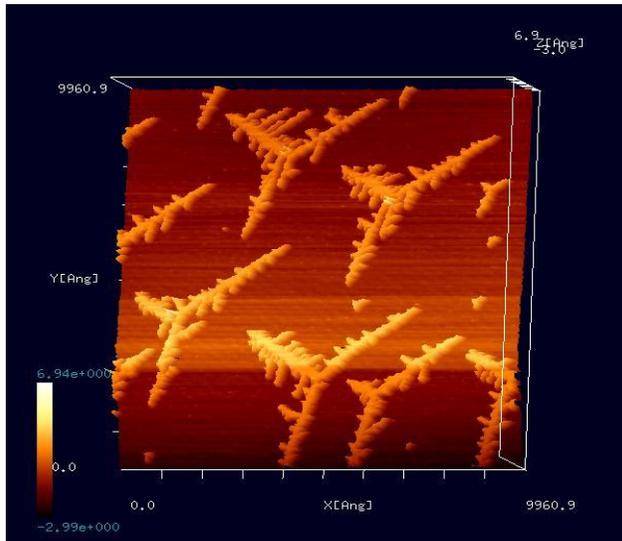
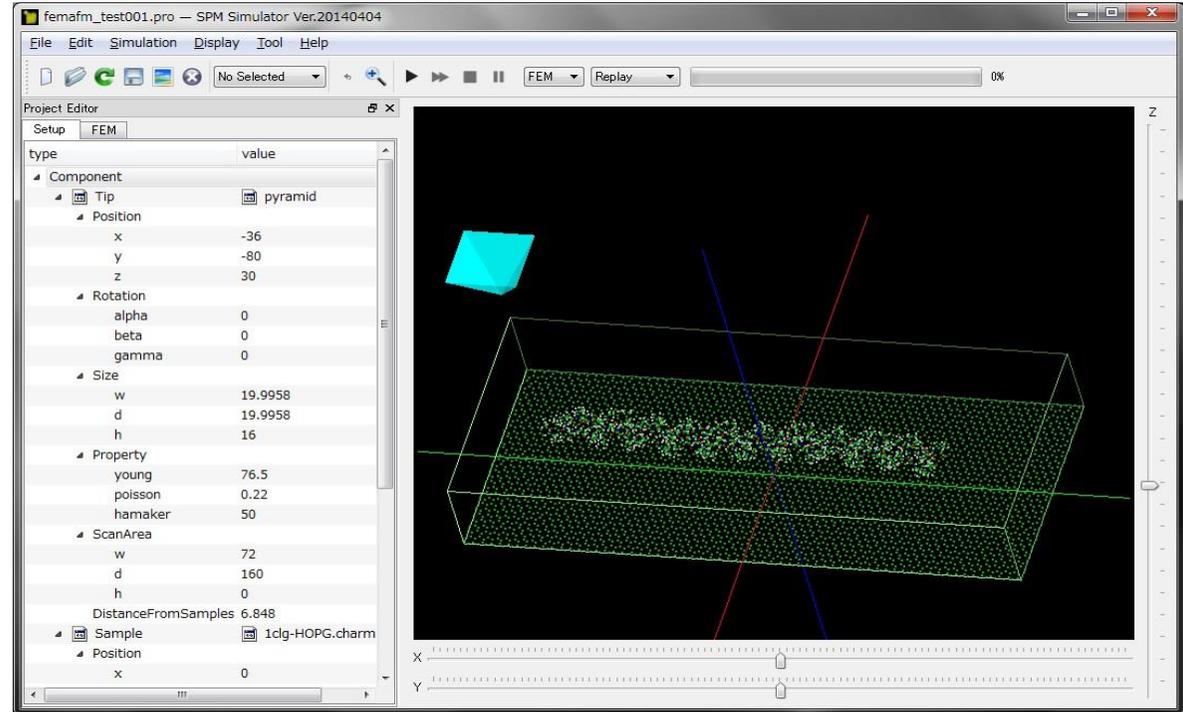


# SPMシミュレータ: 走査型プローブ顕微鏡実験画像シミュレータ 用途別機能紹介資料: Part5 有機半導体の観察



[東京大学生産技術研究所 福谷研究室提供  
(Ir結晶表面上にAuを蒸着、アニーリングしてフラクタル島状構造を自己形成させたもの)  
S. Ogura et al., Phys. Rev. B 73, 125442 (2006); S. Ogura and K. Fukutani, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 474210.]



株式会社Advanced Algorithm & Systems  
2016年9月30日

## SPM実験画像処理手法イノベーション

これまで、様々なSPM実験画像データ処理ソフトの代表例として、Image Metrology社のSPIPが有名でしたが、画像から何が見えるのか判別が困難という事実が常に存在していました

SPMシミュレータは、このSPIPを超えるソフトウェアを目指して、実測画像とシミュレーション計算画像を直接比較できるシミュレータとして開発が進められてきました

AFM実験画像が、そのまま試料の形状を反映しているとは限りません

- 探針の形状が、AFM実験画像に影響を与える場合が考えられます
- 探針と試料の間に、水分子が作る薄い被膜が入り込んでいるかもしれません
- 高分子の試料がコロイド溶液中にある場合、電解質の効果が影響します



SPMシミュレータは、実験画像とシミュレーション画像を比較することにより、実際の試料の形状がどのようなものであるかの、ヒントを与えてくれます  
8種類の用意されたシミュレーションソルバを、上手く使い分ければ、試料の真の形状を推定することが出来ます

SPMシミュレータは、見かけのSPM実験画像から、原子の真の配置を特定できる、従来とは一線を画すイノベーションです

# SPMシミュレータ用途別機能紹介

Part1: 高分子の単分子観察

Part2: 液中環境下での高分子の観察

Part3: バイオ関連試料の観察

Part4: 繊維状高分子の観察

Part5: 有機半導体の観察

Part6: 金属・無機半導体の観察

Part7: 触媒物質の観察

Part8: リチウム電池・透明電極等の特殊な用途のための材料の観察

## Part5: 有機半導体の観察

SPMシミュレータに含まれるソルバのうち有機半導体の観察をシミュレーションできるもの

CG

構造最適化AFM像シミュレータ

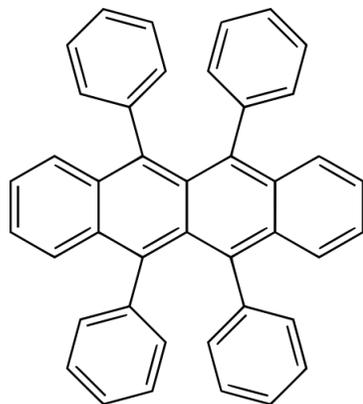
古典論的な力場を仮定

DFTB

量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

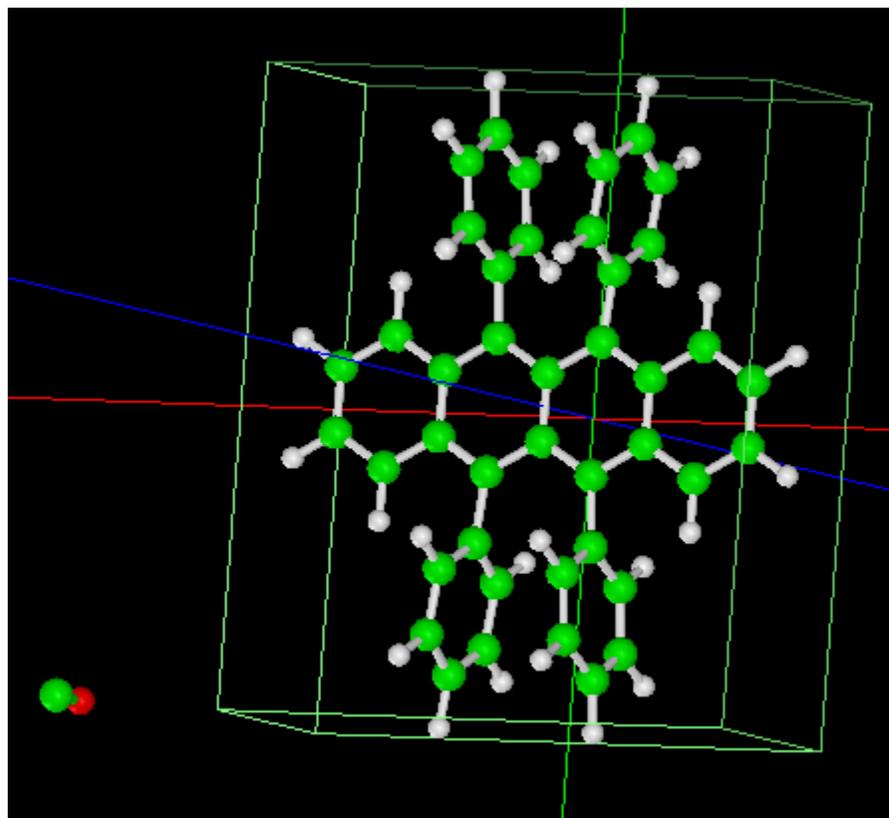
## 【CG】ルブレン分子の周波数シフトAFM像

ルブレン(rubrene)[有機ELの一種]



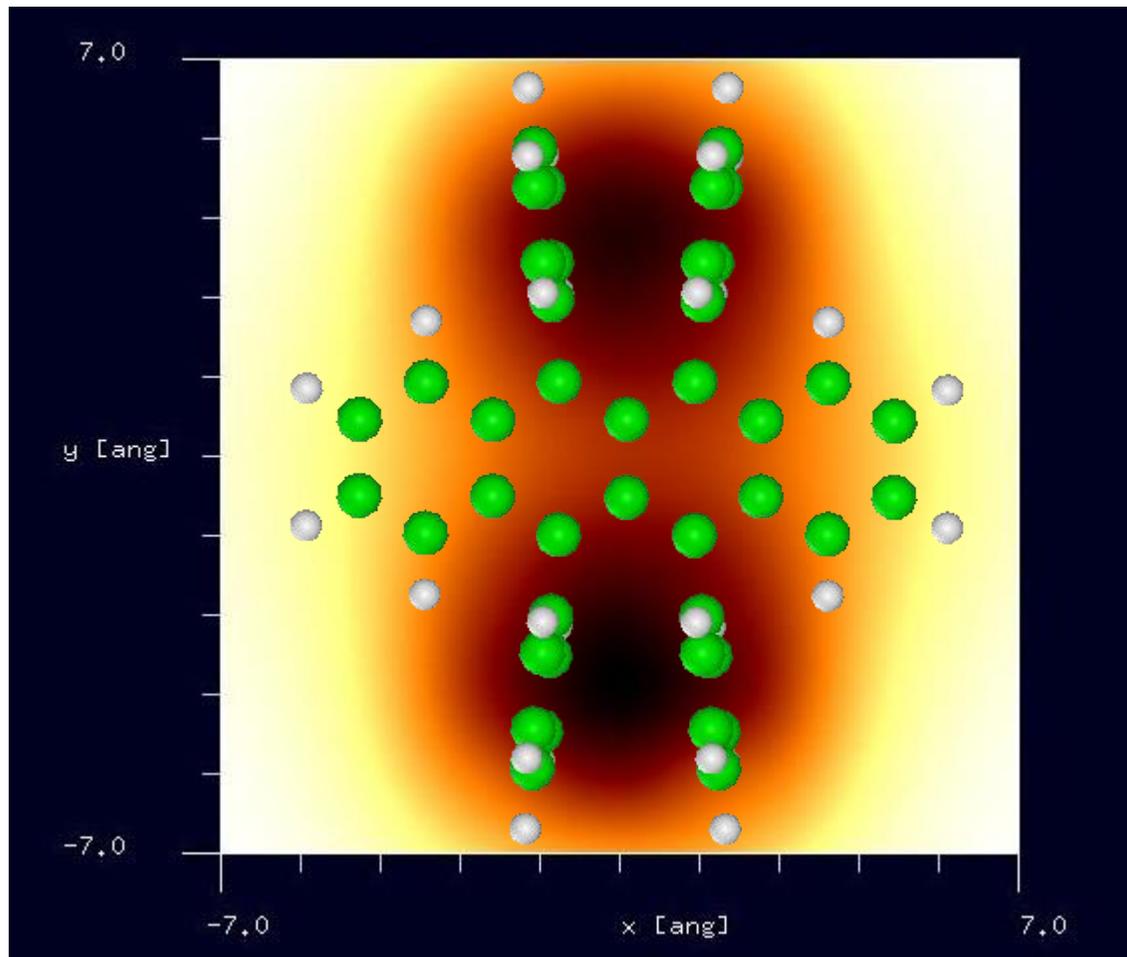
- 有機材料の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成可能です
- ChemSketchには、分子の立体構造の最適化機能が付いています

CO探針を使用

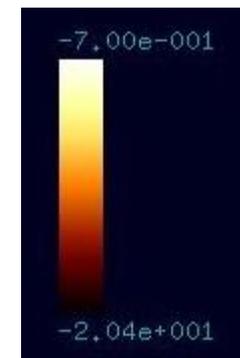


## 【CG】ルブレン分子の周波数シフトAFM像

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3.9 Å  
周波数のずれは  $-2.04 \times 10^1$  Hzから  $-7.00 \times 10^{-1}$  Hz

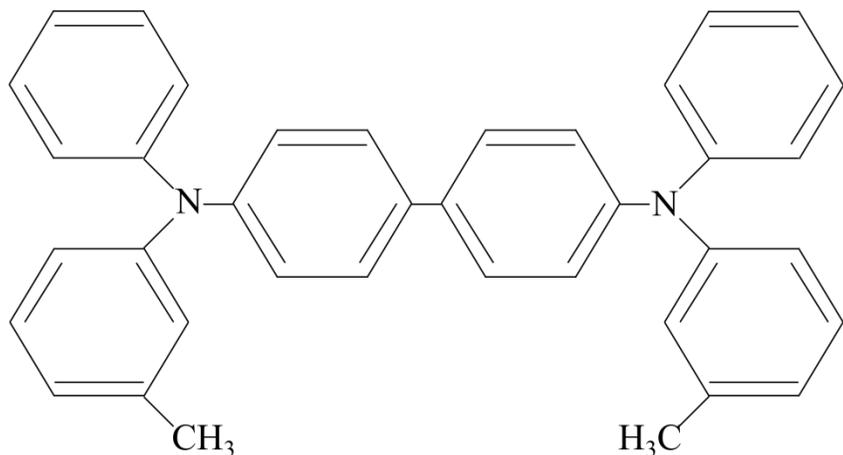


有機材料の周波数シフトAFM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます



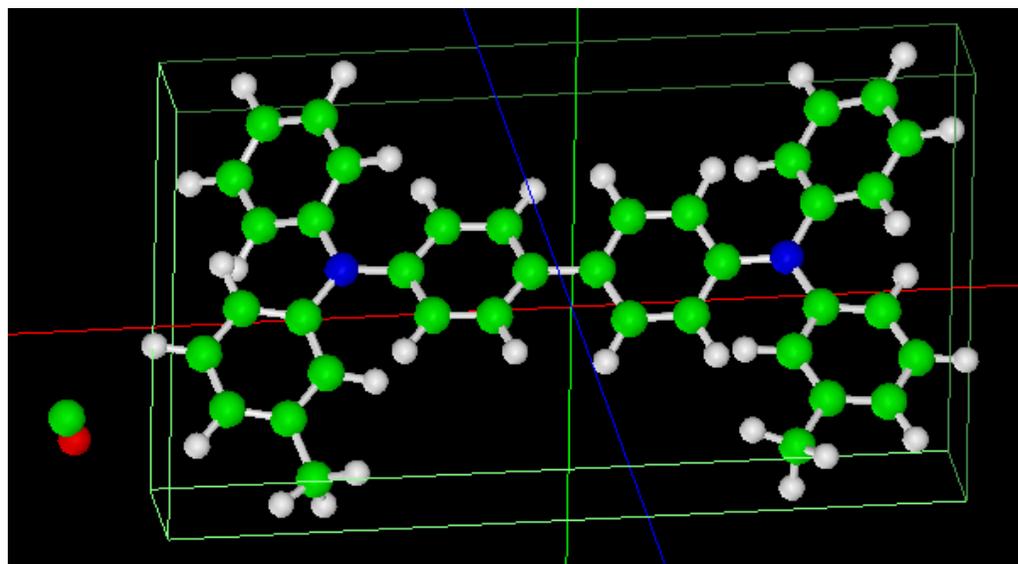
## 【CG】TPD分子の周波数シフトAFM像

TPD(triphenyldiamine)[有機ELの一種]



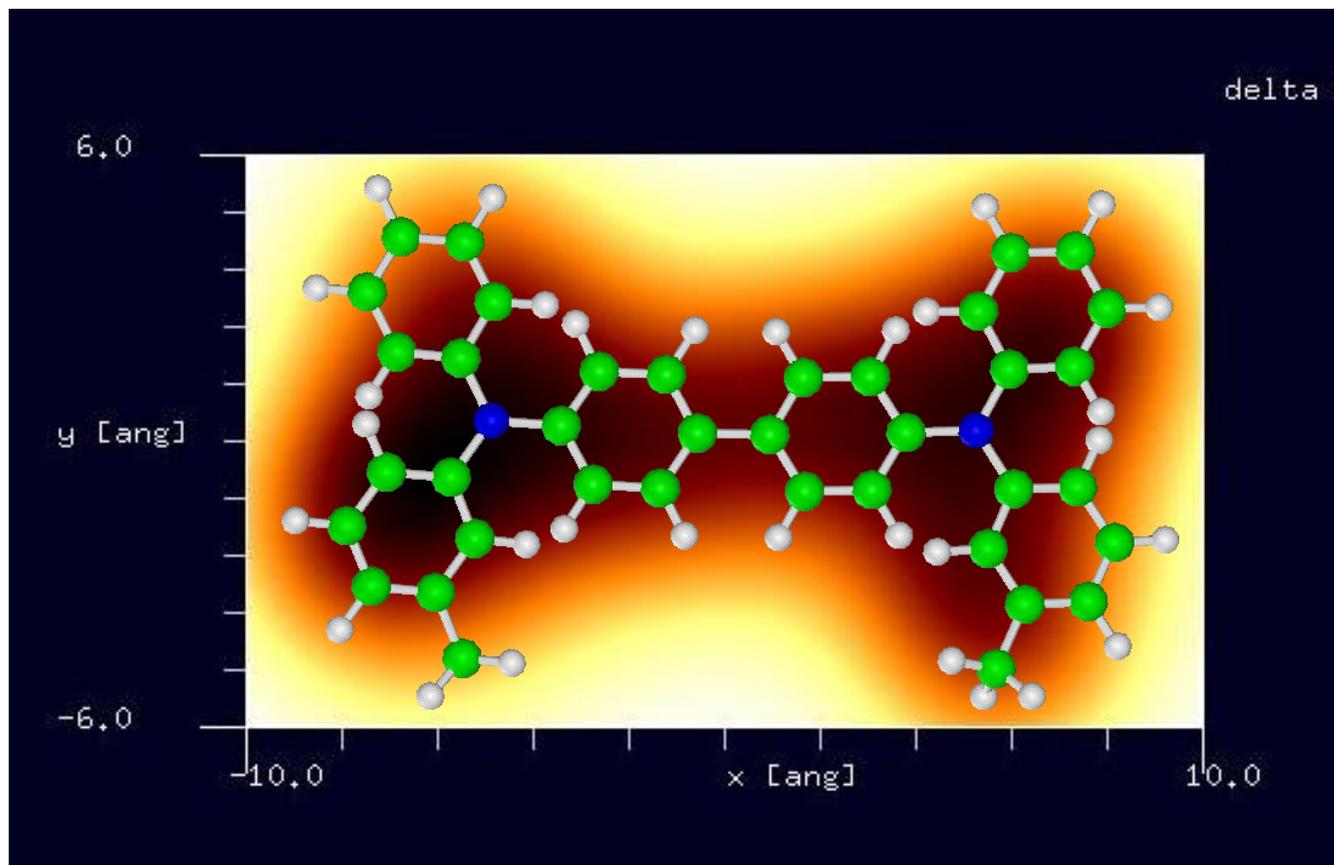
- 有機材料の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成可能です
- ChemSketchには、分子の立体構造の最適化機能が付いています

CO探針を使用

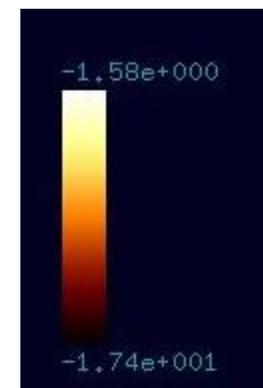


## 【CG】TPD分子の周波数シフトAFM像

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  $-1.74 \times 10^1$  Hzから  $-1.58 \times 10^0$  Hz



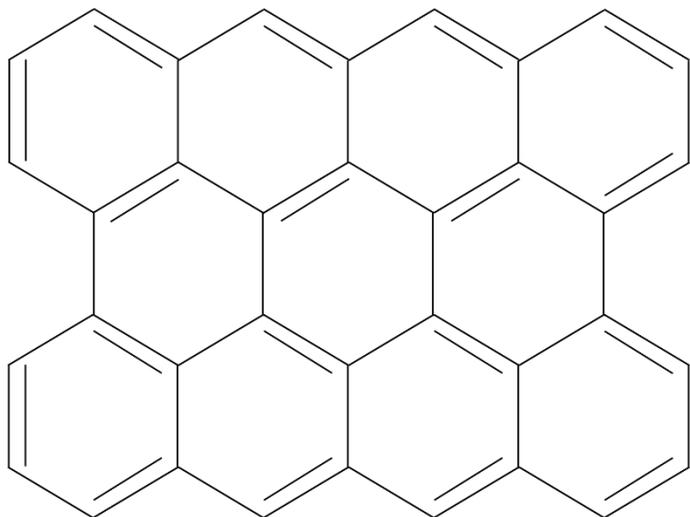
有機材料の周波数シフトAFM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます



## 【CG】HOPGの周波数シフトAFM像

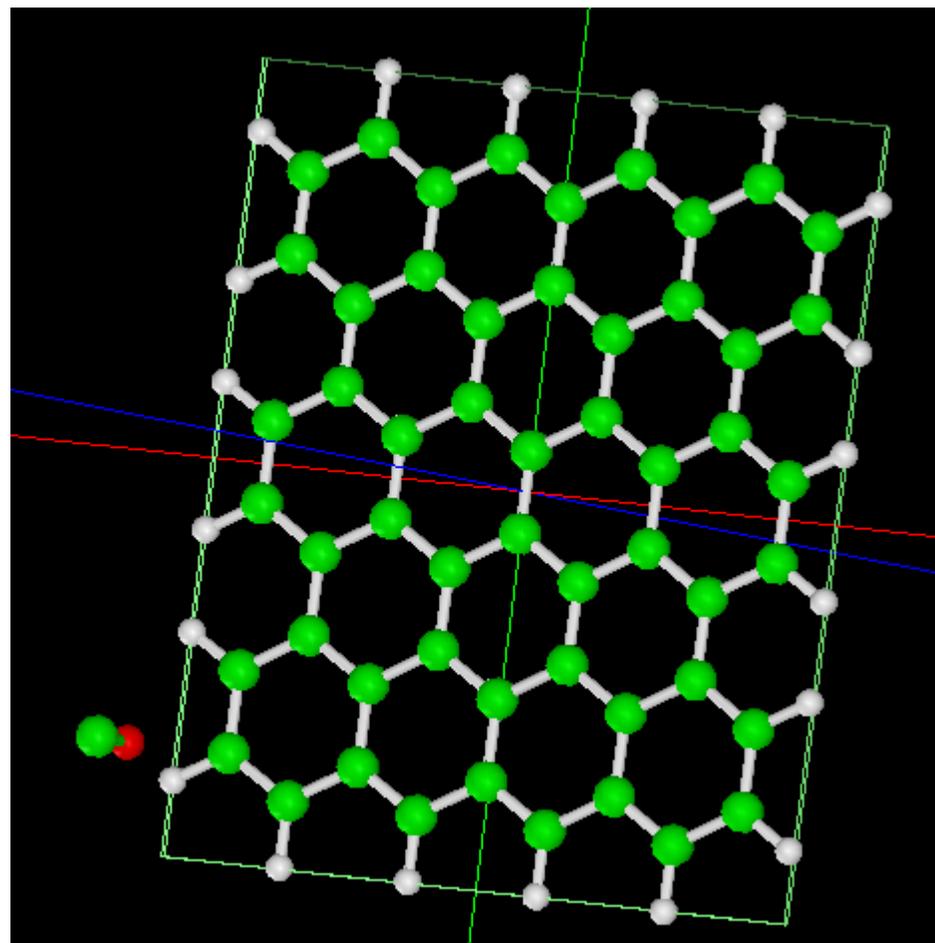
CG

HOPG(高配向熱分解黒鉛)



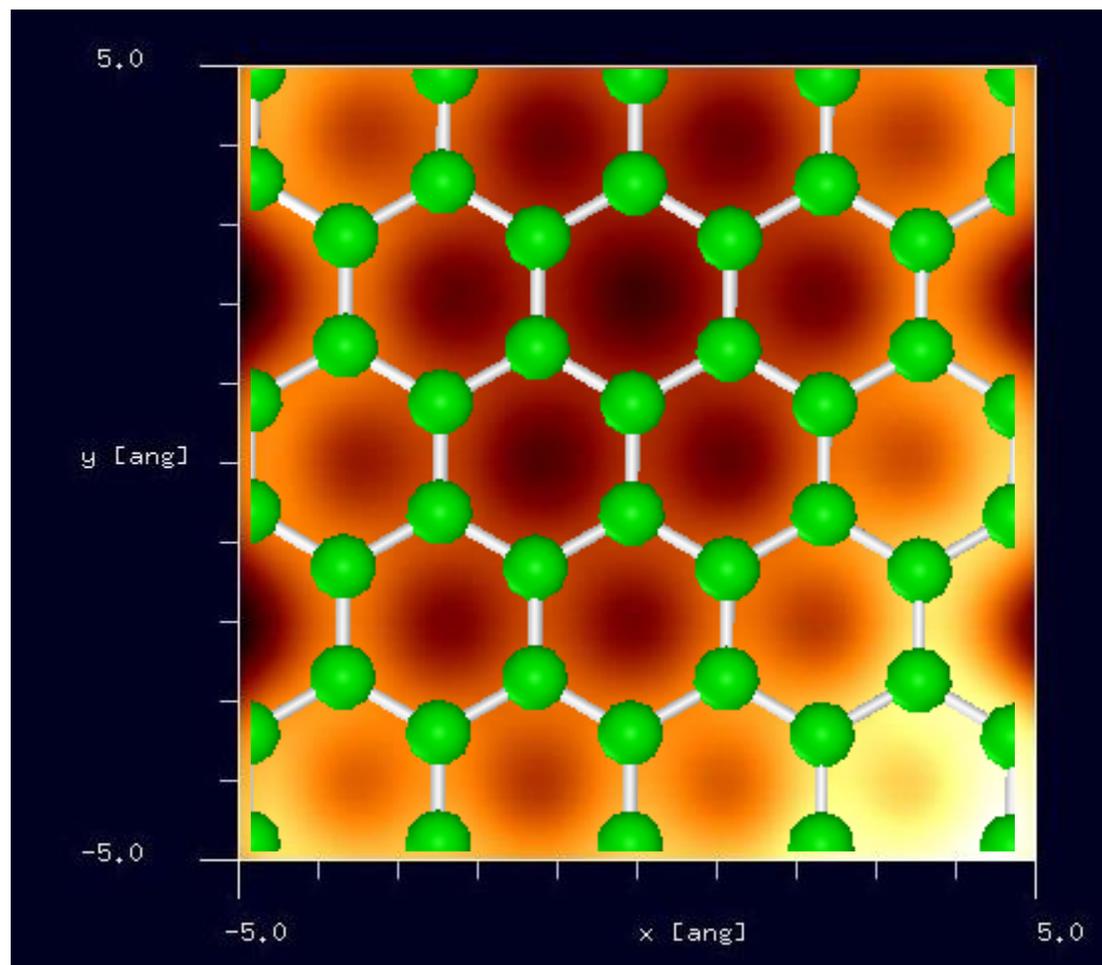
- 炭素から成る材料の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成可能です
- グラフェン等の形状データ作成にはソルバSetModelが適しています

CO探針を使用



## 【CG】HOPG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3.4 Å  
周波数のずれは  $2.23 \times 10^1$  Hzから  $1.06 \times 10^2$  Hz



炭素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



CGを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 有機半導体分子の周波数シフトAFM像をÅオーダーで求めることができます
- ChemSketchと呼ばれるフリーソフトにより、ほとんどあらゆる有機高分子の形状データを作成できます
- ChemSketchには、簡単な分子立体構造の最適化機能が付いています
- 数百個程度の原子からなる有機分子であればシミュレーション可能です

# 【SetModel】原子モデル作成

## SetModel

### カーボンナノチューブモデルの作成

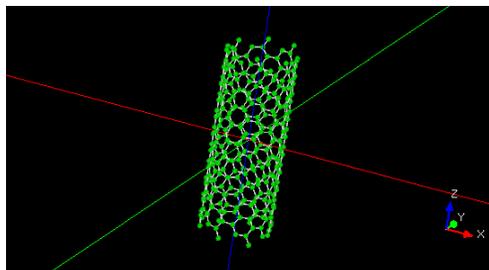
#### シングルウォールCNT

設定入力

モード: **swcnt**

カイラル指数: **(8, 6)**

単位胞数: **1**



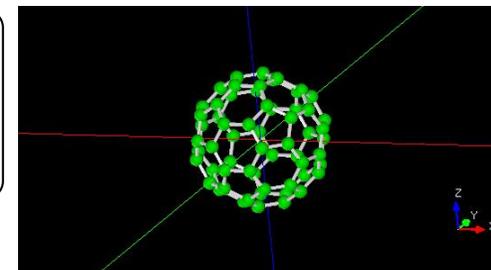
#### フラーレン族

設定入力

モード: **fuller**

カイラル指数: **(5, 5)**

単位胞数: **1**



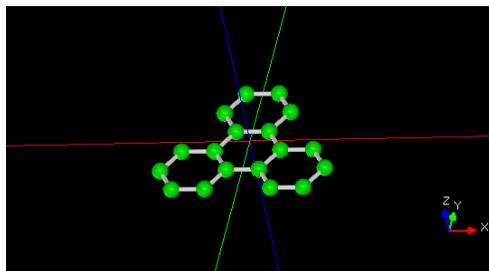
#### グラフェンシート

設定入力

モード: **sheet**

カイラル指数: **(20, -10)**

単位胞数: **1**



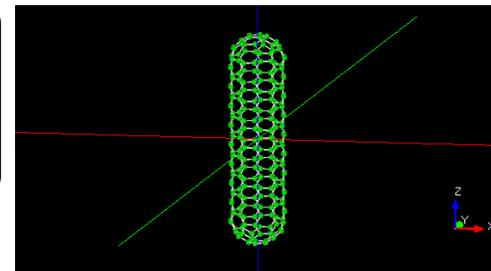
#### キャップ付きCNT

設定入力

モード: **capped**

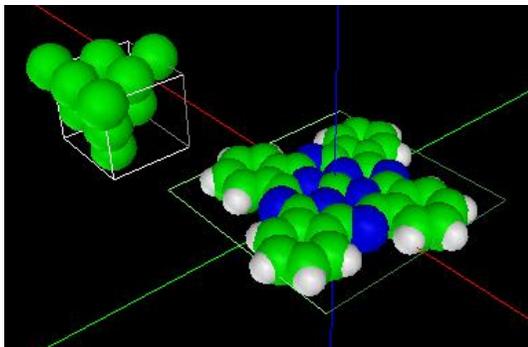
カイラル指数: **(10, -5)**

単位胞数: **8**

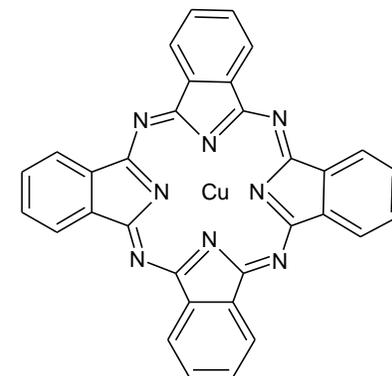


あらゆる炭素材料の形状データが、SetModelで準備できます

# 【DFTB】銅フタロシアニンのトンネル電流像シミュレート

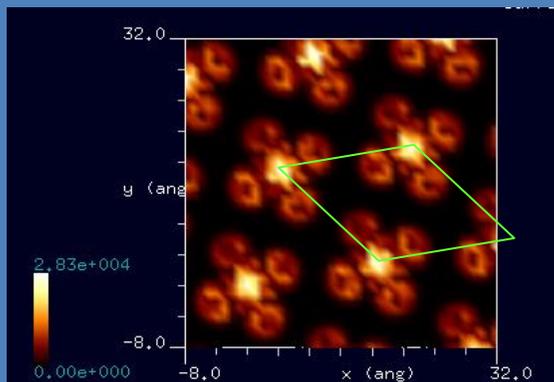


探針:  $\text{Cu}_{10}$   
試料: Cu Phthalocyanine,  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$ .  
基板は無視  
手法: 高さ一定STM  
探針高さ:  $2.8 \text{ \AA}$   
探針バイアス:  $+6.0 \text{ V}$

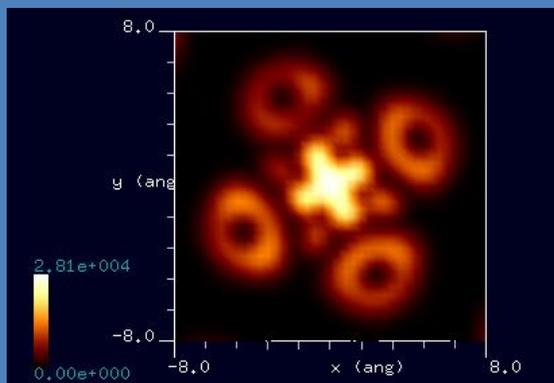


## トンネル電流像のシミュレート結果

$40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$

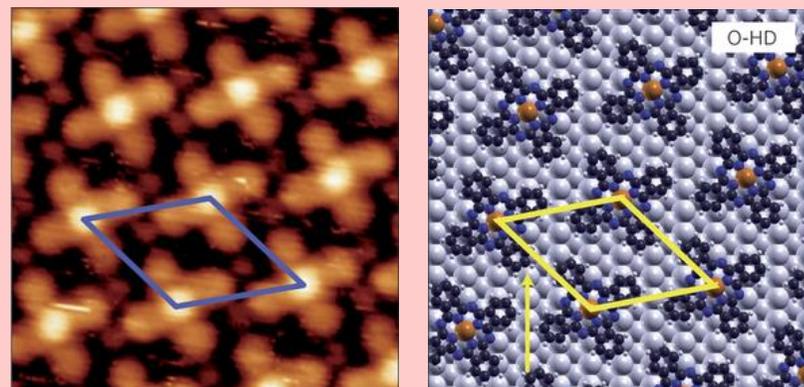


$16 \text{ \AA} \times 16 \text{ \AA}$



## cf. Experiment

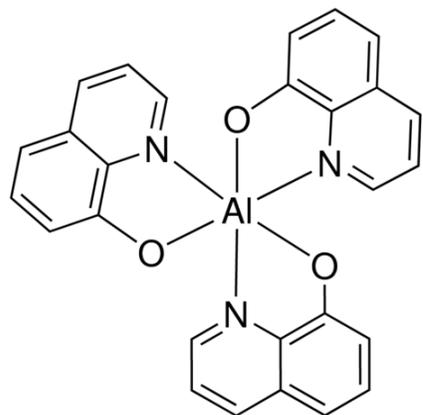
探針: Pt/Ir  
試料: Iron phthalocyanine on Ag (110)  
手法: constant current STM



$52 \text{ \AA} \times 52 \text{ \AA}$ ,  $V_{\text{sample}} = -0.029 \text{ V}$ ,  $I = 0.15 \text{ nA}$ .

F. Sedona et al., Nature Materials 11, 970–977 (2012).

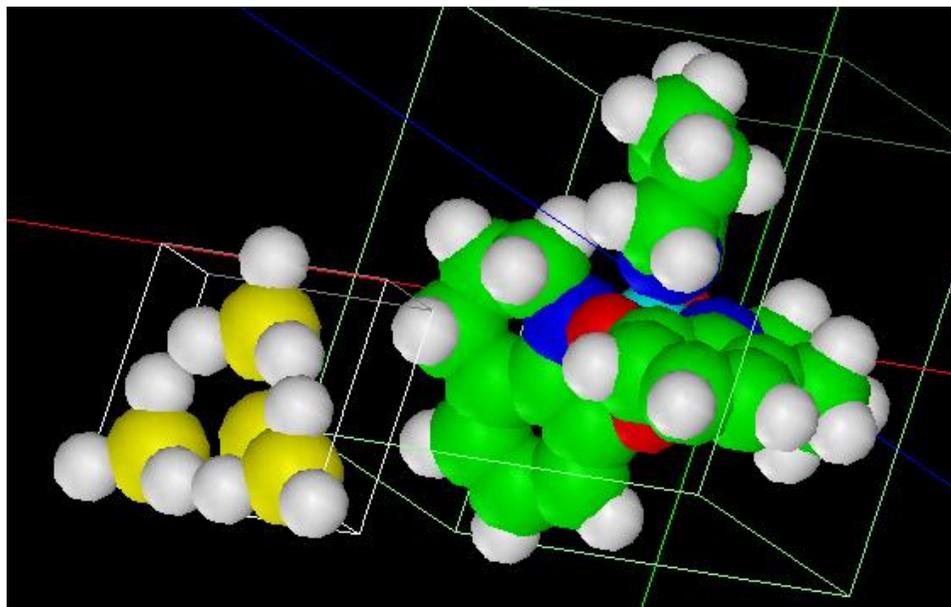
## 【DFTB】Alq3のSTM像およびAFM像



Alq3: トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム[有機ELの一種]

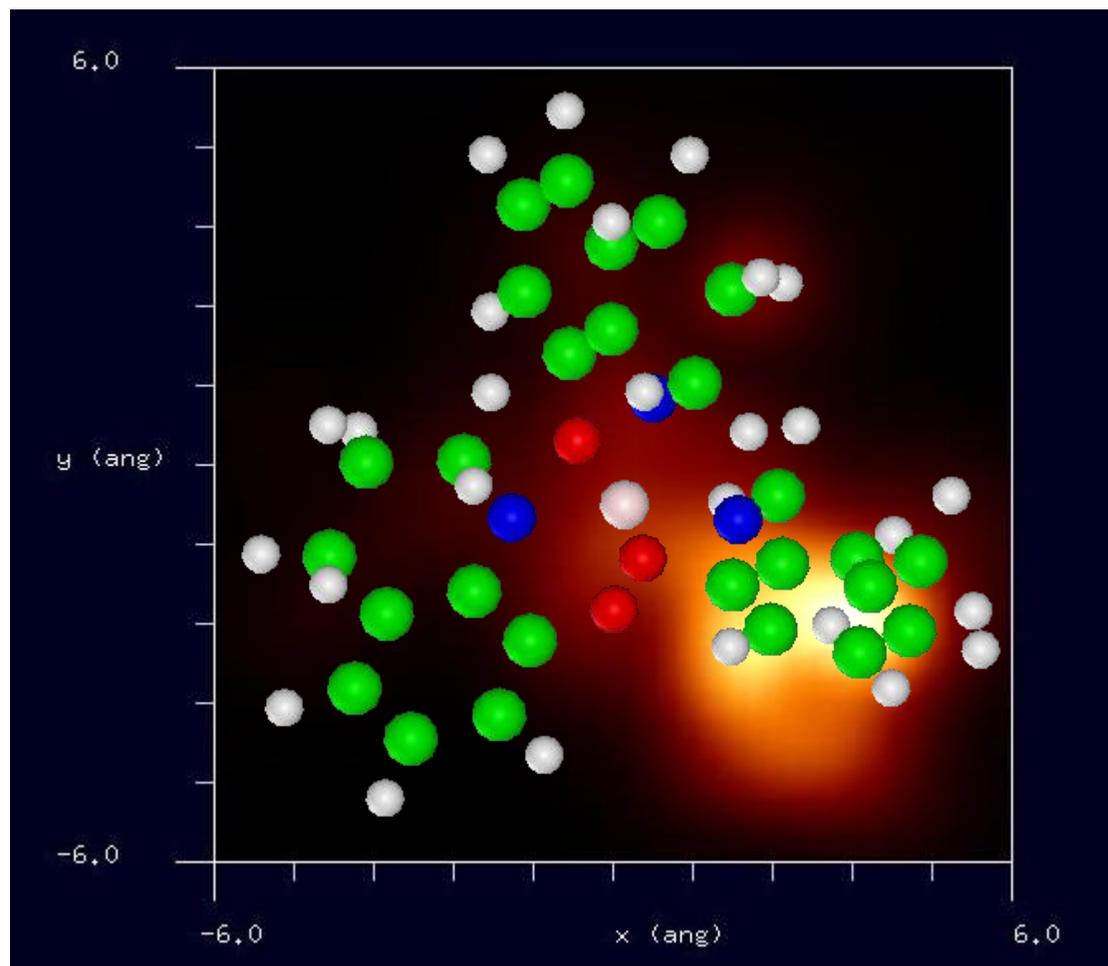
水素終端されたシリコン探針を使用

金属原子を含む有機分子の形状データも、フリーソフト ChemSketchで作成可能です

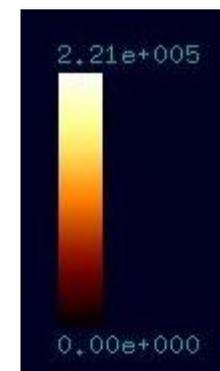


## 【DFTB】Alq3のconstant height STM像

STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.46 Å  
最大電流  $2.21 \times 10^5$  nA、最小電流  $0.00 \times 10^0$  nA

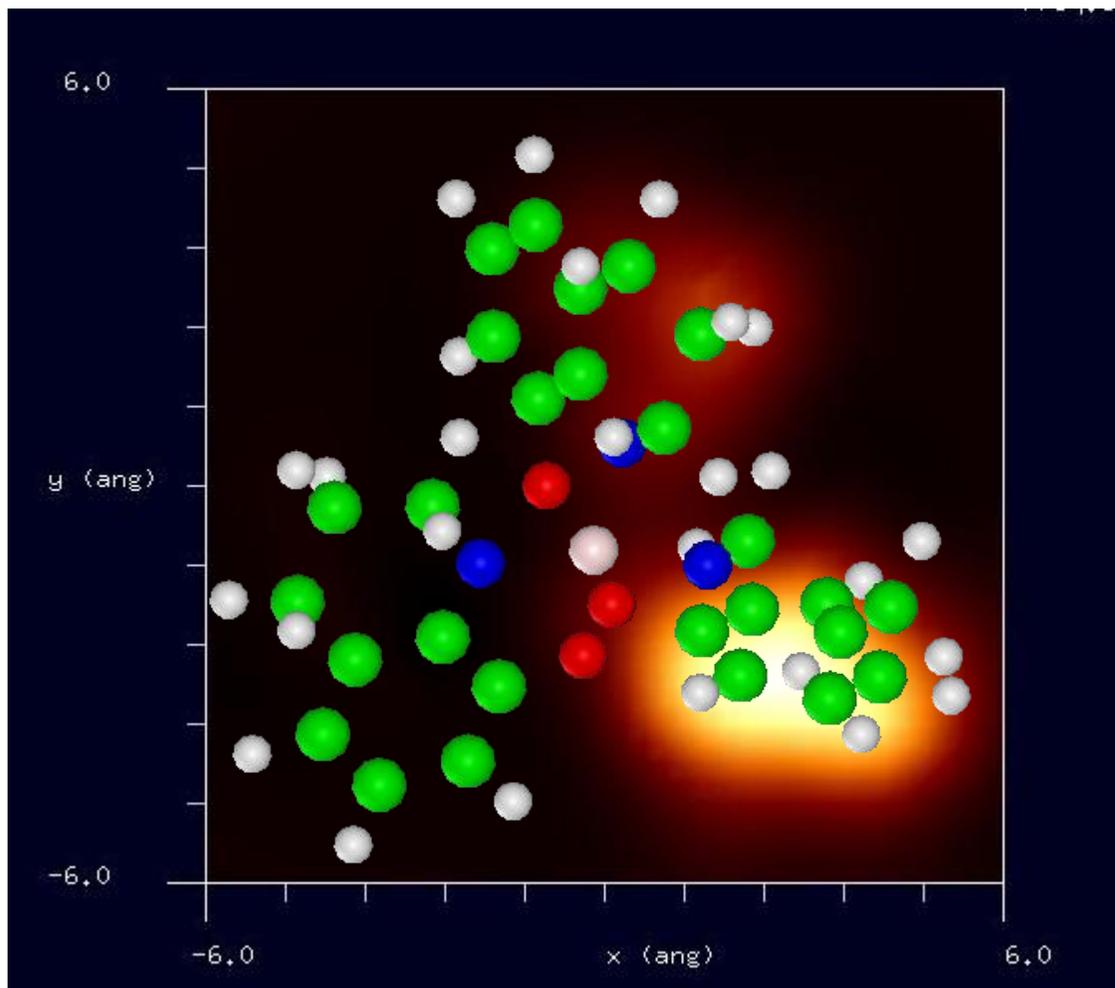


金属原子を含む有機分子のSTM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます



## 【DFTB】Alq3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170kHz, 探針と試料の最短距離4.4 Å  
周波数のずれは  $-1.78 \times 10^2$  Hzから  $8.55 \times 10^1$  Hz

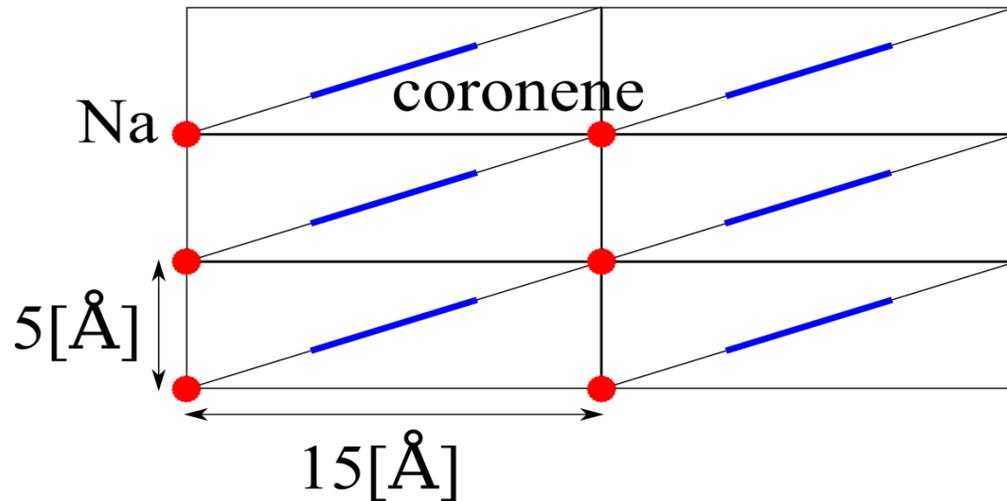


金属原子を含む有機分子の周波数シフトAFM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます



# 【DFTB】Au(111)面上でのcoronene分子吸着構造のSTMシミュレーション

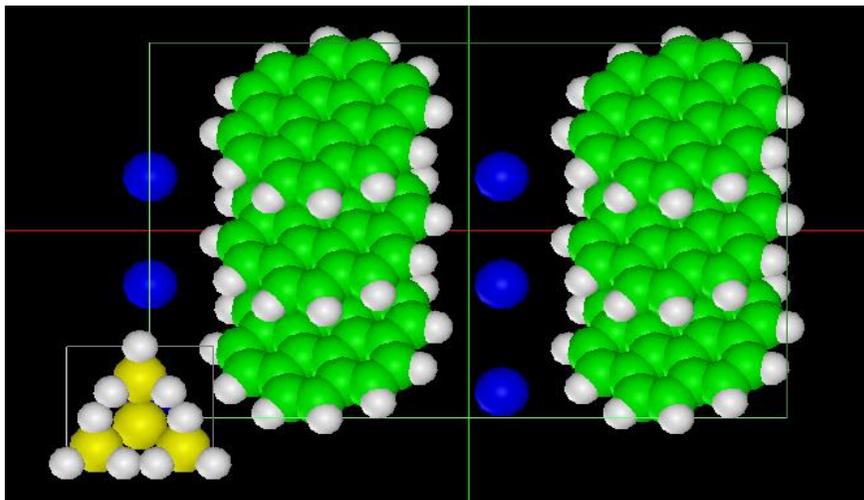
## Coronene分子およびNa原子の位置関係



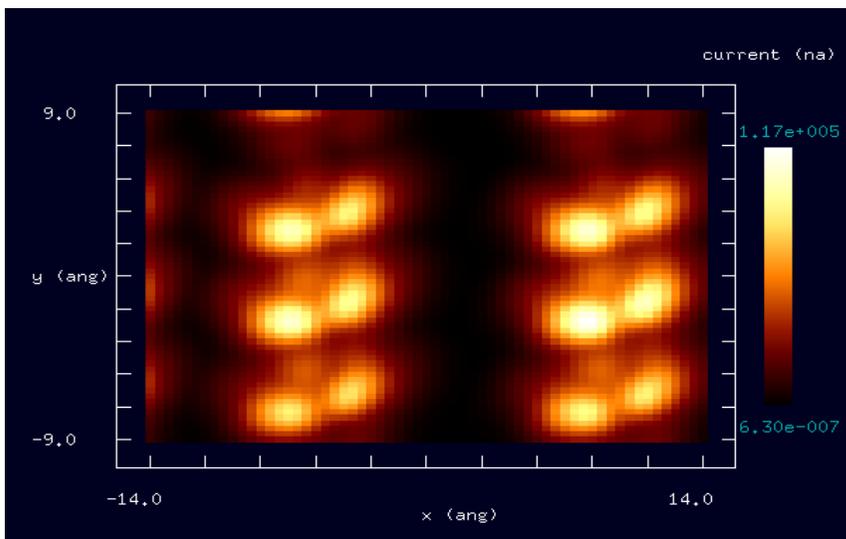
Coronene分子は、Au(111)面に対して40° 傾いているとする

このような条件下でDFTBによりSTMシミュレーションを行う

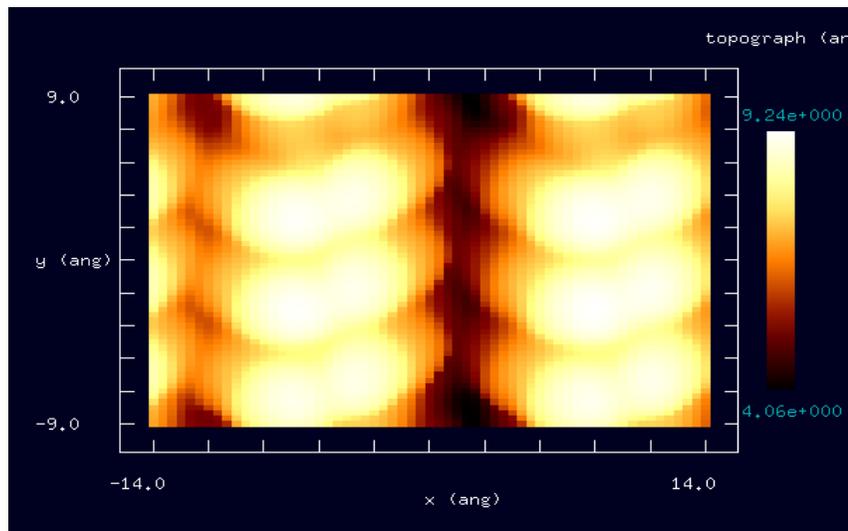
- Au(111)面の形状データはSetModelで作成します
- Coronene分子の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成します



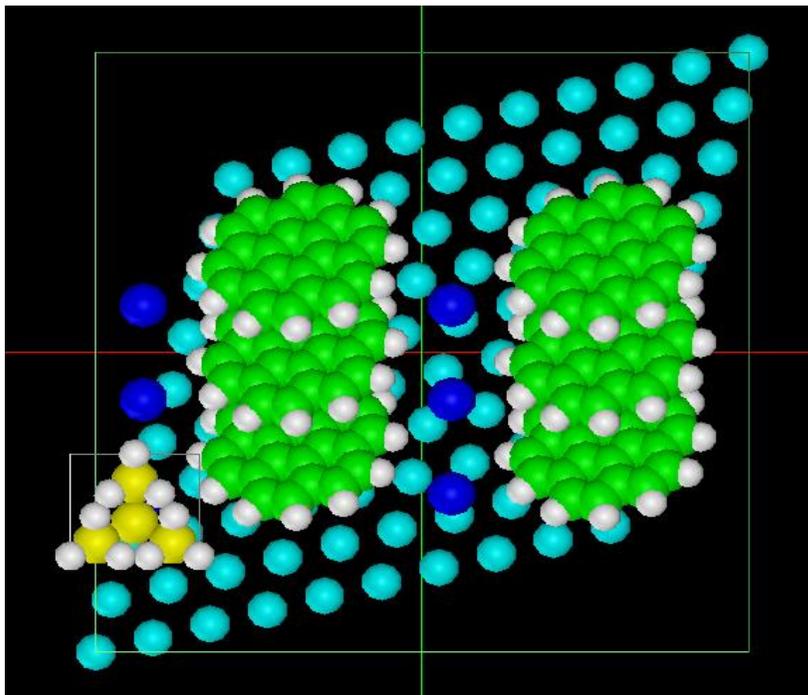
Coronene分子、Na原子を配置した図：  
 Au(111)面は考慮に入れずSTMシミュレーションを実行するとする。  
 H原子で終端されたSi探針を使用する。



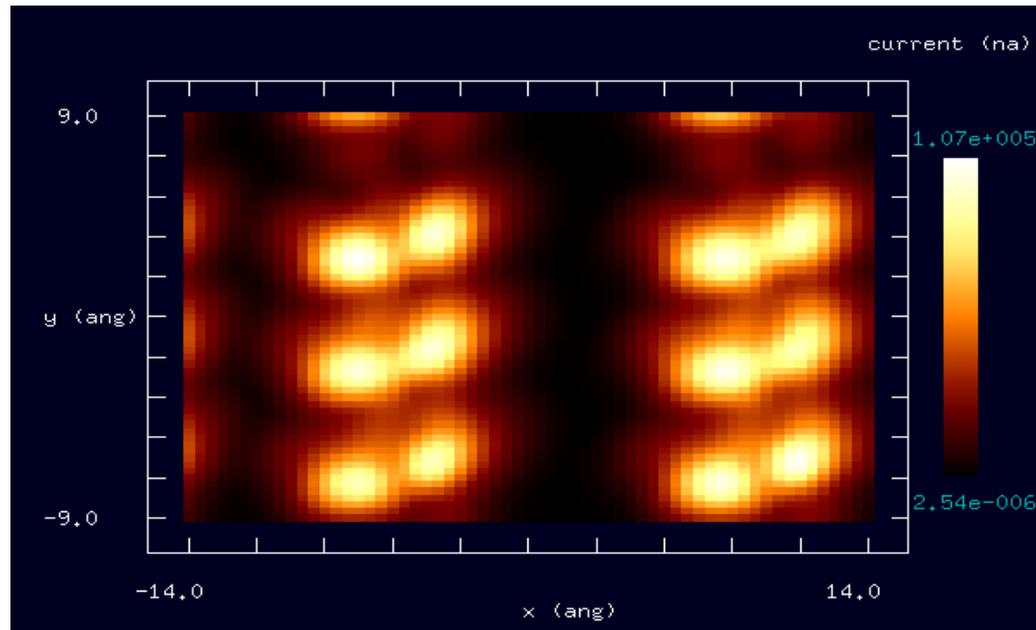
高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像



トンネル電流値一定モードでのSTMシミュレーション画像



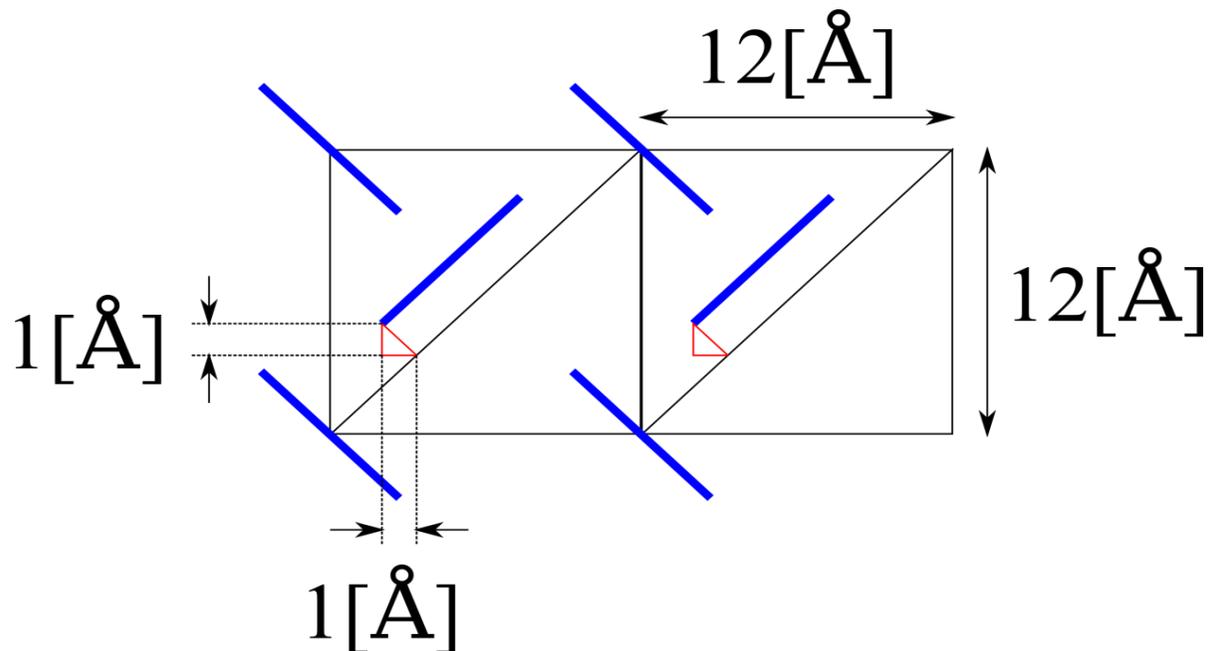
Au(111)面上にCoronene分子、  
Na原子を配置した図：  
H原子で終端されたSi探針を使っ  
てSTMシミュレーションを実行する  
とする



高さ一定モードでのSTMシミュレーション画  
像

STMシミュレーションには、探針の高さ一定モ  
ードと、トンネル電流値一定モードがあります

## Coronene分子の位置関係



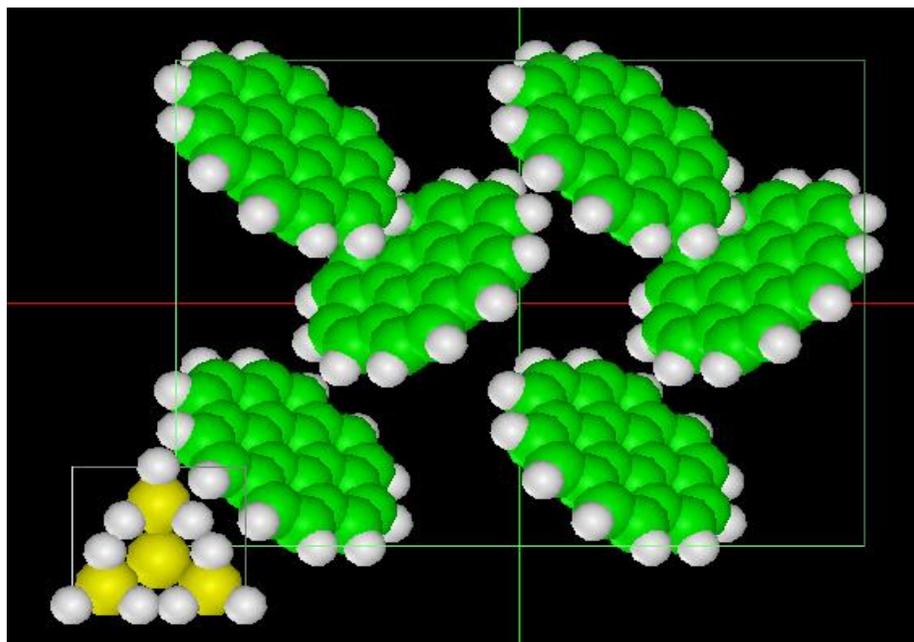
Coronene分子は、Au(111)面に対して $40^\circ$ 傾いているとする。Coronene分子の下にアルカリ金属原子が配置されているとする。

このような条件下でDFTBによりSTMシミュレーションを行う

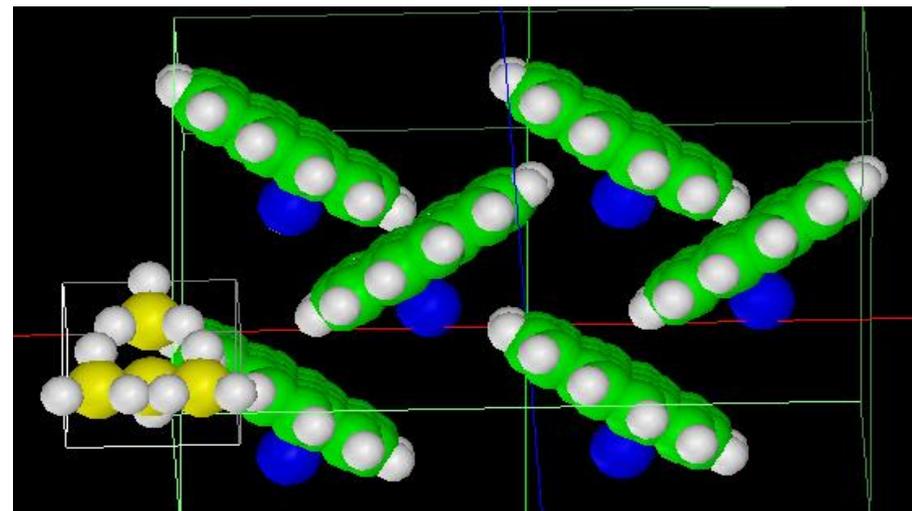
- Au(111)面の形状データはSetModelで作成します
- Coronene分子の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成します

Coronene分子、Na原子を配置した図：  
Au(111)面は考慮に入れずSTMシミュレーションを実行するとする。  
H原子で終端されたSi探針を使用する。

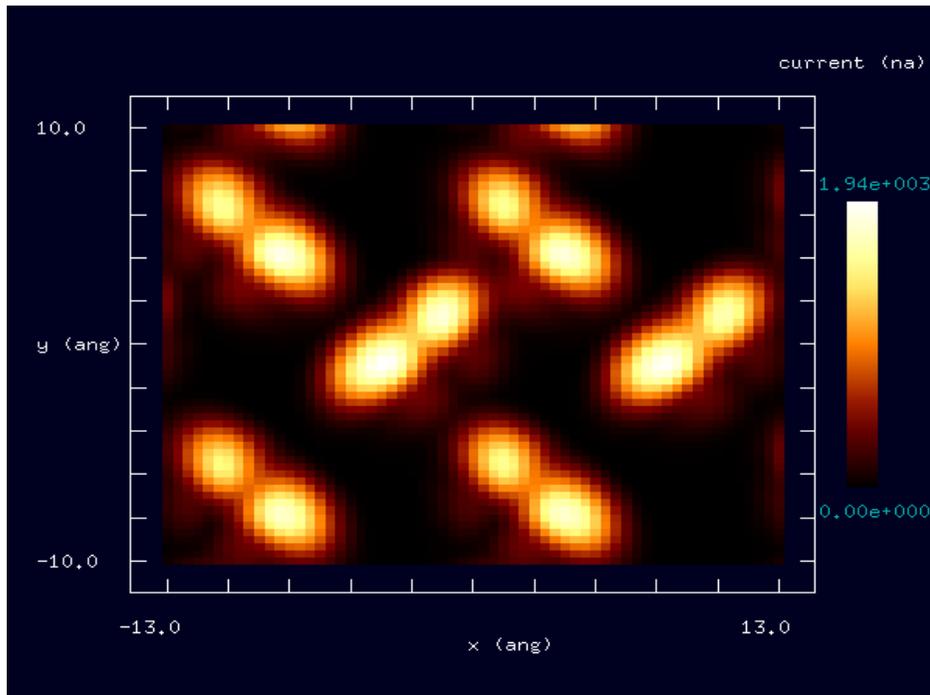
真上から見た図



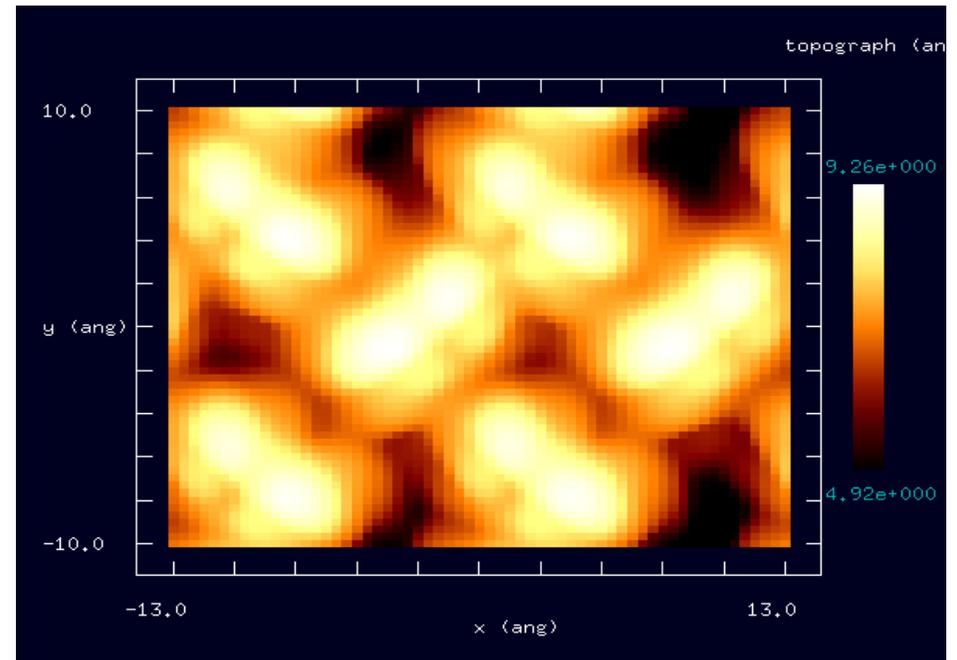
斜めから見た図  
Coronene分子の下にNa原子が見えている



Coronene分子の配置は、DFTBのグラフィック・ユーザ・インターフェースで調整可能です



高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像

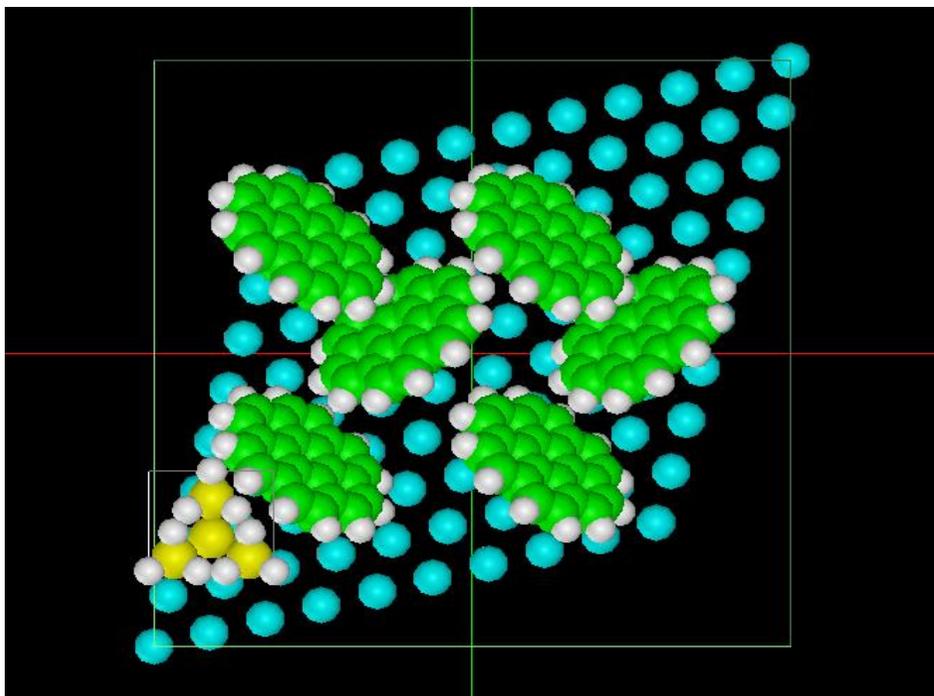


トンネル電流値一定モードでのSTMシミュレーション画像

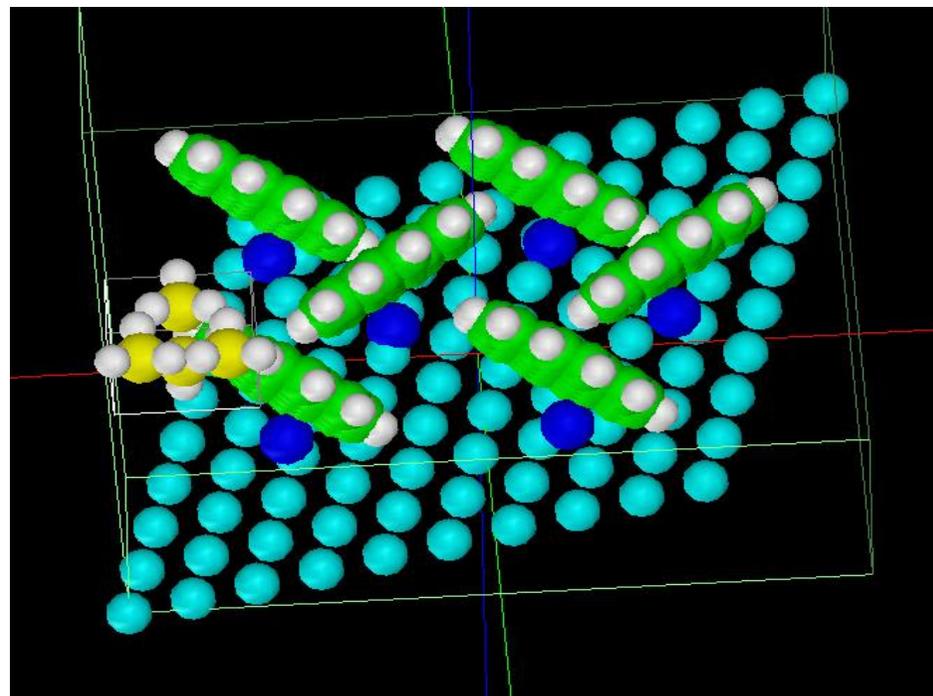
STMシミュレーションには、探針の高さ一定モードと、トンネル電流値一定モードがあります

Au(111)面上にCoronene分子、Na原子を配置した図：  
H原子で終端されたSi探針を使ってSTMシミュレーションを実行する

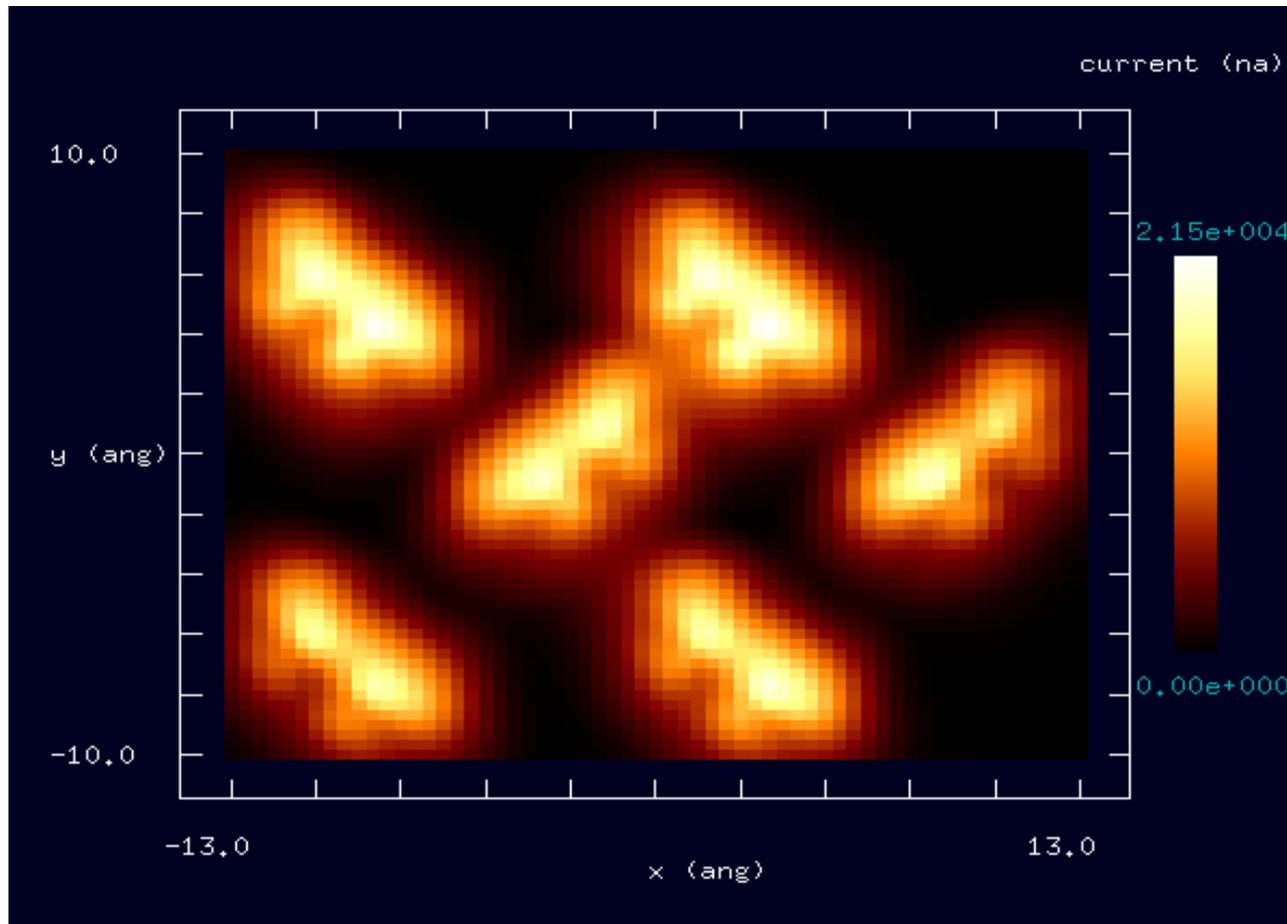
真上から見た図



斜めから見た図  
Coronene分子の下にNa原子が見えて  
いる



Au(111)面上にNa原子を配置した形状データはSetModelで作成します



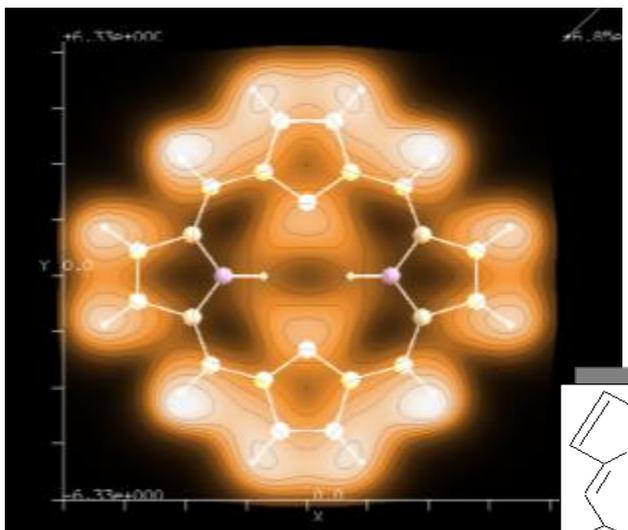
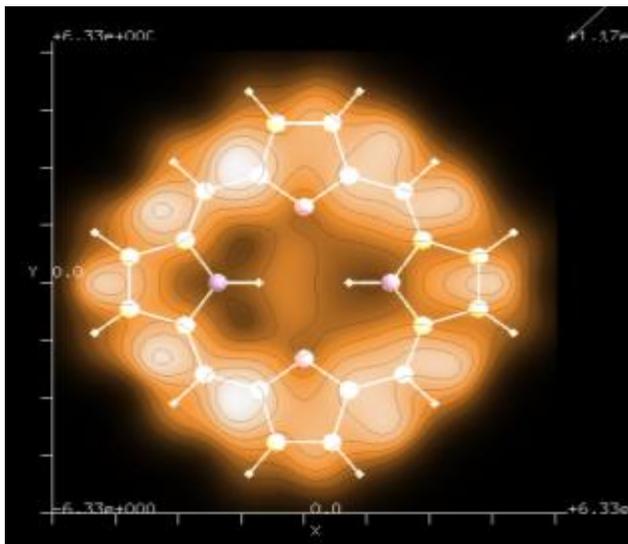
高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像

STMシミュレーションには、探針の高さ一定モードと、トンネル電流値一定モードがあります

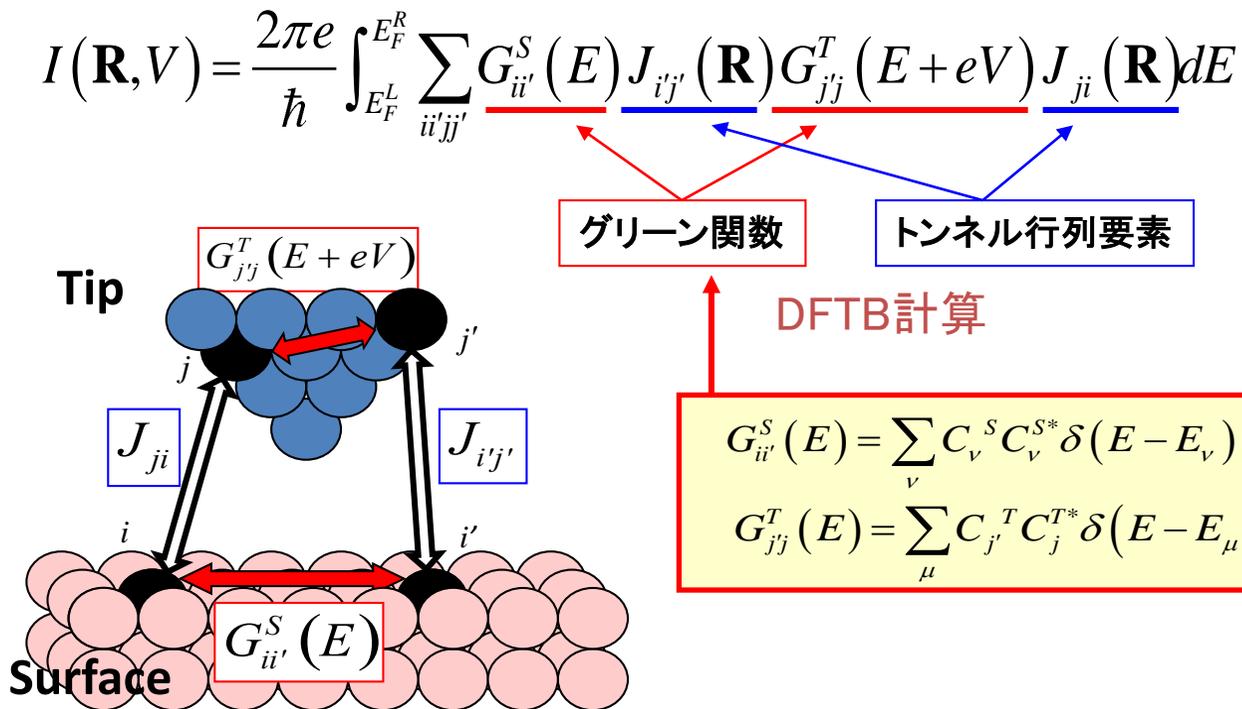
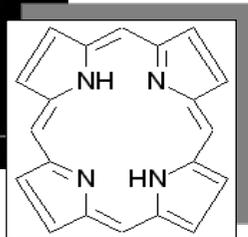
# 【DFTB】ポルフィリンのSTM像

DFTB (W tip : 6s,5d orbitals)

## STM 像のシミュレーション



(W tip: 6s orbital)



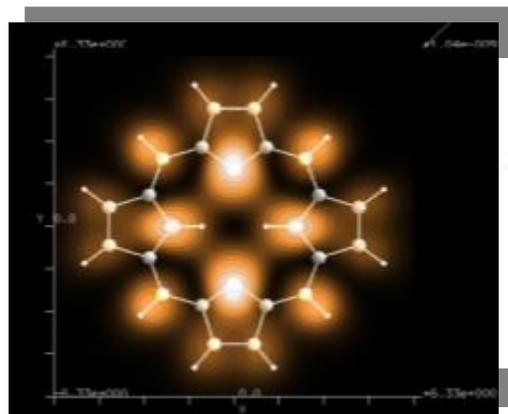
グリーン関数      トンネル行列要素

DFTB計算

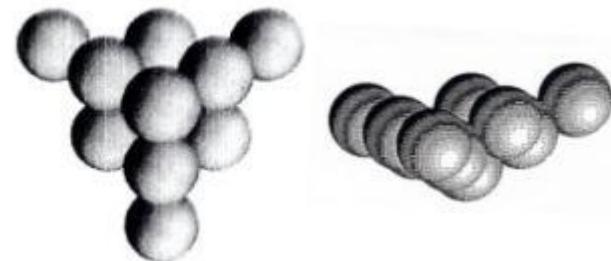
$$G_{ii'}^S(E) = \sum_{\nu} C_{\nu}^S C_{\nu}^{S*} \delta(E - E_{\nu})$$

$$G_{jj'}^T(E) = \sum_{\mu} C_{j'}^T C_j^{T*} \delta(E - E_{\mu})$$

LDOS

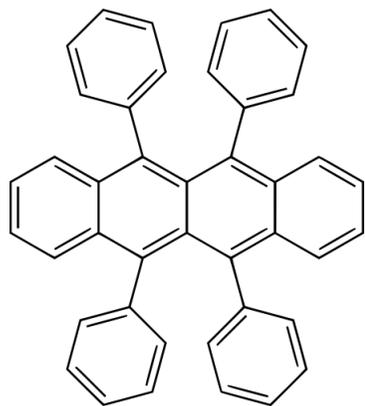


W<sub>10</sub>[111] 探針模型

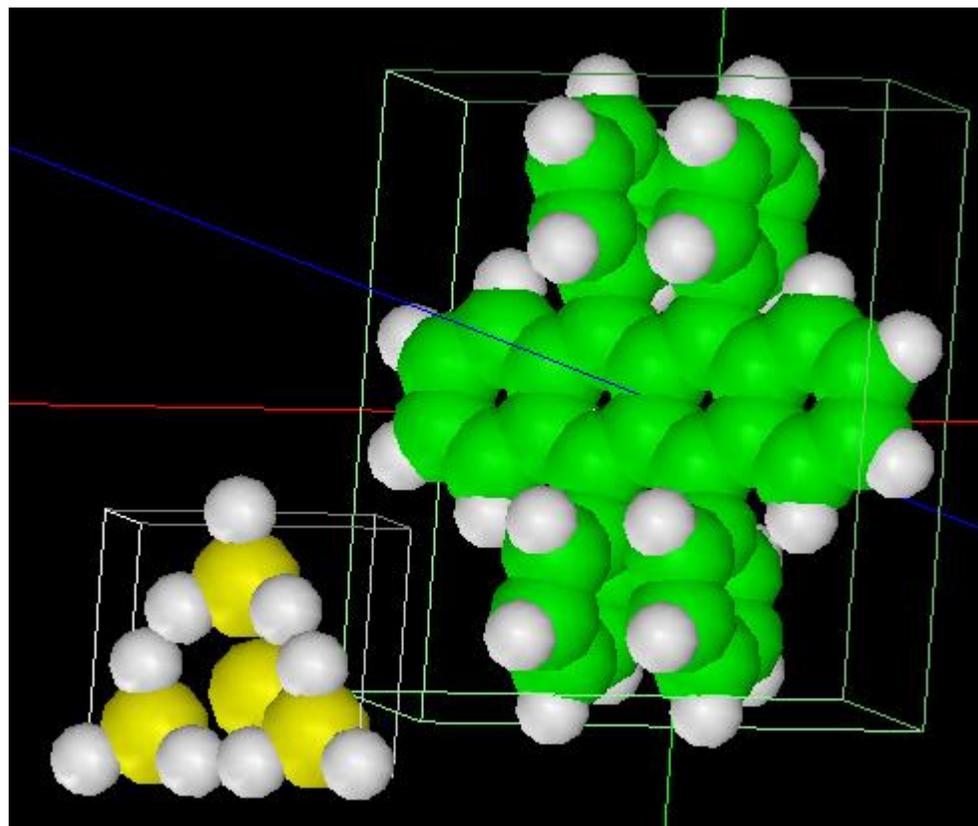


## 【DFTB】ルブレン分子のSTM像およびAFM像

ルブレン(rubrene)[有機ELの一種]



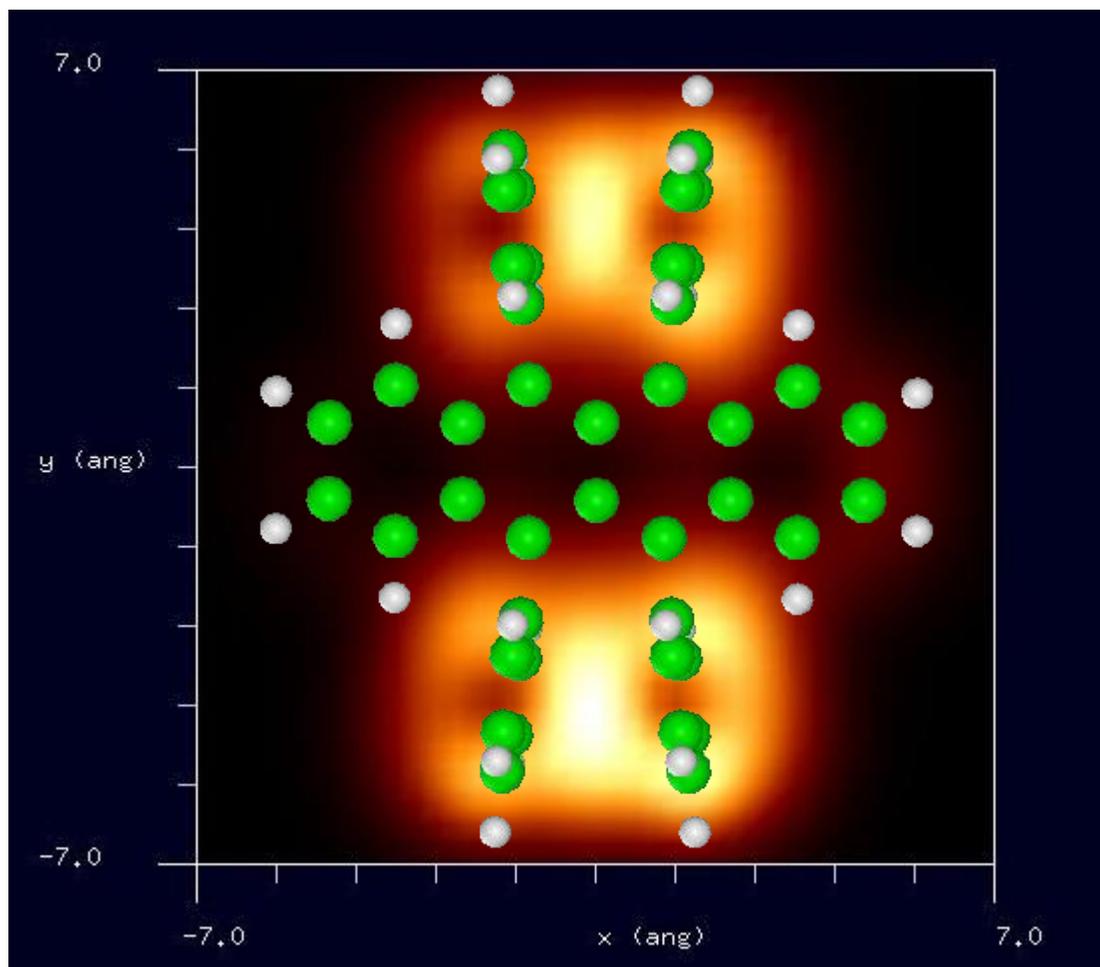
水素終端されたシリコン探針を使用



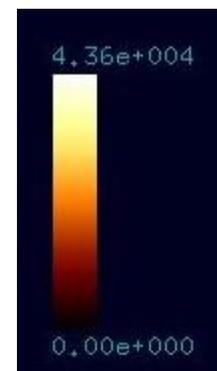
- 有機材料の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成可能です
- ChemSketchには、分子の立体構造の最適化機能が付いています

## 【DFTB】ルブレン分子の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  $4.36 \times 10^4$  nA、最小電流  $0.00 \times 10^0$  nA

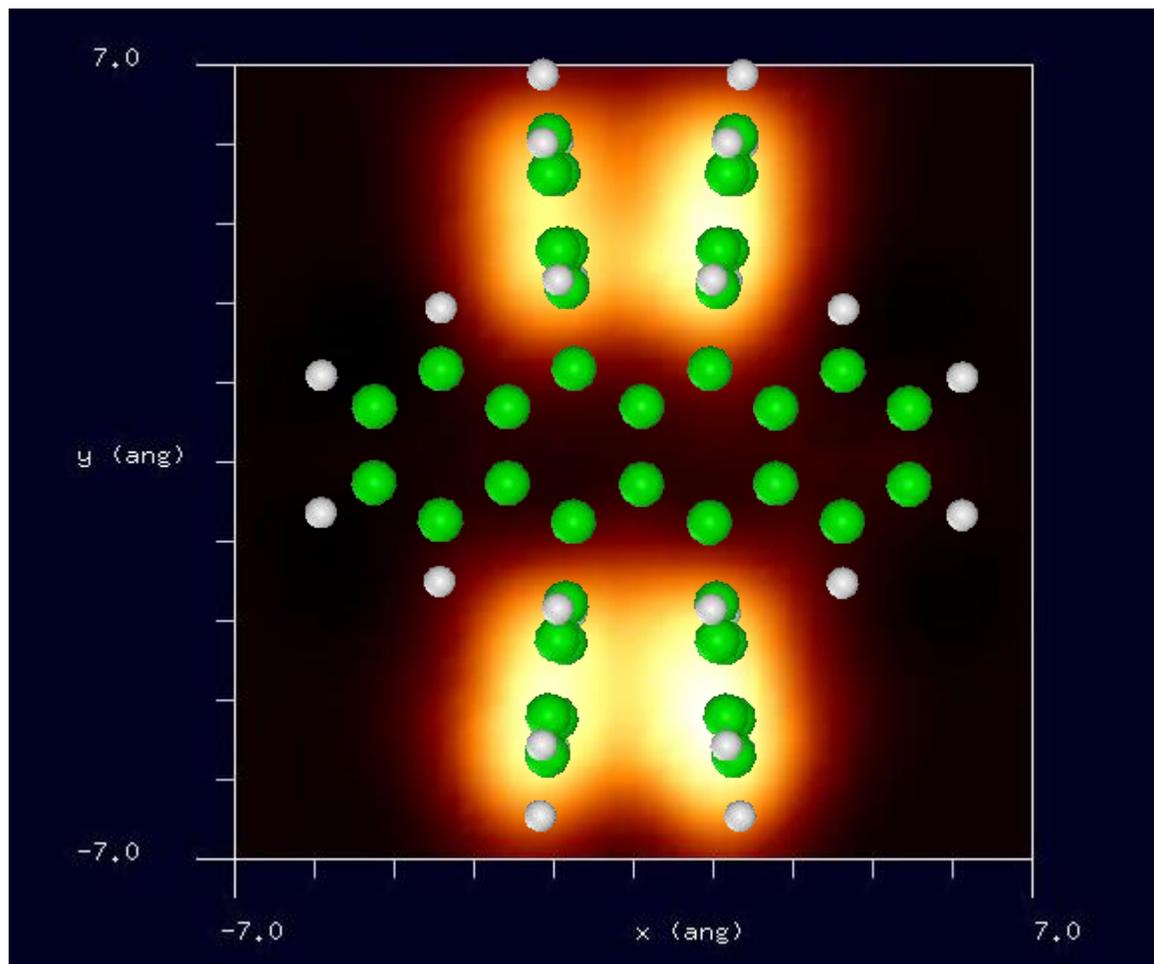


有機分子のSTM像が、Å  
オーダーで手軽にシミュレ  
ーションできます

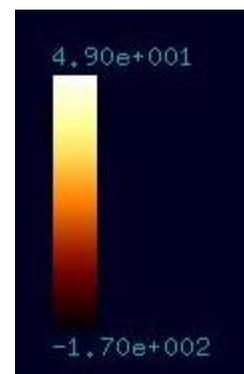


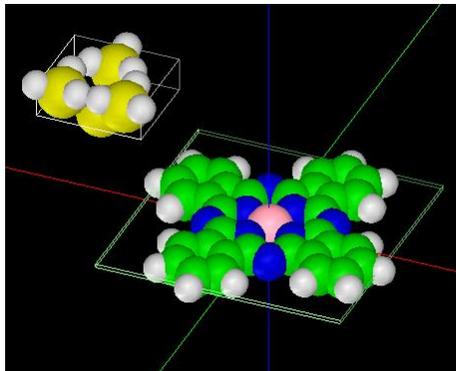
## 【DFTB】ルブレン分子の周波数シフトAFM像

周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.4 Å  
周波数のずれは  $-1.70 \times 10^2$  Hzから  $4.90 \times 10^1$  Hz



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





探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$

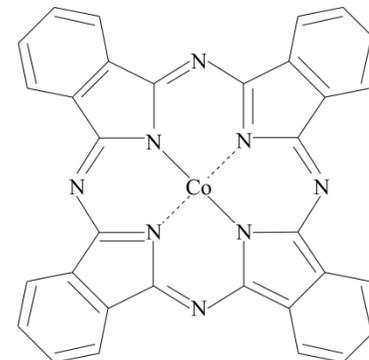
試料:  $\text{CoPc}$ ,  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CoN}_8$ .

基板は無視

手法: constant current STM

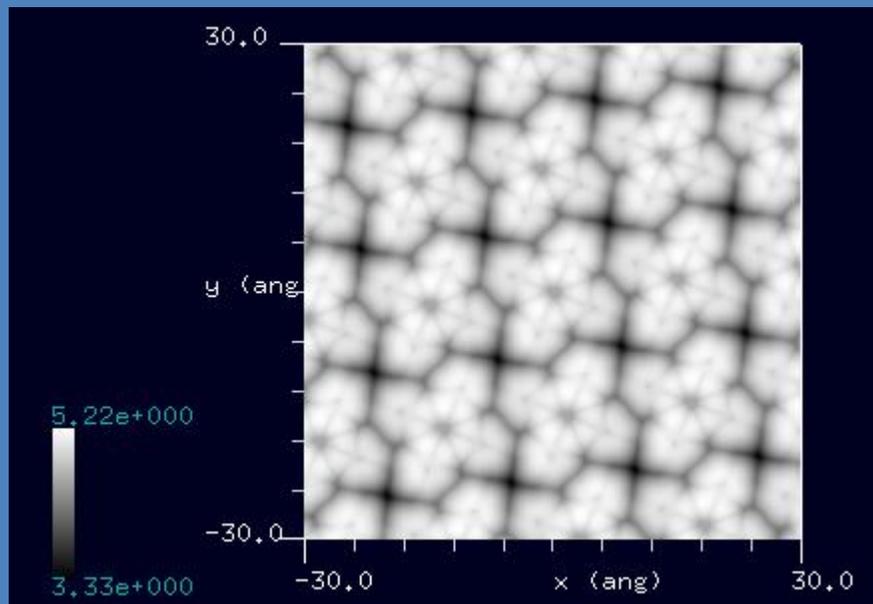
電流セットポイント: 0.1 nA

探針バイアス: +2.0 V



### constant current STMシミュレート結果

60 Å x 60 Å

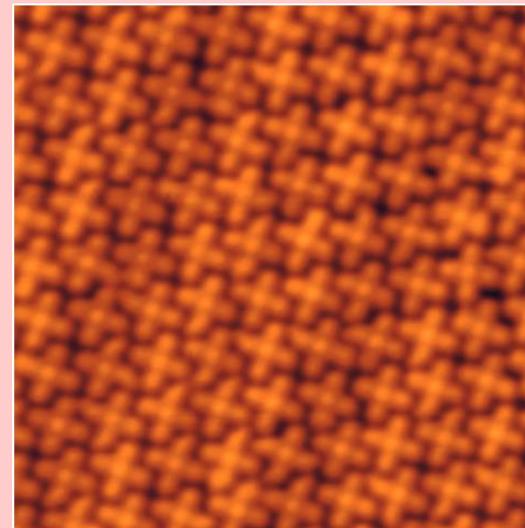


### cf. Experiment

試料:  $\text{CoPc}$  on  $\text{Au}$  (111)

手法: STM

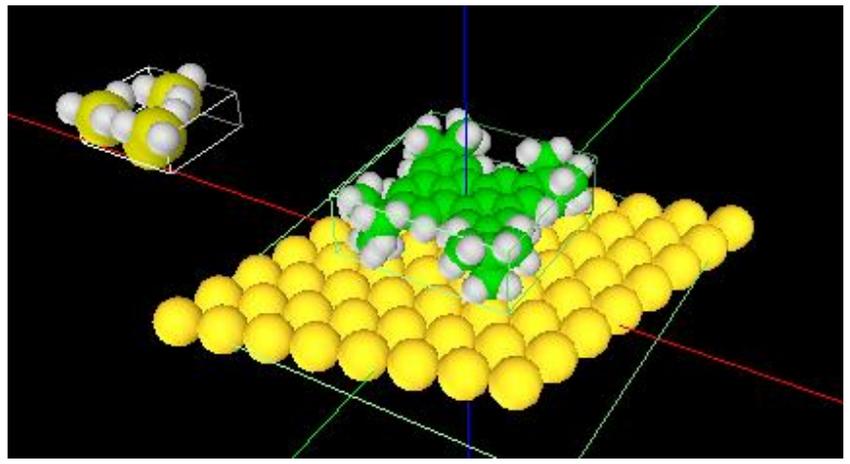
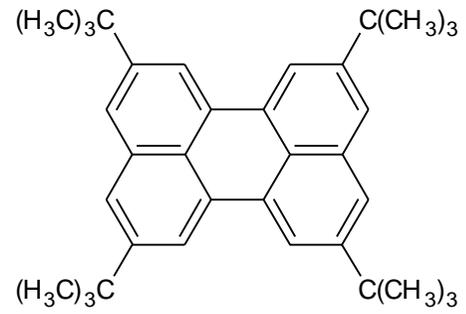
150 Å x 150 Å



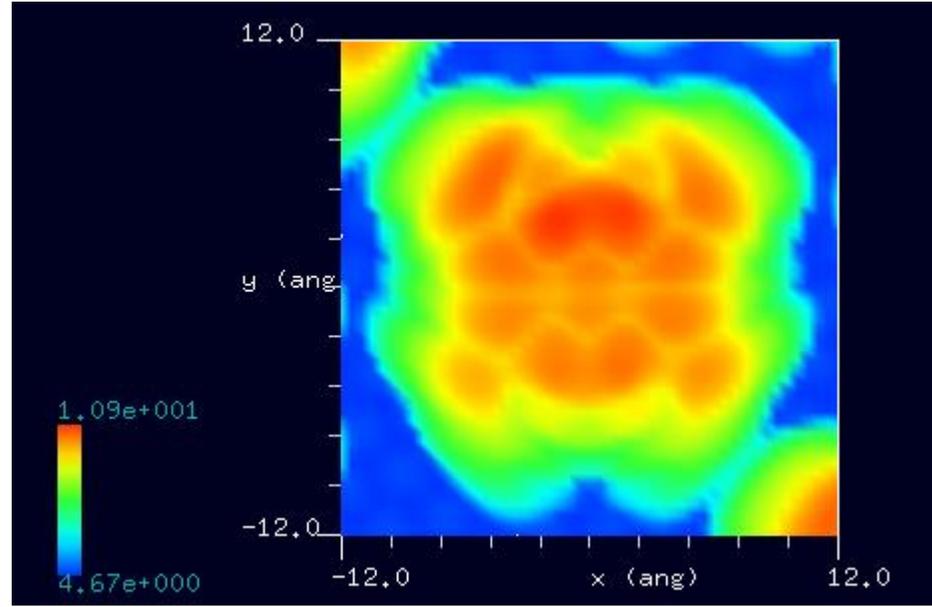
# 【DFTB】2,5,8,11-テトラ-tert-ブチルペリレンのconstant current STM像

## シミュレートモデル

探針: Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>探針  
試料: Au(111)面上のTBP分子  
スキャンエリア: 24 Å x 24 Å  
スキャンモード: Constant current STM  
探針バイアス: -1.0 V  
電流値: 1.0 nA

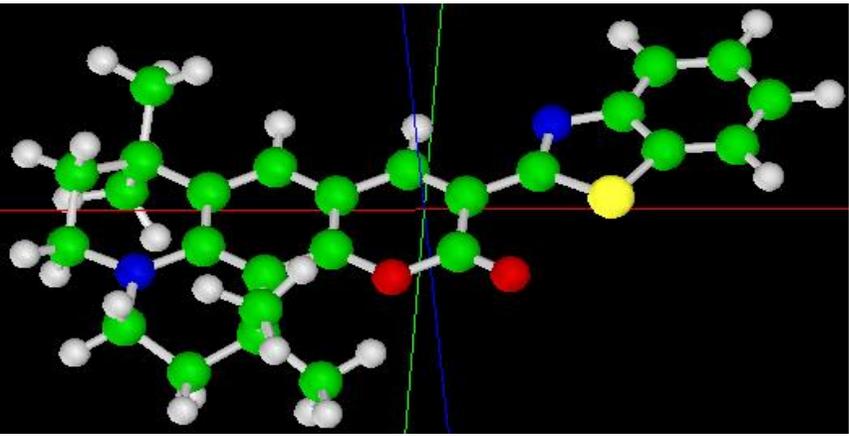
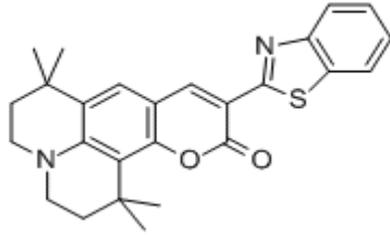


## 計算結果

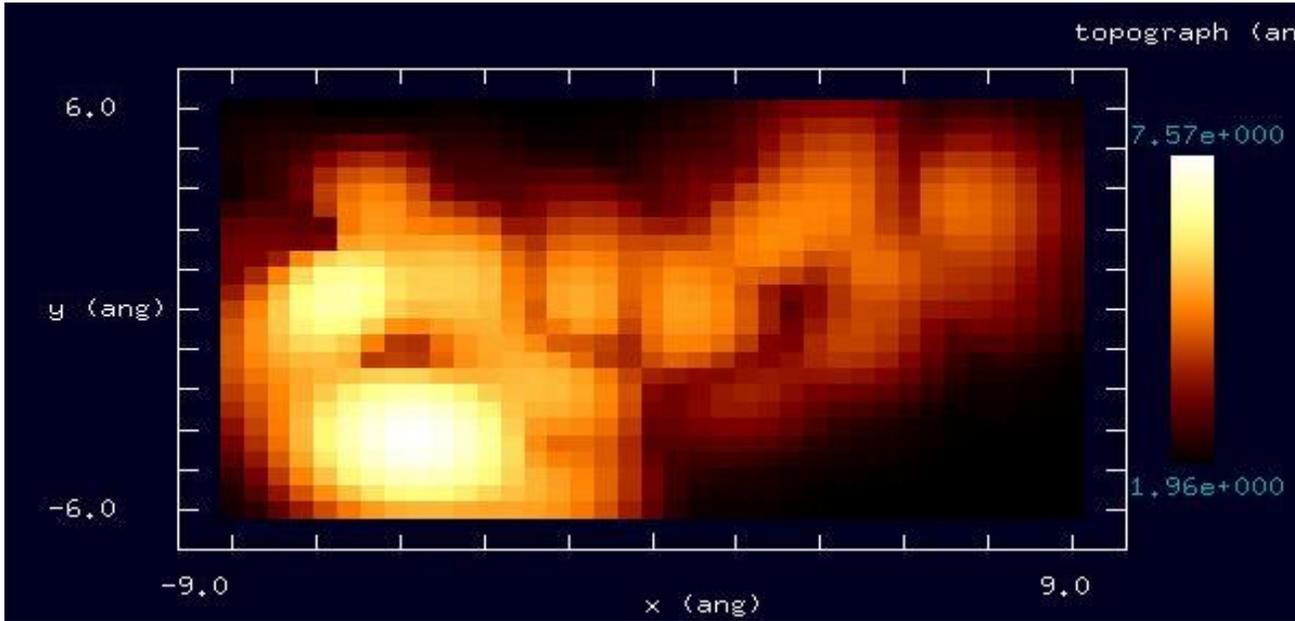


- Au(111)面の形状データは SetModelで作成します
- TBP分子の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成します

# 【DFTB】C545TのSTM像



探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
試料: クマリン545T  
スキャンエリア:  $18 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA}$   
スキャンモード: constant current STM  
探針バイアス:  $+1.0 \text{ [V]}$   
電流値:  $10 \text{ [nA]}$



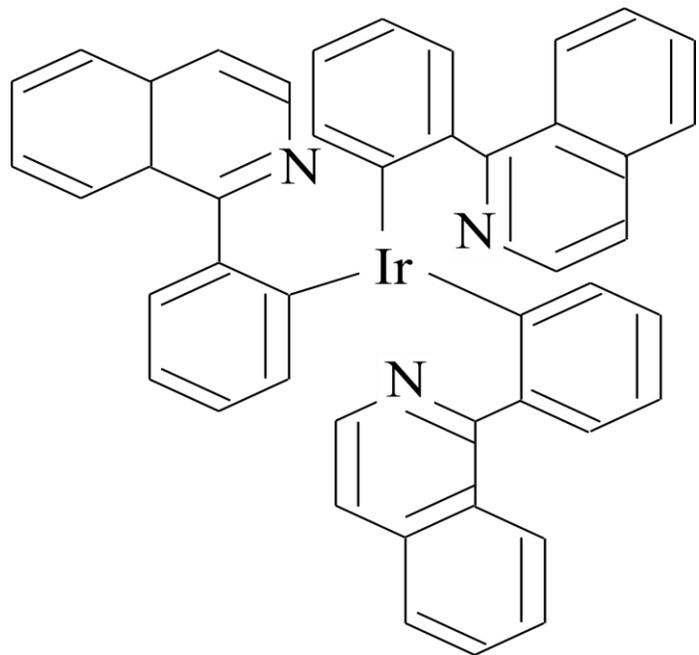
硫黄Sを含む有機分子のSTM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます

画像はコントラスト調整後

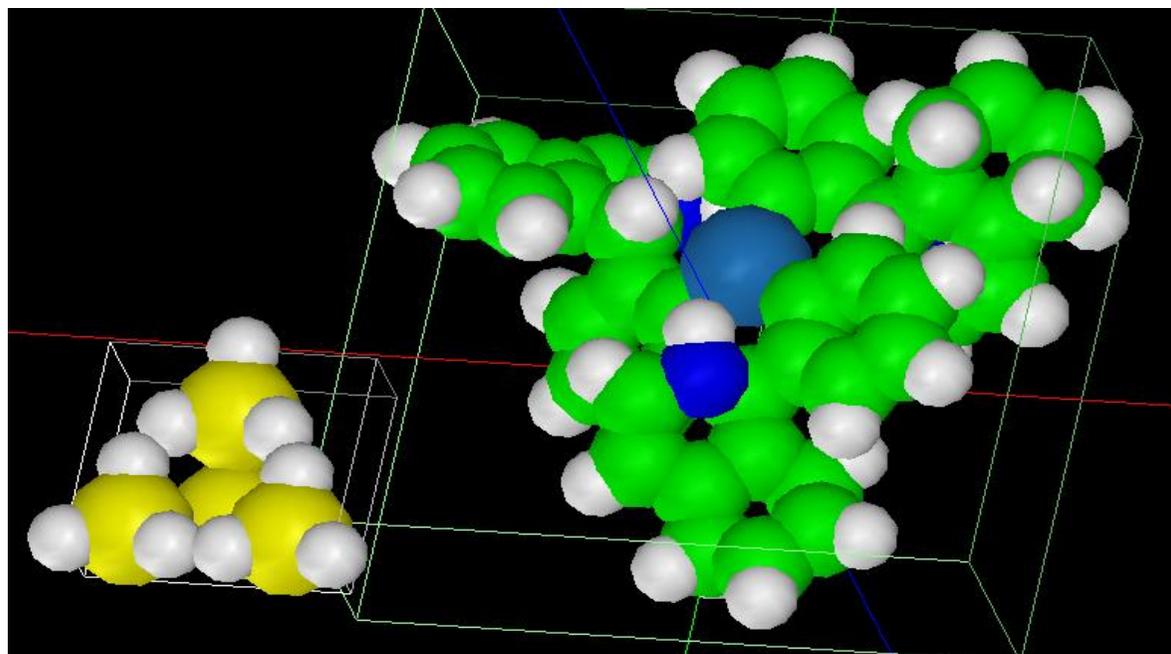
# 有機半導体

DFTB

$\text{Ir}(\text{piq})_3$ [トリス[1-フェニルイソキノリン-C2,N]イリジウム(III)] 有機半導体の一種

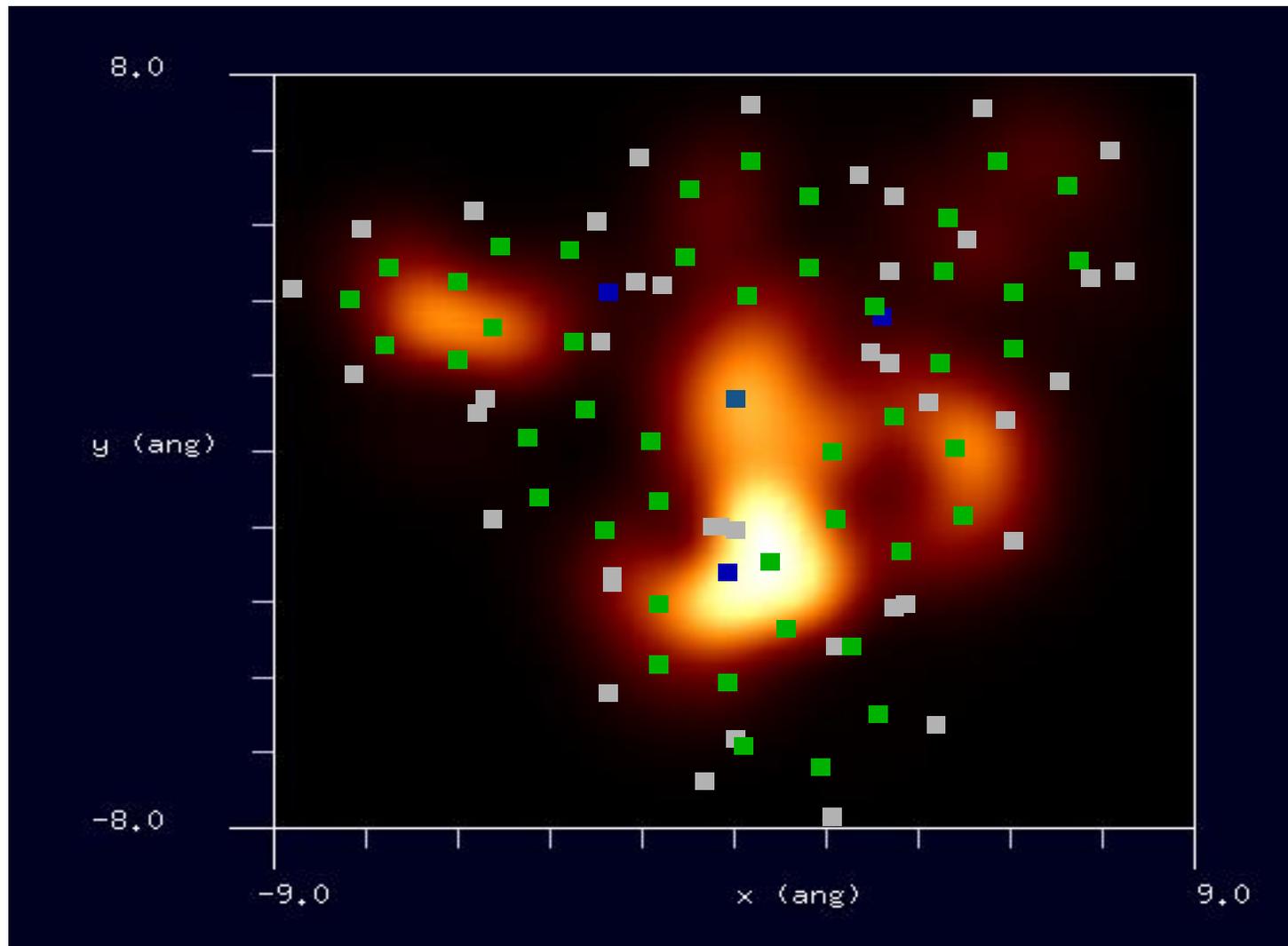


水素終端されたシリコン探針を使用

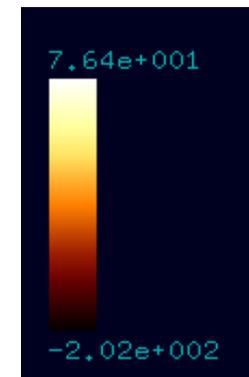
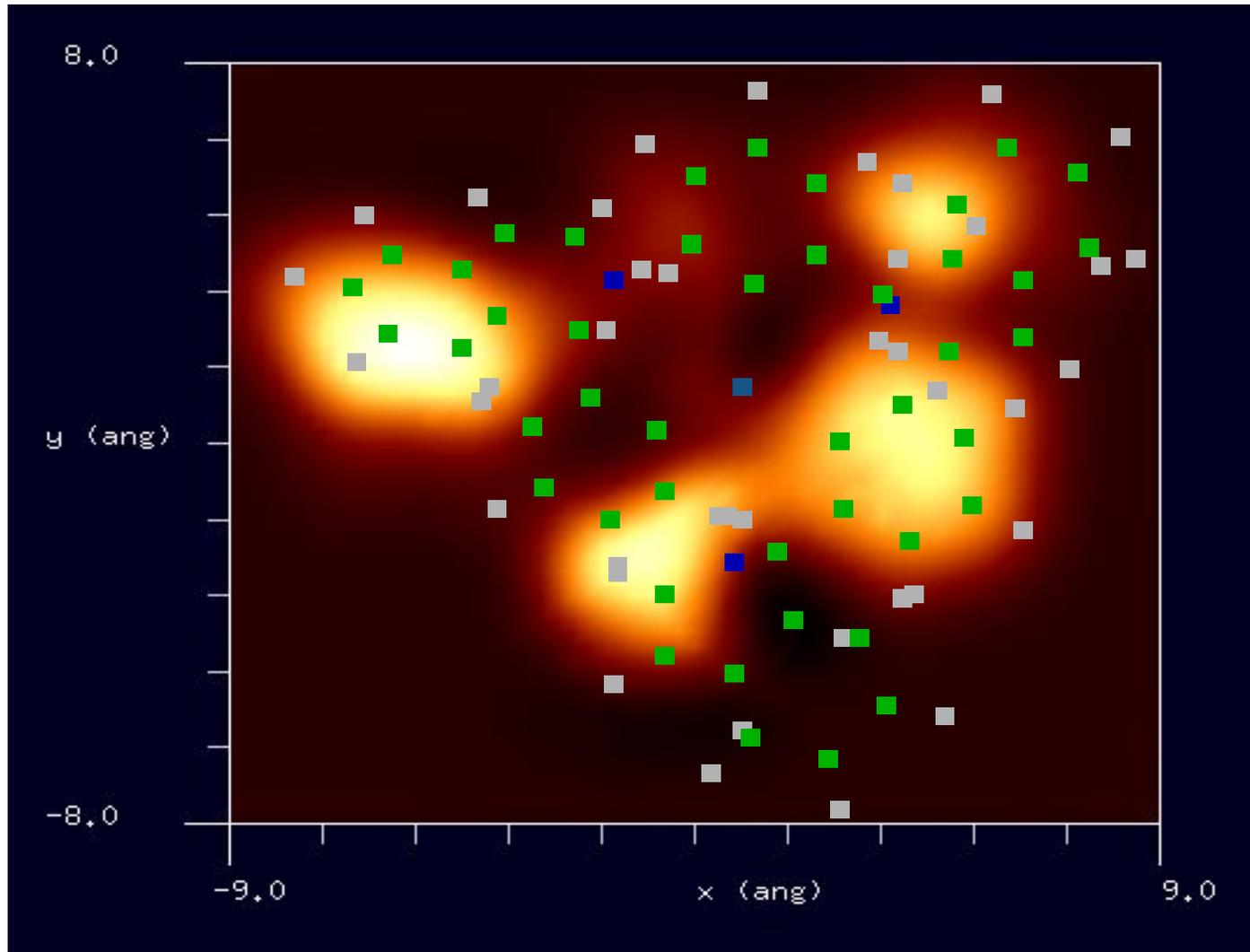


金属原子を含む有機分子の形状データも、フリーソフト ChemSketchで作成可能です

STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離1.3Å  
最大電流  $1.42 \times 10^5$  nA、最小電流  $0.00 \times 10^0$  nA

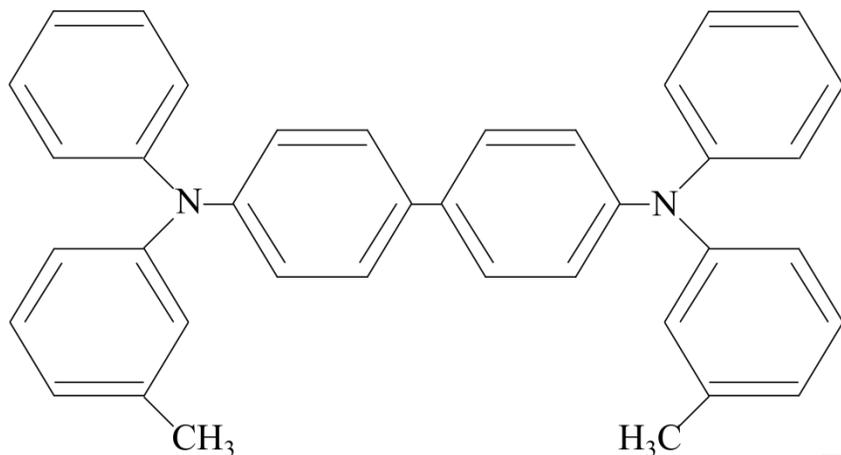


周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.3 Å  
周波数のずれは  $-2.02 \times 10^2$  Hzから  $7.64 \times 10^1$  Hz



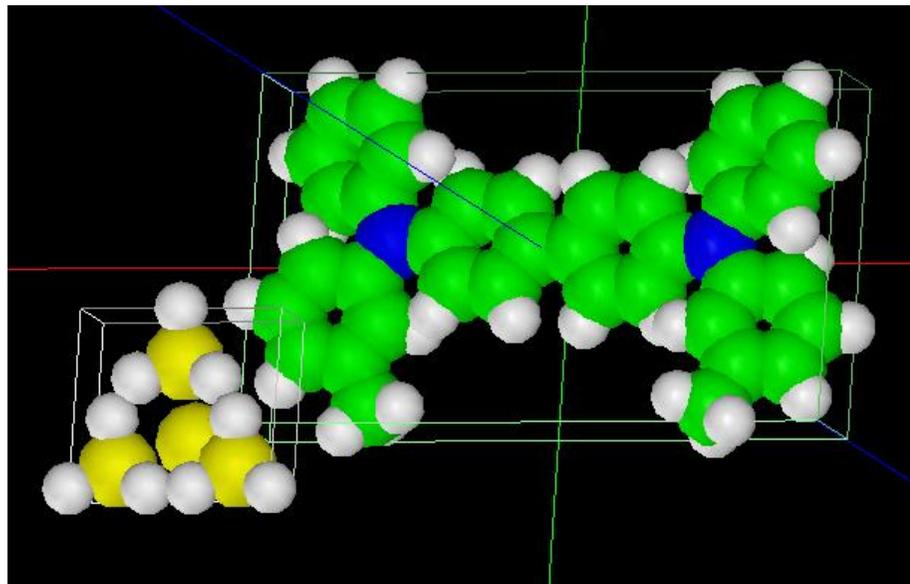
## 【DFTB】TPD分子のSTM像およびAFM像

TPD(triphenyldiamine)[有機ELの一種]



水素終端されたシリコン探針を使用

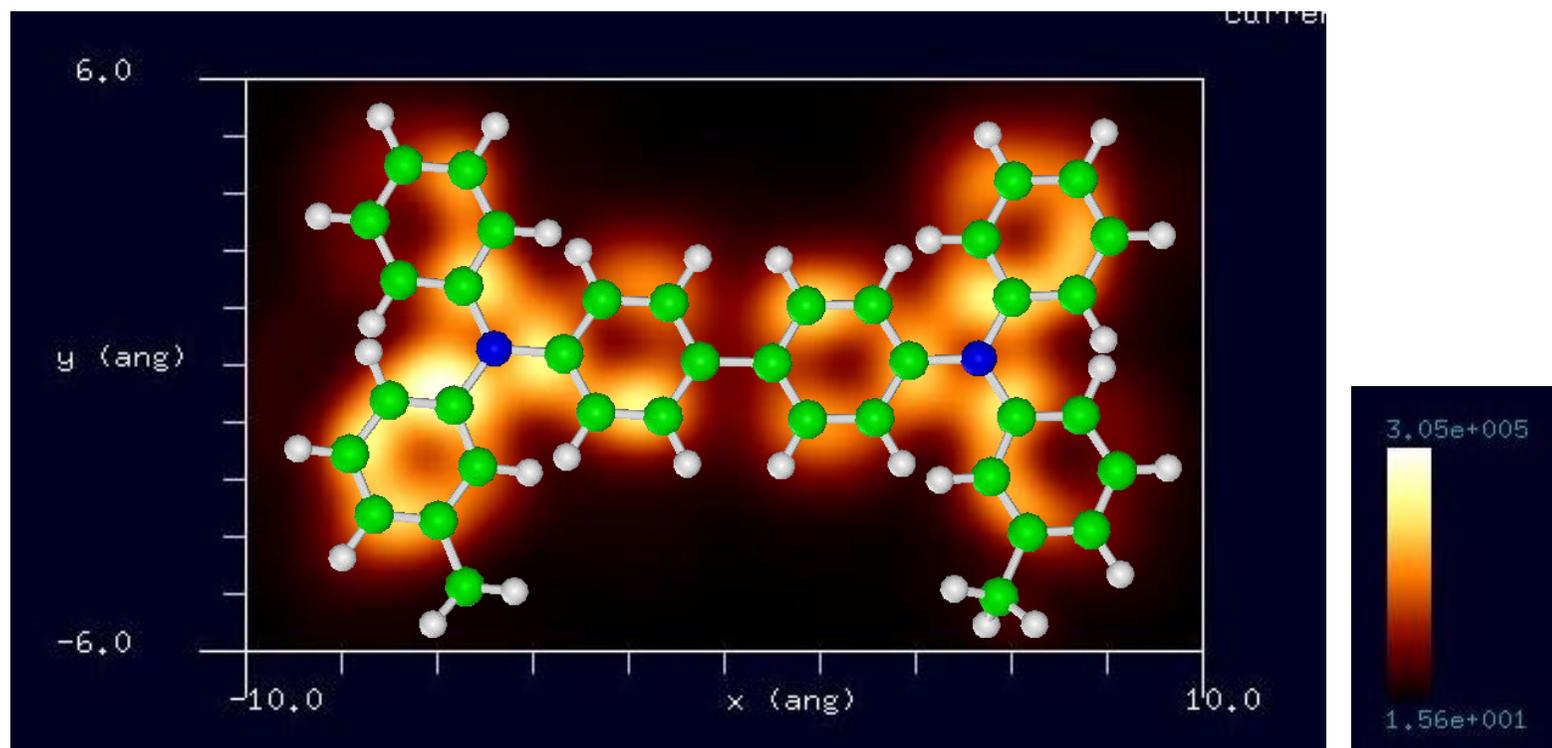
- 有機材料の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成可能です
- ChemSketchには、分子の立体構造の最適化機能が付いています



## 【DFTB】TPD分子のconstant height STM像

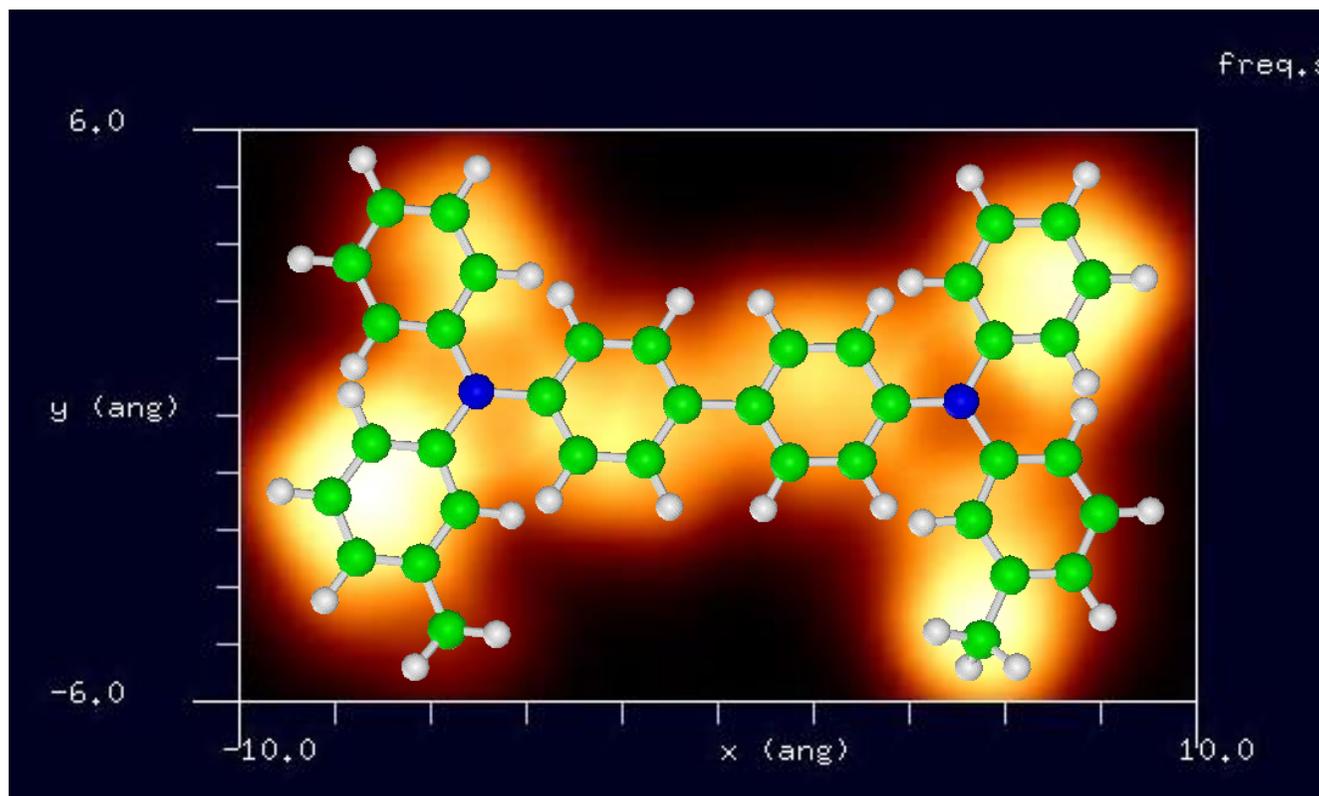
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.85 Å  
最大電流  $3.05 \times 10^5$  nA、最小電流  $1.56 \times 10^1$  nA

有機分子のSTM像が、Å  
オーダーで手軽にシミュレ  
ーションできます

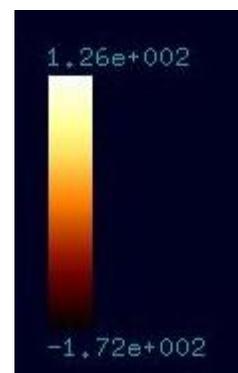


## 【DFTB】TPD分子の周波数シフトAFM像

周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.3 Å  
周波数のずれは  $-1.72 \times 10^2$  Hzから  $1.26 \times 10^2$  Hz



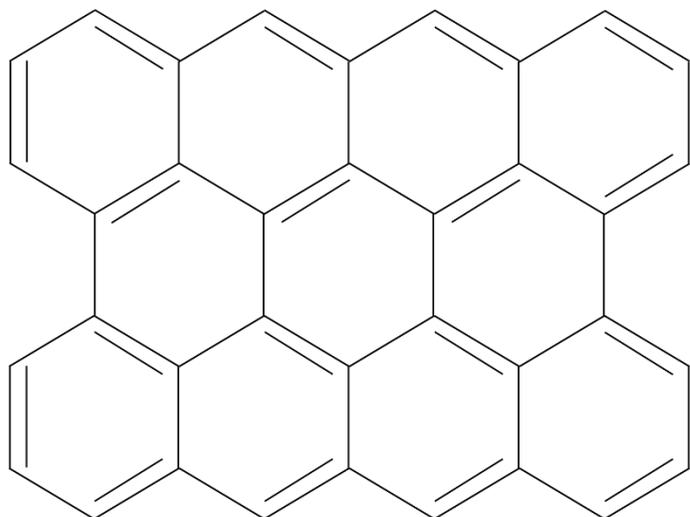
有機分子の周波数シフトAFM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます



## 【DFTB】HOPGのSTM像およびAFM像

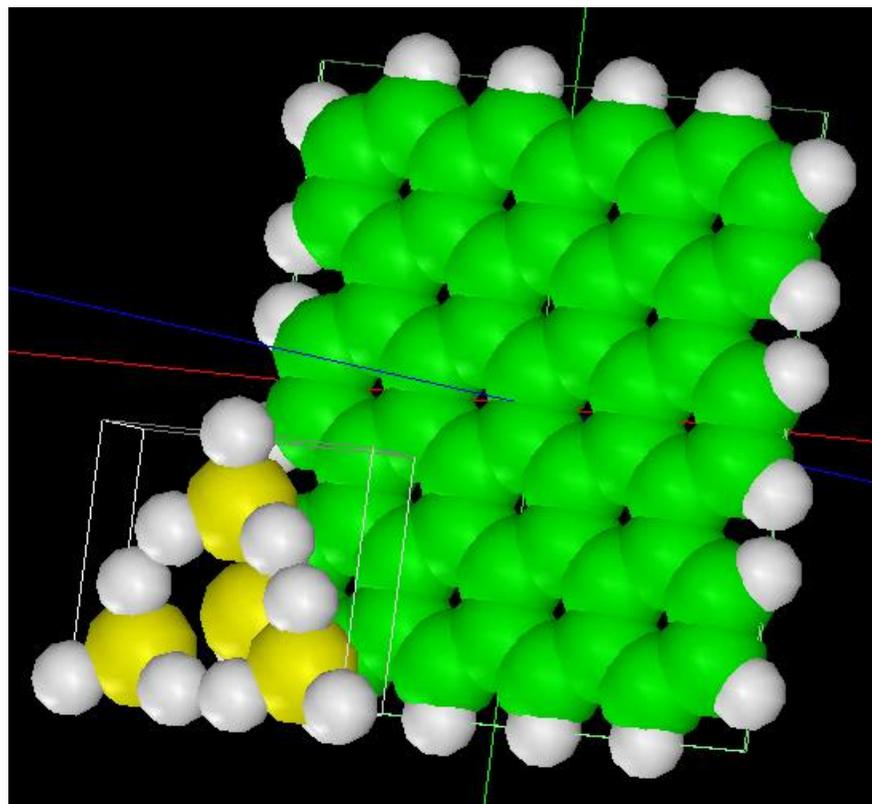
DFTB

HOPG(高配向熱分解黒鉛)



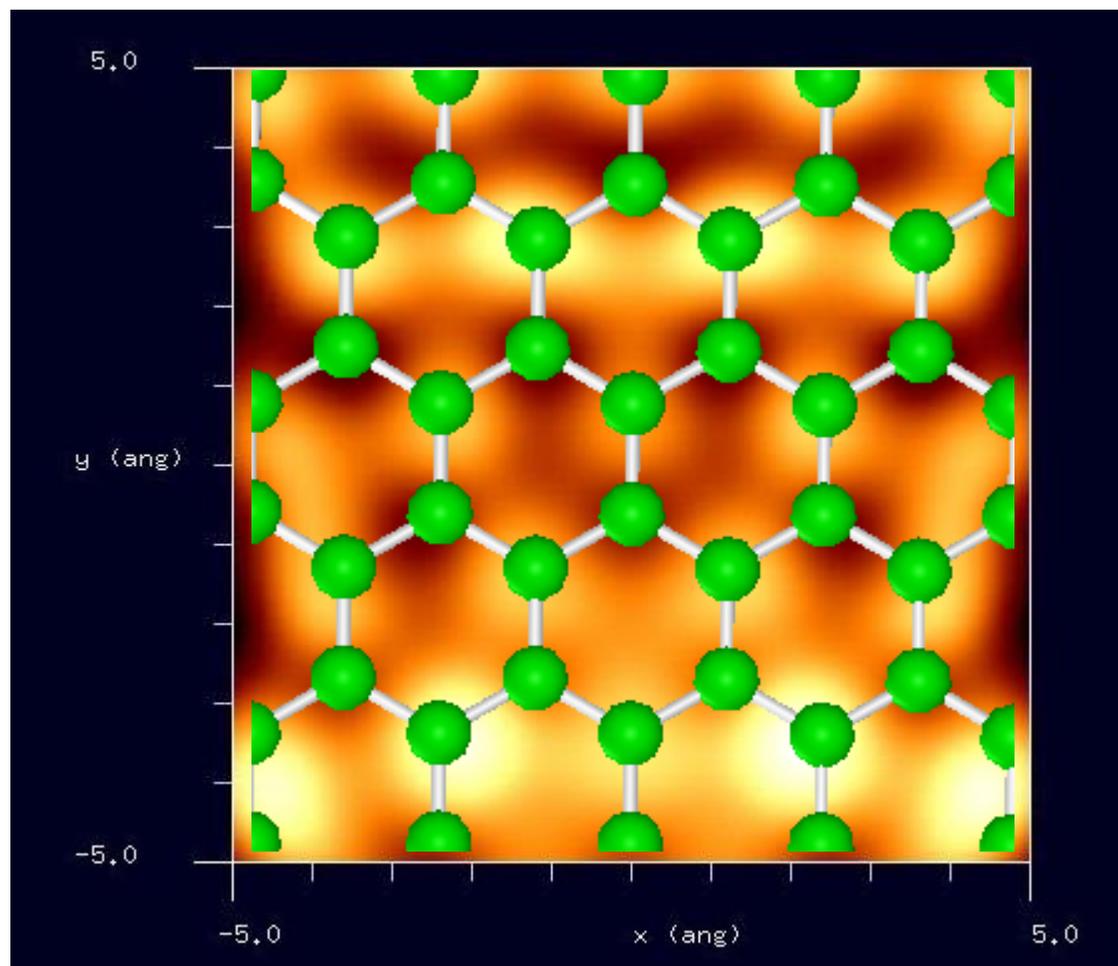
- 炭素から成る材料の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成可能です
- グラフェン等の形状データ作成にはソルバSetModelが適しています

水素終端されたシリコン探針を使用



## 【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  $3.23 \times 10^5$  nA、最小電流  $1.34 \times 10^5$  nA

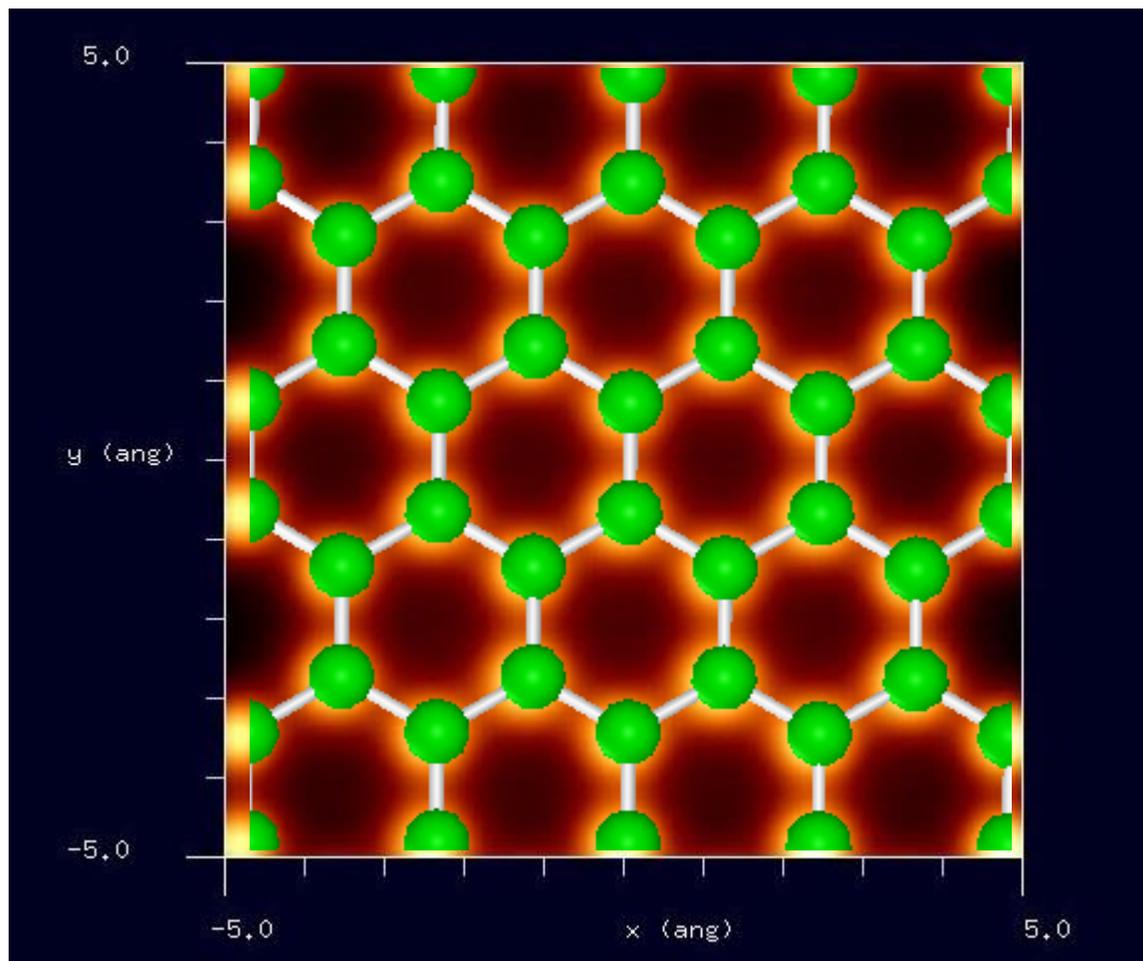


炭素材料のSTM像が、Å  
オーダーで手軽にシミュレ  
ーションできます



## 【DFTB】HOPG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170kHz, 探針と試料の最短距離3.9 Å  
周波数のずれは  $3.77 \times 10^2$  Hzから  $2.14 \times 10^3$  Hz

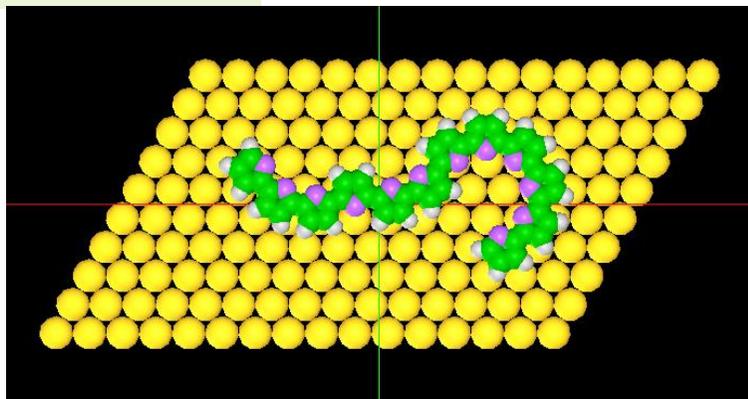


炭素材料の周波数シフトAFM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます



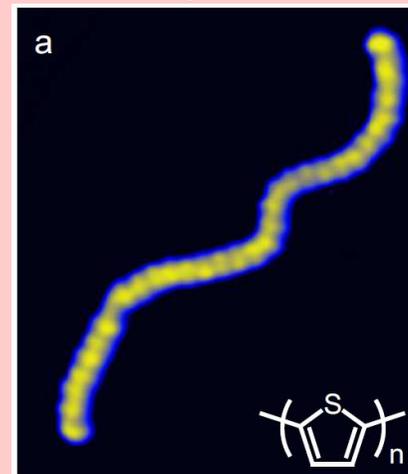
# 【DFTB】ポリチオフェンワイヤのconstant current STM像

シミュレートモデル



探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
試料: Au(111)面上のポリチオフェン分子  
スキャンエリア:  $40 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$   
スキャンモード: constant current STM

cf. Experiment

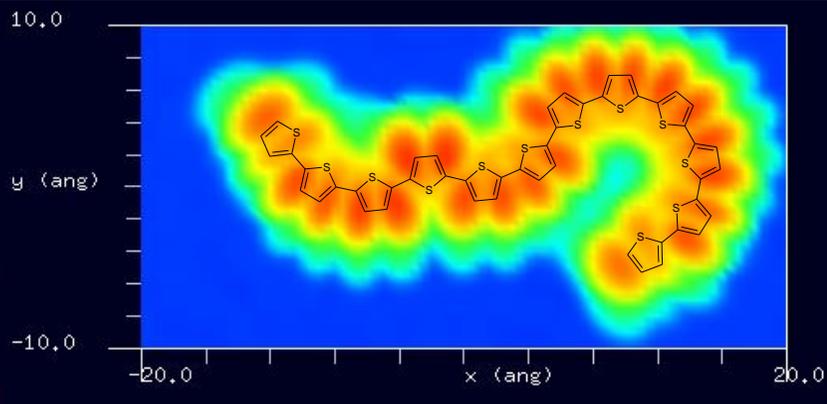


STM image ( $I = 2 \text{ nA}$ ,  $V = 0.1 \text{ V}$ ).

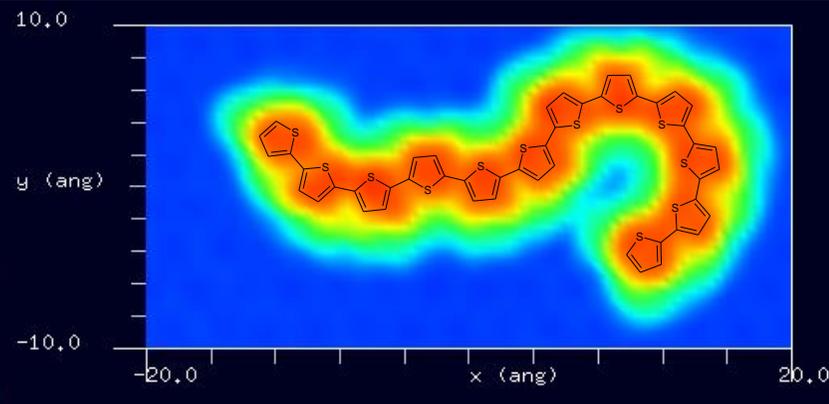
Gael Reecht et al., Phys. Rev. Lett. 2, 112, 047403 (2014).

計算結果

$V_{\text{tip}} = +0.5 \text{ V}$ ,  $I = 100 \text{ nA}$ .

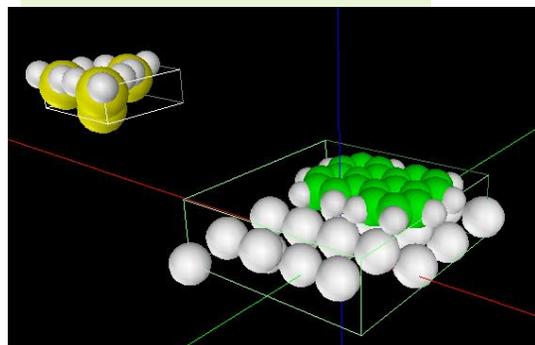


$V_{\text{tip}} = -0.5 \text{ V}$ ,  $I = 100 \text{ nA}$ .

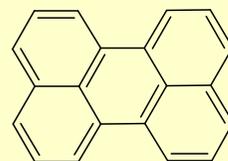


# 【DFTB】Perylene on Ag(110)のconstant current STM像

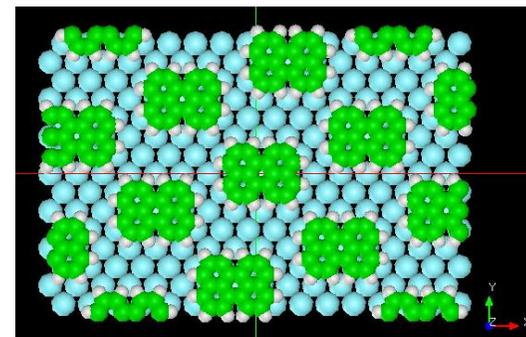
## シミュレートモデル



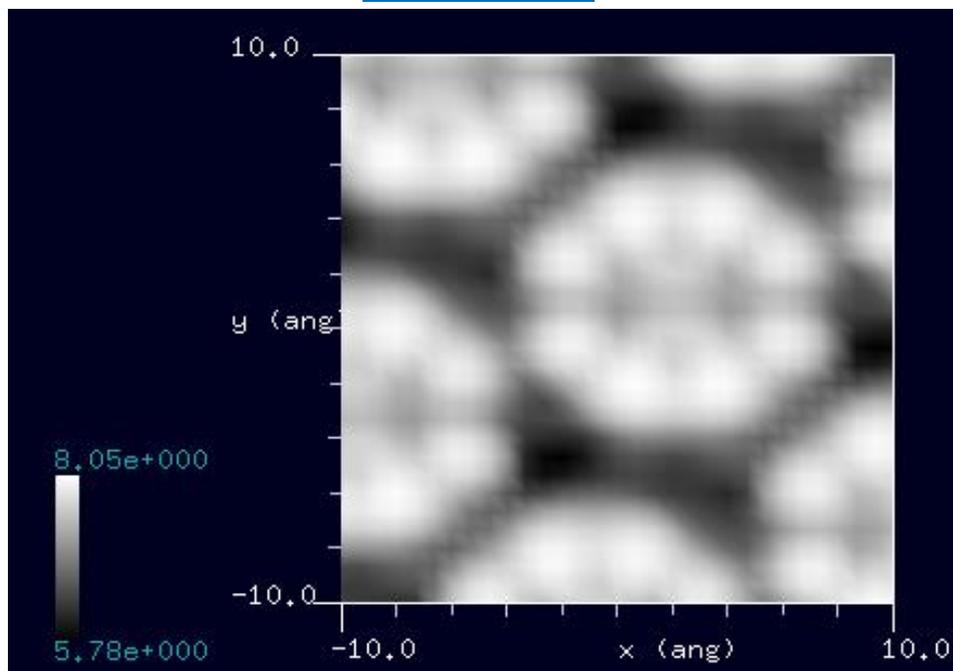
探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
試料: Ag(110)面上の Perylene分子  
スキャンエリア:  $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$   
スキャンモード: constant current STM  
探針バイアス: +1.2 V  
電流値: 1000 nA  
解像度:  $0.5 \text{ \AA}$



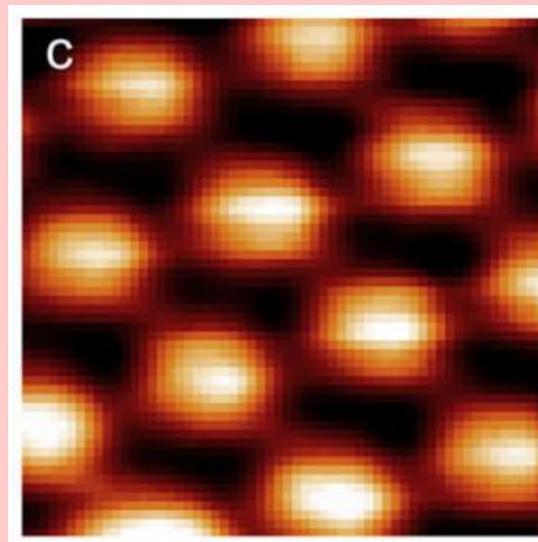
## 周期的境界条件で拡張したモデル



## 計算結果



## cf. Experiment



Experimental STM image (4 nm x 4 nm,  $U = -1.2 \text{ V}$ ,  $I = 0.13 \text{ nA}$ ) of perylene superstructure.

H.-J. Gao and Li Gao, Progress in Surface Science 85, 28–91 (2010).

DFTBを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 有機半導体分子を周期的境界条件で配列した際のSTM像・周波数シフトAFM像をÅオーダーで求めることができます
- ChemSketchと呼ばれるフリーソフトにより、ほとんどあらゆる有機半導体分子の形状データを作成できます
- ChemSketchには、簡単な分子立体構造の最適化機能が付いています

## 今後の開発予定

$\mu\text{m}$ オーダーの系でのKPFMシミュレーションを要望する声が多い

(具体例)基板:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Cu}$

基板の上に乗せるもの: グラフェン(単層、二層、多層)、Pt

探針: Rh(ロジウム)コートされたもの

メゾスコピックな系でのKPFMシミュレーションを行いたい  
DFTBソルバは、nmオーダーなので実現は難しい



マクロKPFMシミュレータの開発

過去に、このようなソフトウェアを企画し、諸般の事情で途中で開発を中止してしまった経緯があり

境界要素法と古典電磁気学の理論を組み合わせて実現

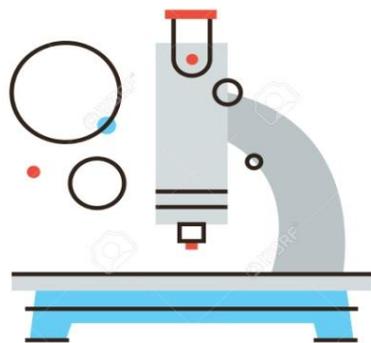
開発途中のプログラム・ソースコードが残っているので、これを利用して開発を再開させることも可能

6か月から10カ月程度の開発期間が必要

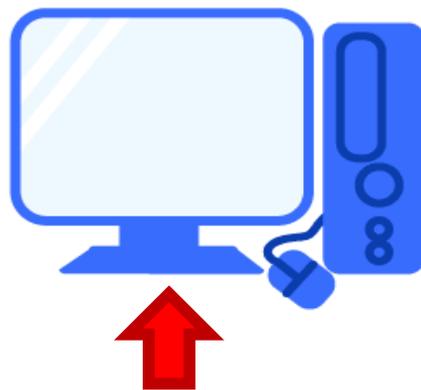
## SPMシミュレータのバンドル販売方法について

- SPM実験装置をお買い上げの顧客に、SPMシミュレータの実行ファイルを収めたDVD-ROMを同時提供します
- SPM実験装置ユーザーは、すぐに、お手元のWindowsパソコンにSPMシミュレータをインストールして使用できます
- ライセンスもインターネットで簡単に登録できます

- SPMシミュレータを使えば、SPM実験装置で得られた生データを、お手元のWindowsパソコン上でデジタル処理できます
- シミュレーション計算もWindowsパソコン上で簡単操作できます



SPM実験装置



Linux, GPUにも対応しています  
(ただし、Linuxにはグラフィックユーザーインターフェースが付属していません)

SPM実験装置のすぐそばのPCにSPMシミュレータをインストール