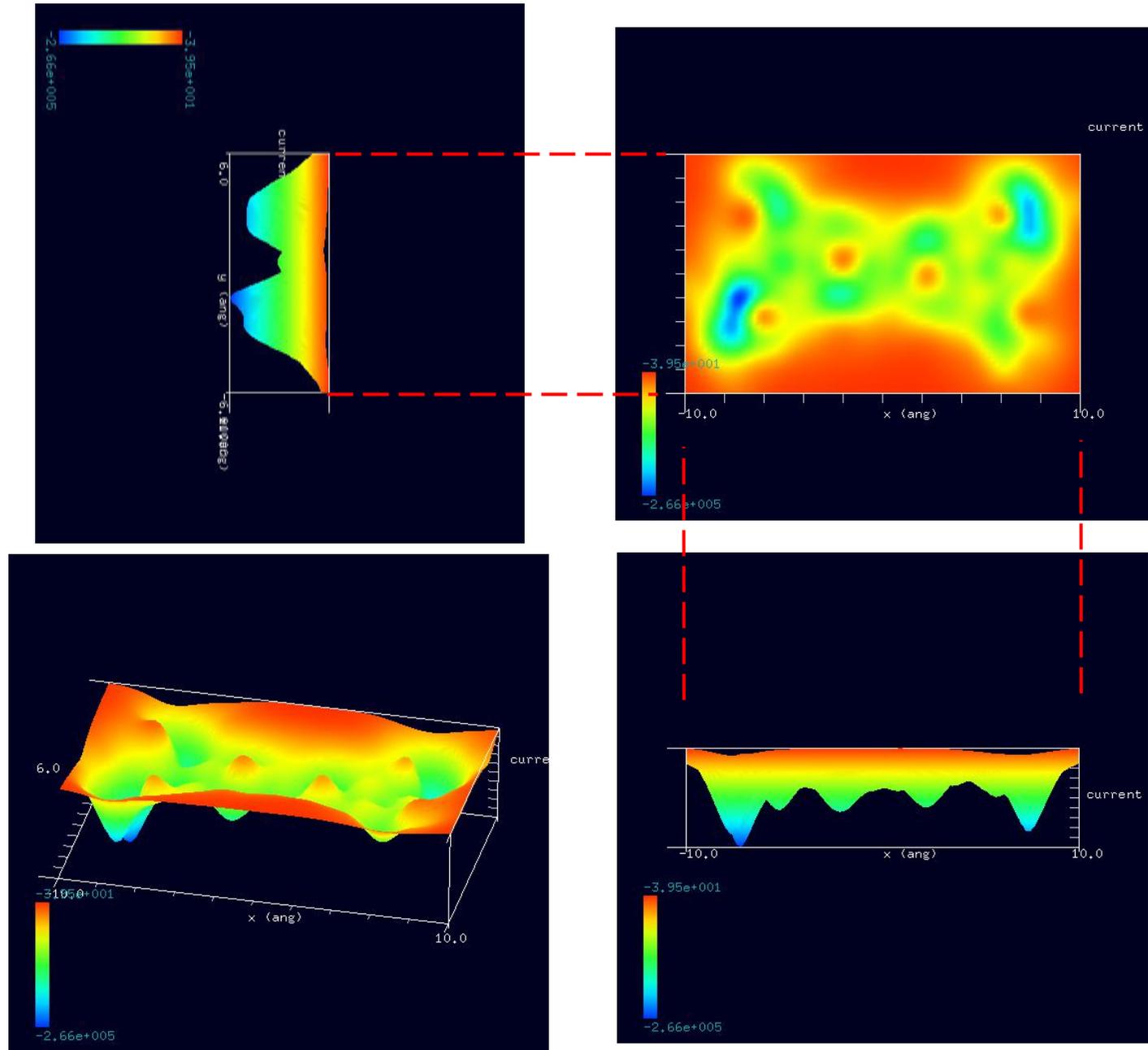
計算モード識別 (番号) プロジェクト名: [project_file_for_beginners_version_DFTB_ConstHeightSTM_Organic_011_test_TPD_P4](#)

[project_file_for_beginners_version_DFTB_ConstHeightSTM_Organic_011_test_TPD_M4](#)

バイアス電圧+4Vでの
シミュレーション結果・
Rainbow色表示モデルを
SIDE (左上図)、TOP (右上図)、
FRONT (右下図)、俯瞰図 (左下図)
として示します。



バイアス電圧 $-4V$ でのシミュレーション結果・Rainbow色表示モデルをSIDE (左上図)、TOP (右上図)、FRONT (右下図)、俯瞰図 (左下図)として示します。



試料バイアス電圧の正負で、明確に STM 像の明暗が反転する事 (半導体としての性質) がわかります。

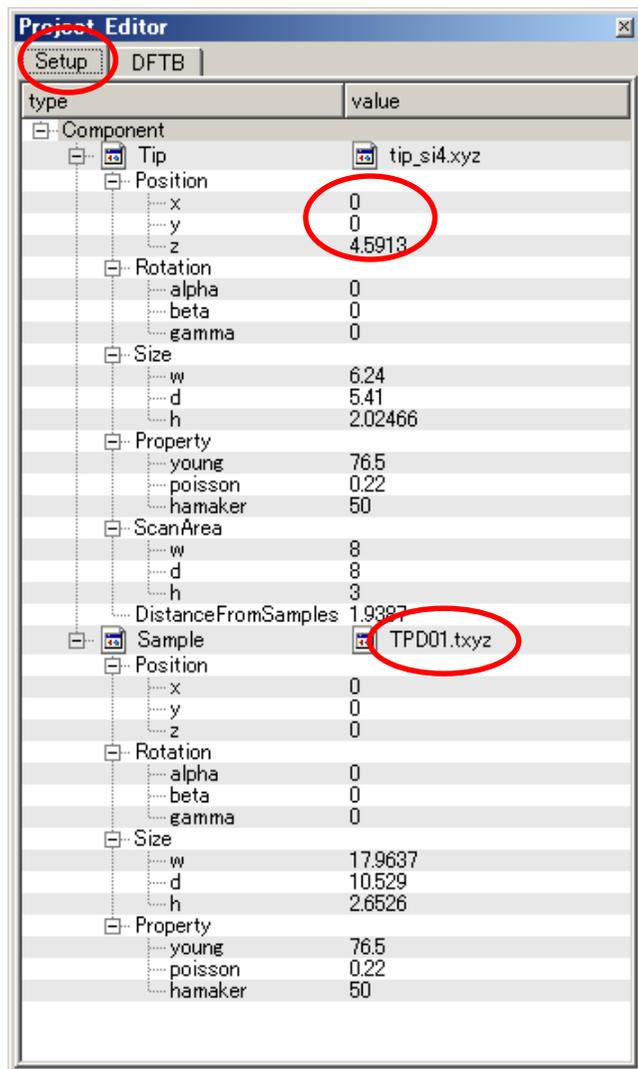
類例：DFTB_STS（量子論的SPM像シミュレータ・走査トンネル分光）によるTPD分子の中央部検証 計算事例⑨

計算モード識別（番号）プロジェクト名：[project_file_for_beginners_version_DFTB_STS_Organic_TPD_center](#)

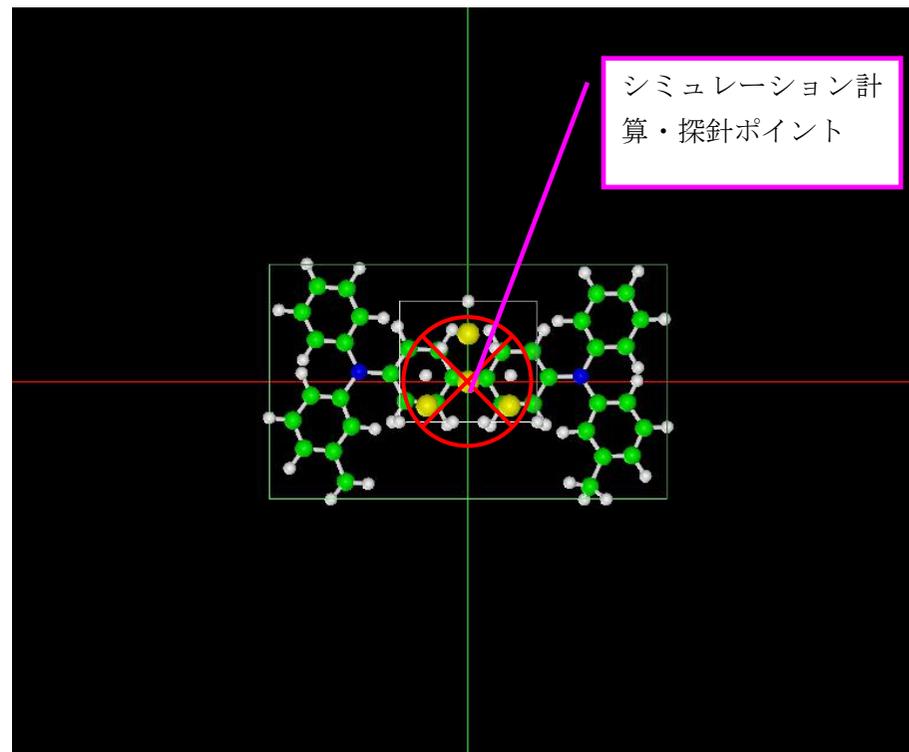
STMによるトンネル電流像は表面原子の位置ではなく、表面の電子の局所的な状態密度(LDOS, local density of states)に敏感に反応します。そのことを利用し、探針の位置を固定してバイアス電圧を変化させて電圧・電流曲線を求め、その微分から探針直下の局所状態密度を求められます。これが、STS(走査トンネル分光、scanning tunnelingspectroscopy)です。

TPD分子において、下図探針ポイント位置での、走査トンネル分光シミュレーションを行いました。電圧・電流曲線とスペクトル曲線($(dI/dV)/(I/V)$)を示します。±1.5V近辺に、急峻な変化があるグラフが得られています。±1.5Vを境に、電子の局所状態密度が大きく変化する事がわかります。

計算ポイントにより異なりますが、バンドギャップの存在を再現していることがわかります。



類例のセットアップ条件



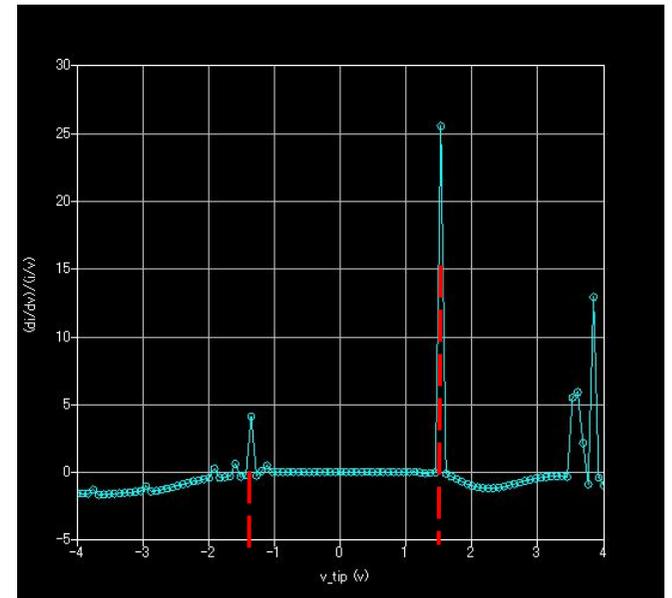
シミュレーション計算・探針ポイント位置

Project Editor

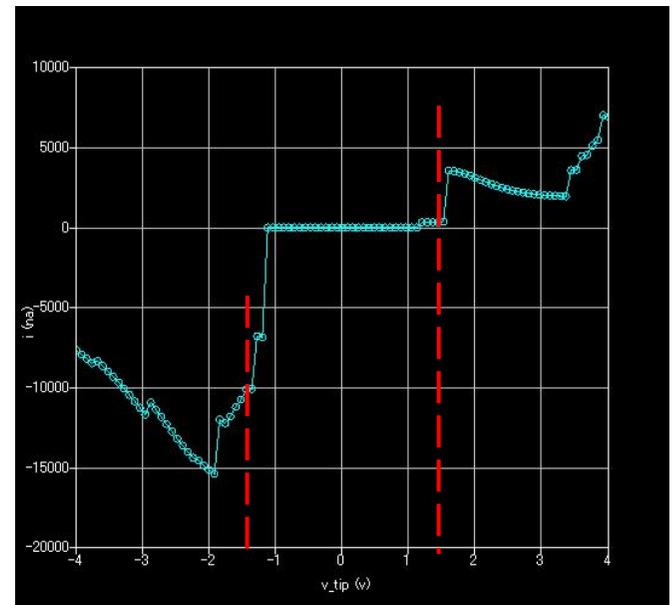
Setup DFTB

| property | value |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| mode | DFTB_STS |
| title | differential_conductance_pentac |
| two_body_parameter_folder | two_body_parameters |
| stm_mode | ConstantHeight |
| tip | |
| amplitude | 160.00000 |
| k_cantilever | 41.00000 |
| resonant_freq | 172.00000 |
| Ndiv | |
| X | 64 |
| Y | 64 |
| Z | 15 |
| CG_param | |
| MaxIter | 0 |
| TolForce | 1.0 |
| TolEnergy | 0.001 |
| displacement | 0.10000 |
| trial_point_number | 10 |
| Broyden_param | |
| MaxIter | 150 |
| TolEnergy | 0.1 |
| output_eigenvalue | off |
| Fvbw | |
| tip_shape | conical |
| height_of_highest_adsorbed_molecule | 0.00000 |
| Hamaker_const | 0.22000 |
| apex_angle | 120.000 |
| tip_height | 1000.00 |
| radius_of_tip_apex | 1.00000 |
| feedback_param | |
| delta_z | 0.20000 |
| set_point | 5 |
| TolCurr | 0.10000 |
| MaxIter | 150 |
| tip_bias_voltage | |
| minimum | -4 |
| maximum | 4 |
| Ndiv | 100 |
| Ndiv_kpoints | 6 |
| DoS | |
| output_dos | on |
| minimum | -5.0 |
| maximum | +5.0 |
| Ndiv | 1024 |
| electron_temperature | 50 |
| tip_charge_neutrality | |
| minimum | -0.1 |
| maximum | 0.10000 |
| Ndiv | 4 |
| translational_vector | |
| a | |
| X | 100 |
| Y | 0 |
| Z | 0 |
| b | |
| X | 0 |
| Y | 100 |
| Z | 0 |
| c | |
| X | 0 |
| Y | 0 |
| Z | 100.00000 |
| OpenMP_threads | 4 |
| Output | |

類例の設定条件



スペクトル曲線



電圧・電流曲線

計算モード識別（番号）プロジェクト名：[project_file_for_beginners_version_DFTB_STS_Organic_TPD_side](#)

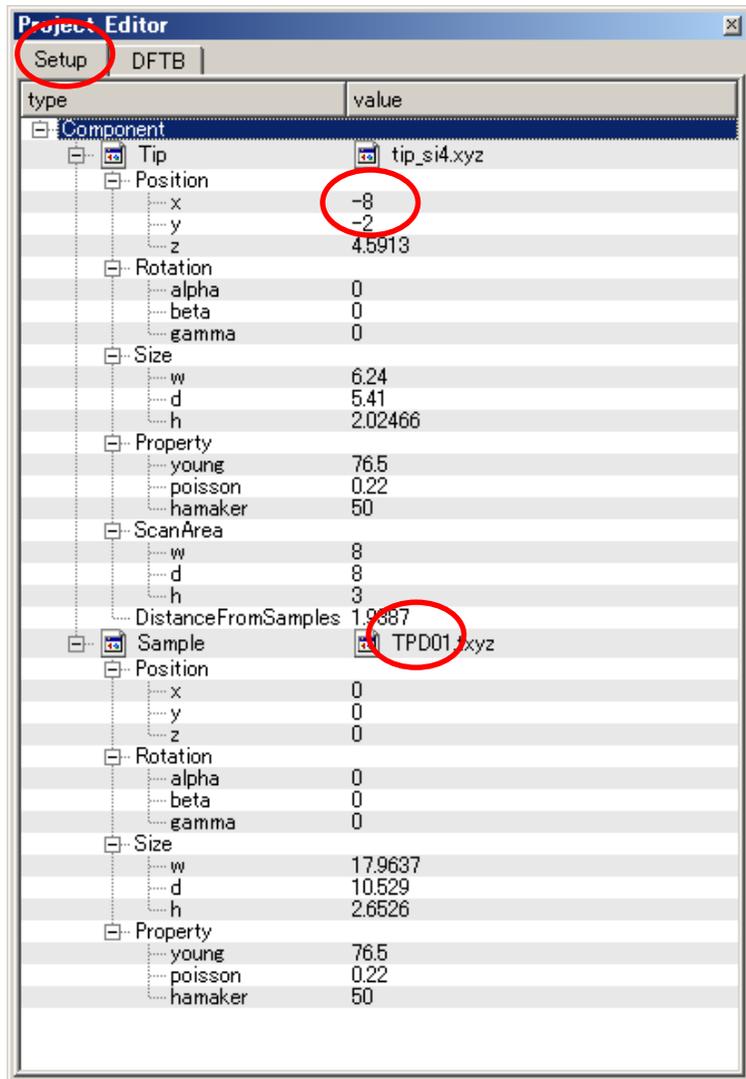
TPD分子において、下図探針ポイント位置での、走査トンネル分光シミュレーションを行いました。

電圧・電流曲線とスペクトル曲線((dI/dV)/(I/V))を示します。

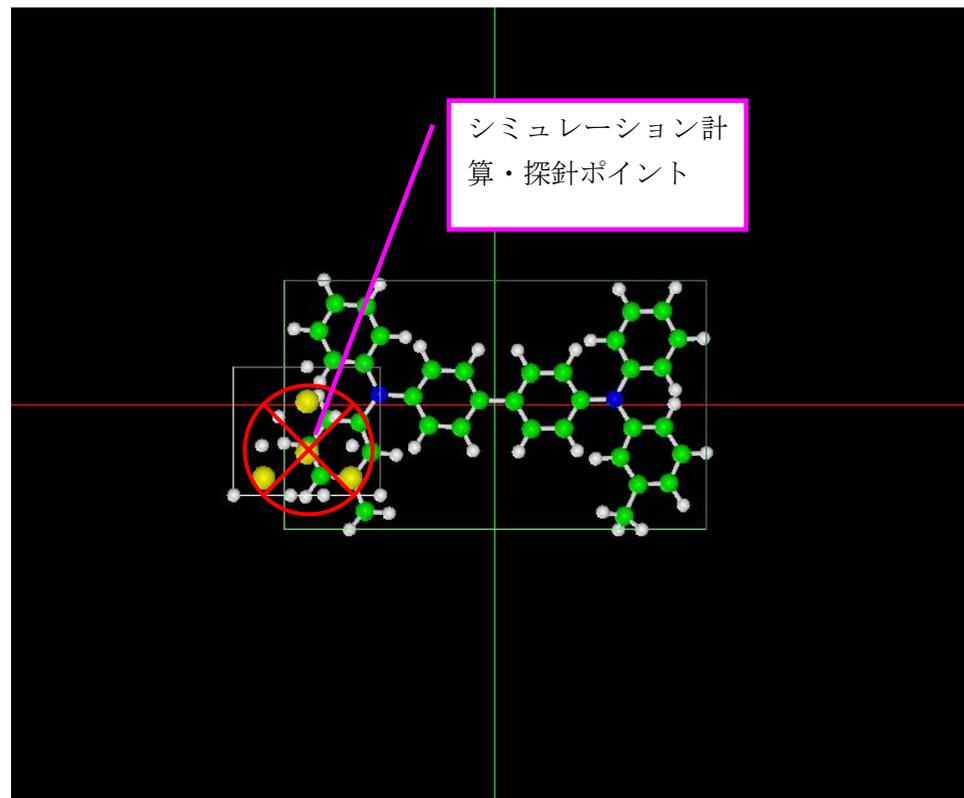
-1.5V近辺および+3.5V近辺に、急峻な変化があるグラフが得られています。

-1.5Vおよび+3.5Vを境に、電子の局所状態密度が大きく変化する事がわかります。

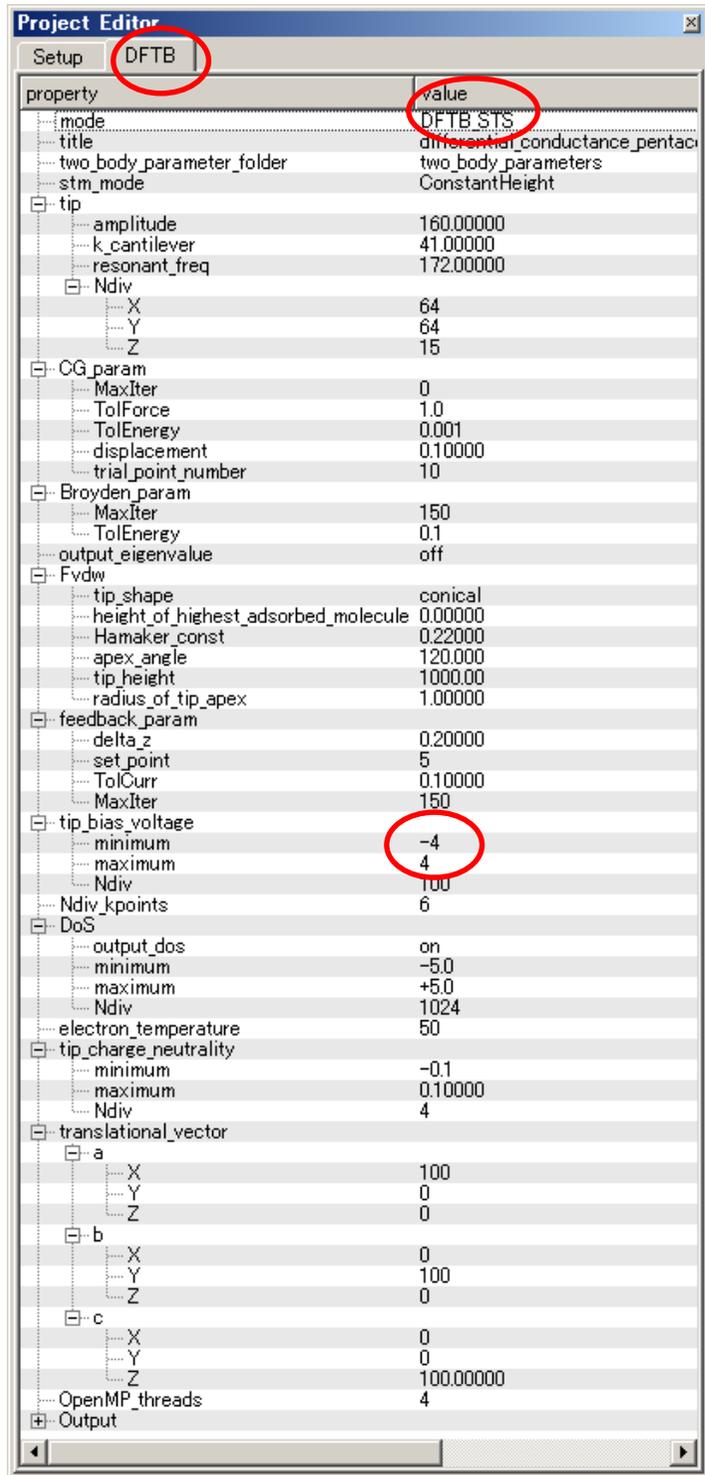
計算ポイントにより異なりますが、バンドギャップの存在を再現していることがわかります。



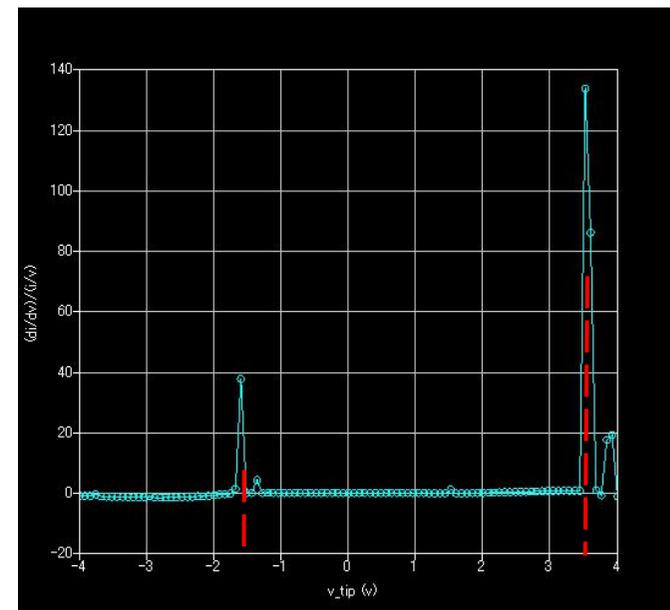
類例のセットアップ条件



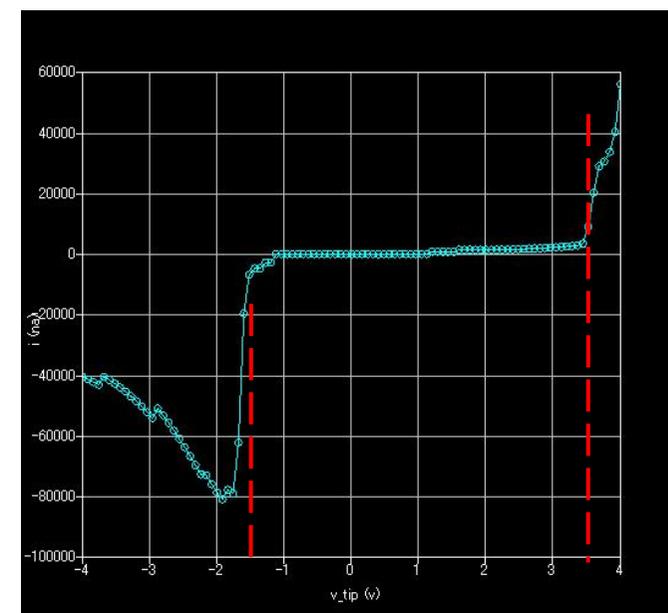
シミュレーション計算・探針ポイント位置



類例の設定条件



スペクトル曲線



電圧・電流曲線

4・DFTB_STM (量子論的SPM像シミュレータ) ConstHeightSTM (高さ一定STM画像シミュレーション)

計算事例⑪、⑫

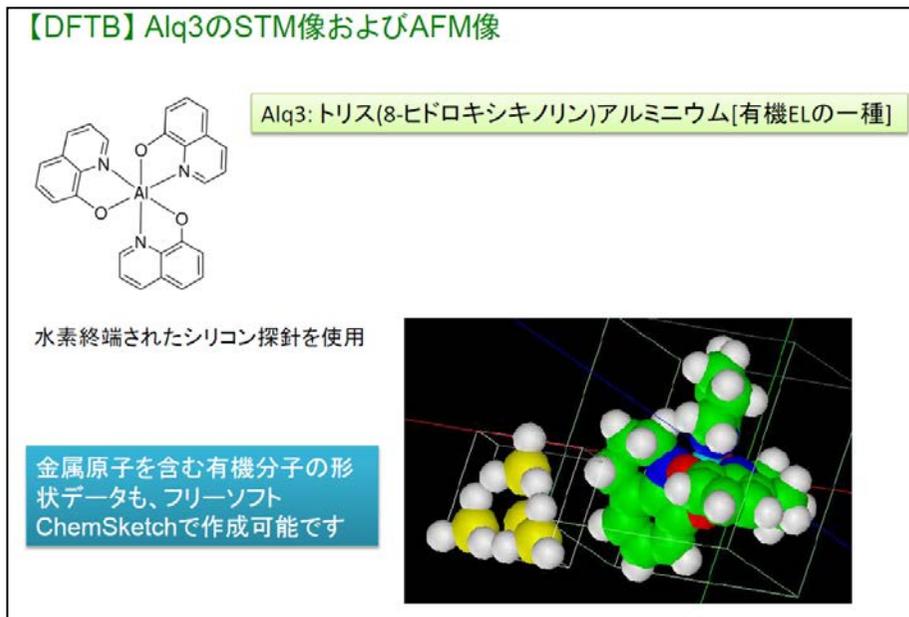
●DFTB : ConstHeightSTM (高さ一定STM画像シミュレーション) Alq3

計算モード識別番号 : [DFTB_ConstHeightSTM_Organic_012]

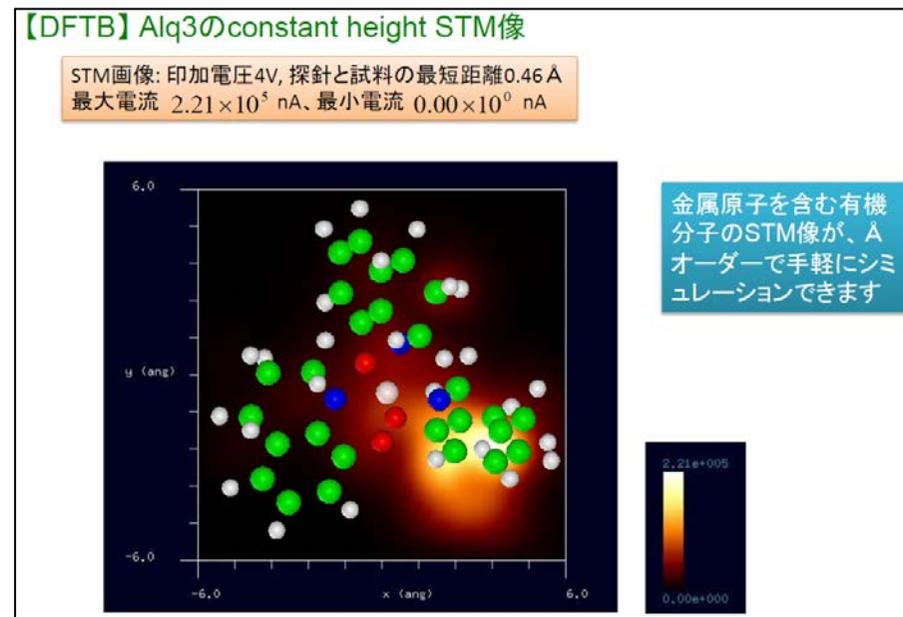
ソルバ・モード・計算例アドレス https://www.aasri.jp/pub/spm/project_samples/DFTB/ConstHeightSTM/DFTB_ConstHeightSTM.php

分類 : DFTB ConstHeightSTM (高さ一定、トンネル電流像)、 μm オーダー、有機半導体

事例紹介ページを下図に示します。



事例紹介ページ1



事例紹介ページ2

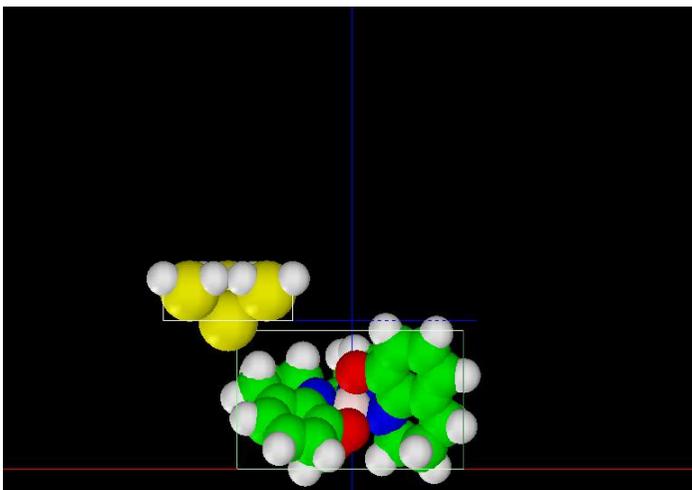
本事例は、有機EL素子材料の電子輸送層および発光層として用いられる**Alq3**の表面を、高さ一定のトンネル電流像でシミュレートします。探針は作成済みデータ「tip_si4.xyz」を用います。本計算事例の入力条件について記載します。「STM_MODE」は「ConstantHeight」(Default、指定のない場合: 探針の高さ一定モード)に設定しています。並列化処理設定を行っています(4スレッド対応)。スキャンエリアは「 $W12 \text{ \AA} \times D12 \text{ \AA} \times H0.0 \text{ \AA}$ 」と設定されています。周期境界条件を考慮できますが、モノマーとして解析します。探針試料間距離は 0.45916 \AA としています。バイアス電圧 +4.0V とバイアス電圧 -4.0V での計算を設定例条件で行わせました。本事例では、試料モデルを多少回転させています (Rotation: $\alpha=15$, $\beta=10$)。試料バイアス電圧の正負で、明確にSTM像の明暗が反転する事(半導体としての性質)がわかります(バンドギャップの再現)。

以下に、紹介事例のセットアップ条件（下左図）とシミュレーション・モデルとスキャンエリアを TOP、SIDE、FRONT、俯瞰として示します。

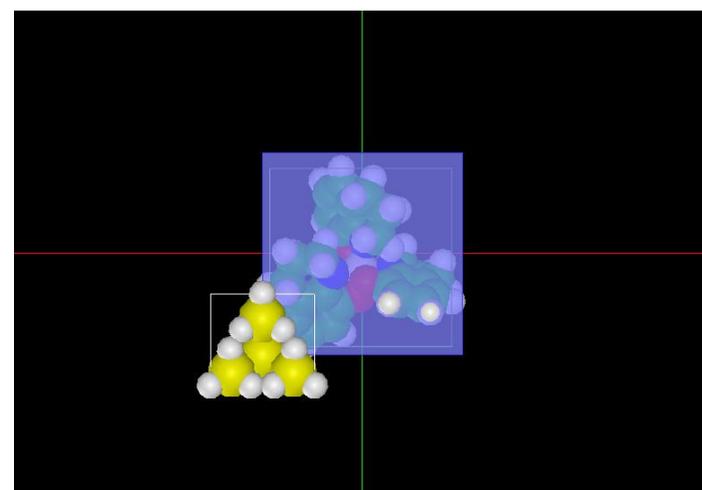
Project Editor

Setup | DFTB

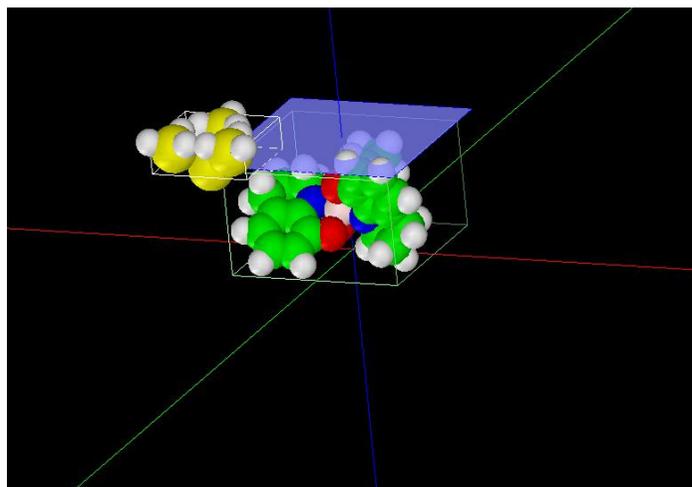
| type | value |
|---------------------|------------------|
| Component | |
| Tip | tip_si4.xyz |
| Position | |
| x | -6 |
| y | -6 |
| z | 7.1 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 6.24 |
| d | 5.41 |
| h | 2.02466 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |
| ScanArea | |
| w | 12 |
| d | 12 |
| h | 0 |
| DistanceFromSamples | 0.45916 |
| Sample | Alq3_01.xyz |
| Position | |
| x | 0 |
| y | 0 |
| z | 0 |
| Rotation | |
| alpha | 15 |
| beta | 10 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 10.9295267760984 |
| d | 10.5578223801906 |
| h | 6.64083954704632 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |



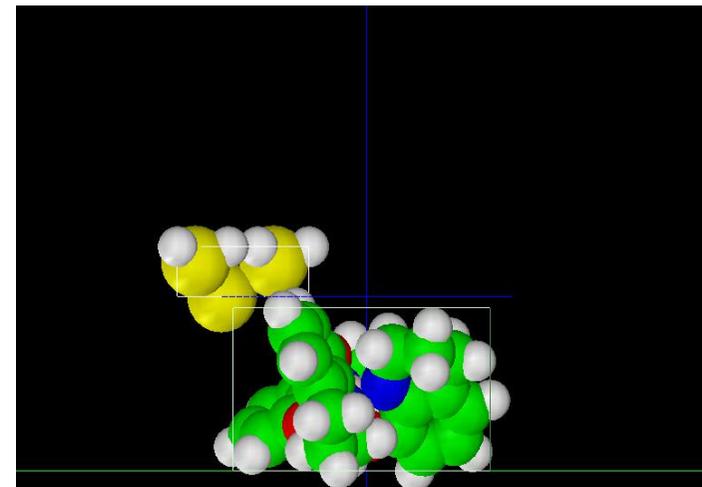
SIDE



TOP

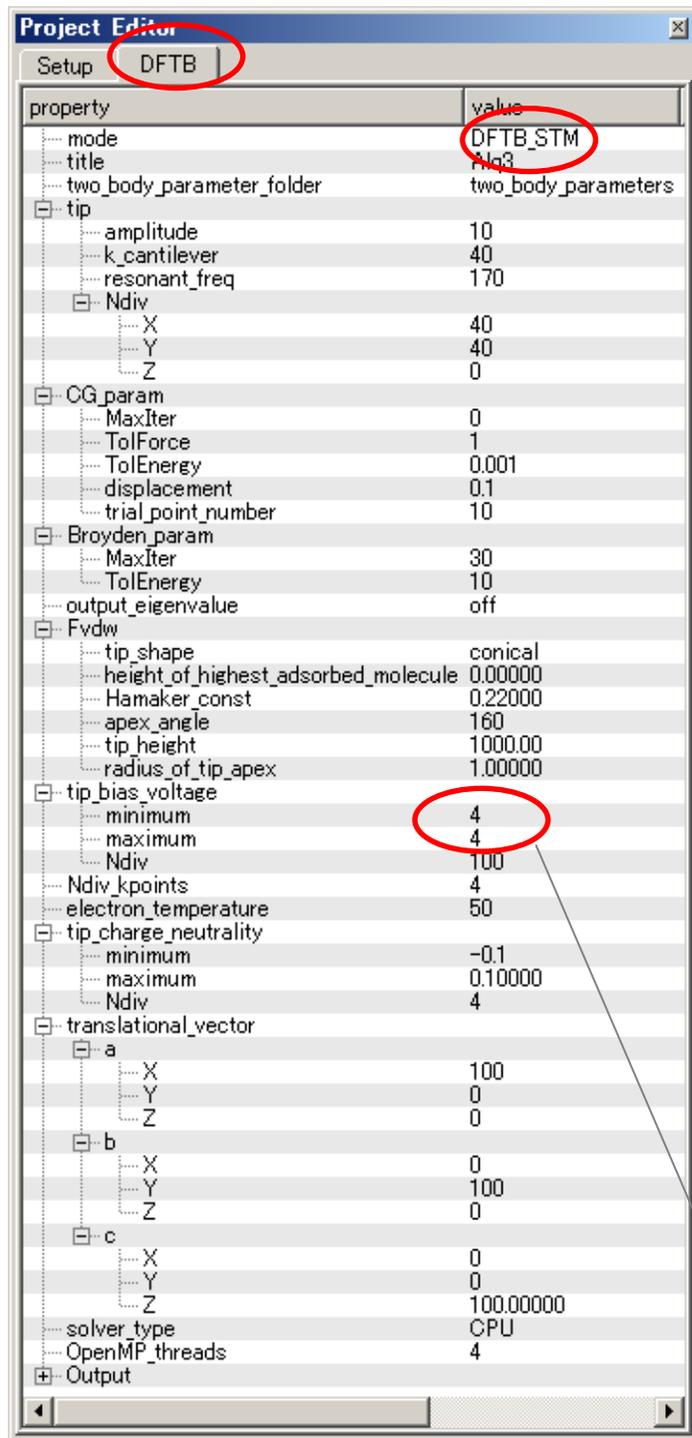


俯瞰



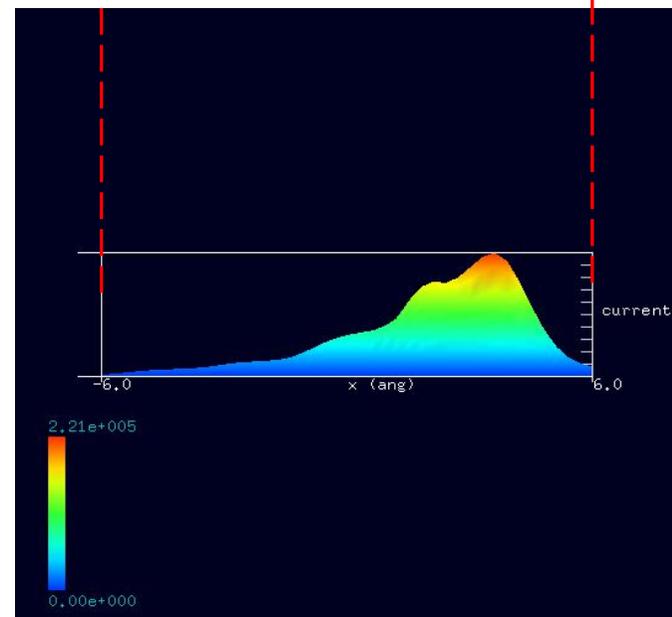
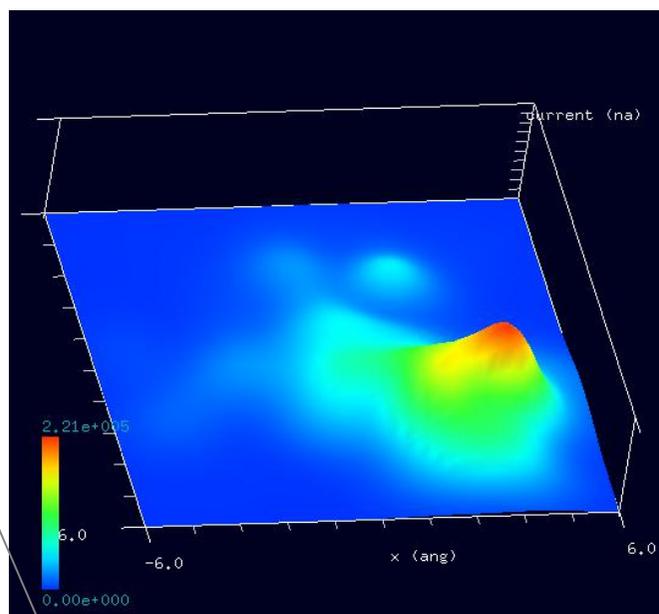
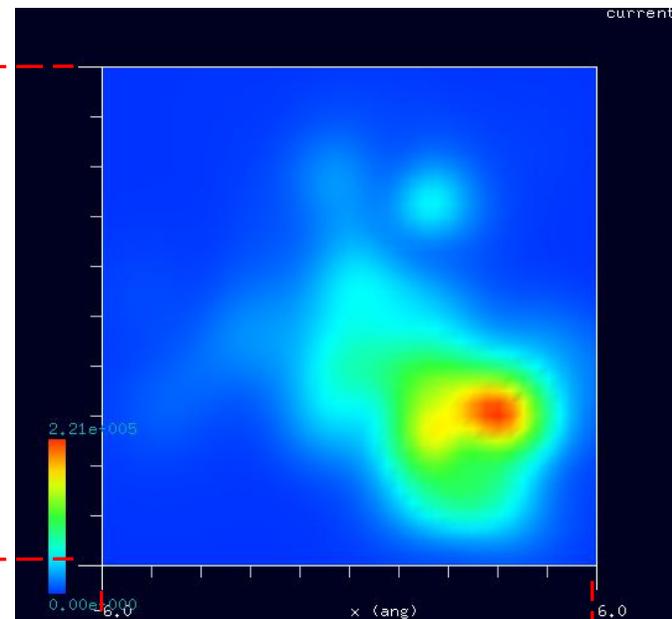
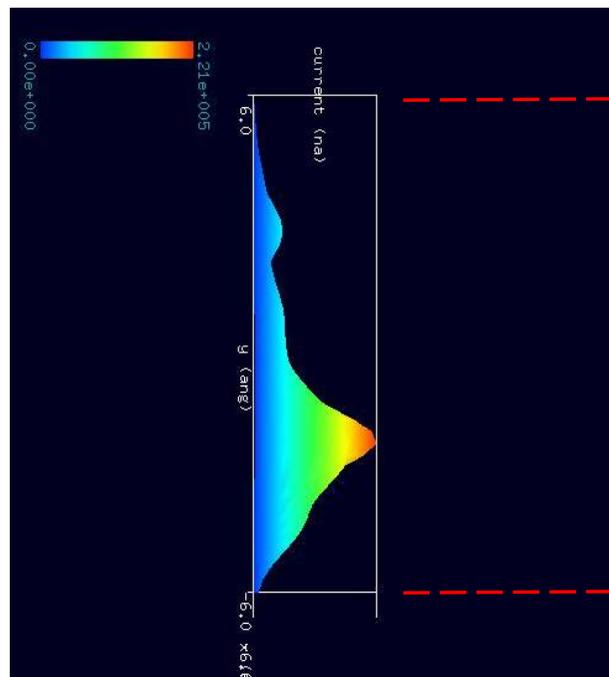
FRONT

事例モデルのセットアップ条件



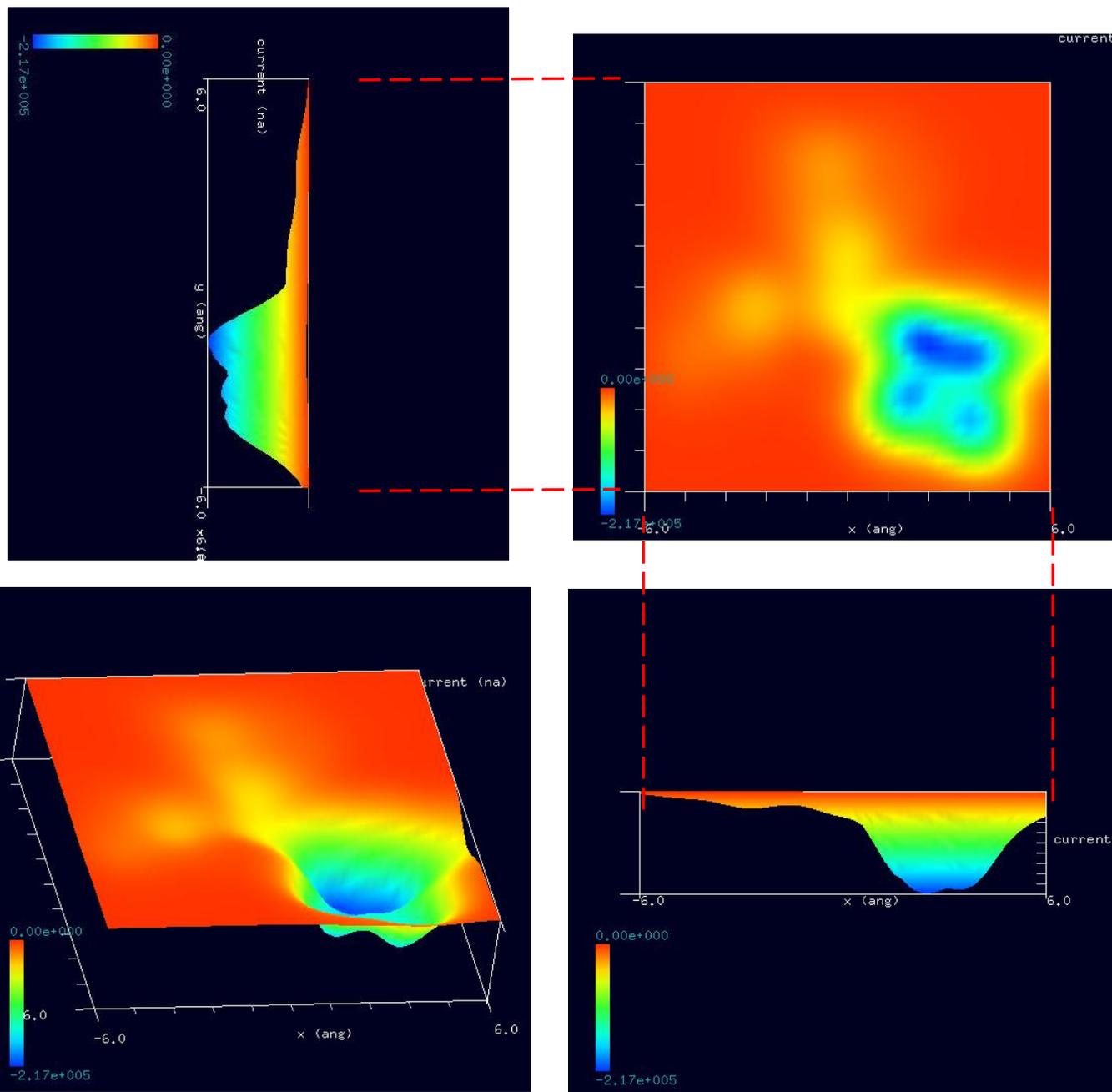
設定条件

TIPバイアス電圧+4Vでの、シミュレーション結果・Rainbow色表示モデルをSIDE（左上図）、TOP（右上図）、FRONT（右下図）、俯瞰図（左下図）として示します。



バイアス電圧+4Vまたはバイアス電圧-4Vを minimum, maximum共に設定します（電圧固定）。

TIPバイアス電圧 $-4V$ での、シミュレーション結果
・Rainbow色表示モデルをSIDE (左上図)、
TOP (右上図)、FRONT (右下図)、俯瞰図 (左下図)
として示します。

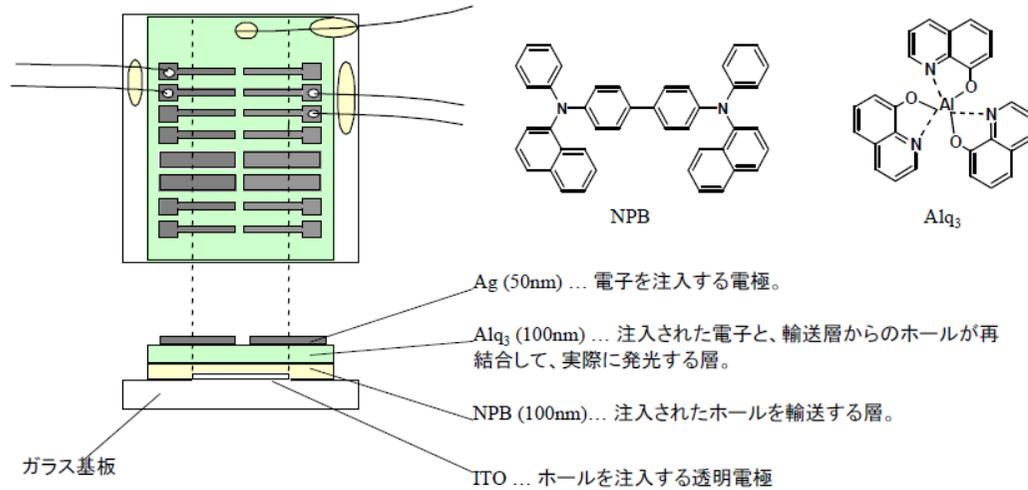


・ Alq3 について

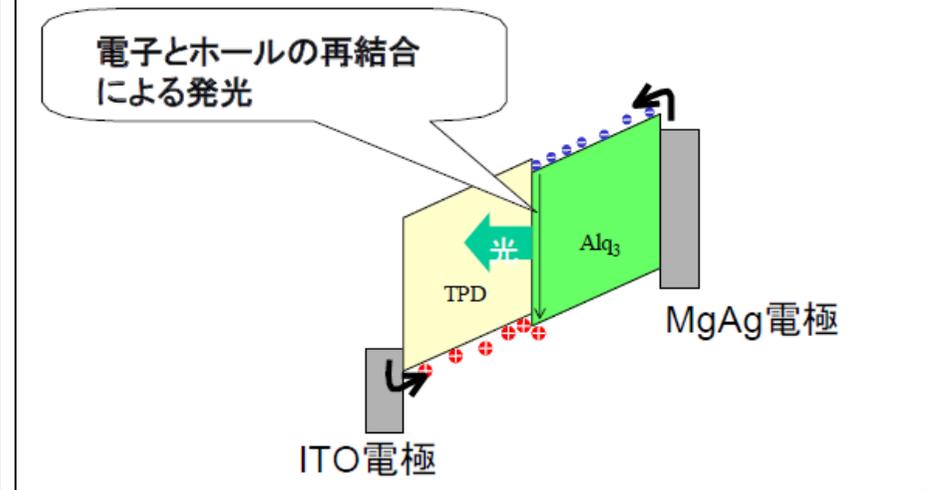
トリス(8-キノリノラト)アルミニウム (tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium) は、アルミニウム金属と3つの8-キノリノール配位子の二座配位による錯体であり、有機ELパネルの発光材料である。一般にAlq3 と略され、mer体とfac体の幾何異性体が知られている。この化合物は8-キノリノールとアルミニウム(III)との反応によって得られる。Alq3 は最初の有機EL (OLED) デバイスの素子として知られており、キノリン環に様々な置換基を導入した化合物のルミネッセンス特性が広く研究されている。(wikipedia)

Alq3 は、電子輸送層および発光層 (緑色) として用いられることが多い。

有機EL素子の構造



動作メカニズム



(2図とも、「有機EL素子の作製と発光測定」 分子科学研究所 平本教授他より)

有機EL素子に電圧を印加することによって、プラス極 (ITO) 側からはホールが、マイナス極 (MgAg) 側からは電子が、有機薄膜中に注入される。両者は電界に沿って有機薄膜中を移動し、界面で出会う。この時ホールと電子が再結合することによって発光分子 (Alq3) の励起状態が生成し、それが基底状態に落ちるときに光子を放出する。ホール輸送層 (NPB) は電極からのホール注入と輸送を助け、また、反対から来た電子をブロックして閉じ込めて再結合効率を高める。(有機EL素子の作製と発光測定 分子科学研究所 平本教授他より)

・ 電子輸送材料

陰極から電子を注入し輸送する機能を持つ。ホール輸送層と同様に、バンドギャップが広い材料が好ましい。また、発光層内で生成した励起子の移動を阻止する働きもあるため、励起子阻止層や、BCP はホールの移動を阻止する作用があるため、ホールブロッキング層として使われることもある。

(シグマ アルドリッチ ジャパンより)

・発光材料

発光材料として最も有名なものは、Alq3 であり、ホール輸送層と組み合わせて用いられる。その他にも、金属錯体には電子輸送性を併せ持つ発光材料も多く発表されている。発光材料の中でも、高濃度条件下で蛍光量子収率が減少（濃度消光）する材料は、ホスト材料に発光材料を分散させて用いる。このような材料には、希薄状態で100%近い蛍光量子収率を示すレーザー色素材料であるCoumarin やDCM、ルブレン等がある。

(シグマ アルドリッチ ジャパンより)

有機EL素子、有機トランジスタ素子ともに、キャリア注入による動作がメインとなっており、無機半導体のようなドーピングを用いるケースは少なくなっている。有機EL素子と有機トランジスタ素子の違いは、膜厚の違いのみで、キャリア注入方式による動作は同じとなっている。

トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム

Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum

sublimed grade, 99.995% trace metals basis

別名: 8-ヒドロキシキノリン アルミニウム塩, Alq3,

アルミニウム 8-ヒドロキシキノリナート, アルミニウムオキシナート,

トリス-(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム

CAS番号 2085-33-8 分子式 (Hill方式) C₂₇H₁₈AlN₃O₃ 分子量 459.43

有機ELデバイス用発光材料（緑色）および電子輸送材料として有用です。

(シグマ アルドリッチ ジャパンより)



類例：DFTB_STS（量子論的SPM像シミュレータ・走査トンネル分光）によるAlq3分子の検証 計算事例⑬

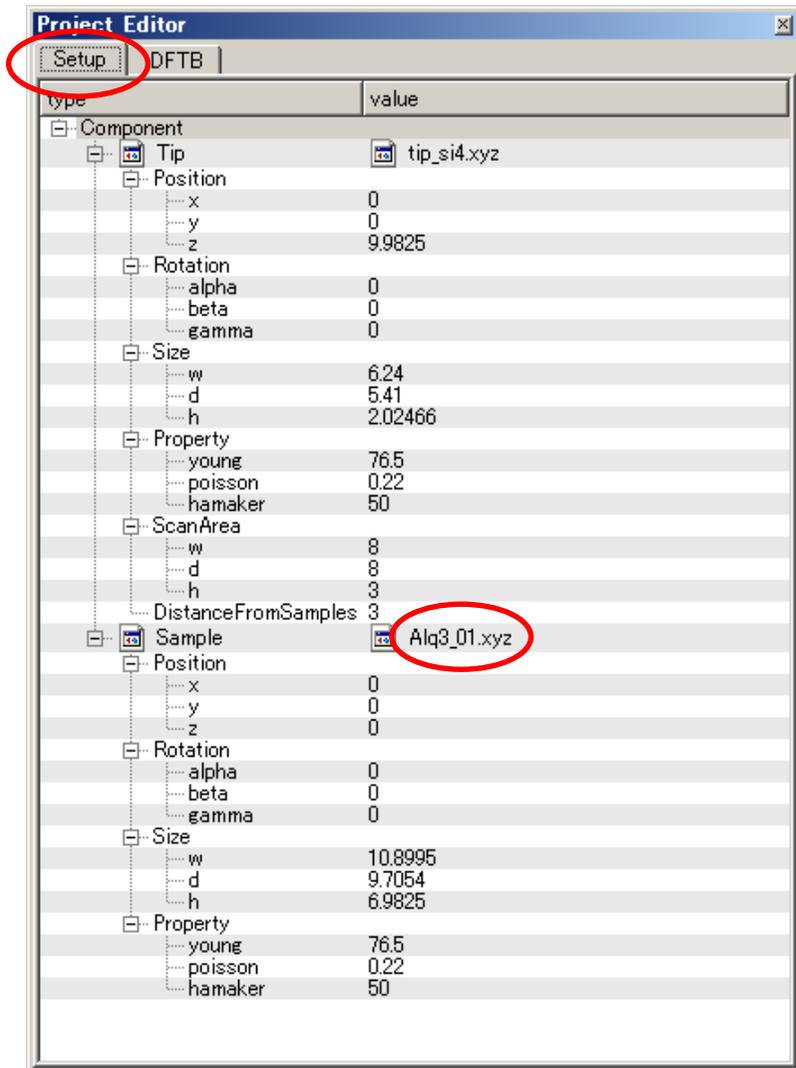
計算モード識別（番号）プロジェクト名：[project_file_for_beginners_version_DFTB_STS_Organic_alq3_center_broad](#)

Alq3分子において、下図探針ポイント位置での、走査トンネル分光シミュレーションを行いました。

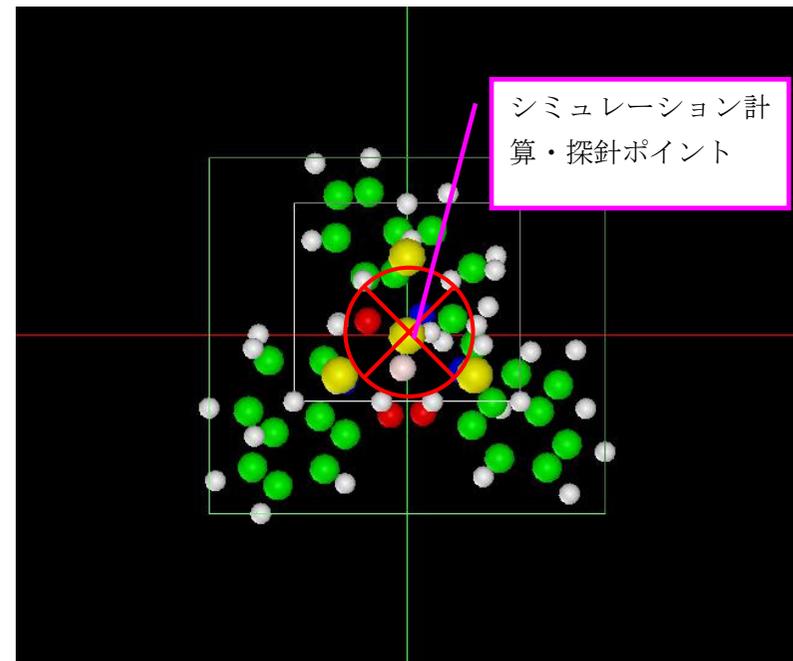
電圧・電流曲線とスペクトル曲線 $((dI/dV)/(I/V))$ を示します。

-0.5V、-3.5V近辺および+3.5V近辺に、急峻な変化があるグラフが得られています。

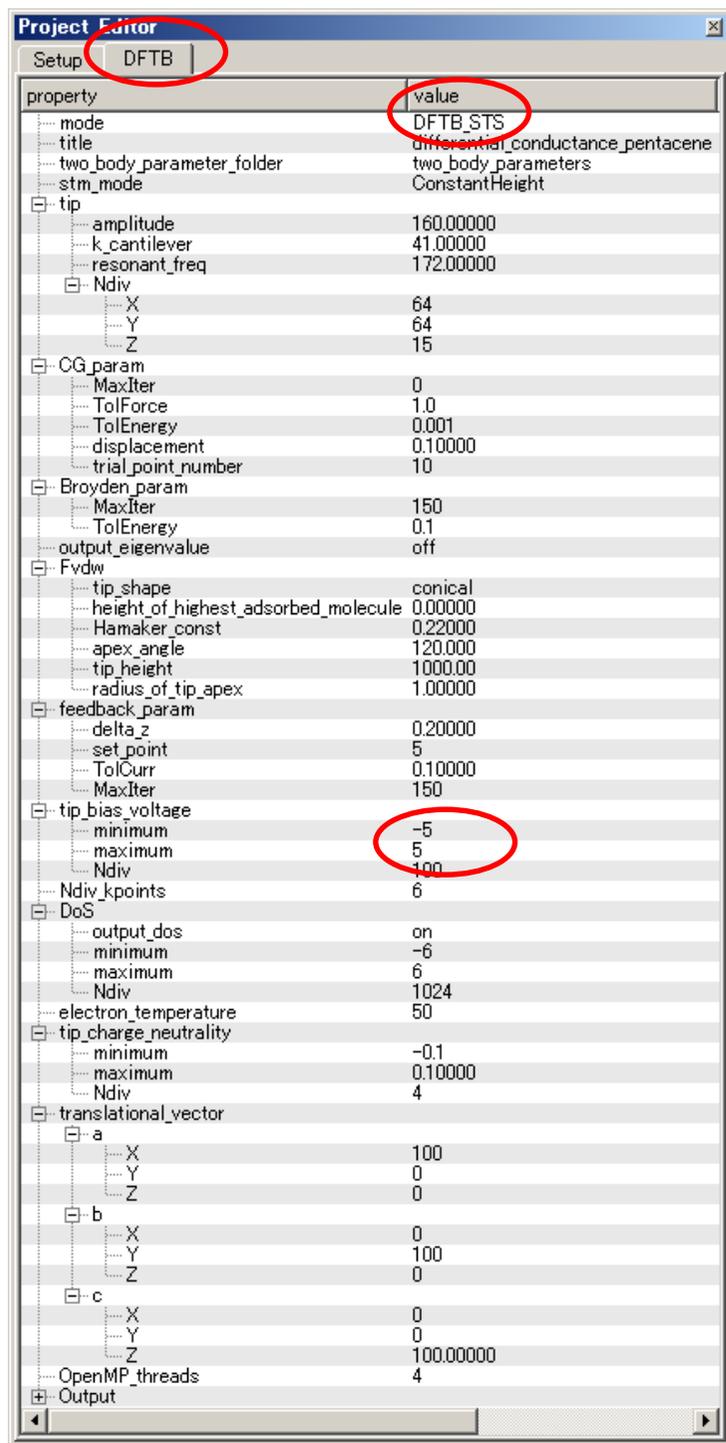
バンドギャップの存在を再現していることがわかります。



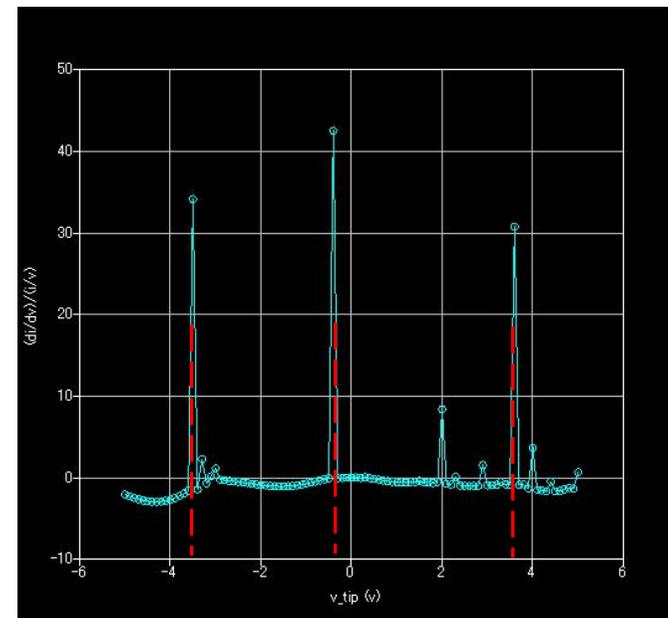
類例のセットアップ条件



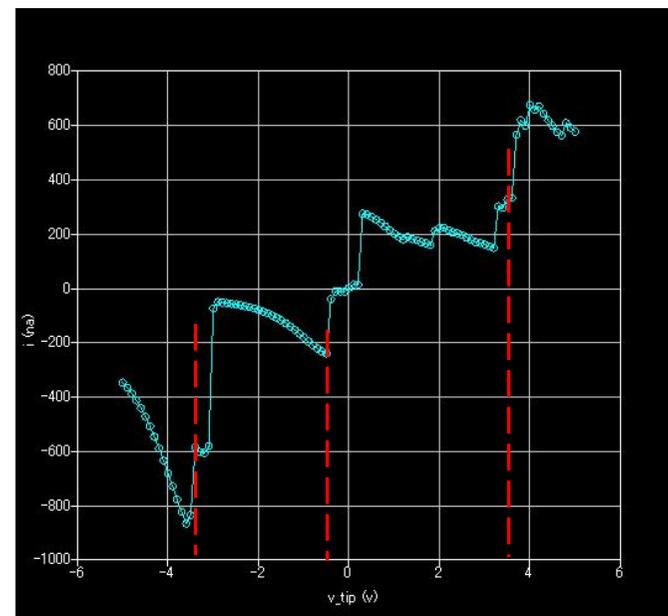
シミュレーション計算・探針ポイント位置



類例の設定条件



スペクトル曲線



電圧・電流曲線

5・DFTB（量子論的SPM像シミュレータ）FreqShift（周波数シフト画像シミュレーション）計算事例⑭

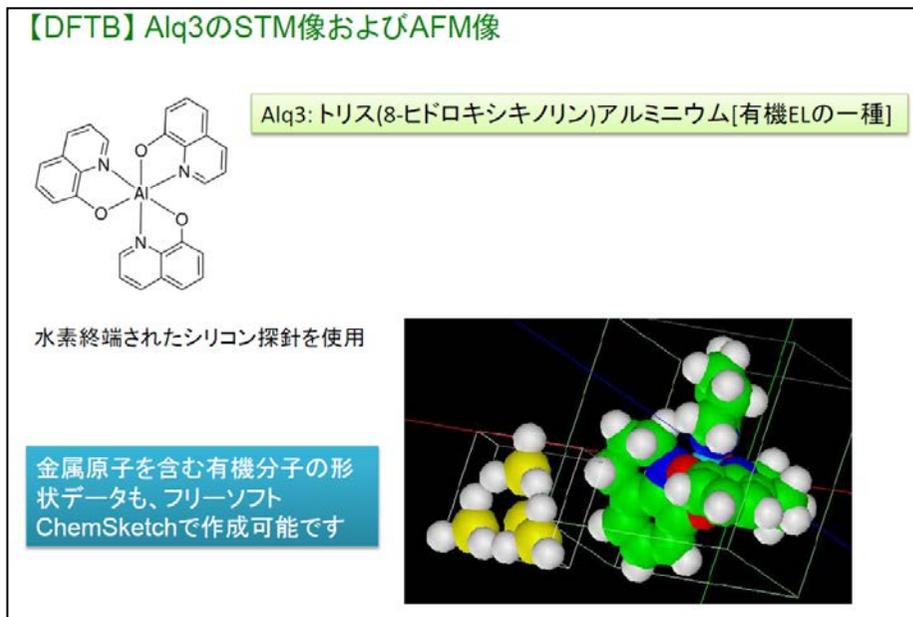
●DFTB：FreqShift（周波数シフト画像シミュレーション）Alq3

計算モード識別番号：[DFTB_FreqShift_Organic_005]

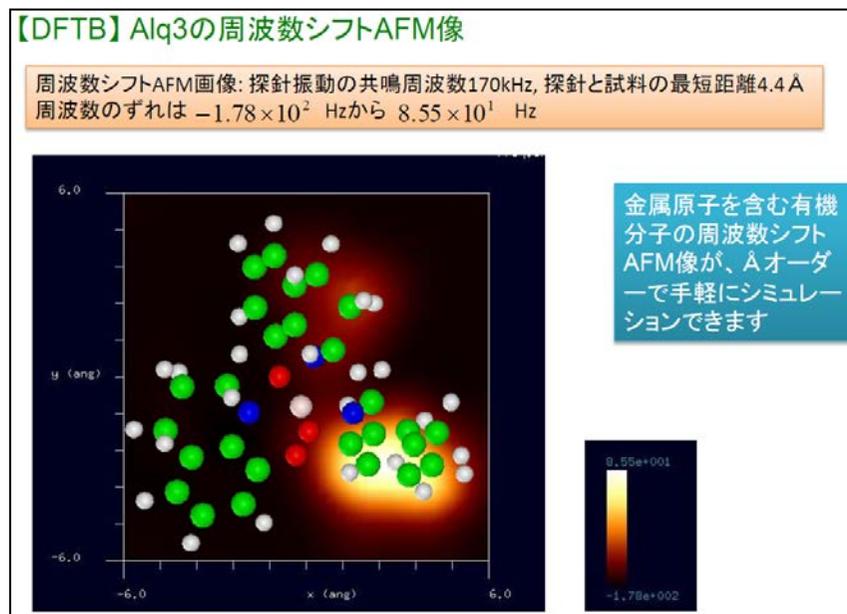
ソルバ・モード・計算例アドレス https://www.aasri.jp/pub/spm/project_samples/DFTB/FreqShift/DFTB_FreqShift.php

分類：DFTB、周波数シフト画像シミュレーション、 μm オーダー、有機半導体

事例紹介ページを下図に示します。



事例紹介ページ1



事例紹介ページ2

本事例は、**Alq3**を、DFTB周波数シフトAFM画像でシミュレートします。

スキャンエリアの設定は有効です。**周期境界は考慮せず、モノマーとして解析します**。探針は作成済みデータ「tip_si4.xyz」を用います。

「量子論的SPM像シミュレータ」での計算モードは、DFTB_AFM, DFTB_STM, DFTB_STS, DFTB_KPFFM, DFTB_BANDが選択できます。それぞれ、原子間力顕微鏡像計算、トンネル電流顕微鏡像計算、トンネル電流分光計算、ケルビンプローブ力顕微鏡像計算、試料のバンド構造計算に対応します。

本紹介事例は、「**DFTB_AFM：原子間力顕微鏡（周波数シフト）像計算**」です。各原子上に働く力は、ヘルマン・ファインマン力として、全エネルギーを各原子位置について微分し、得ることができます。得られた原子間力を使用して、古典力場法で用いた周波数シフトの式へ代入することで、周波数シフトを得ることができます。AFM像の周波数シフトの計算では、実験値と直接比較を可能とするため、マクロな物体としてのファンデルワールス力を現象論的に考慮しています。本計算事例の入力条件について記載します。

試料探針間距離は、約「**4.35916 Å**」、スキャンエリアは「**W12 Å × D12 Å × H3.5 Å**」と設定されています。TIPバイアス電圧は「**4V**」と設定されています。

試料モデルの回転が設定されています。**探針振動の共鳴周波数を「170kHz**」と設定しています。

Alq3は、電子輸送層および発光層として用いられることが多い物質です。

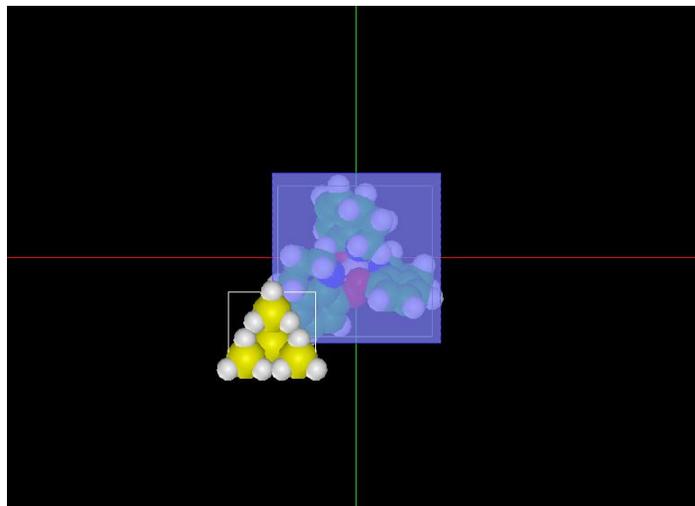
以下に、紹介事例のセットアップ条件（下左図）とシミュレーション・モデルとスキャンエリアをTOP（中央上図）、SIDE（右上図）、FRONT（中央下図）、俯瞰（右下図）として示します。

Project Editor

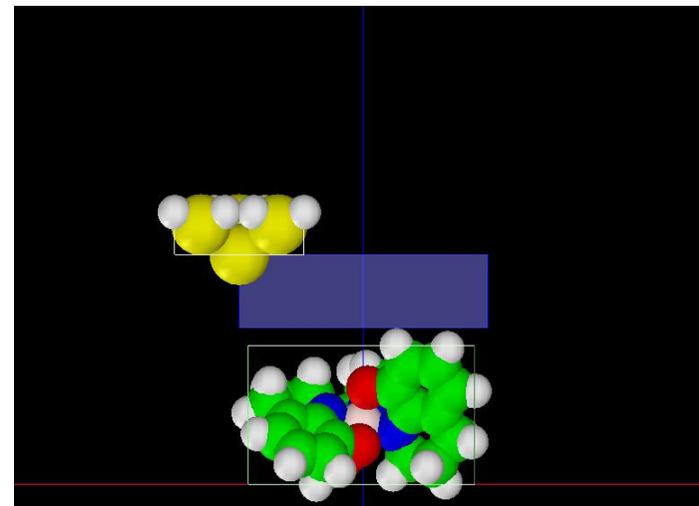
Setup | DFTB

| type | value |
|---------------------|------------------|
| Component | |
| Tip | tip_si4.xyz |
| Position | |
| x | -6 |
| y | -6 |
| z | 11 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 6.24 |
| d | 5.41 |
| h | 2.02466 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |
| ScanArea | |
| w | 12 |
| d | 12 |
| h | 3.5 |
| DistanceFromSamples | 4.35916 |
| Sample | Alq3_01.xyz |
| Position | |
| x | 0 |
| y | 0 |
| z | 0 |
| Rotation | |
| alpha | 15 |
| beta | 10 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 10.9295267760984 |
| d | 10.5578223801906 |
| h | 6.64083954704632 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |

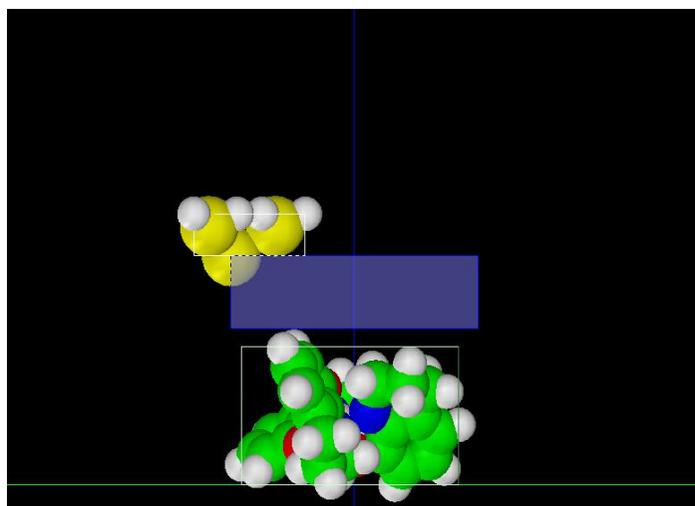
事例モデルのセットアップ条件



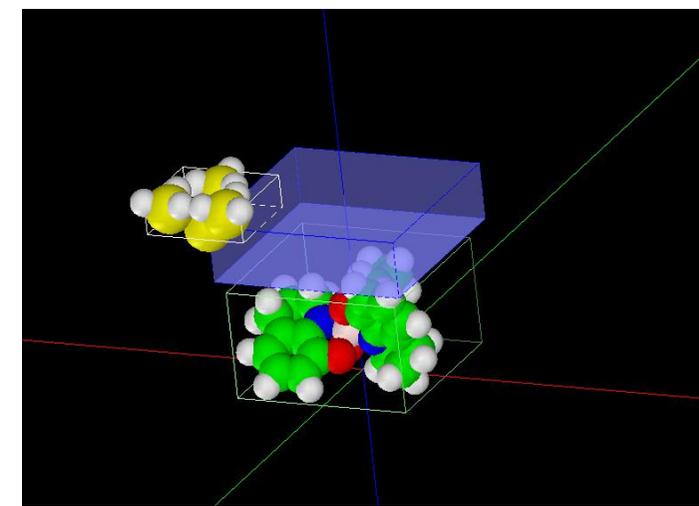
TOP



SIDE



FRONT



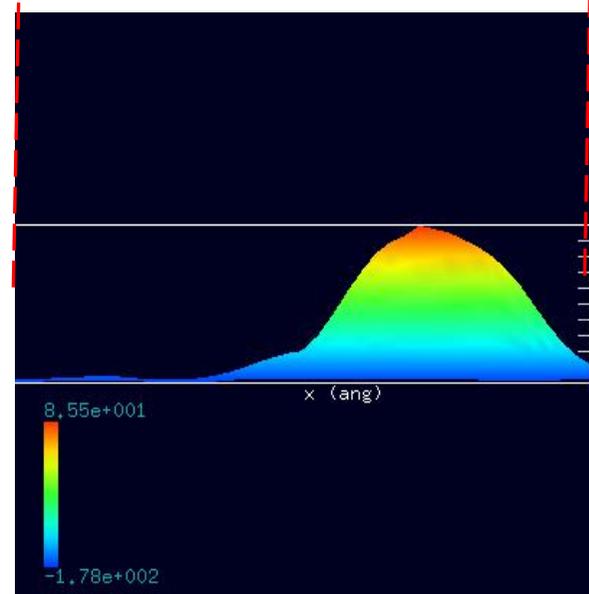
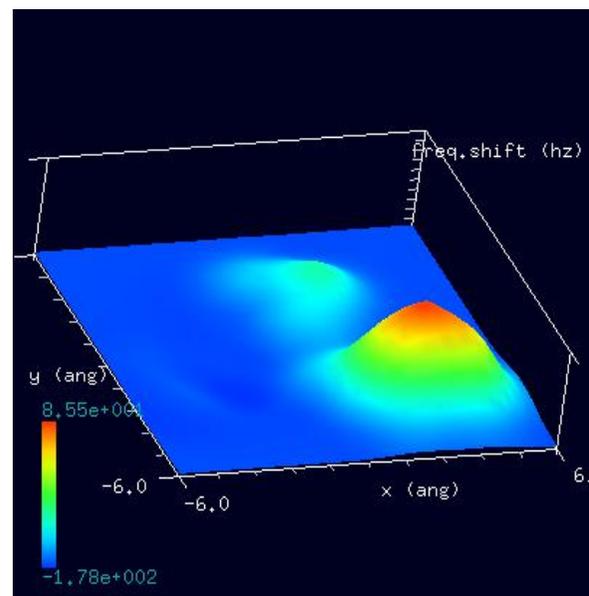
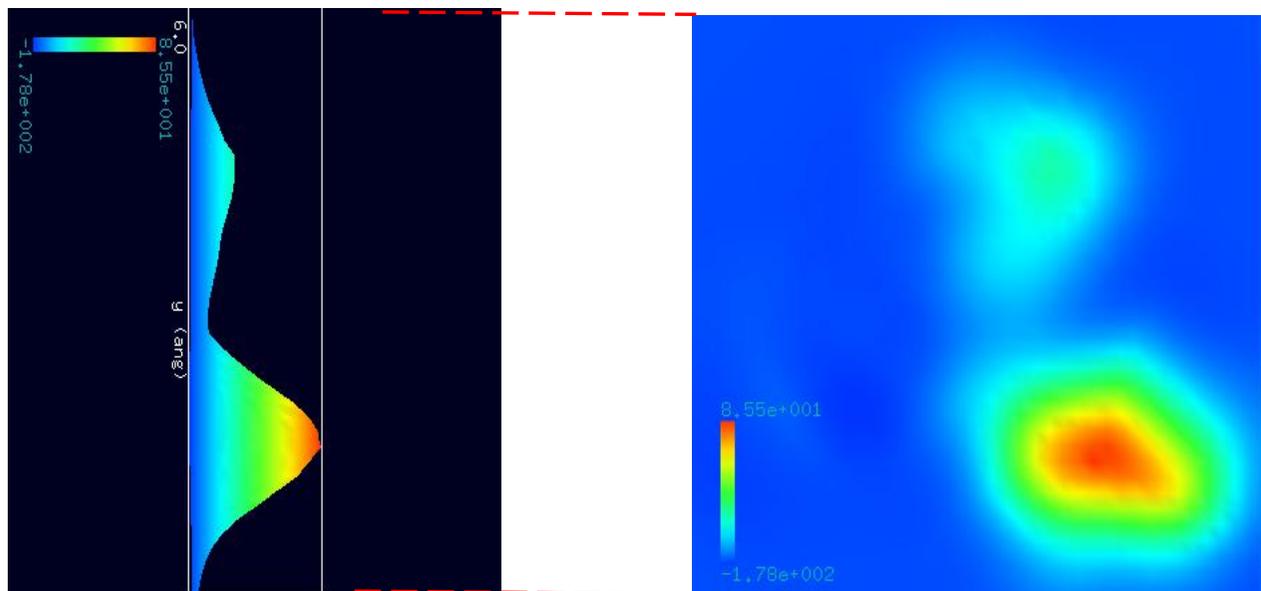
俯瞰

以下に、紹介事例の設定条件（下左図）とシミュレーション結果をTOP（右上図）、SIDE（中央上図）、FRONT（右下図）、俯瞰（中央下図）として示します。

Project Editor

Setup **DFTB**

| property | value |
|-------------------------------------|---------------------|
| mode | DFTB_AFM |
| title | Alq3 |
| two_body_parameter_folder | two_body_parameters |
| tip | |
| amplitude | 160 |
| k_cantilever | 40 |
| resonant_freq | 170 |
| Ndiv | |
| X | 40 |
| Y | 40 |
| Z | 10 |
| CG_param | |
| MaxIter | 0 |
| TolForce | 1 |
| TolEnergy | 0.001 |
| displacement | 0.1 |
| trial_point_number | 10 |
| Broyden_param | |
| MaxIter | 30 |
| TolEnergy | 10 |
| output_eigenvalue | off |
| Fvdw | |
| tip_shape | conical |
| height_of_highest_adsorbed_molecule | 0.00000 |
| Hamaker_const | 0.22000 |
| apex_angle | 160 |
| tip_height | 1000.00 |
| radius_of_tip_apex | 1.00000 |
| tip_bias_voltage | |
| minimum | 4 |
| maximum | 4 |
| Ndiv | 100 |
| Ndiv_kpoints | 4 |
| electron_temperature | 50 |
| tip_charge_neutrality | |
| minimum | -0.1 |
| maximum | 0.10000 |
| Ndiv | 4 |
| translational_vector | |
| a | |
| X | 100 |
| Y | 0 |
| Z | 0 |
| b | |
| X | 0 |
| Y | 100 |
| Z | 0 |
| c | |
| X | 0 |
| Y | 0 |
| Z | 100.00000 |
| solver_type | CPU |
| OpenMP_threads | 4 |
| Output | |



設定条件

量子論的 SPM シミュレータの AFM 像計算では、探針と試料表面が接触しない非接触 AFM (NC-AFM) の計算を行う。非接触 AFM では探針を振動させながら試料表面を走査し、探針が試料表面から受ける力によって生じる振動数や位相の変化を画像化する。振動の変化を計測する方法としては、振動の振幅の変化を計測する AM-AFM と振動の共鳴周波数の変化を計測する FM-AFM の二つがある。FM-AFM の方がより感度が高く、高い分解能での観測が可能であると言われる。量子論的 SPM シミュレータでは振動数の変化を感知する FM-AFM を扱い、周波数シフト像を計算して出力する。(SPMガイドブック)

6・DFTB_STM (量子論的SPM像シミュレータ) ConstHeightSTM (高さ一定STM画像シミュレーション)

計算事例⑮、⑯

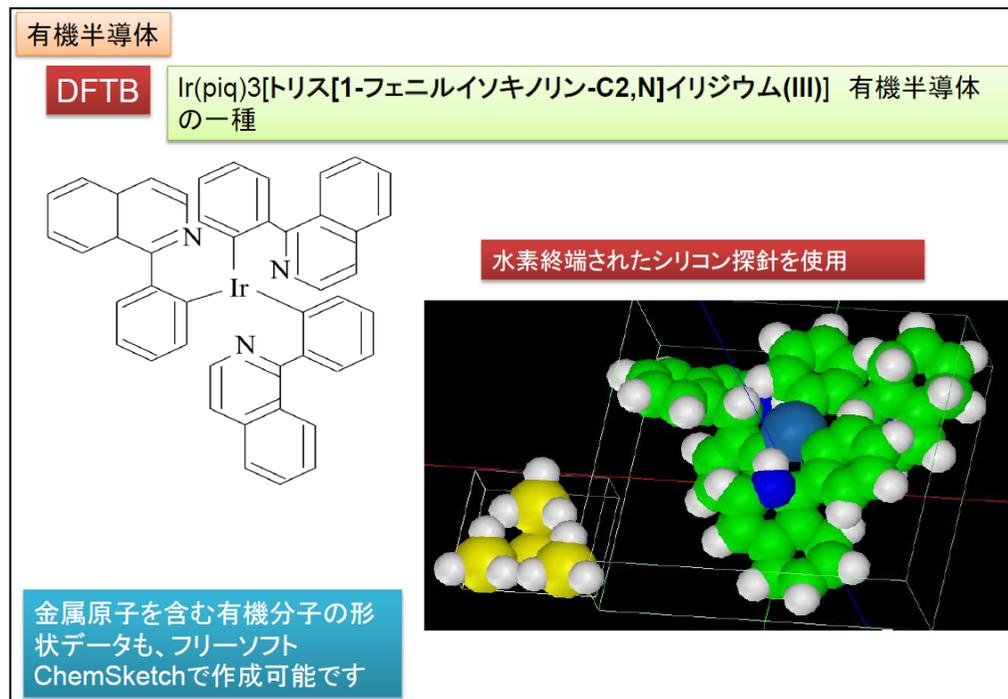
●DFTB : ConstHeightSTM (高さ一定 STM 画像シミュレーション) Ir(piq)3

計算モード識別番号: [DFTB_ConstHeightSTM_Organic_013]

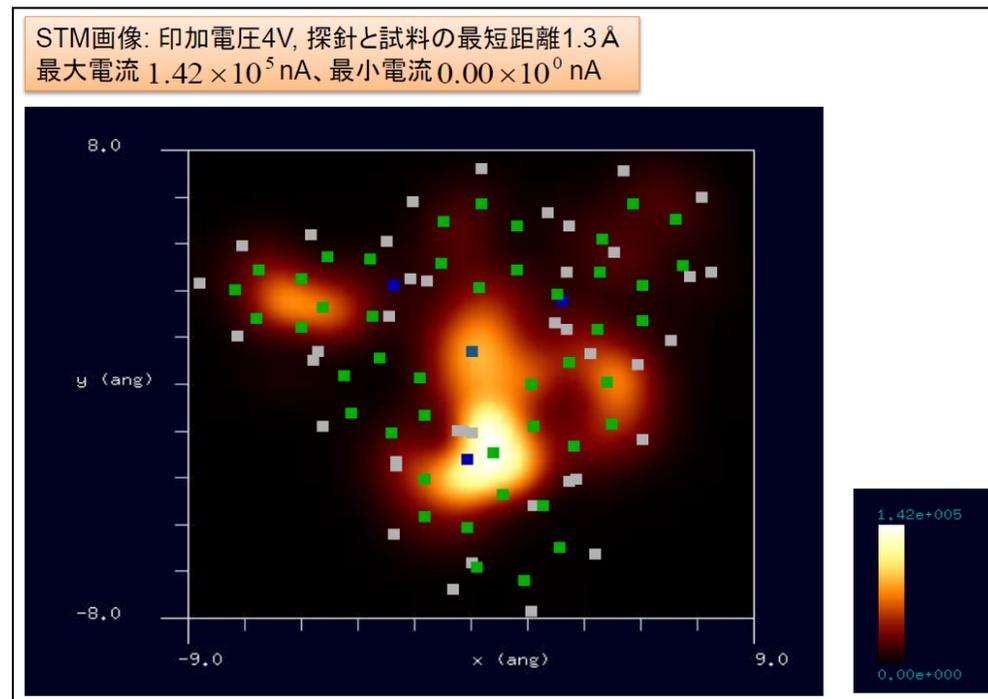
ソルバ・モード・計算例アドレス https://www.aasri.jp/pub/spm/project_samples/DFTB/ConstHeightSTM/DFTB_ConstHeightSTM.php

分類: DFTB、高さ一定STM画像シミュレーション、 μm オーダー、有機半導体

事例紹介ページを下図に示します。



事例紹介ページ1



事例紹介ページ2

本事例は、Ir(piq)3を、DFTB高さ一定のトンネル電流像でシミュレートします。探針は作成済みデータ「tip_si4.xyz」を用います。スキャンエリアの設定は有効です。シミュレーションはモノマーとして解析されます。

本計算事例の入力条件について記載します。「STM_MODE」は「ConstantHeight」(Default、指定のない場合: 探針の高さ一定モード)に設定しています。並列化処理設定を行っています(2スレッド対応)。バイアス電圧 +4.0V とバイアス電圧 -4.0V での計算を設定条件で行わせました。

試料探針間距離は、約「1.2734 Å」、スキャンエリアは「W18 Å × D16 Å × H0.0 Å」と設定されています。

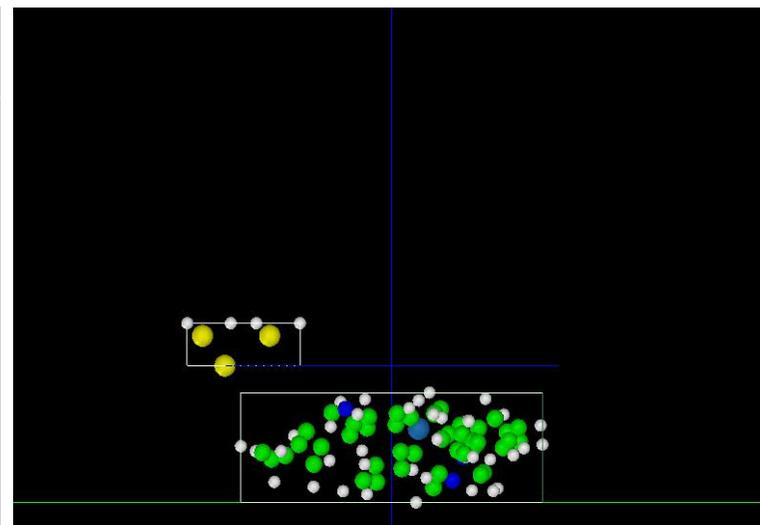
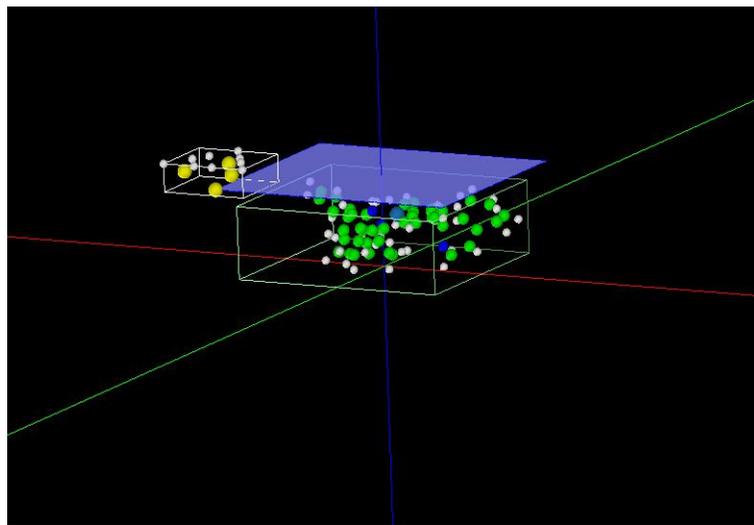
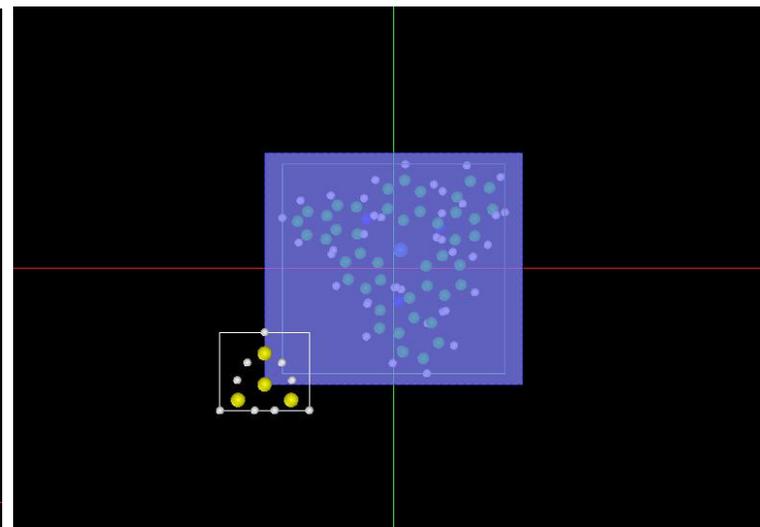
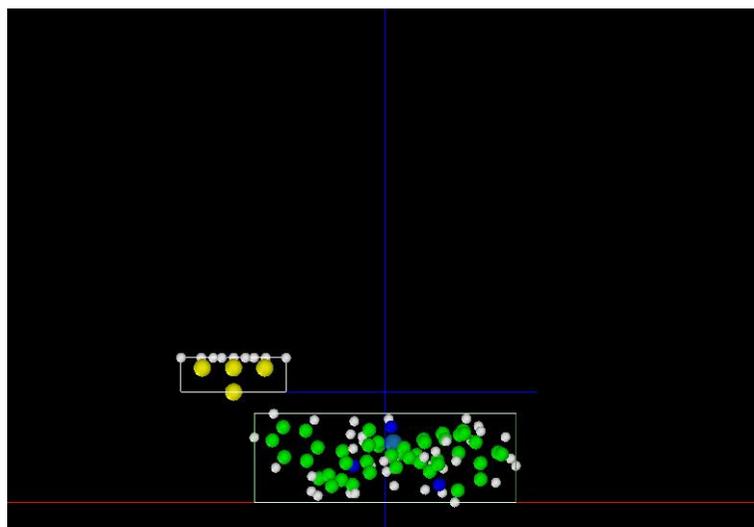
試料バイアス電圧の正負で、明確にSTM像の明暗が反転する事(半導体としての性質)がわかります(バンドギャップの再現)。

以下に、紹介事例のセットアップ条件（下左図）とシミュレーション・モデルとスキャンエリアをTOP、SIDE、FRONT、俯瞰として示します。

Project Editor

Setup DFTB

| type | value |
|---------------------|----------------|
| Component | |
| Tip | tip_si4.xyz |
| Position | |
| x | -9 |
| y | -8 |
| z | 6.5 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 6.24 |
| d | 5.41 |
| h | 2.02466 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |
| ScanArea | |
| w | 18 |
| d | 16 |
| h | 0 |
| DistanceFromSamples | 1.2734 |
| Sample | 1_piq_3_02.xyz |
| Position | |
| x | 0 |
| y | 0 |
| z | 0 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 15.5292 |
| d | 14.4676 |
| h | 5.2266 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |



事例モデルのセットアップ条件

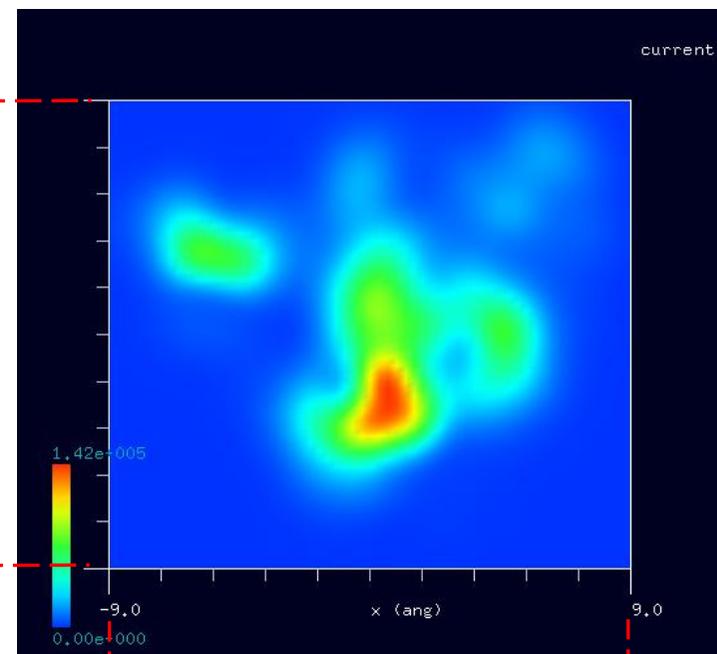
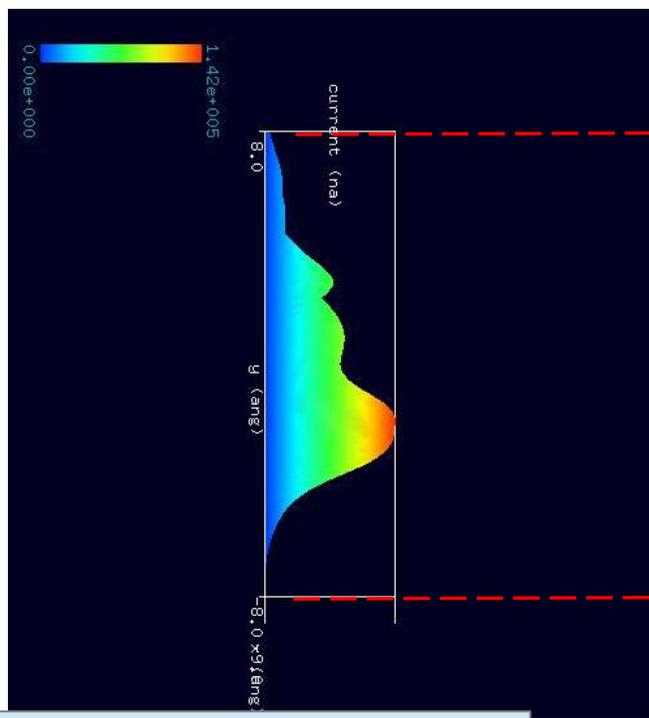
Project Editor

Setup **DFTB**

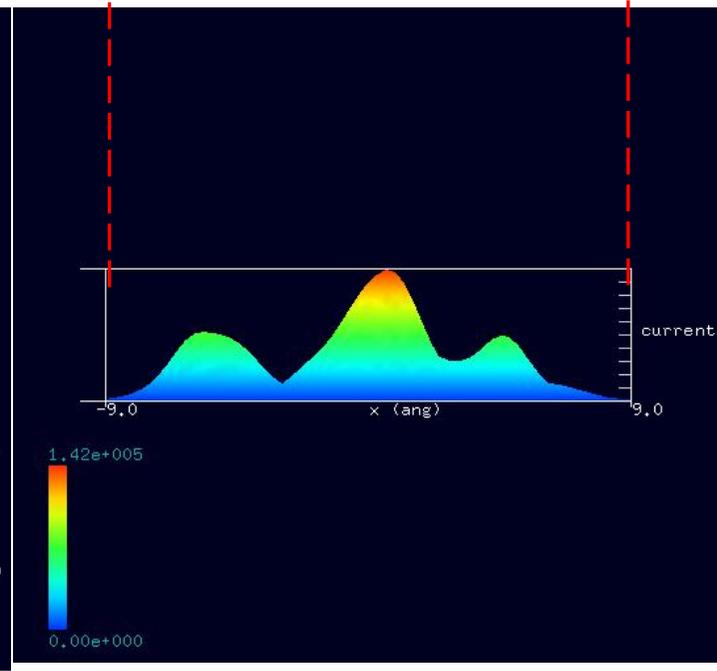
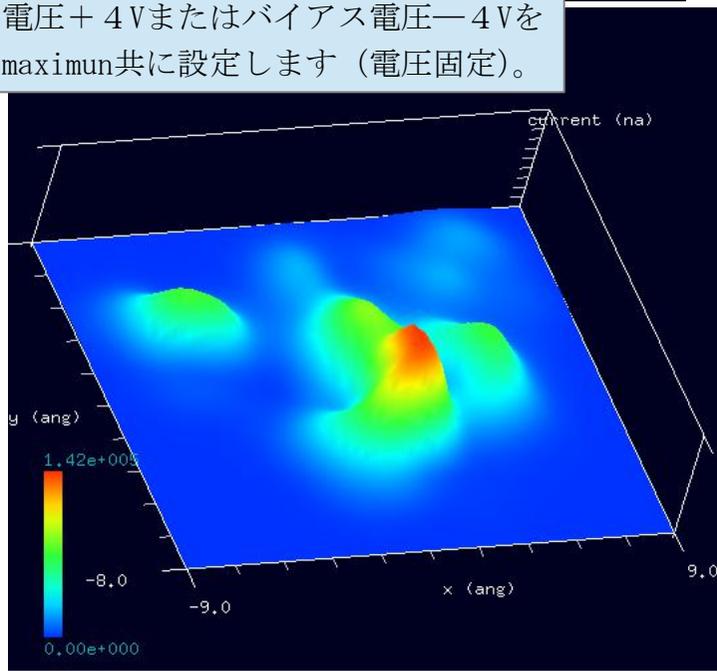
| property | value |
|-------------------------------------|---------------------|
| mode | DFTB STM |
| title | Fig 3 |
| two_body_parameter_folder | two_body_parameters |
| tip | |
| amplitude | 10 |
| k_cantilever | 40 |
| resonant_freq | 170 |
| Ndiv | |
| X | 60 |
| Y | 60 |
| Z | 0 |
| CG_param | |
| MaxIter | 0 |
| TolForce | 1 |
| TolEnergy | 0.001 |
| displacement | 0.1 |
| trial_point_number | 10 |
| Broyden_param | |
| MaxIter | 30 |
| TolEnergy | 10 |
| output_eigenvalue | off |
| Fvbw | |
| tip_shape | conical |
| height_of_highest_adsorbed_molecule | 0.00000 |
| Hamaker_const | 0.22000 |
| apex_angle | 160 |
| tip height | 1000.00 |
| radius_of_tip_apex | 1.00000 |
| tip_bias_voltage | |
| minimum | 4 |
| maximum | 4 |
| Ndiv | 100 |
| Ndiv_kpoints | 4 |
| electron_temperature | 50 |
| tip_charge_neutrality | |
| minimum | -0.1 |
| maximum | 0.10000 |
| Ndiv | 4 |
| translational_vector | |
| a | |
| X | 100 |
| Y | 0 |
| Z | 0 |
| b | |
| X | 0 |
| Y | 100 |
| Z | 0 |
| c | |
| X | 0 |
| Y | 0 |
| Z | 100 |
| solver_type | CPU |
| OpenMP_threads | 2 |
| Output | |

設定条件

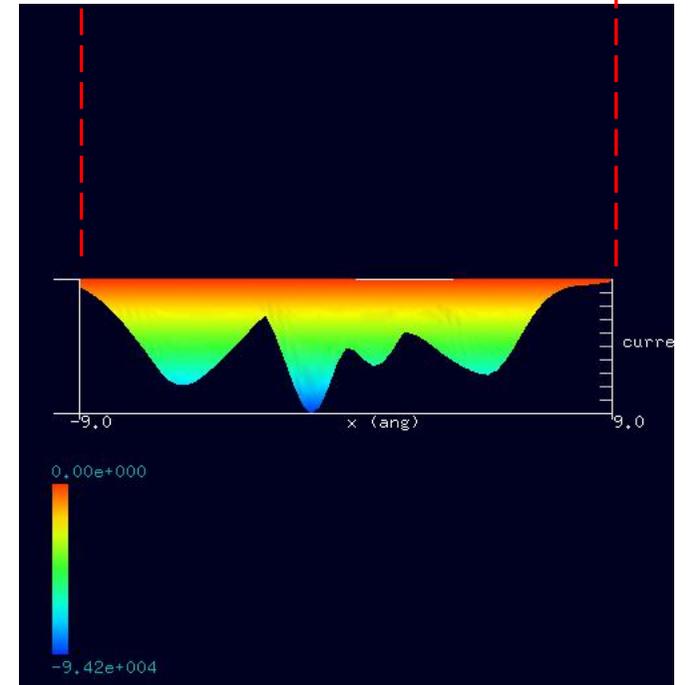
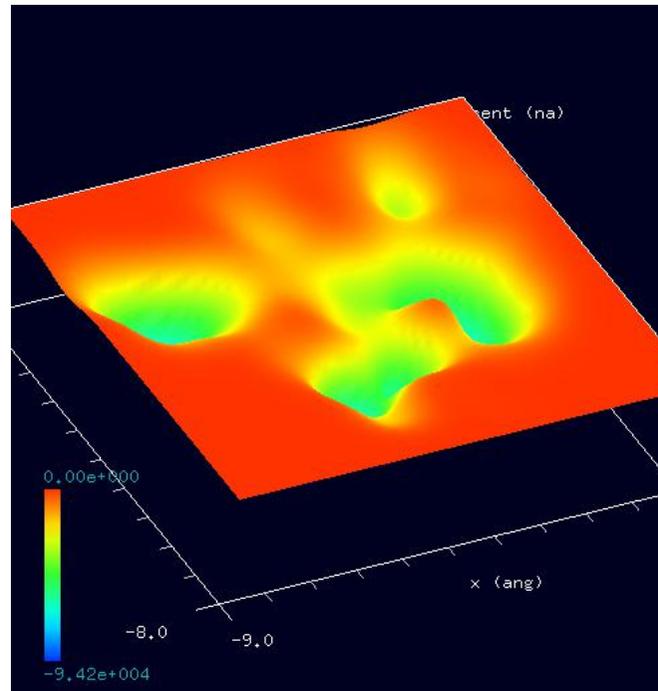
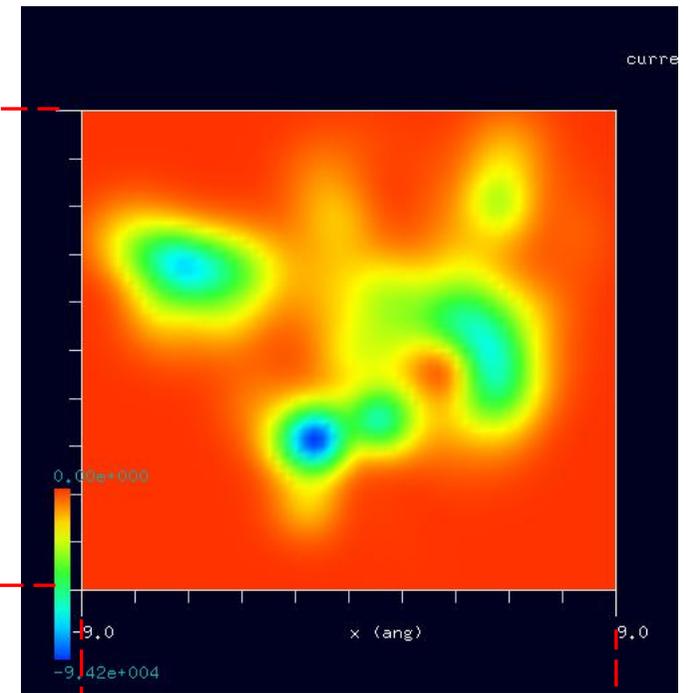
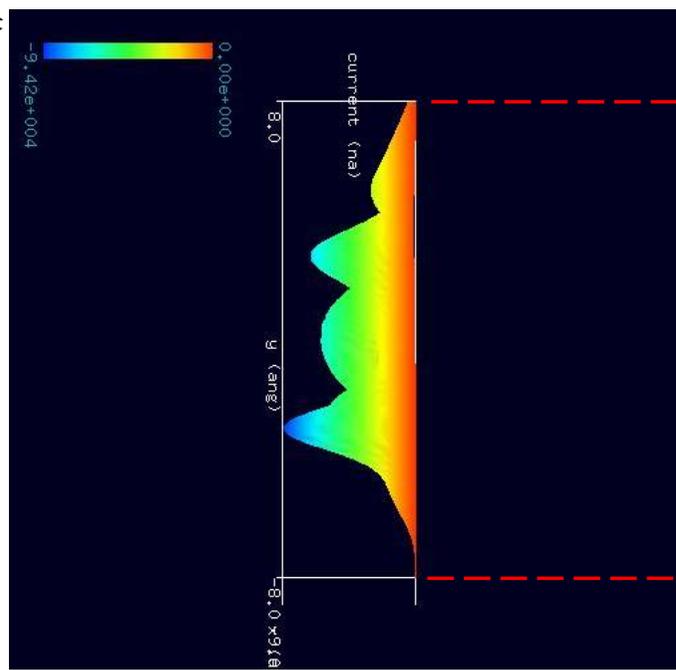
TIPバイアス電圧+4Vでの、シミュレーション結果・Rainbow色表示モデルをSIDE（左上図）、TOP（右上図）、FRONT（右下図）、俯瞰図（左下図）として示します。



バイアス電圧+4Vまたはバイアス電圧-4Vを minimum, maximum共に設定します（電圧固定）。



TIPバイアス電圧 $-4V$ での、シミュレーション結果
・Rainbow色表示モデルをSIDE (左上図)、
TOP (右上図)、FRONT (右下図)、俯瞰図 (左下図)
として示します。



類例：DFTB_STS（量子論的SPM像シミュレータ・走査トンネル分光）によるIr(piq)3分子の検証 計算事例⑰

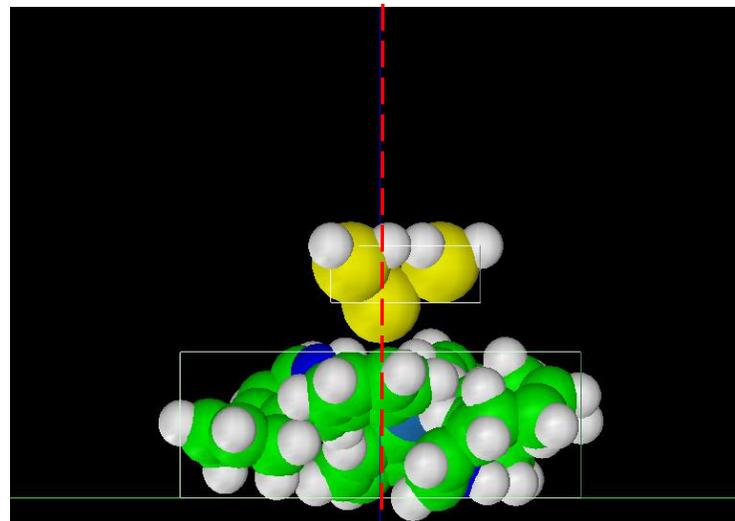
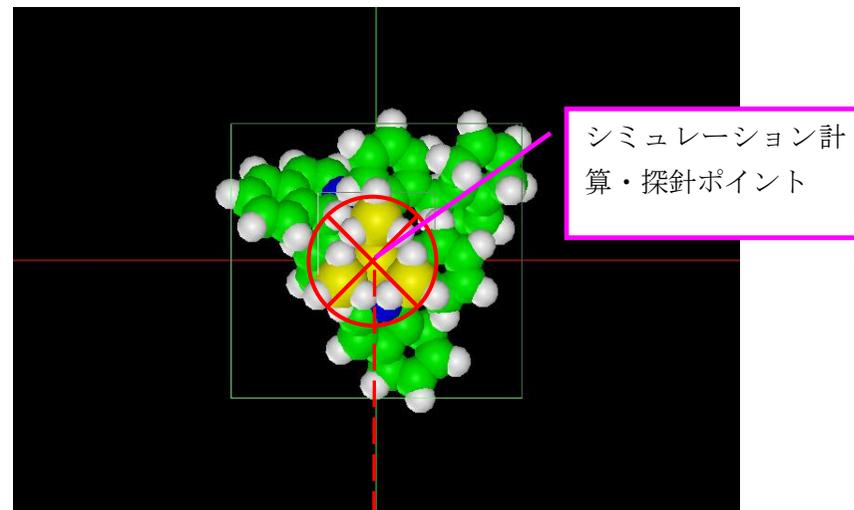
計算モード識別（番号）プロジェクト名：[project_file_for_beginners_version_DFTB_STS_Organic_013_center](#)

The screenshot shows the Project Editor interface with the following parameters:

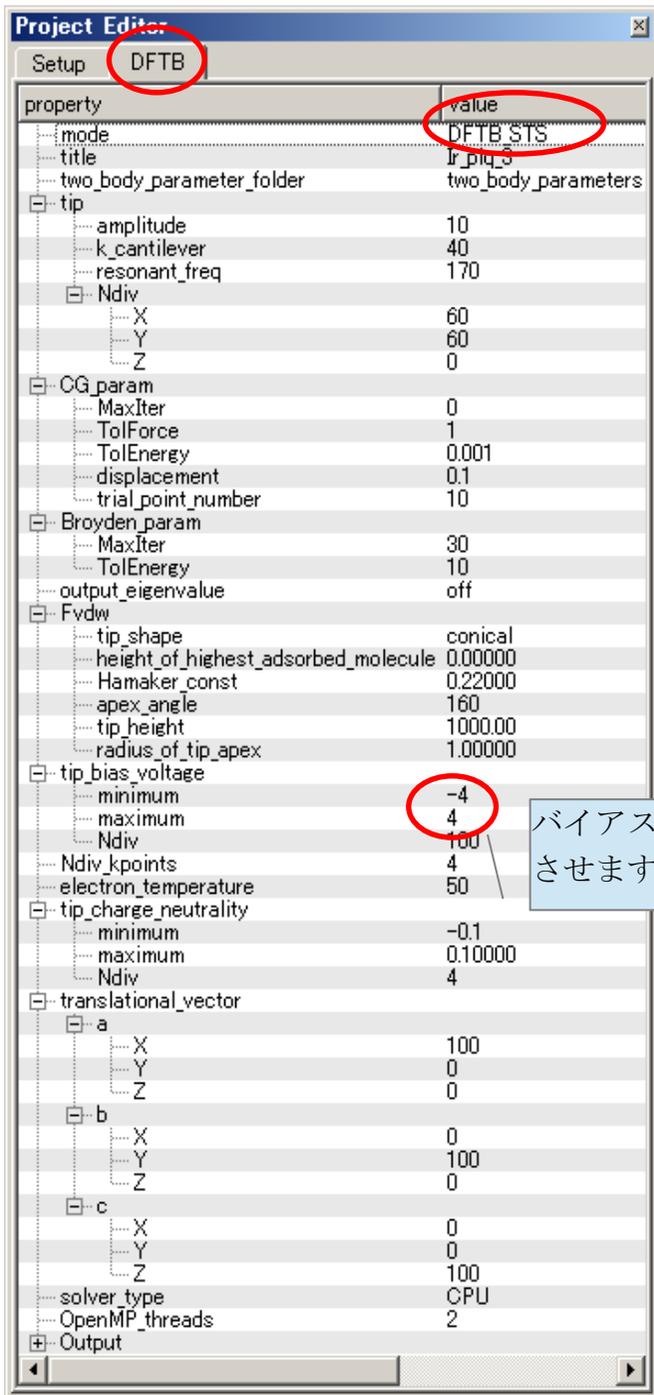
| type | value |
|---------------------|-----------------|
| Component | tip_si4.xyz |
| Tip | tip_si4.xyz |
| Position | |
| x | 0 |
| y | 0 |
| z | 7 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 6.24 |
| d | 5.41 |
| h | 2.02466 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |
| ScanArea | |
| w | 18 |
| d | 16 |
| h | 0 |
| DistanceFromSamples | 1.7734 |
| Sample | Ir_piq_3_02.xyz |
| Position | |
| x | 0 |
| y | 0 |
| z | 0 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 15.5292 |
| d | 14.4676 |
| h | 5.2266 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |

参考事例モデルのセットアップ条件

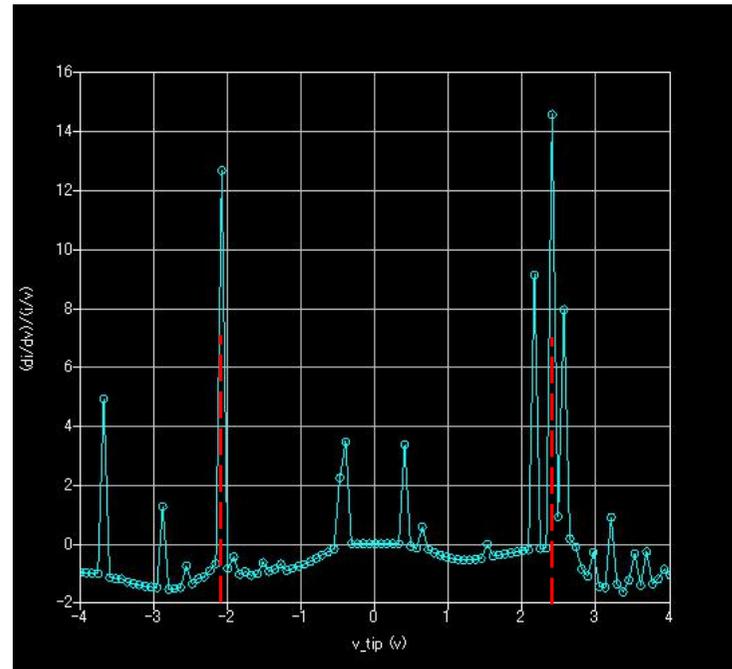
Ir(piq)3分子において、下図探針ポイント位置での、走査トンネル分光シミュレーションを行いました。電圧・電流曲線とスペクトル曲線((dI/dV)/(I/V))を示します。-2.0V近辺および+2.5V近辺に、急峻な変化があるグラフが得られています。バンドギャップの存在を再現していることがわかります。



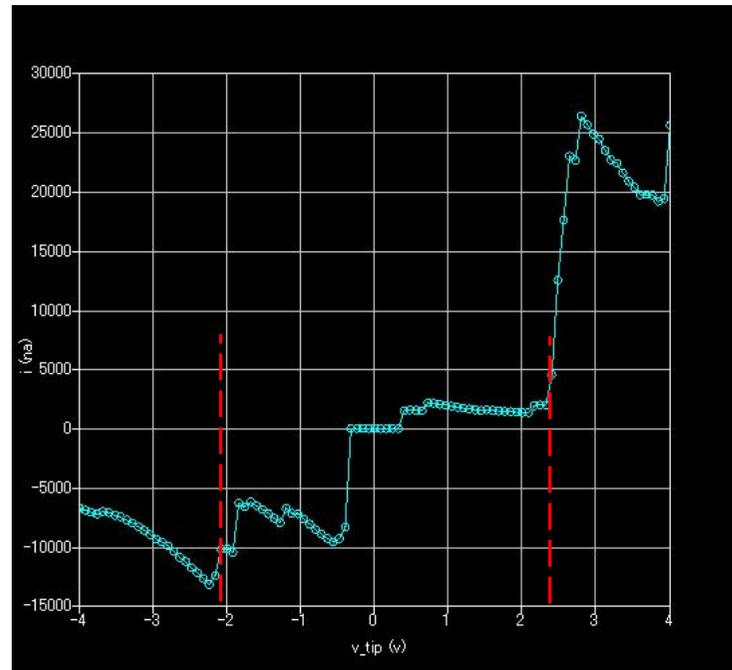
シミュレーション計算・探針ポイント位置



設定条件



スペクトル曲線



電圧・電流曲線

・ Ir(piq)3 について

CAS番号 435293-93-9 分子式 (Hill方式) C₄₅H₃₀IrN₃ 分子量 804.96

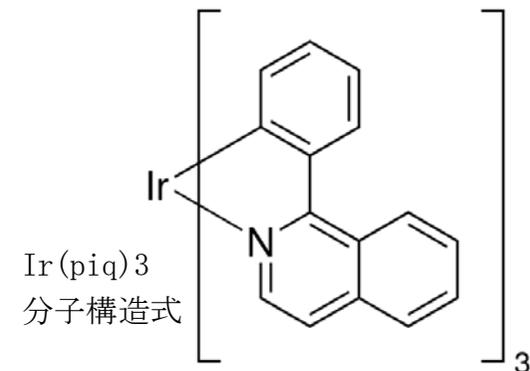
トリス[1-フェニルイソキノリン-C2,N]イリジウム(III)

Tris[1-phenylisoquinoline-C2,N]iridium(III)

別名: Ir(piq)3, トリス[1-フェニルイソキノリナート-C2,N]イリジウム(III)

有機EL(OLED)三重項発光体(赤色、燐光発光)

イリジウム錯体 (blue、green、redが揃っている)、遷移金属錯体



分子レベルの発光では発光過程の始状態と終状態のスピン多重度が同じものを「蛍光」といい、項間交差により同じでなくなるものを「燐光」という。スピン多重度が異なる遷移は禁制であるから寿命が長くなる。(wikipedia)

・ 蛍光・・・蛍光色、蛍光増白剤や蛍光不可視インク (普段は無色透明でブラックライトなどの短波長光照射中に発光発色)、プラズマディスプレイなどのモニター・蛍光灯・バックライト (冷陰極管)・ルミライト印刷の発光に使われる(無機)蛍光体 (普段は無色で短波長光照射で発光発色)、生物実験 (染色) での蛍光色素など。

・ 燐光 (蓄光)・・・蓄光塗料 (夜光塗料)、避難誘導標識など。

7・DFTB_STM (量子論的SPM像シミュレータ) ConstHeightSTM (高さ一定STM画像シミュレーション)

計算事例⑱、⑲

計算モード識別番号: [DFTB_ConstHeightSTM_Inorganic_017]

ソルバ・モード・計算例アドレス https://www.aasri.jp/pub/spm/project_samples/DFTB/ConstHeightSTM/DFTB_ConstHeightSTM.php

●DFTB : ConstHeightSTM (高さ一定 STM 画像シミュレーション) HOPG (グラフェン)

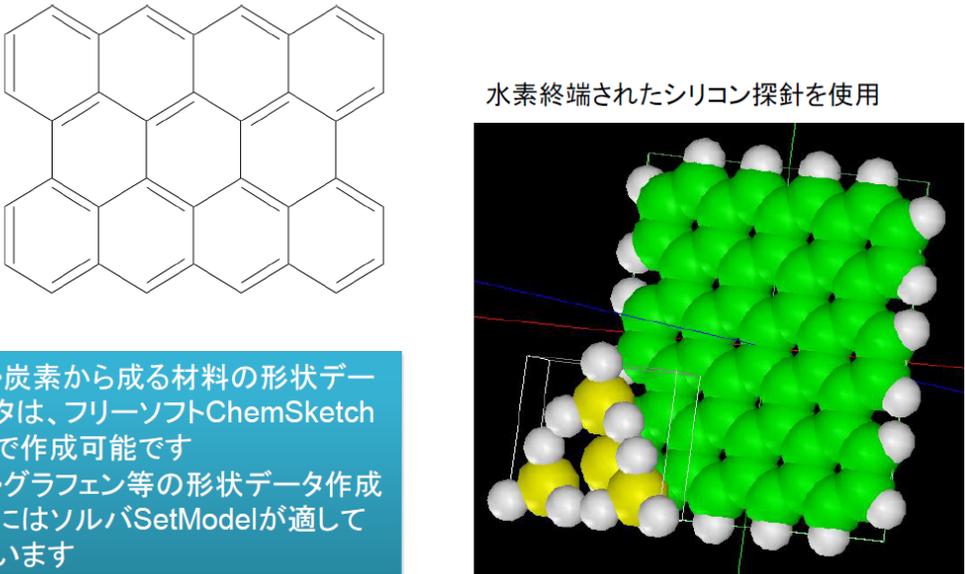
分類: DFTB、高さ一定STM画像シミュレーション、 μm オーダー、半導体

事例紹介ページを下図に示します。

エレクトロニクス

【DFTB】HOPGのSTM像およびAFM像

DFTB HOPG(高配向熱分解黒鉛)



水素終端されたシリコン探針を使用

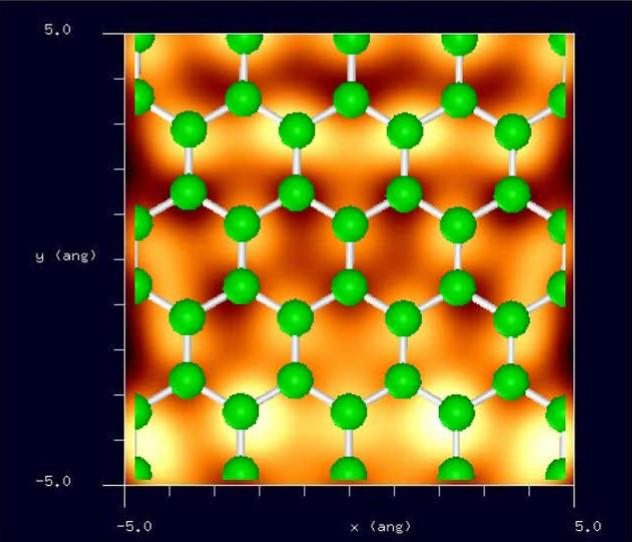
・炭素から成る材料の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成可能です
・グラフェン等の形状データ作成にはソルバSetModelが適しています

事例紹介ページ

エレクトロニクス

【DFTB】HOPGのconstant height STM像

STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離1.4 Å
最大電流 3.23×10^5 nA、最小電流 1.34×10^5 nA



炭素材料のSTM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます

事例紹介ページ2

本事例は、HOPG (1原子層なのでグラフェン) を、高さ一定のトンネル電流像でシミュレートします。探針は作成済みデータ「tip_si4.xyz」を用います。スキャンエリアの設定は有効です。周期境界を考慮しないので、シミュレーションはモノマーとして解析されます。本計算事例の入力条件について記載します。「STM_MODE」は「ConstantHeight」(Default、指定のない場合: 探針の高さ一定モード) に設定しています。並列化処理設定を行っています(2スレッド対応)。バイアス電圧 +4.0V とバイアス電圧 -4.0V での計算を設定例条件で行わせました。試料探針間距離は、約「1.3838 Å」、スキャンエリアは「W10 Å × D10 Å × H0.0 Å」と設定されています。

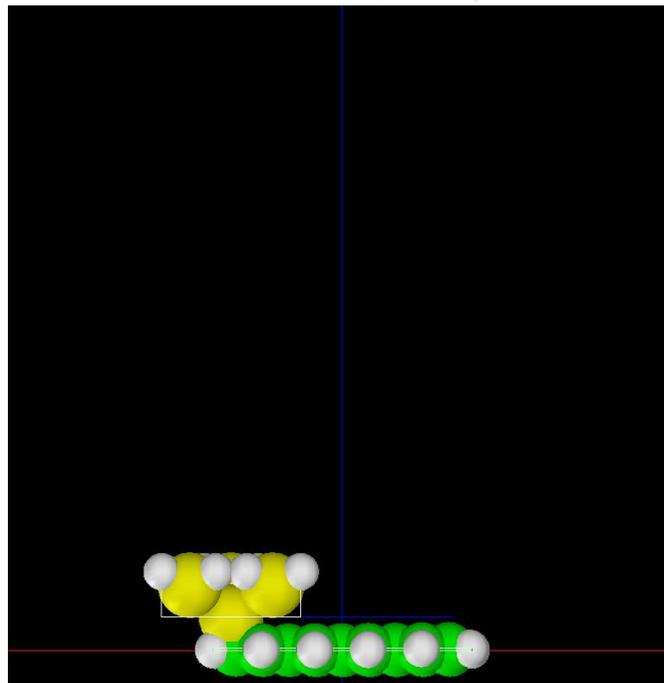
以下に、紹介事例のセットアップ条件（下左図）とシミュレーション・モデルとスキャンエリアをTOP、SIDE、FRONT、俯瞰として示します。

Project Editor

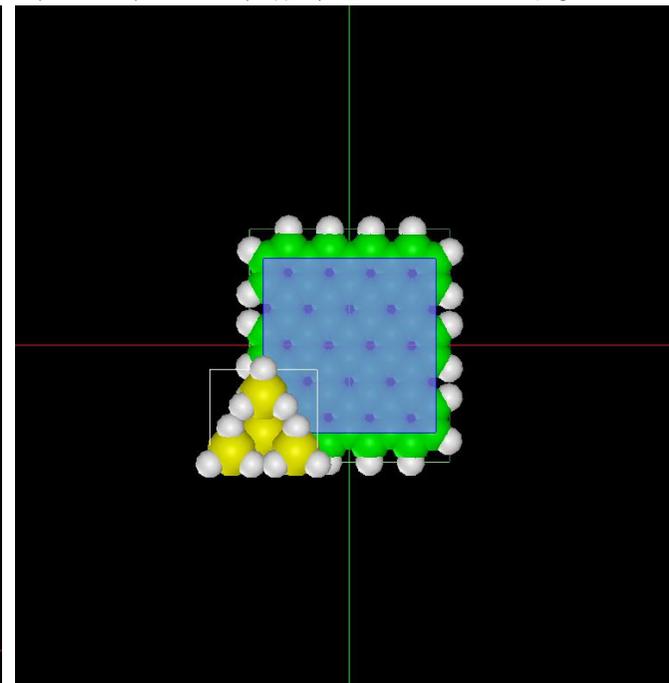
Setup | DFTB

| type | value |
|---------------------|---------------|
| Component | |
| Tip | tip_si4.xyz |
| Position | |
| x | -5 |
| y | -5 |
| z | 1.5 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 6.24 |
| d | 5.41 |
| h | 2.02466 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |
| ScanArea | |
| w | 10 |
| d | 10 |
| h | 0 |
| DistanceFromSamples | 1.3838 |
| Sample | hope54_01.xyz |
| Position | |
| x | 0 |
| y | 0 |
| z | 0 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 11.612 |
| d | 13.3954 |
| h | 0.1162 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |

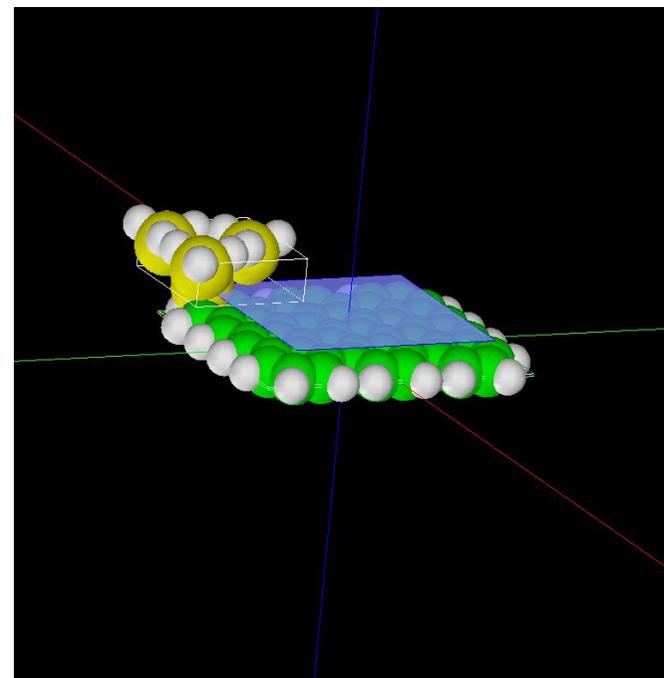
事例モデルのセットアップ条件



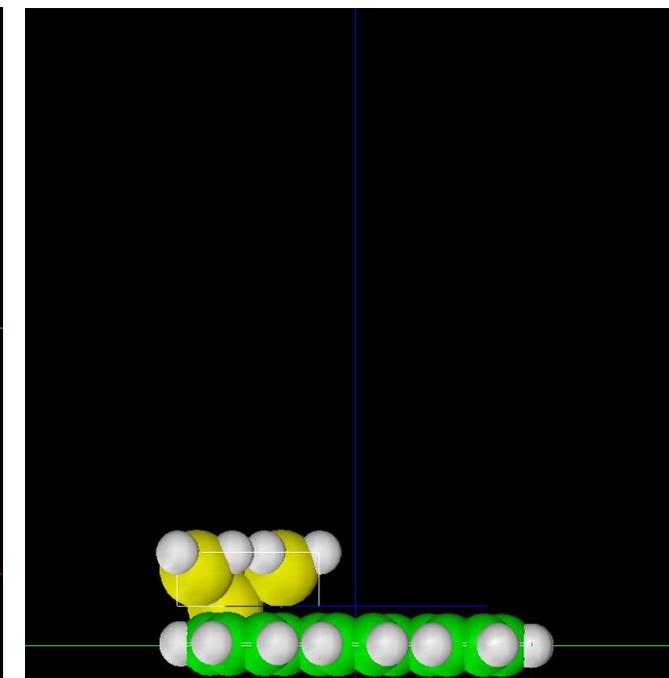
SIDE



TOP



俯瞰



FRONT

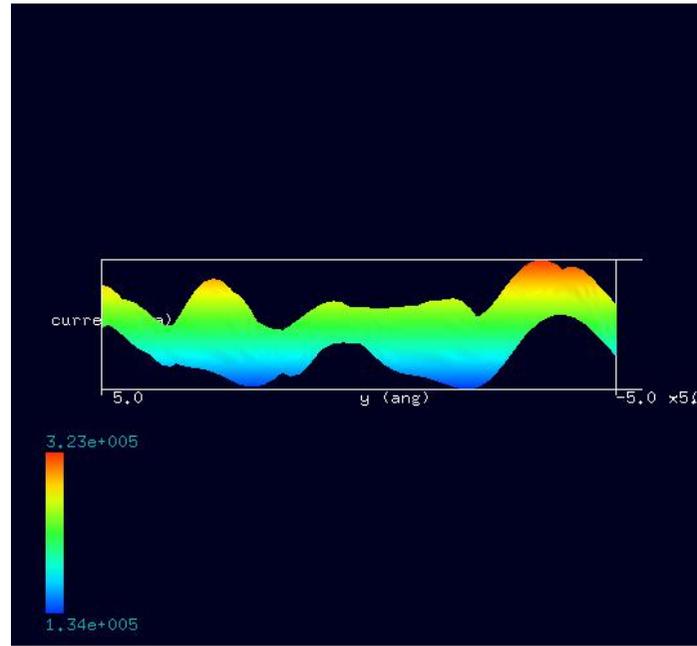
TIPバイアス電圧 4Vでの、シミュレーション結果・Rainbow色表示モデルをSIDE（左上図）、TOP（右上図）、FRONT（右下図）、俯瞰図（左下図）として示します。

Project Editor

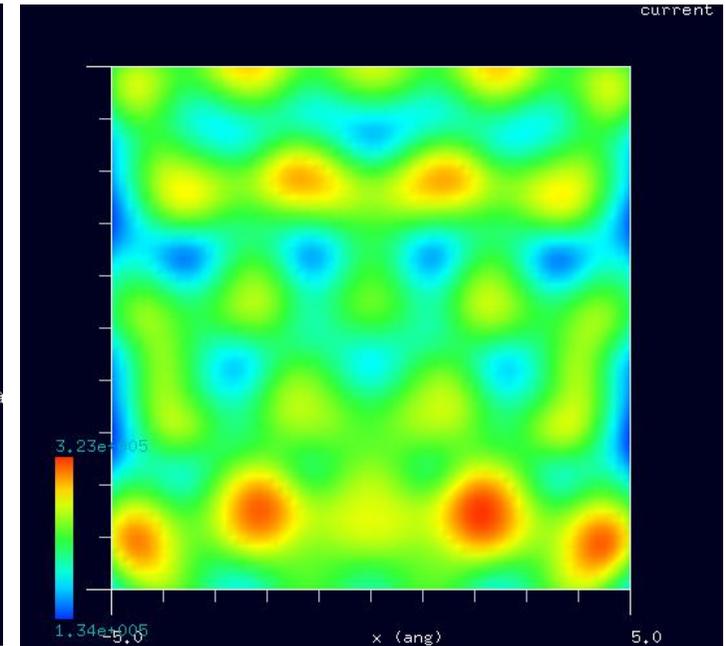
Setup **DFTB**

| property | value | unit |
|-------------------------------------|---------------------|----------------------|
| mode | DFTB STM | |
| title | NOBG | |
| two_body_parameter_folder | two_body_parameters | |
| tip | | |
| amplitude | 10 | Ang |
| k_cantilever | 40 | N/m |
| resonant_freq | 170 | kHz |
| Ndiv | | |
| X | 60 | |
| Y | 60 | |
| Z | 0 | |
| CG_param | | |
| MaxIter | 0 | |
| TolForce | 1 | nN |
| TolEnergy | 0.001 | eV |
| displacement | 0.1 | Ang |
| trial_point_number | 10 | |
| Broyden_param | | |
| MaxIter | 30 | |
| TolEnergy | 10 | $10^{(-6)}\text{eV}$ |
| output_eigenvalue | | |
| off | off | |
| Fvbw | | |
| tip_shape | conical | |
| height_of_highest_adsorbed_molecule | 0.00000 | Ang |
| Hamaker_const | 0.22000 | aJ/mol |
| apex_angle | 160 | degree |
| tip_height | 1000.00 | Ang |
| radius_of_tip_apex | 1.00000 | Ang |
| tip_bias_voltage | | |
| minimum | 4 | V |
| maximum | 4 | V |
| Ndiv | 100 | |
| Ndiv_kpoints | 4 | |
| electron_temperature | 50 | K |
| tip_charge_neutrality | | |
| minimum | -0.1 | e |
| maximum | 0.10000 | e |
| Ndiv | 4 | |
| translational_vector | | |
| a | | |
| X | 100 | Ang |
| Y | 0 | Ang |
| Z | 0 | Ang |
| b | | |
| X | 0 | Ang |
| Y | 100 | Ang |
| Z | 0 | Ang |
| c | | |
| X | 0 | Ang |
| Y | 0 | Ang |
| Z | 100.00000 | Ang |
| solver_type | CPU | |
| OpenMP_threads | 2 | |
| Output | | |

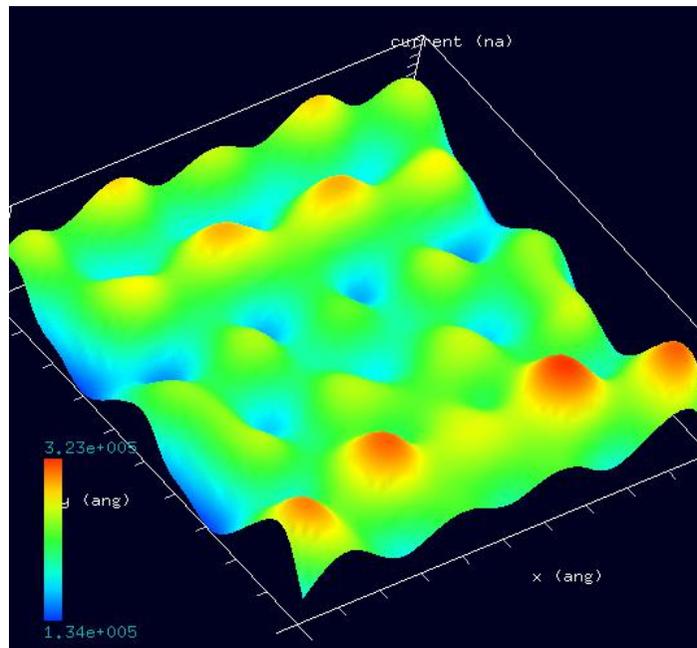
設定条件



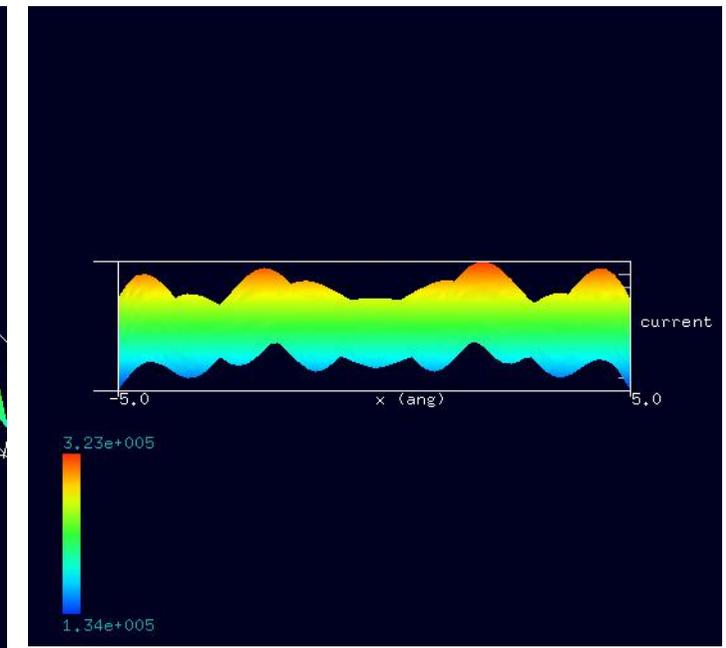
SIDE



TOP



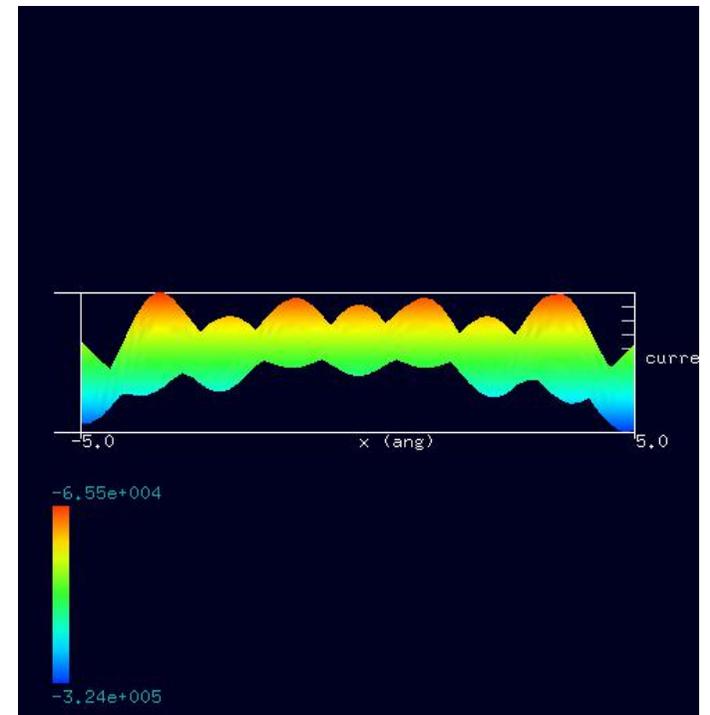
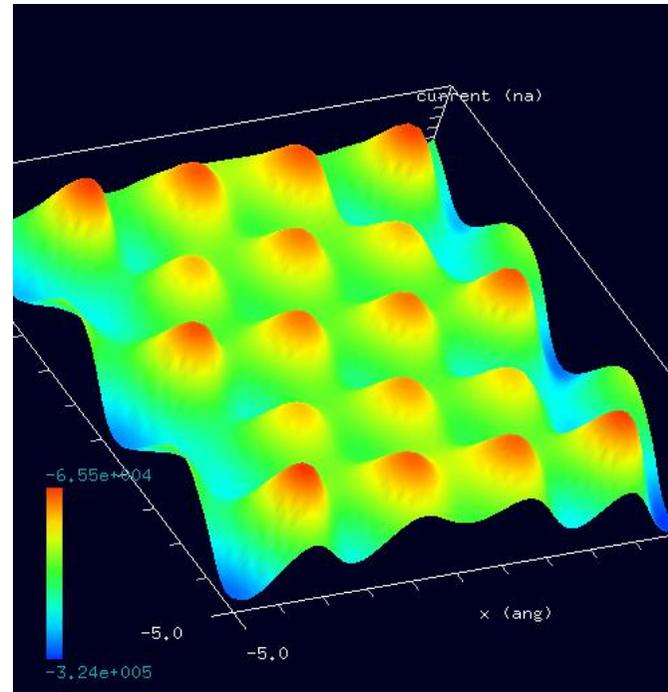
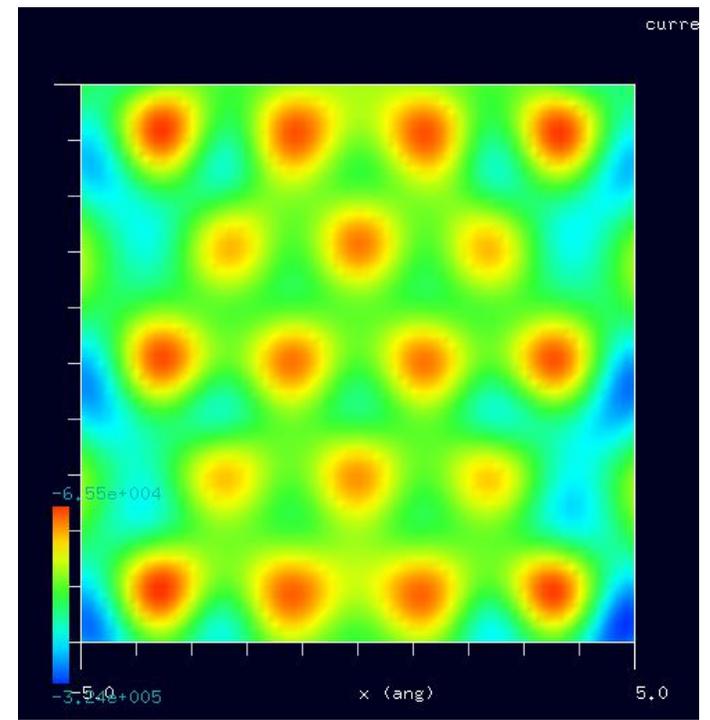
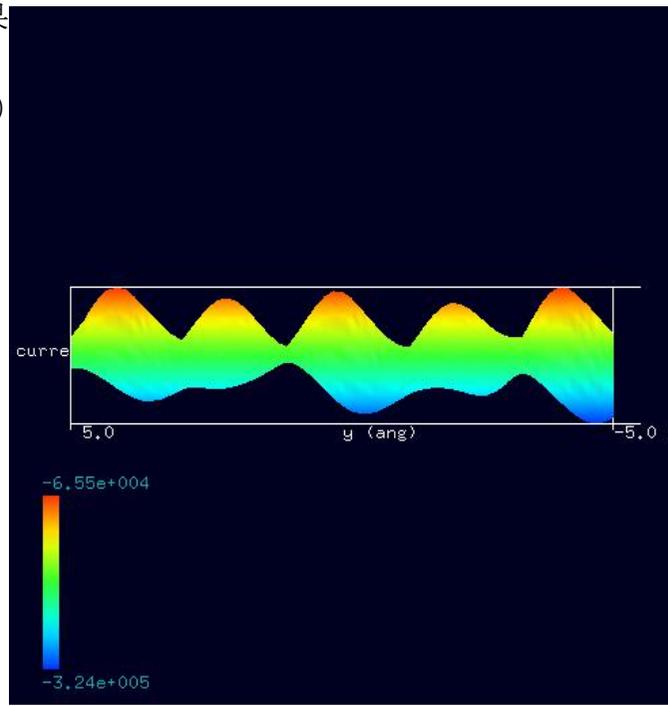
俯瞰



FRONT

TIPバイアス電圧 $-4V$ での、シミュレーション結果
・Rainbow色表示モデルをSIDE (左上図)、
TOP (右上図)、FRONT (右下図)、俯瞰図 (左下図)
として示します。

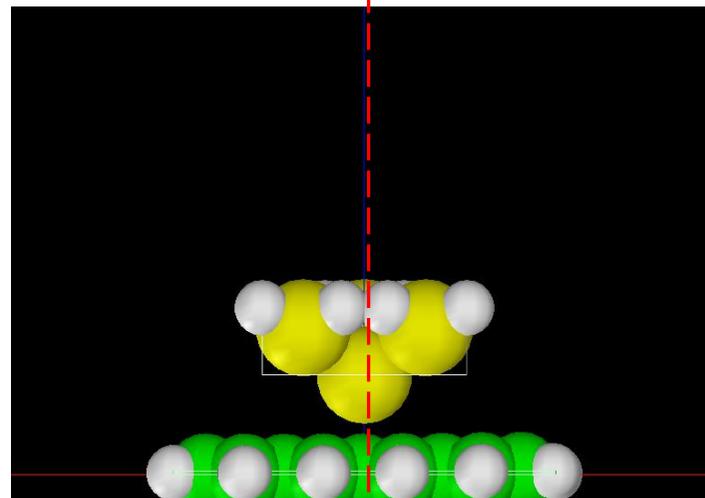
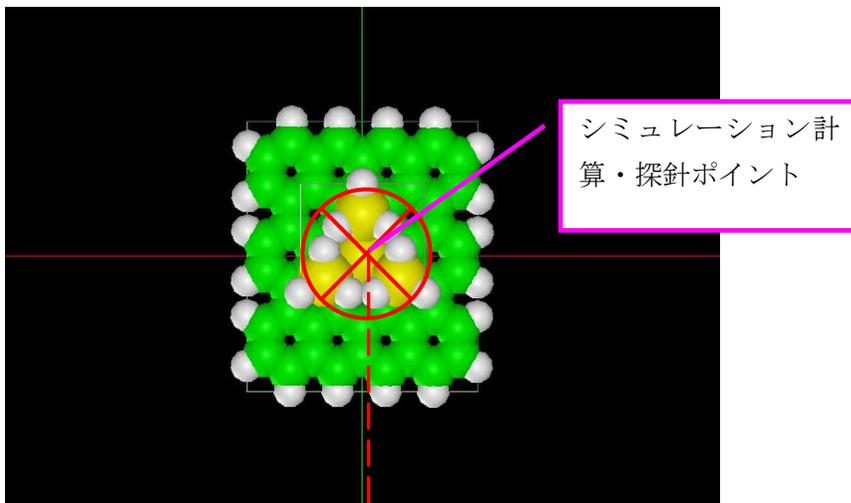
試料バイアス電圧の正負で、明確にSTM像の
明暗が反転する事 (半導体としての性質) が
わかります (バンドギャップの再現)。



類例：DFTB_STS（量子論的SPM像シミュレータ・走査トンネル分光）によるHOPGの検証 計算事例②

計算モード識別（番号）プロジェクト名：[project_file_for_beginners_version_DFTB_STS_Inorganic_017_center](#)

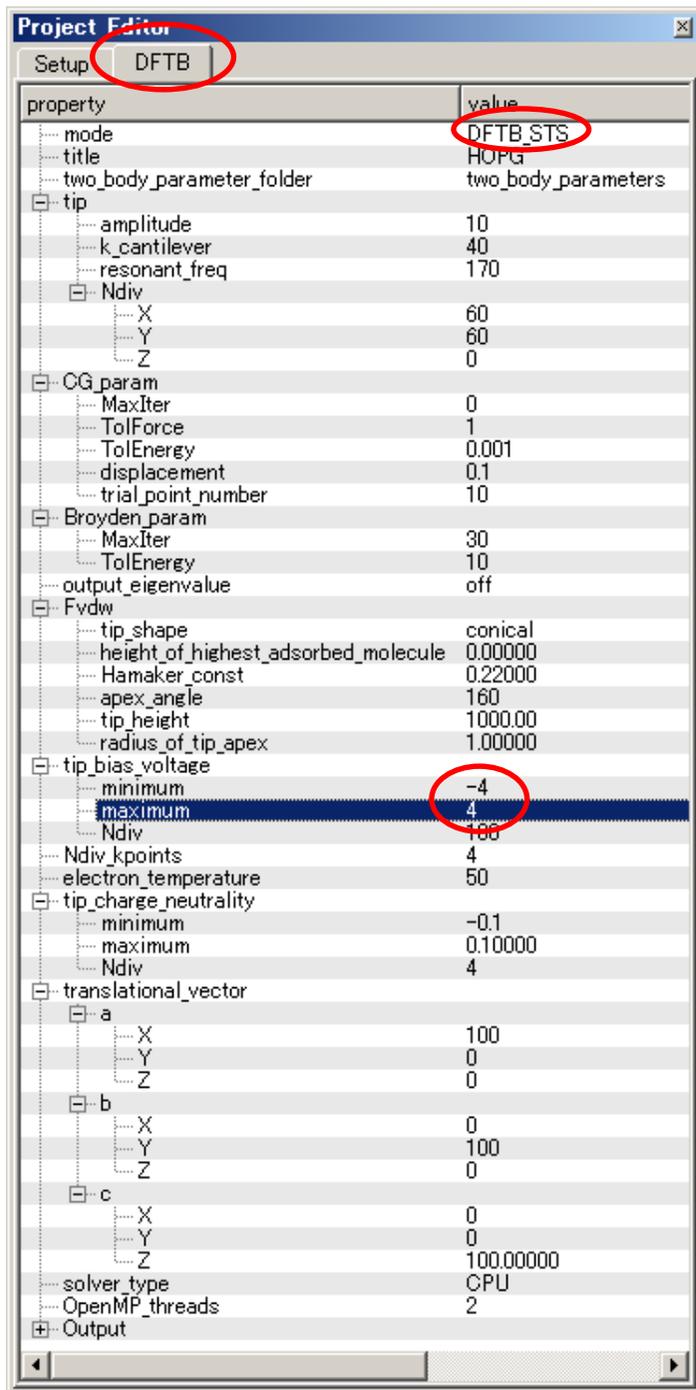
| type | value |
|---------------------|---------------|
| Component | |
| Tip | tip_si4.xyz |
| Position | |
| x | 0 |
| y | 0 |
| z | 3 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 6.24 |
| d | 5.41 |
| h | 2.02466 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |
| ScanArea | |
| w | 10 |
| d | 10 |
| h | 0 |
| DistanceFromSamples | 2.8838 |
| Sample | hope54_01.xyz |
| Position | |
| x | 0 |
| y | 0 |
| z | 0 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 11.612 |
| d | 13.3954 |
| h | 0.1162 |
| Property | |
| young | 76.5 |
| poisson | 0.22 |
| hamaker | 50 |



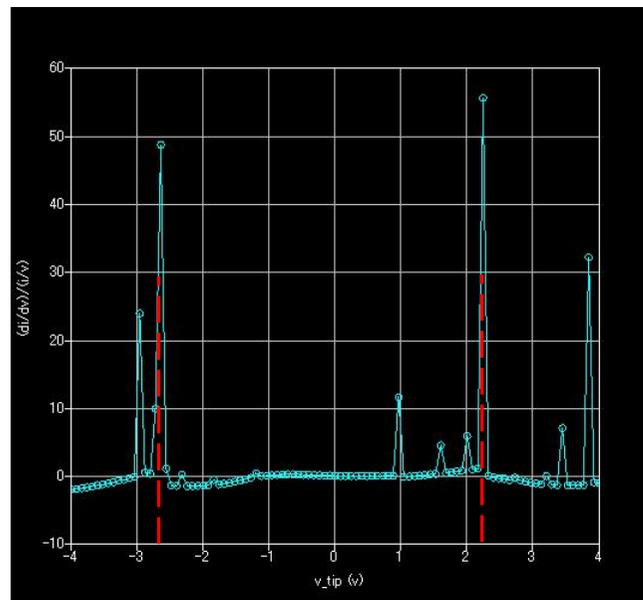
シミュレーション計算・探針ポイント位置

参考事例モデルのセットアップ条件

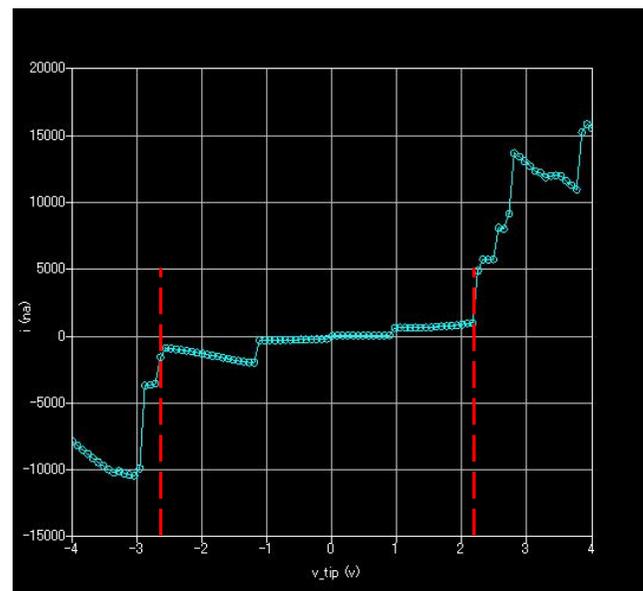
HOPGにおいて、上図探針ポイント位置での、走査トンネル分光シミュレーションを行いました。電圧・電流曲線とスペクトル曲線((dI/dV)/(I/V))を示します。-2.7V近辺と+2.2V近辺に、急峻な変化があるグラフが得られています。±2V近辺を境に、電子の局所状態密度が大きく変化する事がわかり、バンドギャップの存在を再現していることがわかります。



設定条件



スペクトル曲線



電圧・電流曲線

・HOPGについて

高配向性熱分解グラファイト（英: Highly oriented pyrolytic graphite, HOPG）は、高純度で配向のよい人造黒鉛を指す。モザイク広がり小さいこと、つまり個々のグラファイト微結晶の向きが互いによく一致していることが特徴である。最高品質の HOPG 試料のモザイク広がり角は 1° を下回る。X線光学においてはモノクロメータとして使用される他、走査型プローブ顕微鏡に基板として、および拡大率校正用に用いられる。英語では “highly ordered pyrolytic graphite” と呼ばれることもあるが、IUPAC は “highly oriented” がより望ましいとしている。（wikipedia）

2004 年、Geim らは、高配向性の無水グラファイト（Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG）の表面を粘着テープで剥離し、剥離した薄膜の表面をさらにまた剥離するという単純な方法でグラフェンの薄片を取り出すことに成功した。グラフェンはグラファイト結晶の 1 原子面を取り出したものといえる。室温の電子移動度が驚くほど高い。→ 高速トランジスタの実現に期待されている。

（グラフェンの高速トランジスタ応用への注目と課題 家近 科学技術動向 2010 年 5 月号）

本質的には、グラフェンは半金属、あるいはバンドギャップがゼロの半導体である。

（グラフェン Wiki）

グラフェンでは、すべての炭素原子が sp^2 であり、炭素原子 1 個あたり 1 つの π 電子の状態が電気伝導などの物性を支配する。

（カーボンナノチューブ ChemistryEducation.doc 東京大学 大学院工学系研究科丸山教授より）

8・本編での SPM シミュレータにおけるソルバー一覧

(事例として取上げたソルバー・モードを赤字で示しました)

| ●: 対応済 ×: 未対応 | | | | | | |
|---------------|-----------|------|-----------------------------|-----------------|--------------------------------|-------------------|
| V20170313 | V20160722 | ソルバー | モード1 | モード2 | モード名称 | 機能・その他 |
| ● | ● | CG | ncAFM-ConstZ (FreqShift) | | 高さ一定・ノンコンタクトモード (周波数シフト AFM 像) | 構造最適化 AFM 像シミュレータ |
| | | | ConstZ | | | |
| | | | ConstForce | | | |
| | | | ForceCurve | | | |
| | | | MinForceHeight | | | |
| ● | ● | DFTB | DFTB_STM | ConstantHeight | 高さ一定、トンネル電流像 | 量子力学的 SPM 像シミュレータ |
| | | | DFTB_STM | ConstantCurrent | コンスタントカレント、STM トポグラフィイー像 | |
| | | | DFTB_STS | | トンネル電流分光 | |
| | | | DFTB_AFM | | 周波数シフト AFM 像: | |
| | | | DFTB_KPFM | | ケルビンプローブ力顕微鏡像: | |