

平成 31 年 4 月 23 日現在

機関番号：14301

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：26102011

研究課題名(和文)複合電磁波分光法による 造形分子設計と電子機能予測

研究課題名(英文) Design Strategy for the Electronic Functional p-Bricolage Molecular Systems by Combined Microwave Spectroscopy Techniques

研究代表者

関 修平 (SEKI, Shu)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：30273709

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 83,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、マイクロ波誘電損失分光法(TRMC法)を中心に、1) 造形分子の弾性変形と電子輸送相関を明らかにするための高圧印可型TRMC法、2) 界面伝導だけを選択的に取り出すFI-TRMC法、3) 界面電子輸送特性の事件性を多角的に評価するFI-TRMC-Impedance分光法、4) 電子輸送とスピン・電子状態を明らかにするためのTRMC-ESR-Transient Absorption(TA) 3元分光複合分光法、を構築し、電子輸送特性における共役分子集合構造の次元性が果たす役割、熱エネルギーに対する弾性変形の相対的寄与、スピン状態と輸送特性の定量的相関、を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したTRMC法を核としさまざまな分光法を高度に複合化した電磁波分光法は、共役分子性物質の迅速、かつ熱的・機械的・スピン・電子の状態を包括的に含めた診断法として極めて有効であることを実証した。分子性材料においても電子バンド構造を十分に構築できることを示し、集積次元性の制御と熱揺動に卓越する分子間相互作用の繰り込みにより、有機共役分子性材料が既存の無機半導体電子材料に比肩しうる可能性を明確に示唆した。特に材料診断における迅速性は、人的・その他の資源に限られる日本の研究者にとって、分子性電子材料開発における優位性を維持するうえで最も重要であり、本研究成果はこれに応える唯一の方法である。

研究成果の概要(英文)：We have developed in this study a unique and powerful spectroscopy complex: time resolved microwave conductivity (TRMC) measurement system under high pressure, Field-Induced TRMC to probe carrier mobility at interfaces, FI-TRMC combined with impedance spectroscopy to solve interfacial issues of charge carrier transport, and ternary combined spectroscopy system of ESR-Transient Absorption Spectroscopy, and TRMC under Chemical Doping for understanding of the landscape of charge and spin transport. The complex has been demonstrated to elucidate mechanisms of charge carrier transport in a variety of p-systems in terms of their structural modulation by external stimuli, thermal perturbation of molecular systems, dimensionality of molecular aggregate structures, as well as electronic and spin state of charge carriers injected. We presume to open the present spectroscopy complex to scientific community, accelerating the development of pi-conjugated molecular systems.

研究分野：物理化学

キーワード：マイクロ波 複合分光 移動度 電子共役 ラマン分光 過渡吸収 伝導度 圧力

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、 π 電子系分子は、有機化学や機能物質科学の分野において、永続的かつ中心的な役割を担う物質群として位置付けられ、これは 2019 年現在においても変わりが無い。特に有機エレクトロニクス分野において材料としての可能性を顕在化させ、現在に至るまでその傾向は発展的に推移している。自在な分子骨格構築法の開発はもとより、電荷輸送能、光機能などの向上を目指した研究が、国内外を問わず活発に展開されるさまからも明らかである。本新学術領域: π 造形のためのモチーフとなる分子群は、研究開始時点でも含め我が国の多くの化学者がこれまでその開発において十分な優位性を示してきた一方で、電子特性の包括的な解釈、特に熱力学的な因子を取り込んだ分子群の構造と物性の相関に関する定量的解釈・予測については、これに追いつくための手法の確立が急務であった。これを受けて、1) π 造形分子モチーフを設計・合成し、2) 熱力学的因子を制御し、3) 迅速に物性評価を行って支配因子を特定する、という一連のサイクルのうち、特に 3) の迅速性が、人的・その他の資源に限られる日本の研究者にとって優位性を維持するうえで最大の課題であった。

2. 研究の目的

共役 π 電子系を有する物質の電子物性の多くは巨視的・微視的な電荷キャリアの挙動が支配している。特に電子素子としての実応用において、分子集合体の巨視的熱運動特性とキャリア輸送の相関は最も重要な因子であり、最終的に形成される素子の実性能に直結する。そこで本研究では、拡張 π 電子系の熱的格子振動・輸送とキャリアの素励起過程・定量分析を主としてラマン分光法により展開し、申請者の有するマイクロ波分光測定法との同時定量分析により、キャリア生成から局所電荷輸送にわたるキャリアダイナミクスを明らかにしつつ、最終的に「どんな π 造形分子を、どのように集積し、曲げ、どう揺らせばもっとも効率的な電荷輸送が実現できるか？」について研究終了時に明示・発信することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

研究方法は、フェーズ I: π 共役電子系固体内におけるラマン・マイクロ波同時分光法の確立、フェーズ II: 界面マイクロ波非接触伝導測定法と、金属界面における表面増強ラマン分光法の同時測定の実現、フェーズ III: 顕微分光法への展開とスピン輸送特性相関、の三段階で開発する複合分光法をそれぞれ用いて実施する。このうち、非接触伝導度測定法をベースとした静的な π 造形分子 (Intrinsic- π) 積層構造中の電荷輸送特性評価法を用いて材料の迅速スクリーニングを実施し、分子設計指針を π 造形分子化学者へフィードバックする。また、圧力・温度などの熱力学的因子の変調下での計測法を用いて世界最速で電荷輸送特性—静的・動的構造相関に関する知見集約 (Elastic- π ・Dynamic- π 物性の解明) を行うことによって研究を進める。

4. 研究の成果

フェーズ I: Elastic- π 構造の性質を明らかにするための対象共役分子として、主鎖共役高分子材料を対象とし、その弾性構造変調と電子輸送特性の相関を明らかにするために Time Resolved Microwave Conductivity (TRMC) 測定法と Raman 分光法の協奏による複合分光計測法の確立を進めた。分子内電荷輸送特性を反映した局所移動度評価では、共役骨格の 1 次構造にもまして高次構造の変調が基礎的にも応用上も重要な役割を果たす。制限された骨格構造の自由度を反映して、その高次構造については統計物理化学的な取り扱いが高度に発達し、多くの洗練された理論とそれを裏付ける実験結果が報告されている。分子の弾性変形 (Elastic) を直接表現する一分子鎖の自由エネルギーに着目する。Landau-de Gennes Free Energy (G_p) は、 $G_p/n = k_B T l_p W^2 / 3$ ($l_p W^2$)^{1/3} で与えられる¹。ここで l_p , W , n はそれぞれ単量体長、持続長、分子断面積、重合度を表し、上式は単量体あたりの自由エネルギーに規格化されている。poly(3-hexylthiophene) (P3HT) においては $l_p \sim 3.0$ nm 程度²と知られており、ここから予測される G_p/n は高々 0.23 kJ mol⁻¹ 程度である。P3HT の圧力誘起構造変化の測定を行うと、 π スタック間およびアルキル鎖間のそれぞれにおいて非等方性圧縮挙動が観測される。圧縮係数を断熱過程として求めると、圧力印可による高分子鎖内部エネルギーの変分を実験的に見積もることができる³。この圧力印可に伴う骨格の構造変調は、同時に圧力下 Raman 分光法によって確認され、 π スタック間およびアルキル鎖間の圧縮挙動が XRD 結果をよく再現する。

一方で高圧下非接触マイクロ波電気伝導測定法 (HP-TRMC 法) を用いて圧力印可下の分子内正孔輸送特性変化を追跡すると、およそ 0.1 GPa 印可下でおよそ 30% の有意な移動度増加を認めた。XRD により求めた非等方圧縮係数をもとに見積もられた内部エネルギー増分は、 $\Delta U \sim 0.3$ kJ mol⁻¹ と、上述の理論予測に伴う分子鎖の G_p と良く一致する。一方で硬い π スタック間の圧縮係数から予測される分子間距離の変調に伴う移動度増加は、交換積分値計算からほぼ無視できる。すなわち、P3HT 分子鎖は、非等方圧縮性を強く反映して、面間の圧縮よりアルキル鎖側の圧縮が優先され、応力緩和により結果として“分子鎖両端を引っ張る”共役長の延長を引き起こすことが明らかとなった。

フェーズ II: 電子デバイスとしての動作を決定付ける最も重要な特性は電荷移動度であるという点に立ち戻り、Graphene 上の Massless Electron の存在予測に注目して研究を進めた。界面における電荷

¹ P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, 1979)

² B. McCulloch, *et al*, *Macromolecules*, **46**, 1899 (2014).

³ Y. Noguchi, *et al*, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 7219–7230 (2015).

移動度の計測は半導体材料開発における最重要項目であることを鑑み、1) 界面選択的に電荷輸送を評価できるインピーダンス分光法⁴、2) 極薄膜固体中の移動度計測法である空間電荷制限電流法⁵との協奏による複合電磁波分光法の確立を進めた。特に半導体—絶縁体界面に特に着目し、TRMC法と最も単純な金属—半導体—絶縁体素子 (MIS 素子) を組み合わせ、新しい界面移動度迅速診断法: TRMC@Interfaces 法⁶を確立した。

高い正孔移動度を具有する[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT)を代表的な Intrinsic- π 分子コアとして用い、このアルキル鎖の置換位置が異なる C12-BTBT 異性体を FI-TRMC 法で評価して分子積層構造と電子輸送特性の相関評価を進めた⁷。先の Pentacene を活性層として用いた例に比べ、2,7-異性体は反射マイクロ波の飛躍的な増大を示し、得られた正孔移動度は他の異性体が $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超えない中、 $170 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と異性体の中で特異的に高い正孔移動度を有していた。X 線回折による構造解析の結果、この異性体のみが2次元面内に等方的な Herringbone 型の分子積層構造を持つことが明らかとなり、他の構造は1次元的な分子間相互作用はむしろ強く見積られるものの、2次元的な構造への発展は見られないことが明らかとなった。TRMC では空洞共振器内の電場の方向が一意に決定されるため、基板の水平方向の一次元的な伝導度しか反映しないが、一次元的な移動度 μ_{1D} を持つ材料を考えたとき、完全に配向した試料を 0° から 90° まで回転させると、微小領域 $d\theta$ に含まれる成分からの寄与は $\mu_{1D} \cos\theta d\theta/(\pi/2)$ に従う。二次元面内にこの1次元積層構造が完全にランダムに配向している場合、実際に観測される移動度 μ_{obs} はこれを 0 から $\pi/2$ まで積分すればよく、 $(1/2)\mu_{1D}$ となる。これは現状で見積もられた移動度は、1次元積層構造に沿った移動度に対し少なくとも50%程度の現象に留まることを示唆しており、真の μ_{1D} 自体が低いことを意味している。

さて、BTBT をコアに有する分子の Herringbone 構造中での正孔移動度は、バンド伝導機構による輸送を強く示唆している。 $\tan\delta$ は誘電率の虚部として現れる伝導度のみに直結しており、実部の寄与については無視している。実際には共振空洞内の測定試料に電荷キャリアが注入された場合、電気伝導度と実誘電率によって Figure 1 に示すような波形が得られる。これは、周波数変調測定により、過渡的な複素誘電率の変化が実験的に測定できることを示している。

共振点近傍のマイクロ波の周波数依存性を放物線モデルで解析した結果、2,7-C8-BTBT-MIS 素子界面へのキャリア注入に伴う誘電正接は、 $\tan\delta = 0.13$ と見積もられた。さて、GHz 領域の電磁波との相互作用におけるキャリアの運動について、一般にその運動量緩和時間 τ は電場の変調に対して十分に短い。この場合、相互作用に伴う誘電率変化の実部 $\delta\varepsilon'$ と虚部 $\delta\varepsilon''$ はそれぞれ Drude-Zener モデルに基づき解析できる。キャリアの有効質量を m^* とし、自由・動きうる浅いトラップキャリアの濃度を Δn_{free} , Δn_{trap} として二準位モデルで取り扱うことにする。また、トラップされたキャリアは単純な調和振動子 ω_0 として

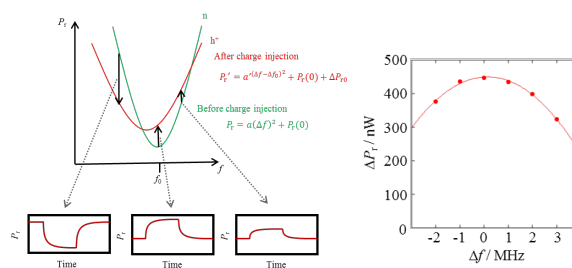


Figure 1. Left: Q curves after charge injection (red line). The Lorentzian Q curves are approximated as parabolic curve near the resonance frequency, f_0 . Right: The frequency dependence of the microwave conductivity induced by -10 V application of the gate bias.

ふるまうと見なせる。キャリアのトラップ深さを E_T とすれば、 $\omega_0^2 = 2(4\pi\varepsilon')^2 E_T^3 / m^* e^4$ なる関係が認められる⁸。これは、2,7-C8-BTBT と絶縁体の界面において自由キャリアと一定量のトラップキャリアの複素誘電率における実部と虚部への寄与の違いから、本質的な自由キャリア移動度とトラップ深さや密度を同時に解明できることを示唆している。さて、トラップの解析について以下のパラメータを導入しよう。

$$\alpha = \frac{\Delta n_{\text{free}}}{\Delta n_{\text{trap}}}, \quad \beta = \frac{\varepsilon_{\text{trap}}''}{\varepsilon_{\text{trap}}'} = \frac{\omega/\tau}{\omega_0^2 - \omega^2} \approx \frac{\omega}{\tau\omega_0^2} \quad (1)$$

それぞれ、自由/トラップキャリア密度比、およびトラップキャリアのマイクロ波との相互作用のみを抽出した場合の誘電正接を表している。一般にバンド伝導状態にある半導体中において、自由キャリアの緩和時間 (高々 10^{-13} s 程度を仮定) は用いるマイクロ波の位相反転時間よりもはるかに短いので、 $\omega\tau \ll 1$ かつ $\omega_0^2 - \omega^2 \approx \omega_0^2$ が成立する。したがって誘電正接との関連は、次式のように単純化される。

$$\frac{\delta\varepsilon'}{\delta\varepsilon''} = \frac{\beta - \alpha\omega\tau(\beta^2 + 1)}{\alpha\beta^2 + \alpha + \beta^2} \quad (2),$$

同時に、実験的に得られたキャリア移動度 μ は次式のような自由/トラップキャリア双方の影響を受けて見積もられていることがわかる。

⁴ D. W. Davidson, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1417; K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941); V. S. Reddy, S. Das, S. K. Ray, A. Dhar, *J. Phys. Appl. Phys.* **40**, 7687 (2007).

⁵ D. H. Dunlap, P. E. Parris, V. M. Kenkre, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 542 (1996); N. F. Mott, R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford, London, (1940).

⁶ W. Choi, T. Miyakai, T. Sakurai, A. Saeki, M. Yokoyama, S. Seki, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 033302 (2007); Y. Honsho, T. Miyakai, T. Sakurai, A. Saeki, S. Seki, *Sci. Rep.*, **3**, 3182 (2013); Y. Tsutsui, T. Sakurai, S. Minami, K. Hirano, T. Satoh, W. Matsuda, K. Kato, M. Takata, M. Miura, S. Seki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 9624 (2015);

⁷ Y. Tsutsui, G. Schweicher, T. Sakurai, D. Beljonne, J. Cornil, P. Samori, S. Seki, Y. H. Geerts, *et al. Adv. Mater.*, **28**, 7106 (2016);

⁸ S. Grachtchak, M. Cocivera, *Phys. Rev. B*, **58**, 4701 (1998).

$$\mu = \frac{\delta\varepsilon'' \omega}{(\Delta n_{\text{free}} + \Delta n_{\text{trap}})e} = \frac{e\tau}{m^*} \left\{ \frac{\alpha\beta^2 + \alpha + \beta^2}{\alpha\beta^2 + \alpha + \beta^2 + 1} \right\} \quad (3)$$

ここで、自由キャリアの移動度 μ_{free} のみを抽出することができれば、その材料の本質を見極めることが可能である。自由キャリアの緩和時間 τ は、誘電正接を明示的に用いて、次のように変形できる。

$$\omega_0^2 m^* = \frac{e\omega}{\mu} \left(\beta + \frac{\delta\varepsilon'}{\delta\varepsilon''} \frac{\beta}{\beta - \alpha\omega\tau(\beta^2 + 1)} \right)^{-1} \approx \frac{e\omega}{\mu} \left(\beta + \frac{\delta\varepsilon'}{\delta\varepsilon''} \right)^{-1} \quad (4)$$

ここで $\beta \sim 0.2$ とすれば $E_T \sim 9$ meV 程度となることが導かれる。またトラップキャリアの寄与を排した本質的な μ_{free} は、 $\mu_{\text{free}} = \mu(1 + \beta^{-1}\delta\varepsilon'/\delta\varepsilon'') = 430 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が得られる。同時に緩和時間 τ を 10^{-13} s とすれば $m^* \sim 0.4$ を得る。

フェーズ III: 界面マイクロ波非接触伝導測定法や、さらにスピン 伝導複合計測法の開発を柱とし、マイクロドメイン内での界面電荷輸送・電子輸送とスピン状態の同時計測法の開発を軸に研究を進めた。特異な界面電子状態を発現する材料として近年注目を浴びている Graphene や Topological 2 次元材料に着目し、TRMC@Interfaces 法を適用して行った結果について示す⁹。一般の有機材料と異なり、Graphene を活性層として測定素子を作成すると、素子全体の静電容量は基本的に下層のポリイミド (PI) 絶縁膜の厚みによってほぼ一意に決定される。ここで FI-TRMC によって測定される Graphene 中の伝導度を改めて光学伝導度 $\tilde{\sigma}$ と定義すると、Graphene 中の電子分布が Fermi 統計に従うとして、Graphene 中に十分なキャリアがドーパされ、Fermi 準位が優位に Dirac Point から乖離しているとすれば、キャリアの有効質量とフェルミ準位の間には、次式の関係を仮定できることを利用して

$$m^* = \frac{\hbar k_F}{v_F} = \frac{\hbar}{v_F} (\pi n_{2D})^{1/2}, \quad E_F = m^* v_F^2 = \hbar v_F (\pi n_{2D})^{1/2} = \pi \hbar^2 \frac{n_{2D}}{m^*} \quad (5)$$

2次元の Drude-Zener モデルを反映した

$$\tilde{\sigma} = -\frac{ie^2 n_{2D}}{m^* (\omega - i\tau^{-1})} \quad (6)$$

を得る。観測される複素伝導率・複素誘電率に対して、Plasma 状態にあるキャリアを仮定してモデル化した解析を Figure 2 に示す。Graphene への電子・正孔注入によって観測される移動度は非対称で Dirac 点近傍における電子構造を反映しておらず、素子形成直後の状態においてすでに正孔が存在していることを示唆している。これらの複素伝導率の周波数依存性の解析は、キャリア密度・緩和時間・および有効質量または移動度を与える。この結果を Table 1 にまとめた。

このように Graphene 中の電荷は、一定のキャリア密度の注入により移動障害を受けると同時に、その長い緩和時間を反映して、比較的大きなドメインであっても、そのドメイン境界における散乱を強く受けることが明らかとなった。

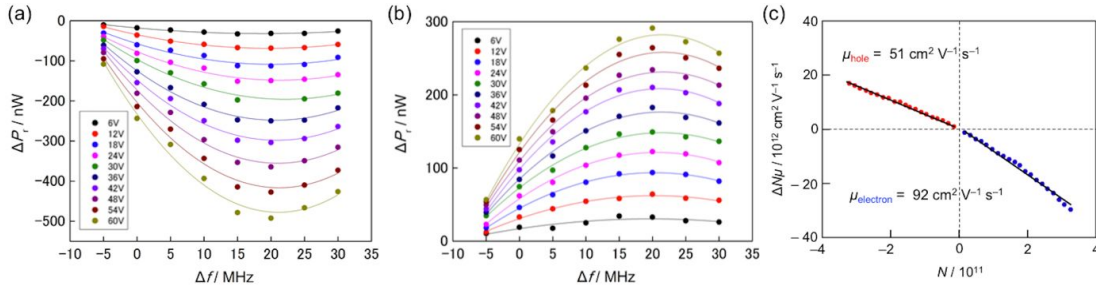


Figure 2. Frequency dependence of FI-TRMC signals with (a) electron and (b) hole injection for typical voltage biases. Δf denotes the difference between the frequency of microwave and the resonance frequency. (c) Correlation between the number of injected electrons, N , and pseudo conductivity, $\Delta N\mu$, evaluated at the resonance frequency with hole injection (red) and electron injection (blue). The device was fabricated with graphene of 10 μm domain size.

Table 1. The summary of n , τ , μ_{free} and L_{diff} for typical domain size of graphene.

Domain size / μm	n / cm^{-2}	τ / fs	$\mu_{\text{free}} / \text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$L_{\text{diff}} / \mu\text{m}$
6	8.4×10^{12}	250	7400	19
10	1.4×10^{13}	420	9600	25
30	6.1×10^{12}	470	16000	27

物質中の電荷担体の多くがスピンを有していることに着目し、そのスピン・電子状態と輸送特性を包括的かつ決定的な測定手法として、Chemical Doping(CD)-TRMC を中心とした、TRMC-Electron Spin Resonance (ESR)-Transient Absorption (TA) 3 元分光複合分光システム¹⁰を構築した。測定の対象としたのは、最も一般的な伝導性高分子材料である poly(3-hexylthiophene) (P3HT)であり、これまでこの高分子のバルク層中におけるキャリア輸送現象はさまざまな方法により検討されてきた。実際にポ

⁹ W. Choi, H. Nishiyama, Y. Ogawa, Y. Ueno, K. Furukawa, T. Takeuchi, Y. Tsutsui, T. Sakurai, S. Seki, *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1701402.

¹⁰ Y. Tsutsui, H. Okamoto, D. Sakamaki, K. Sugiyasu, M. Takeuchi, S. Seki, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 3639 (2018).

リチオフェン中で伝導を担う種については、1次元骨格中に分布する正の電荷をもつ種として、polaron (P), polaron pair (PP),¹¹ bipolaron (BP)¹²、また分子鎖間にまたがった π -dimer¹³ を中心に検討が進められてきた。これらの種のうち何が最も電子伝導に寄与する種であるか、それぞれのスピン状態と電子吸収スペクトルの違いから定量的に弁別して明らかにするのが目的である。P3HT 薄膜に対し、真空下 I₂ を Dopant として蒸気拡散により正孔を注入した際に観測される電子吸収スペクトル (中性状態との差スペクトル) を Figure 3 に示す。観測される吸収帯は、1 eV 以下の領域、1.16–2.0 eV の領域、及び 2.8–3.5 eV の領域に大別でき、同時に実線で示した基底状態吸収の顕著な漂白現象が見取れる。これらの吸収帯は基本的に P によるものと考えられ、この Doping 領域においては 1.0 eV 近傍に観測されるべき BP の寄与は認められない。ただし Doping の進行に伴って、P の増加と飽和、ついで減少については明確に観測された。

この間に試料に注入されたスピン数について、Figure 3 には実際に P3HT の測定における試料管の様子、ならびに ESR スペクトルから見積もられたスピン数の時間依存性を示した。観測される ESR スペクトルからも明らかなように、Doping が進行するにつれて急激にスピン数は増大し、飽和過程を経て減少に転じる。Doping 初期における ESR スペクトルから見積もられた g-value は 2.0021、スペクトルの幅 (ΔH_{PP}) を指標とすると、約 0.20 mT から motional narrowing により 0.17 mT まで減少したのちスピン密度も急激に減少を伴って約 2 mT まで増加する。これは、注入電荷の増大に伴ってスピン間緩和時間が短縮され、同時に反強磁性相互作用を伴って正味のスピン数が減少する antiferromagnetic PP への変化によって説明し得る。同時に観測される伝導度測定は、時定数が長いことを反映して、比較的広い周波数範囲において反射マイクロ波スペクトルを取得することができた。反射マイクロ波は Doping の進行に伴って鋭敏に应答し、伝導の急激な上昇がスピン注入に対し大きく遅れていること、またその上昇曲線はスピン密度の減少曲線に対応していることが確認された。すなわち、Doping 初期の段階で観測される P は、その運動状態によらずほとんど伝導に寄与しないが、反強磁性的に相互作用した PP を形成して初めて大きく伝導に寄与することが明確に示唆された。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計136件) (全て査読有り)

- (1) J. Ma, A. Kumar, Y. Muroya, S. Yamashita, T. Sakurai, S. A. Denisov, M. D. Sevilla, A. Adhikary, S. Seki, M. Mostafavi, "Observation of Dissociative Quasi-Free Electron Attachment to Nucleoside via Excited Anion Radical in Solution" *Nature Commun.*, **2019**, *10*, 102. DOI: 10.1038/s41467-018-08005-z
- (2) Y. Tsutsui, H. Okamoto, D. Sakamaki, K. Sugiyasu, M. Takeuchi, S. Seki, "Landscape of Charge Carrier Transport in Doped Poly(3-hexylthiophene): Noncontact Approach Using Ternary Combined Dielectric, Paramagnetic, and Optical Spectroscopies" *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, *9*, 3639–3645. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b01465
- (3) M. L. Aubrey, B. M. Wiers, S. C. Andrews, T. Sakurai, S. E. Reyes-Lillo, S. M. Hamed, C.-J. Yu, L. E. Darago, J. A. Mason, J.-O. Baeg, F. Grandjean, G. J. Long, S. Seki, J. B. Neaton, P. Yang, and J. R. Long, "Electron delocalization and charge mobility as a function of reduction in a metal–organic framework" *Nature Mater.*, **2018**, *17*, 625–632. DOI: 10.1038/s41563-018-0098-1
- (4) W. Choi, H. Nishiyama, Y. Ogawa, Y. Ueno, K. Furukawa, T. Takeuchi, Y. Tsutsui, T. Sakurai, S. Seki, "Relaxation of Plasma Carriers in Graphene: An Approach by Frequency-Dependent Optical Conductivity Measurement" *Adv. Opt. Mater.*, **2019**, *6*, 1701402. DOI: 10.1002/adom.201701402
- (5) Y. Inoue, D. Sakamaki, Y. Tsutsui, M. Gon, Y. Chujo, S. Seki, "Hash-Mark-Shaped Azaacene Tetramers with Axial Chirality" *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 7152–7158. DOI: 10.1021/jacs.8b02689
- (6) S. Wang, T. Kitao, N. Guillou, M. Wahiduzzaman, C. Martineau-Corcus, F. Nouar, A. Tissot, L. Binet, N. Ramsahye, S. Devautour-Vinot, S. Kitagawa, S. Seki, Y. Tsutsui, V. Briois, N. Steunou, G. Maurin, T. Uemura, C. Serre, "A phase transformable ultrastable titanium-carboxylate framework for photoconduction" *Nature Commun.*, **2018**, *9*, 660. DOI: 10.1038/s41467-018-04034-w

¹¹ S. R. González, Y. Ie, Y. Aso, J. T. López Navarrete, J. Casado, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 16350 (2011); V. M. Geskin, J. –L. Brédas, *ChemPhysChem*, **4**, 498 (2003);

¹² C. Zhao, T. Sakurai, S. Yoneda, S. Seki, M. Sugimoto, C. Oki, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, *Chem. – Asian J.* **11**, 2284 (2016); R. Shomura, K. Sugiyasu, T. Yasuda, A. Sato, M. Takeuchi, *Macromolecules*, **45**, 3759 (2012); D. Fichou, G. Horowitz, B. Xu, F. Garnier, *Synth. Met.*, **39**, 243 (1990); J. Guay, P. Kasai, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, L. H. Dao, *Chem. Mater.*, **4**, 1097 (1992).

¹³ D. D. Graf, R. G. Duan, J. P. Campbell, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5888 (1997); D. Yamazaki, T. Nishinaga, N. Tanino, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14470 (2006).

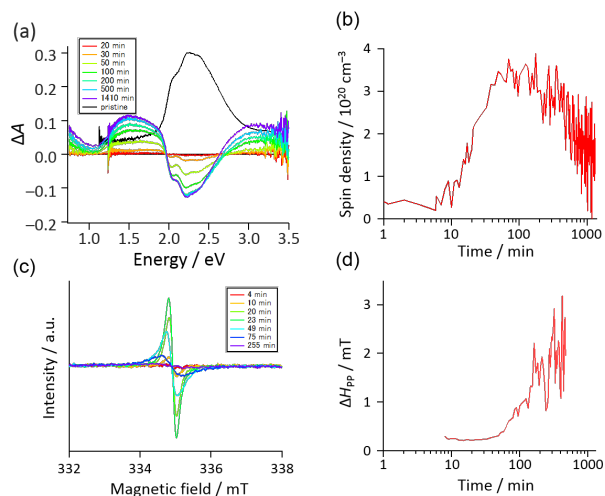


Figure 3. (a) Differential absorption spectra of the P3HT film (colored lines) with the absorption spectrum of pristine P3HT film (black line). (b) Time evolution of the spin density in the P3HT film. (c) EPR signal of the P3HT film upon iodine doping. (d) Time evolution of peak-to-peak width (ΔH_{PP}) of the EPR spectra.

- (7) T. Fukui, S. Kawai, A. Takai, Y. Matsushita, S. Fujinuma, T. Yasuda, T. Sakurai, S. Seki, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, "Control over Differentiation of a Metastable Supramolecular Assembly in One and Two Dimensions" *Nature Chem.*, **2017**, 9, 493–499. DOI: 10.1038/nchem.2684
- (8) W. Choi, Y. Tsutsui, T. Sakurai, S. Seki, "Complex Permittivity Analysis Revisited: Microwave Spectroscopy of Organic Semiconductors with Resonant Cavity" *Appl. Phys. Lett.*, **2017**, 110, 153303. DOI: 10.1063/1.4980078
- (9) Y. Tsutsui, G. Schweicher, B. Chattopadhyay, T. Sakurai, J.-B. Arlin, C. Ruzié, A. Aliev, A. Ciesielski, S. Colella, A. R. Kennedy, V. Lemaire, Y. Olivier, R. Hadji, L. Sanguinet, F. Castet, D. Beljonne, J. Cornil, P. Samori, S. Seki, Y. H. Geerts, "Unraveling Unprecedented Charge Carrier Mobility through Structure Property Relationship of Four Isomers of Didodecyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene" *Adv. Mater.*, **2016**, 28, 7106–7114. DOI: 10.1002/adma.201601285
- (10) T. Kobashi, D. Sakamaki, S. Seki, "N-Substituted Dicyanomethylphenyl Radicals: Dynamic Covalent Properties and Formation of Stimuli-Responsive Cyclophanes by Self-Assembly" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 8634–8638. DOI: 10.1002/anie.201603409
- (11) H. Yokoi, Y. Hiraoka, S. Hiroto, D. Sakamaki, S. Seki, H. Shinokubo, "Nitrogen-embedded buckybowls and its assembly with C60" *Nature Commun.*, **2015**, 6, 8215. DOI: 10.1038/ncomms9215
- (12) S. Dalapati, M. Addicoat, S. Jin, T. Sakurai, J. Gao, H. Xu, S. Irlé, S. Seki, D. Jiang, "Rational design of crystalline supermicroporous covalent organic frameworks with triangular topologies" *Nature Commun.*, **2015**, 6, 7786. DOI: 10.1038/ncomms8786
- (13) D. Sakamaki, D. Kumano, E. Yashima, S. Seki, "A Facile and Versatile Approach to Double N-Heterohelicenes: Tandem Oxidative C-N Coupling Method of N-Heteroacenes via Cruciform Dimers" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 5404–5407. DOI: 10.1002/anie.201500684
- (14) Y. Noguchi, A. Saeki, T. Fujiwara, S. Yamanaka, M. Kumano, T. Sakurai, N. Matsuyama, M. Nakano, N. Hirao, Y. Ohishi, S. Seki, "Pressure Modulation of Backbone Conformation and Intermolecular Distance of Conjugated Polymers Toward Understanding the Dynamism of π -Figuration of their Conjugated System" *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 119, 7219–7230. DOI: 10.1021/jp5100389
- (15) H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Seki, "Improved Understanding of the Electronic and Energetic Landscapes of Perovskite Solar Cells: High Local Charge Carrier Mobility, Reduced Recombination, and Extremely Shallow Traps" *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13818–13825. DOI:10.1021/ja506936f
- (16) M. J. Hollamby, M. Karny, P. H. H. Bomans, N. A. J. M. Sommerdijk, A. Saeki, S. Seki, H. Minamikawa, I. Grillo, B. R. Pauw, P. Brown, J. Eastoe, H. Möhwald, T. Nakanishi, "Directed assembly of optoelectronically active alkyl- π -conjugated molecules by adding n-alkanes or π -conjugated species" *Nature Chem.* **2014**, 6, 690–696. DOI: 10.1038/nchem.1977
- (17) M. Omichi, A. Asano, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki, D. Sakamaki, A. Onoda, T. Hayashi, S. Seki, "Fabrication of enzyme-degradable and size-controlled protein nanowires using single particle nano-fabrication technique" *Nature Commun.* **2014**, 5, 3718/1–8. DOI: 10.1038/ncomms4718

〔学会発表〕(計139件)

- (1) S. Seki, "Backbone configuration of conjugated polymers at the interfaces and under high pressure—Assessed by non-contact microwave-based conductivity measurements" MACRO 2017, Vikram Sarabhai Space Centre, Thiruvananthapuram, India, 2017(招待講演)
- (2) S. Seki, "Combined Electromagnetic Spectroscopy: a Unique Non-Contact Technique Probing Charge Carrier Transport at Interfaces of Organic Semiconductor Devices" 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2016), Kobe International Conference Center, Kobe, 2016(招待講演)
- (3) S. Seki, "Electron mass and conductivity on π -conjugated molecules in their condensed phases and at interfaces" Solvay Workshop on "Charge, spin, and heat transport in organic semiconductors", Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, Belgium, 2016(招待講演)
- (4) S. Seki, "Electron mobility of zero, 1- and 2D nanocarbons in their bulk states/interfaces" Pacificchem 2015, Honolulu, USA, 2015(招待講演)

〔図書〕(計2件)

- (1) 崔 旭鎮, 関 修平, 電極を用いない電荷輸送特性評価技術, オーム社, **2015**

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

- (1) グラフェンの面積測定方法及びデバイスの製造方法
上野祐子, 小川友以, 崔旭鎮, 櫻井庸明, 竹内友宏, 筒井祐介, 西山颯, 酒巻大輔, 関修平
京都大学, 日本電信電話(株), 特願 2017-103007, 特開 2018-197721, 国内

○取得状況(計1件)

- (1) 酸化グラフェン還元体導電性の評価方法
上野祐子, 佐伯昭紀, 古川一暁, 櫻井庸明, 酒巻大輔, 関修平
大阪大学, 日本電信電話(株), 特許 6362174, 国内

6. 研究組織

(1) 研究分担者

櫻井 庸明, SAKURAI Tsuneaki, 京都大学大学院工学研究科・助教, 研究者番号:50632907
酒巻 大輔, SAKAMAKI Daisuke, 大阪府立大学大学院工学研究科・助教, 研究者番号:60722741
佐伯 昭紀, SAEKI Akinori, 大阪大学大学院工学研究科・教授, 研究者番号:10362625

(2) 研究協力者

筒井 祐介, TSUTSUI Yusuke, 崔 旭鎮, CHOI Wookjin