

令和元年6月17日現在

機関番号：14603

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26105004

研究課題名(和文)有機ナノ結晶・有機デバイス界面の3D活性サイト科学の構築

研究課題名(英文)3D Active Site of Organic Nanocrystals and Interfaces of Organic Electronic Devices

研究代表者

山田 容子(YAMADA, Hiroko)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：20372724

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 60,700,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ構造制御による有機エレクトロニクスの高度化、化学的な金属ドーピングと電気二重層(EDL)による新規な物性物理の開拓を目的に研究を展開した。【課題1】ではナノ結晶構造制御による有機エレクトロニクスの性能向上；【課題2】では多様な金属原子を鉄系ならびに遷移金属原子系二次元層状物質、トポロジカル絶縁体、グラフェン、グラファイトにドーピングした超伝導物質の超伝導転移温度の圧力制御；【課題3】では二次元層状物質への電界効果キャリアドーピングによる物性研究、EDLを用いた新奇電子相の探索、フラーレン化合物超伝導体における超伝導・モット絶縁体転移、人工超格子による新奇電子相の探索に関して成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、新規材料を開発するだけでなく、それらの材料によってデバイス性能の向上と新規物性の開拓、ナノ構造と物性の相関の解明、新規現象の観測とその学理の深化を実現した。例えば、溶液プロセスによる薄膜界面およびナノ結晶構造制御による有機薄膜太陽電池や有機薄膜トランジスタの性能向上、金属ドーピング炭化水素超伝導体や二次元層状物質などの新規材料を開発や、超伝導を発現する金属ドーピング炭化水素超伝導体や二次元層状物質において、金属原子配置と超伝導の関係を明らかにするなど、学術的にも応用的にも大いに貢献する成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：We aimed to develop high-performance organic electronics devices by nano-structure control and new condensed matter physics by chemical metal doping and electric double layer.

Subject 1 focused on the control of nano-structure and surface structure of organic semiconductor crystalline film to improve the performance of organic electronics devices. Subject 2 focused on the elucidation of the relationship between the location of intercalated metal atoms and superconducting properties in the metal-doped hydrocarbon superconductors and various two-dimensional (2D) layered materials. Subject 3 focused on the research for the physical properties by field-effect carrier doping to various two-dimensional (2D) layered materials, the search of the novel electron phase using EDL, a transition from a Mott insulator to a superconductor in alkali-doped fulleride superconductors, which was observed for the first time in three-dimensional materials, and the novel electron phase using superlattice.

研究分野：総合理工

キーワード：有機エレクトロニクス ナノ構造制御 有機超伝導体 トポロジカル絶縁体 イオン液体

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

100年にわたる有機材料の電子機能研究は、有機半導体→有機金属→有機超伝導体→有機エレクトロニクスへと変遷を遂げ、特に前世紀終盤より、材料開発・物性研究からエレクトロニクス・デバイス研究へのパラダイムシフトが起こっている。このような歴史的な流れの中、山田チームは結晶性低分子有機半導体の塗布プロセスとして「前駆体法」を開発し、前駆体法による溶液プロセスで高品質な結晶性薄膜を形成し、本手法ではトップレベルのトランジスタ性能を実現した。さらにデバイスのチャネルサイズで単結晶的な薄膜形成を進めること、多様な有機半導体で前駆体法を適用できるようにし、高度なデバイスとして結実させることが重要である。久保園チームは、フェナセン系有機分子の薄膜ならびに単結晶を使って、高性能トランジスタ研究を進め、[6]フェナセン薄膜トランジスタで $7.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電界効果移動度、金属の高濃度ドーピングで超伝導転移を実現した。笠原チームは、逆に有機イオン液体を用いて無機物質の特性を引き出し、電気二重層(EDL)界面での電界による電子相制御を達成した。高性能トランジスタやEDL界面に関する研究では、久保園チーム・笠原チームは *Science*、*Nature* などの一流誌に論文が掲載されるなど本分野の研究を世界的に牽引していた。

2. 研究の目的

山田・久保園・笠原チームが一体になって手法・理論・応用班と協力し、有機エレクトロニクスの高度化、化学的な金属ドーピングとEDLによる新規な物性物理の開拓を図る。

【課題1】結晶成長・界面制御：表面・界面ホログラフィーと光電子ホログラフィー

前駆体法・蒸着による結晶性有機薄膜の構造制御を行い、結晶構造とトランジスタ特性の相関を明らかにし、結晶成長過程を原子レベルで追跡する。界面制御により生じる接触抵抗低減やしきい電圧シフトなどが起こる機構をホログラフィーによって解明する。

【課題2】化学ドーピング：ドーブ原子ホログラフィー

超伝導を発現する金属ドーブ炭化水素超伝導体や2次元層状物質において、金属原子配置を3次元可視化技術で精密に確定し、金属原子配置と超伝導の関係を明らかにする。

【課題3】EDLによる物性制御：表面・界面ホログラフィー

電気二重層界面における、電子伝導体(固体)側の電子・構造・ドーパント構造およびイオン伝導体(有機物)側の分子構造を決定し、静電蓄積された電荷の厚みやその結果発現する超伝導の2次元性などの基本的な物性を解明する。さらにモット絶縁体—金属転移など多様な電子相転移の電界制御を確立する。

3. 研究の方法

【課題1～3】について、研究の方法を記載する。

【課題1】山田チームは、溶液プロセスによる結晶性有機薄膜の構造制御に関する研究を中心に行った。“前駆体法”とは、通常的手法では合成しにくい難溶・不安定な π 共役拡張芳香族化合物を、溶媒に可溶性な安定な前駆体として合成・精製し、最終段階で外部刺激(光・熱など)により定量的に目的生成物へと変換する手法である。薄膜や結晶中でも定量的に反応が進行するため、前駆体を塗布により成膜したのち、光照射や加熱で有機半導体薄膜に変換するとともに、薄膜結晶のナノ構造を制御することが可能である。この前駆体法を有機半導体薄膜構造制御に応用した。薄膜中での結晶成長過程を公募班 FogeliG との共同研究で、また、薄膜構造を電子理論班(小林G)との共同研究により検討した。

久保園チームは、新規なフェナセン系物質を用いたトランジスタに関する研究を遂行した。具体的には、5個のベンゼン環がW型につながったピセンから、11個のベンゼン環がW型につながった[11]フェナセンまでの分子を合成して、その分子を活性層とする電界効果トランジスタを作成することに成功した。このように系統的にベンゼン環数を増加させてフェナセン分子を作製した例はこれまでなく、その電界効果トランジスタを作製した例もない。その構造はCTR散乱原子イメージング(若林G)により検討した。

【課題2】久保園チームは、鉄セレン系の二次元層状物質や、トポロジカル絶縁体ならびにワイル半金属といった特殊な電子状態を有する物質系への金属原子のドーピング行って、その構造をホログラフィーによって明らかにし、電気輸送特性や磁性などを幅広い圧力ならびに温度領域で詳細に調べて、新規な物性を開拓する研究を進めた。その構造は蛍光X線ホログラフィー(林G)により検討した。

【課題3】久保園チームは、グラフェンを始めとする二次元層状物質や、トポロジカル絶縁体への電界効果キャリアドーピングを行い、電気輸送特性を詳細に調べるとともに、新規な超伝導の実現に向けた研究を行い、光電子ホログラフィー(木下G)や第一原理計算(森川G)、像再生理論(松下G)との共同研究を精力的に推進した。

笠原チームは以下の方法で研究を行った。(1) 様々な有機・無機化合物を電子伝導体とするEDLを作製し、強電界やキャリアドーピングによる新奇電子相を探索した。特に超伝導や磁性の制御を対象とした。(2) フラーレン化合物において、アルカリ金属ドーブによる超伝導—モット絶縁体転移の性質を明らかにした。(3) 重い電子系化合物を用いた人工超格子を作製することにより、新奇電子相、特に新奇超伝導状態を探索した。

4. 研究成果

【課題1～3】について、研究成果を紹介する。

【課題1】 有機エレクトロニクスキャリア移動度は、活性層の薄膜結晶構造に依存し、薄膜構造と電荷移動度の相関の解明は重要である。本課題では高い電荷移動度を示す有機結晶性薄膜の材料と成膜プロセスの開発と、得られた薄膜の電荷移動度を評価した。

溶液プロセスによる結晶性薄膜構造制御は、実用化を視野に入れた有機エレクトロニクスの成膜プロセスとして重要である。山田チームは、光変換前駆体法を用いて有機薄膜太陽電池の界面構造を制御することにより、解放電圧を制御することに成功した。一般に V_{oc} はドナー材料の HOMO エネルギーレベルとアクセプター材料の LUMO エネルギーレベルにより規定される。しかし、溶液中で同じ酸化還元電位を有する C6-DBTA と EB-DBTA を i 層の p 材料に用いると 0.44 V も V_{oc} が異なりその結果 PCE も 2.5 倍程度差が出ることを見出した。Foegeli G (公募班) との共同研究により光変換前駆体法による薄膜中での結晶成長過程を明らかにした。

一方、溶液プロセスによる低分子有機薄膜構造制御を行った。有機薄膜トランジスタ(OTFT)の電荷移動度は化合物の結晶構造に大きく依存する。通常結晶性薄膜は蒸着により作製されるが、簡便に大面積の成膜を行うためには適切な溶液プロセスの開発が必須である。昨年度我々は、TIPS-BP の溶液プロセスによる結晶構造制御と有機薄膜トランジスタ特性の向上に成功した。Dip-coat 法で作製した 2D-stacking 構造では $1.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の正孔キャリア移動度を達成し、Drop-casting 法で作製した 1D-stacking 構造の薄膜の 40 倍の移動度であった(図 1)。今回、さらに平滑な薄膜を作製するためにオクチル基を導入した NODMS-BP とその Cu 錯体(NODMS-CuBP)を合成した。Dip-coat 法で作製した膜は Herringbone 構造を示し、その OTFT における正孔キャリア移動度は、NODMS-BP で $3.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、NODMS-CuBP で $4.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と溶液プロセスで作製した薄膜としては高い値を示した。電子伝導理論小林 G によりその結晶薄膜構造の詳細を明らかにした。

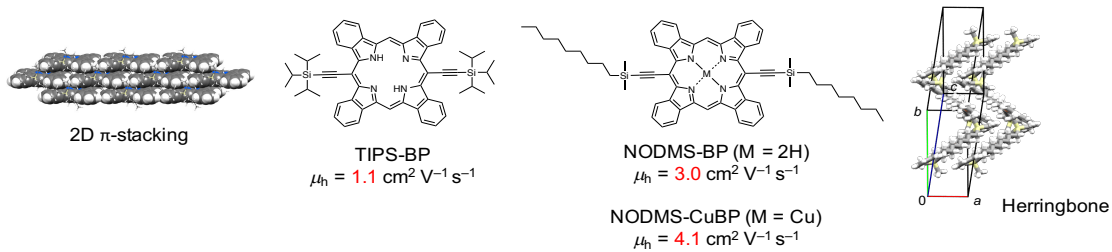


図 1. TIPS-BP と NODMS-BP の結晶構造と Dip-coat 法で作製した OFET の正孔移動度

さらに、エチニレン架橋ペンタセンドイマー(PenD)の新規合成法を開拓し、単結晶の 4 端子法による正孔移動度測定を吉信 G (公募班) との共同研究で行ったところ、 $0.24 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の値が得られた(図 2)。一方 Dip-coat 法により作製した結晶性薄膜の OTFT 特性も $0.24 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の値を示しており、簡便な Dip-coat 法による高い電荷移動度を実現した。

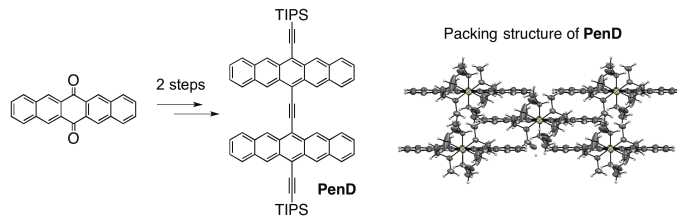


図 2. PenD の合成スキームとパッキング構造

久保園チームは5個のベンゼン環がW型につながったピセンから、11個のベンゼン環がW型につながった[11]フェナセン分子の合成を進め、その分子の薄膜ならびに単結晶を活性層とする電界効果トランジスタを作成することに成功した。その結果、ベンゼン環数の増加とともに直線的に電界効果移動度が上昇していくことを見いだした。とくに、[9]フェナセン単結晶電界効果トランジスタで、 $13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の移動度を得ることができた(現段階では、[10]フェナセンと[11]フェナセンについては単結晶が作製できていないので、単結晶電界効果トランジスタの特性は調べていない)。上記の移動度は有機電界効果トランジスタの移動度としては世界最高レベルである。その構造を若林G(手法班)がCTR散乱原子イメージングにより明らかにした。また、多様な置換基を付けたフェナセン分子や、フェナセン骨格内に硫黄原子や窒素原子を導入した多様な分子を活性層とする電界効果トランジスタの作製にも成功している。現段階で、薄膜電界効果トランジスタでは、14個の炭素原子からなるアルキル鎖が付いたピセン分子の薄膜電界効果トランジスタで $21 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の電界効果移動度が得られている。この他、多機能デバイスの作製の観点から、フレキシビリティや低電圧動作を示す電界効果トランジスタの実現ならびに反転回路や発振回路の作製などを進めた。

【課題2】 超伝導物質等の局所構造の解明は蛍光 X 線ホログラフィー(林 G)の得意とするところである。本研究課題では、多様な金属原子を鉄系ならびに遷移金属原子系二次元層状物質、トポロジカル絶縁体、グラフェン、グラファイトにドーピングして多様な超伝導物質を作製する

ことに成功し、また、それらの物質に圧力を印加して超伝導転移温度の制御に成功した。これらの材料を用いて積極的に共同研究を推進し大きな知見を得た。

具体的な例としては、久保園グループは、液体アンモニア法で、FeSe ならびに $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ にアルカリ金属原子やアルカリ土類金属原子を挿入して、その構造と T_c の関係を詳細に調べた。その結果、格子定数 c (FeSe の面間隔に対応)の増加とともに、 T_c が上昇するという超伝導相図を得ることができた。また、 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_x\text{FeSe}$ に圧力を印加した場合には、 c の減少に伴って T_c が徐々に低下し超伝導性が失われるが、15 GPa 以上の高压で超伝導が復活することを見いだした。ここで、低压側の超伝導相を SC-I、圧力印加により現れる高压超伝導相を SC-II とする。SC-II 相である 21 GPa では $T_c = 49 \text{ K}$ に到達し、その後緩やかに T_c が低下した。これまでの研究結果をまとめて $T_c - c$ 相図を作成すると、図 3 に示すように、 $c = 14 \text{ \AA}$ において不連続な T_c の飛びが観測され、圧力を印加すると c が縮小し $c = 14 \text{ \AA}$ となったときに高压超伝導相(SC-II)が出現するという極めて興味深い特異な現象があることが確認された。現在、「 $c = 14 \text{ \AA}$ においてどのような電子構造の変化が生ずるか」を高压下でのホール効果と X 線分光測定などから調べている。

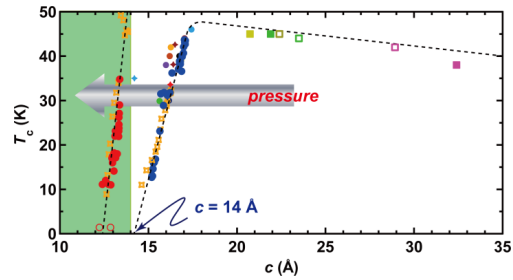


図 3. M_xFeSe の $T_c - c$ 相図.

トポロジカル絶縁体である Bi_2Se_3 に対して Ag をドーピングしたとき、蛍光 X 線ホログラフィーの結果から、Ag 原子が Bi と置換していることと、Se 層間に挿入されていることがわかった。この物質では、フェルミレベルが伝導帯の末端あたりまで低下している。このときの伝導特性は、低温まで金属的な振る舞いを示す Bi_2Se_3 とは大きく異なり、35 K 以上では温度の低下とともに抵抗率が上昇する絶縁体的な挙動であり、35 K を境に温度の低下とともに抵抗率が減少し始める。これについては、上述の Ag 原子の 2 種類のドーピングが鍵となっていることが明らかになりつつあり、論文を作成中である。

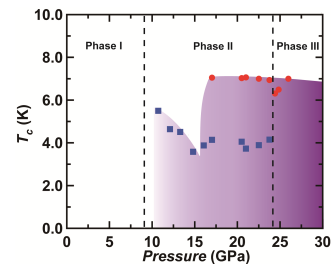


図 4. $\text{Ag}_{0.05}\text{Bi}_{1.95}\text{Se}_3$ の T_c の圧力依存性.

$\text{Ag}_{0.05}\text{Bi}_{1.95}\text{Se}_3$ の組成を持つ物質に 0 から 30 GPa まで圧力印加して、粉末 X 線パターンを蛍光 X 線ホログラフィー

(林 G) との共同研究により、Spring-8 の放射光 X 線を使って測定したところ、図 4 に示すように、0 - 9 GPa の領域で $R\bar{3}m$ (Phase I)、9 - 23 GPa において $C2/m$ (Phase II)、23 - 30 GPa において $I4/mmm$ (Phase III) となることがわかった。超伝導 ($T_c \sim 5 \text{ K}$) は $C2/m$ 結晶相 (Phase II) で出現し、その結晶相の途中から新たに $T_c = 7 \text{ K}$ 程度の高温超伝導相が出現する。 T_c の磁場依存性は p -wave polar モデルでフィットできたので、この超伝導はトポロジカル超伝導の可能性がある。現在、超伝導出現の際の電子状態の変化について、圧力下でのホール効果の結果から明らかにしようとしている。また、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ の x と y を系統的に変え、フェルミレベルと Dirac 点の位置を制御した物質における超伝導研究を展開中であり、すでに高压での超伝導相の出現を確認している。さらに、ローレンツ不変性が破壊されている type-II Dirac 半金属である PtTe_2 と PdTe_2 を基礎として、高温超伝導材料研究分野の秋光・小林グループにより作製された超伝導体である $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}\text{Te}_2$ について、圧力下での超伝導特性を詳細に調べている。

【課題 3】久保園チームは、グラフェン、トポロジカル絶縁体、 LaOBiS_2 などの二次元層状物質への電界効果キャリアドーピングによる物性研究を展開した。これらの研究は、光電子ホログラフィー (木下 G) や第一原理計算 (森川 G)、像再生理論 (松下 G) との共同研究により大きな成果を得た。2 層グラフェンの下面から電子をドーピングしたときと、さらに上面からホールをドーピングしたときの伝導特性を比較してみると、伝導度 σ の低温における減少が観測されており、上下からのキャリアドーピングによって垂直電界が生じた結果、バンドギャップが開いたことがわかった。有効に垂直電界を生成するためには、上下の吸着分子の位置を揃える必要があり、これを分子吸着時の温度制御によって実現できる可能性を示した。また、さらに、 LaOBiS_2 については、電界効果による電子ドーピングによって超伝導を発現させることにも成功している ($T_c = 3.6 \text{ K}$)。また、ジュネーブ大との共同研究で、 $\text{LaAlO}_3/\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 界面という新規試料を作製し、低温で強誘電体となる $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ が作り出す強誘電相が $\text{LaAlO}_3/\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 界面に出現する超伝導物性に対してどのような影響を及ぼすかを調べた。

笠原チームは 3 つのテーマに関して成果を得た。まず、EDL を用いた新奇電子相の探索に関しては、東大・岩佐 G (連携研究者) との共同研究を行い、層状化合物 ZrNCl 、 MoS_2 を電子伝導体として用いた EDL 界面を作製し、電界誘起超伝導の研究を行った。 ZrNCl においては、これまで未解明であった超伝導層の厚みを決定しただけでなく、磁場中渦糸相図を決定した。その相図はこれまでの金属薄膜で観測されるものとは大きく異なり、低温で量子効果が強く働き、渦がゆらぎ続けることが明らかとなった。 MoS_2 においては、2 次元超伝導面に平行に磁場を印加すると、上部臨界磁場が従来の予測 (約 20 T) をはるかに凌駕する 52 T 以上となることを観測した。これが結晶対称性の破れとスピン軌道相互作用に起因するゼーマン型スピン分極によ

るものであることを明らかにした。

さらに東京大学・田中雅明 G、東大・岩佐 G (連携研究者) との共同研究により、無機磁性半導体(In,Fe)As を含む量子井戸 InAs/(In,Fe)As/InAs を用いた電気二重層トランジスタを作製し、電界による強磁性転移温度 T_c の制御に成功した。量子井戸型構造に閉じ込められた二次元電子の波動関数の形状制御という、新しい機構で強磁性を制御できることが明らかとなった。また、イオン伝導体としてイオン液体からポリマー電解質とすることで、電気化学反応を精密制御することにより、電子伝導体のキャリア濃度を精密制御することに成功した。層状窒化物 ZrNCl, HfNCl において、バルク物質合成では不可能であった低キャリア濃度領域の研究が可能となり、超伝導転移温度 T_c が絶縁体領域に向かって増大するふるまいが普遍的に現れることを明らかにした。また、低キャリア濃度領域において、現実の超伝導体では鉄系超伝導体 FeSe でしか実現していなかった BCS-BEC クロスオーバー領域に位置していることが明らかとなった。

フラーレン化合物超伝導体における超伝導-モット絶縁体転移に関しては、東大・岩佐 G (連携研究者) との共同研究を行い、フラーレン超伝導体 A_3C_{60} (A:アルカリ金属元素) におけるモット絶縁体-超伝導体転移近傍における超伝導状態を調べるために、 $Rb_xCs_{3-x}C_{60}$ の上部臨界磁場測定を行った。本研究により A_3C_{60} におけるモット転移近傍の H_{c2} の決定に初めて成功し、最大で約 90 テスラ程度にまで達することが明らかとなった。これは立方晶構造をもつ超伝導体のなかで最大であり、超伝導磁石として広く普及し、かつ A_3C_{60} と同じ立方晶構造をもつ Nb_3Sn に比べて 3 倍以上にもなる。また、モット絶縁体-超伝導体転移に近づくとともに電子間の引力相互作用が強められ、それに伴い大きな H_{c2} および T_c が実現していることが明らかとなった。

人工超格子による新奇電子相の探索に関しては、本研究グループで確立した分子線エピタキシー(MBE)法による希土類金属間化合物、いわゆる重い電子系化合物の薄膜作製技術を用いて、重い電子系 d 波超伝導体 $CeCoIn_5$ を含む超格子の作製が可能となった。これを応用し、 $CeCoIn_5$ と 2 種の通常金属 $YbCoIn_5$ および $YbRhIn_5$ を交互積層したトリコロール (三色) 超格子 $CeCoIn_5/YbCoIn_5/YbRhIn_5$ を作製した (図 5)。非対称な積層構造により空間反転対称性が破れる

ため、強相関 2 次元超伝導体に空間反転対称性の破れを人工的に導入することが可能となる。現実の物質では反転対称性の破れの度合いは結晶構造によって決まってしまうため、人工超格子を用いることにより現実物質では実現不可能な超伝導状態の出現が期待される。超伝導特性として上部臨界磁場 H_{c2} を詳細に調べると、スピン-重項/三重項混成効果の制御が可能となることが示されただけでなく、理論的に予言されていた高磁場超伝導相であるヘリカル超伝導相の存在を示唆する H_{c2} の特異な増大を初めて観測した。

また、 d 波超伝導体 $CeCoIn_5$ と反

強磁性体 $CeRhIn_5$ を交互積層した人工超格子を作製し、界面を通じた超伝導と磁性の相互作用を調べた。圧力を掛けることで反強磁性転移温度 T_N を制御すると、 $T_N \rightarrow 0$ となる圧力で電子対の結合が増強されることが明らかとなった。このことは、界面を通じて反強磁性磁気ゆらぎが注入され、電子対間の引力相互作用が大きくなっていることを示している。本研究成果は、界面を通じた新しい超伝導状態の制御法を提案するものである。

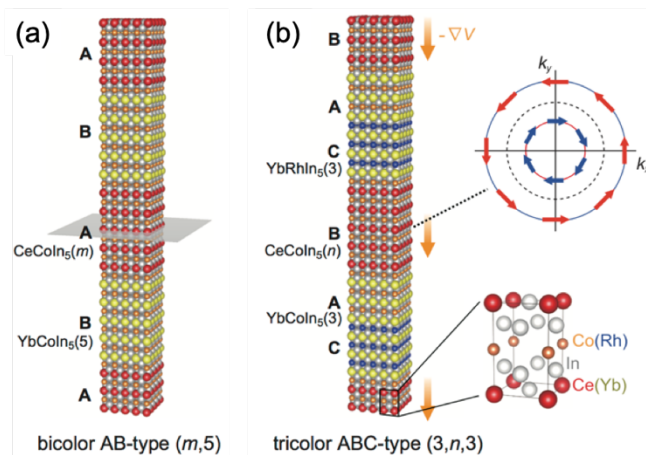


図 5. 重い電子系化合物を用いた(a)二色超格子、(b)三色超格子。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 78 件) 全て査読有。

- ① M. Suzuki, Y. Yamaguchi, K. Uchinaga, K. Takahira, C. Quinton, S. Yamamoto, N. Nagami, M. Furukawa, K. Nakayama, H. Yamada, Photochemical layer-by-layer solution process for preparing organic semiconducting thin films having right materials at right places, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6614-6621, DOI:10.1039/C8SC01799A.
- ② Y. Wakabayashi, M. Nakamura, K. Sasaki, T. Maeda, Y. Kishi, H. Ishii, N. Kobayashi, S. Yanagisawa, Y. Shimo, Y. Kubozono, Surface Structure of Organic Semiconductor [n]phenacene Single Crystals, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14046-14049, DOI:10.1021/jacs.8b08811.
- ③ K. Kawano, H. Hayashi, S. Yoshimoto, N. Aratani, M. Suzuki, J. Yoshinobu, H. Yamada, Ethynylene-bridged pentacene dimer: two-step synthesis and charge transport property, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14916-14920, DOI: 10.1002/chem.201803002.
- ④ T. He, X. Yang, T. Terao, T. Uchiyama, T. Ueno, K. Kobayashi, J. Akimitsu, T. Miyazaki, T. Nishioka, K. Kimura, K. Hayashi, N. Hoppo, H. Yamaoka, H. Ishii, Yen-Fa Liao, H. Ota, Y. Kubozono, Pressure-induced Superconductivity in $Ag_xBi_{2-x}Se_3$, *Phys. Rev. B* **2018**, *97* 104503,

DOI: 10.1103/PhysRevB.97.104503.

- ⑤ Y. Nakagawa, Y. Saito, T. Nojima, K. Inumaru, S. Yamanaka, Y. Kasahara, and Y. Iwasa, Gate-controlled low carrier density superconductors: Toward the two-dimensional BCS-BEC crossover, *Phys. Rev. B* **2018**, *98*, 064512, DOI: 10.1103/PhysRevB.98.064512.
- ⑥ M. Naritsuka, P. F. S. Rosa, Yongkang Luo, Y. Kasahara, Y. Tokiwa, T. Ishii, S. Miyake, T. Terashima, T. Shibauchi, F. Ronning, J. D. Thompson, and Y. Matsuda, Tuning the Pairing Interaction in a *d*-Wave Superconductor by Paramagnons Injected through Interfaces, *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120*, 187002, DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.187002.
- ⑦ X. Miao, T. Terao, X. Yang, S. Nishiyama, T. Miyazaki, H. Goto, Y. Iwasa, and Y. Kubozono, Preparation of New Superconductors by Metal Doping of Two-Dimensional Layered Materials Using Ethylenediamine, *Phys. Rev. B*, **2017**, *96*, 014502, DOI: 10.1103/PhysRevB.96.014502.
- ⑧ Y. Kasahara, Y. Takeuchi, R. H. Zadik, Y. Takabayashi, R. H. Colman, R. D. McDonald, M. J. Rosseinsky, K. Prassides, and Y. Iwasa, Upper critical field reaches 90 tesla near the Mott transition in fulleride superconductors, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14467, DOI: 10.1038/ncomms14467.
- ⑨ K. Takahashi, B. Shan, X. Xu, S. Yang, T. Koganezawa, D. Kuzuhara, N. Aratani, M. Suzuki, Q. Miao, H. Yamada, Engineering Thin Films of a Tetrabenzoporphyrin toward Efficient Charge-Carrier Transport: Selective Formation of a Brickwork Motif, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 8211-8218, DOI: 10.1021/acsmi.6b13988.
- ⑩ F. Matsui, R. Eguchi, S. Nishiyama, M. Izumi, E. Uesugi, H. Goto, T. Matsushita, K. Sugita, H. Daimon, Y. Hamamoto, I. Hamada, Y. Morikawa, Y. Kubozono, Photoelectron holographic atomic arrangement imaging of cleaved bimetal-intercalated graphite superconductor surface, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 36258, DOI: 10.1038/srep36258.

[学会発表] (計 67 件) 招待講演のみ

- ① Yuichi Kasahara, Majorana fermions and non-abelian topological phase in a Kitaev spin liquid probed by thermal Hall effect, American Physical Society March Meeting 2019, Boston, U.S.A., 2019/3/8.
- ② Yoshihiro Kubozono, Transistor application of phenacene molecules, and superconductivity by carrier doping of 2D layered materials, Innovative Materials Science & Nanotechnology Conference. Valencia, Spain, 2018/7/9
- ③ Hiroko Yamada, Morphology Control of Polycrystalline Films by Precursor Approach, 9th International Conference on Materials and Advanced Technologies, Suntech Singapore, 2017/6/19.

[図書] (計 3 件)

- ① Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials, Ed. Yoshihiro Kubozono, Springer, 2019 年, 332 pages.
- ② 久保園芳博、山田容子、機能構造化学入門 3D 活性サイトと物質デザイン、監修 大門寛、佐々木裕次、丸善出版、2016 年、計 186 ページ、pp139-155

[その他] (計 3 件)

(1) 受賞等

- ① 第6回ヤマト科学賞、笠原裕一、ヤマト科学、2019/4/17
- ② 日本化学会学術賞、山田容子、日本化学会、2018/3/17
- ③ IAAA Medal 2016、久保園芳博、Advanced Materials Science & Technology、2016/8/24

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名： 久保園 芳博
ローマ字氏名： KUBOZONO, Yoshihiro
所属研究機関名： 岡山大学
部局名： 異分野基礎研究所
職名： 教授
研究者番号 (8 桁)： 80221935

研究分担者氏名： 笠原 裕一
ローマ字氏名： KASAHARA, Yuichi
所属研究機関名： 京都大学
部局名： 理学研究科
職名： 准教授
研究者番号 (8 桁)： 10511941