

Title	触らずに電子伝導特性を測定する面白さ
Author(s)	関, 修平
Citation	大阪大学低温センターだより. 2014, 162, p. 2-12
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/47010">https://hdl.handle.net/11094/47010</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 触らずに電子伝導特性を測定する面白さ

工学研究科 関 修平 (内線171-4586)

E-mail: seki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

### 1. はじめに

分子に触らずに、電子伝導特性を測定するという考え方は、一見、ナンセンスのように考えられるかもしれない。しかし、常識的に我々は、電子伝導性を有する材料を、電子レンジに入れて加熱してはならないということを皆知っている。材料中の動きやすい、軽い電子は、非常に良く電磁波を吸収するという性質である。これを突き詰めれば、材料の伝導特性を“触らず”に評価できるというのが本稿で紹介する計測法の原点である。

一般的には、さまざまな素子特性の評価において、伝導度・電荷移動度はこれまで継続的に評価されてきた。飛行時間測定法やHall効果測定法、最近では電界効果トランジスタ特性評価法などである。これら接触電極を用いた評価法の特徴として、電荷キャリアのホッピング（あるいは平均自由行程）といった移動の素過程の空間的なサイズに対し、測定におけるキャリアの絶対並進移動距離が圧倒的に長い点が挙げられる。ここで、並進移動距離を極限まで抑制した場合について考えてみる。接触法では、キャリアの並進移動そのものは静的に印加された外部電場によって誘起される。これらは、電荷の輸送に伴う電流の方向が一定であることから、Direct-Current (DC)法と分類される。この直流法に対し、変調された電場を用いれば、キャリアの振動運動だけを誘起することが可能である。ここで最も重要な点は、並進運動を完全に抑制してしまえば、そもそも電極を接触させる必要がなくなる（非接触法）一方で、「電流」としての検出は不可能なため、この振動子の数を正確に評価する方法が必要となる。

1990年代に入り、マイクロ波の誘電損失を実際に測定することで、材料中の孤立電荷および電荷双極子の生成に伴う電荷再結合過程や共役分子鎖中の電荷移動度の定量に適用する方法がDelft工科大学のWarmanらによって提案された。<sup>1,2,3</sup> Pulse-Radiolysis Time-Resolved Microwave Conductivity (PR-TRMC)測定法と呼ばれるこの手法では、電極-材料界面における電荷注入や局在の問題を完全に排除することが可能な一方、直接、材料内にキャリアを注入・生成させる必要がある。Warmanらは、材料へのパルス放射線照射によるイオン化によりキャリア生成を行うと同時に、この材料中でのマイクロ波の誘電損失測定を精密に行い、キャリア移動度の絶対定量分析に成功している。放射線によるイオン化は、その反応素過程と相互作用メカニズムが従来より詳細に検討されており、材料によって吸収されたエネルギー（吸収線量）からイオン化取率を即座に見積もることができるという利点を有している。これに対し、筆者らは、光電荷分離過程を用いて材料中に電荷キャリアを注入し、マイクロ波誘電損失測定 (Flash-Photolysis Time-Resolved Microwave Conductivity: FP-TRMC) と、光過渡吸収測定 (Transient Absorption Spectroscopy: TAS) の同時分析、あるいはDC法による電荷積算法との組み合わせにより、さまざまな有機材料中の本質

的な電荷移動度を実験的に絶対定量分析が可能な測定システムを展開してきた。<sup>4,5,6</sup> まずは、一連の計測システムの、既存の手法との比較およびその優位性についてまとめたレビューを紹介しておきたい。<sup>7,8</sup>

## 2. マイクロ波は伝導電子にどのように相互作用するか？

電荷移動度の測定において、重要な指標となる材料の示す複素電気伝導率 $\sigma$ と物質の複素誘電率 $\epsilon$ の間には、測定における周波数 $\omega$ の関数として、

$$\epsilon_{ij} = \delta_{ij} + i \frac{\sigma_{ij}}{\omega \epsilon_0} \quad (1)$$

なる関係が成立し( $\delta$ は誘電率の実部)、複素誘電率の虚部は電気伝導率の実部に対応する。したがって電磁波と物質中のキャリアの相互作用の結果引き起こされる誘電損失を正確に測定することは、電磁波をプローブとして非接触で電気伝導率を測定することに、原理的には対応するはずである。

さて、具体的には高周波と物質の相互作用による誘電損失を高感度で計測する場合、高周波のエネルギーをため込み、相互作用回数を極端に大きくとった空洞共振器が用いられることが多い。本稿で紹介するマイクロ波伝導度測定法も、約10 GHzを中心とした共振空洞を用いて測定を行っている。<sup>7</sup>

ここで空洞共振器そのもののQ値 (=空洞共振器内に蓄えられたマイクロ波エネルギー / 単位時間当たりの空洞共振器内の損失)、空洞共振器内に試料を設置し、空洞共振器内の試料による損失とマイクロ波供給の導波管との結合による反射損失を含めたQ値、並びに試料に一定量の電荷キャリアを注入した場合の損失によるQ値をそれぞれ、 $Q_U$ ,  $Q_S$ ,  $Q_C$ とする。したがって、共振空洞のQ値は、キャリア注入前後で、

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_U} + \frac{1}{Q_S} \quad (2)$$

$$\frac{1}{Q'} = \frac{1}{Q_U} + \frac{1}{Q_C} \quad (3)$$

の関係にある。測定試料の設置後のキャリア注入に伴うQ値の変化は十分に小さいので、

$$\frac{1}{Q'} \approx \frac{1}{Q} \quad (4)$$

と仮定できる場合が多い。さて空洞共振器に一定のマイクロ波 $P$ を供給し、試料を共振器内に設置して共振条件を満たすようにマイクロ波の周波数を $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$ とする。このとき、空洞共振器とマイクロ波導波管との接合条件によって、反射されるマイクロ波の電力 $P_R$ は、反射波の複素共役をとることにより、

$$P_R = \frac{4 \left( \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \right)^2 + \left( \frac{1}{Q_U} - \frac{1}{Q_S} \right)^2}{4 \left( \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \right)^2 + \left( \frac{1}{2Q} \right)^2} \quad (5)$$

のように表される。ここで、 $Q_s$ には結合による反射損失を含むので、多くの場合、空洞共振器と導波管の結合を調整することにより、 $Q_U=Q_s$ の条件を満たすようにすることが可能で、この場合、 $\omega=\omega_0$ であれば空洞共振器からの反射マイクロ波電力を  $P_R=0$ とすることができる。同様に、試料に電荷キャリアを注入した場合の反射マイクロ波電力は、

$$P_R' = \frac{4\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\right)^2 + \left(\frac{1}{Q_U} - \frac{1}{Q_C}\right)^2}{4\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\right)^2 + \left(\frac{1}{2Q}\right)^2} \quad (6)$$

と表すことができる。いま、試料へキャリア注入に伴うマイクロ波電力の損失が、試料そのものによる損失に比べて十分に小さい場合を考える。この時、

$$\frac{1}{Q_U} - \frac{1}{Q_s} \approx \frac{1}{Q_U} - \frac{1}{Q_C} \approx \Delta\left(\frac{1}{Q}\right) \quad (7)$$

が成立し、共振点付近で  $Q_U=Q_s$ の時、 $\Delta(1/Q) = 0$ となるが、同時に(5)式によれば、

$$\frac{\partial P_R}{\partial \left(\Delta\frac{1}{Q}\right)} \propto \Delta\left(\frac{1}{Q}\right) \quad (8)$$

であるため、反射電力を 0とすると著しく電力損失の変調が小さく観測される。そのため、実際の測定においては、導波管と空洞共振器の接合を調整し、有意な  $P_R$ が存在する条件で測定を実施する。したがって、試料に一定濃度のキャリアが注入され、それに伴う空洞共振器からの反射マイクロ波電力( $\Delta P_R$ ) は次式で与えられるはずである。

$$\Delta P_R = P_R - P_R' = \frac{\frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q_C}}{4\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\right)^2 + \left(\frac{1}{2Q}\right)^2} \left\{ \frac{1}{Q_s} + \frac{1}{Q_C} - \frac{2}{Q_U} \right\} \quad (9)$$

ここで、

$$\frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q_C} = \Delta\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) \quad (10)$$

とおけば、(7)式および(10)式より、

$$\Delta P_R = \frac{\Delta\left(\frac{1}{Q}\right)}{2\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2Q}\right)^2} \Delta\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) \quad (11)$$

が得られる。さて、空洞共振器中に一定の電気伝導性を示す物質が挿入された場合、その物質中の電子によるマイクロ波の電力損失が、空洞共振器の Q値並びに共振周波数に与える影響は次式で与えられている。<sup>9</sup>

$$\Delta\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) - i\frac{2\Delta\omega}{\omega_0} = F(\sigma_r + i\sigma_i) \quad (12)$$

さて、(11)及び(12)式を眺めれば、空洞共振器からの反射電力の変化量  $\Delta P_R$ は空洞共振器内の試料に生じたキャリアによる複素電気伝導度の実部に対応することが明らかで、同時に共振周波数のシフト量は伝導度変化の虚部に一致する。このことから、空洞共振器からの反射マイクロ波電力を精密に測定し、その比例係数Kを実験的に求めることによって、(5) (11) (12)より、簡便な次式の関係が得られる。

$$\Delta\sigma' = K \frac{\Delta P_R}{P_R} \quad (13)$$

このようにして、空洞共振器中の試料の伝導度を触らずに、測定できるのである。

### 3. マイクロ波伝導度測定法によるさまざまな材料の探索の事例～異方伝導特性～

マイクロ波伝導度測定法は異方伝導特性評価強力なツールとなる。Fig. 1は位相変調型マイクロ波伝導度測定法により、共役低分子材料共結晶中の異方伝導特性評価結果について示したものである。<sup>10</sup> 軸異方性を強調する手法として共結晶かは有効であることが示され、高い伝導性を示す軸では、電子移動度  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度、異方伝導比 $\sim 10$ を達成できることが明らかとなった。異方伝導特性を対象としてこのほかに得られた代表的な材料として、BODIPY分子,<sup>11</sup> BN-Fused Polycyclic Aromatics,<sup>12</sup> methanofullerene 結晶,<sup>13</sup> Hexabenzocoronene Nanotube,<sup>14</sup> CNT,<sup>15</sup> 液晶分子系<sup>16, 17, 18, 19</sup>などを挙げておく。

異方伝導特性を示す材料の中で、特に高移動度と1軸内で構造的なポテンシャル変調の両立が可能な材料系が存在することが明らかとなりつつある。すでに湾曲した $\pi$ 分子であるSumaneneはその積層構造に沿って高い電子移動度を示し、かつ非常に高い異方性を有していることが明らかとなっている。<sup>20</sup> これに加えてこれまで非等方的な積層が難しかったCorannulene分子が、有機置換基の導入によりその積層構造とLUMOの最適化が同時に可能となった事を踏まえ、この結晶中での電子輸送特性の検討を行った。

Fig. 2はCF<sub>3</sub>基で置換されたCorannulene分

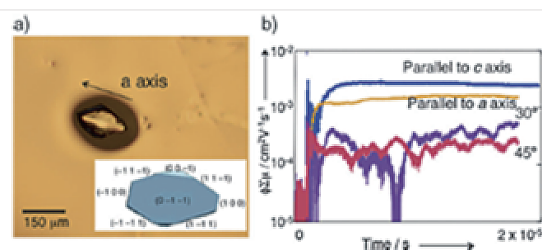


Figure 1. a) Photograph of a La@C82-Porphyrin co-crystal. b) Conductivity transients observed for a co-crystal. The blue and orange lines show transients observed along the direction parallel to the stacking axis (blue: c axis; orange: a axis) of the crystal. Violet and red lines are along the direction rotated 30° and 45° to the a axis. The transients were recorded under excitation with  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 1589, 2012)

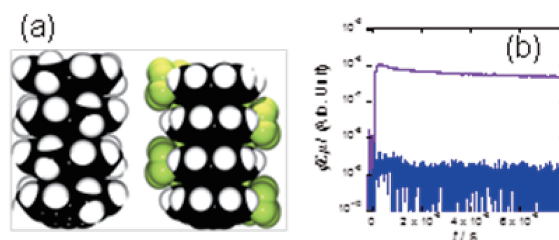


Figure 2. a) ORTEP representation of crystal structure of  $(\text{CF}_3)_2\text{corannulene}$ . b) Conductivity transients observed in polycrystalline film of  $(\text{CF}_3)_2\text{Col}$  (violet) and in a Col solid film. Excitation was carried out at 355 nm,  $2.1 \times 10^{15}$  and  $2.8 \times 10^{15}$  photons  $\text{cm}^{-2}$ , respectively. (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 11385, 2012)

子の結晶構造と、この中での過渡伝導特性を非積層型の Corannulene 固体中を対象として比較したものである。<sup>21</sup> 安定な積層構造を示さない Corannulene 分子をこのように規則配列することで、その積層軸に沿った強い異方伝導が発現し、かつ大きな位相変調成分を示すことから、1軸内伝導異方性が発現し得ることが示された。

1次元軸内伝導特性の評価については、現在までにその対象を低分子積層構造だけでなく、共役高分子材料系についても拡張して行っており、その成果は上述の総説を参照されたい。特に高い電荷輸送性を示す候補骨格として、Thienoisindigo,<sup>22</sup> Dicyanofluorene,<sup>23</sup> Bithiazole-Benzothiadiazole<sup>24</sup> などの指摘を行ったが、現在までにアモルファスシリコン中の電荷移動度 ( $\mu = 1\text{--}10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) を凌駕する高分子共役骨格の発見には至っていない。高分子骨格内電荷移動度は本研究の目標値には依然届かないものの、上述の Fullerene 誘導体ではほぼ目的の輸送特性に近づきつつあるため、これらを組み合わせてナノ p/n 接合構造形成と整流特性評価へ向けた研究を進めている。Fig. 3はこの一例を示したもので、<sup>25</sup> p型半導体である PFO 中の電荷輸送が律速であるものの、サイリスタ特性を示し得ることを報告した。

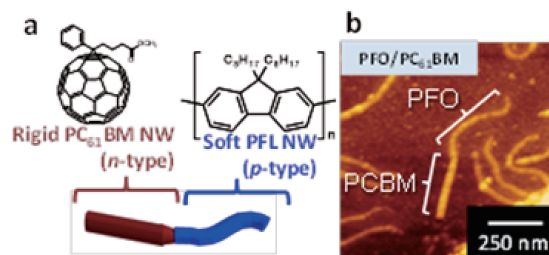


Figure 3. a) Schematic showing of p/n nano junction of poly(fluorene) (PFO, p) and fullerene (PCBM, n) units. b) AFM micrograph of produced p/n nanojunction structures. (*Scientific Rep.* **2**, 600, 2012)

#### 4. マイクロ波伝導度測定法の展開

位相変調マイクロ波伝導度測定法の展開を図るうえで、評価の迅速化は非常に重要な開発要素となる。このため、計測に要する時間と測定におけるダイナミックレンジの拡大を意図して、測定システムの高感度化を研究開始時より精力的に行ってきた。この結果得られた位相変調マイクロ波伝導度測定法の展開例について述べる。

##### (1) 爆発物高感度検知システムとして

伝導特性評価におけるの高感度化の過程で、分室の最終的な伝導特性評価には大きく影響しないものの、光励起に伴う電荷キャリア注入効率が不純物の存在によって強く影響を受け、伝導度測定信号そのものの減衰定数が大きく変化する材料系が存在することが明らかとなった。添加物効果としてこれを定量的に解析した結果、特に強い電子受容性を示す DNT・TNT といった爆発性化学物質に対して超高感度検出が可能との予測から、非接触測定であることの利点を生かして、この実証を行った。<sup>26</sup>

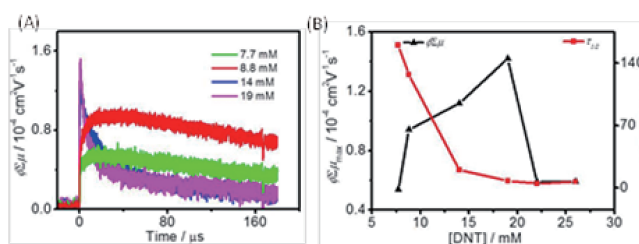


Figure 4. (A) FP-TRMC transients of CPDT-BT alone and in presence of increasing concentrations of DNT. (B) Peak value of the transient photoconductivity ( $\phi \Sigma \mu_{\text{max}}$ ) and lifetime ( $\tau_{1/2}$ ) as a function of concentration of DNT. (*J. Phys. Chem. B*, **116**, 10371, 2012).

Fig. 4は共役高分子で構成された試験片を、DNT・TNTの希薄溶液に暴露した場合に観測される光過渡伝導度信号の時間依存性と強度を示したものである。このように、位相変調マイクロ波伝導度測定法の最適化・高感度化により、非接触物質検出システムへの応用が可能であることを明らかとした。

## (2) さまざまな環境制御下の迅速・普遍的な伝導特性計測システムとして

物質の状態・構造を変調させるための環境制御因子として、本研究では室温・常圧・大気下を迅速評価のためのプラットフォームとして主に用いてきたが、物質の相構造や電荷移動のメカニズムの解明のためには熱力学的因子の制御が不可欠である。そこで本研究開始時より温度変調非接触伝導度測定システムの高度化を継続的に行ってきた。この結果の一例をFig. 5に示す。<sup>27</sup> さまざま

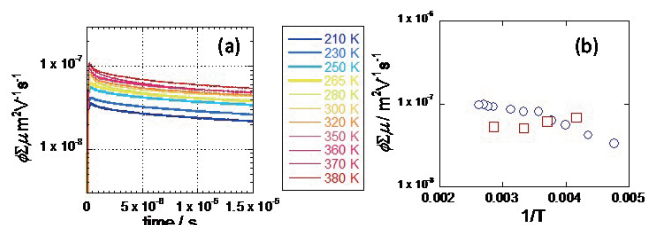


Figure 5. (a) Temperature dependence of conductivity transients observed upon excitation of 355 nm at  $7.0 \times 10^{15}$  photons  $\text{cm}^{-2}$  in casted films of cyclodextrin-covered polyphenyleneethynylene. (b) Arrhenius plot of observed maximum conductivity. (*Nature Communications*, **4**, 1691, 2013).

な共役電子系を有する分子軸が提案され、その単分子素子特性が報告されているが、室温で動作が可能な単分子素子の報告例はこれまでにない。多くの単分子素子構造中の電荷輸送がトンネル電子移動によって支配されており、安定な素子構造と高い電子輸送特性を両立するためには、分子の熱力学的な状態と電子輸送特性の相関を正確に把握する必要がある。従来手法では、電極接合の影響がきわめて大きいため、これを定量的に解析することは難しく、本研究において開発した温度変調下非接触伝導度測定法の適用を行った。Fig. 5に示すように、共役骨格構造の違いを反映して、非常に小さな熱活性化エネルギーではあるが、直線状につながれた共役構造ではBand伝導が支配的である反面、ジグザグに配置した骨格構造ではHopping伝導が支配的となる挙動を観測し、このクロスオーバー温度は、骨格の周辺の化学構造による徹底的な固定化により、200 K程度まで向上させることが可能であることが明らかとなった。特に後者でのHopping伝導は室温下でほぼHopping伝導の理論的上限である $9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達し、高分子鎖の熱運動を抑制・有効利用するための設計指針が明らかとなった。

環境制御下における測定は通常的手法では決して測定できない伝導特性を明らかにするポテンシャルを有している。本研究の目標である非等方伝導・外場依存性を考慮すべき材料は、多くの場合、素子形成を必要とする通常のTime-of-Flight法, Field-Effect-Transistor法, Space-Charge-Limited Current法などでは測定できない。Fig. 6には代表例として、Metal-Organic-Framework中で重合された

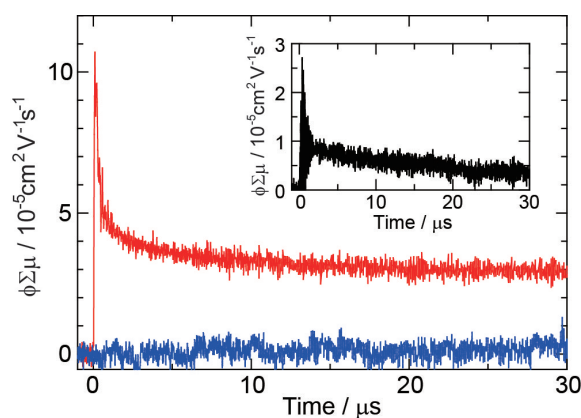


Figure 6. Transient conductivities observed for bulk PVCz (blue), MOF-PVCz (red), and PVCz isolated from MOF (inset). The transients were recorded under 355 nm laser pulse excitation at  $4.6 \times 10^{15}$  photons  $\text{cm}^{-2}$ . (*J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8360, 2012).

Poly(vinylcarbazole) 鎖上の正孔に由来する伝導度信号の観測例を示した。<sup>28</sup> 高分子骨格の構造は、このような Framework 中ではバルク固体中と大きく異なることが予測されてきたものの（界面高分子鎖構造の統計理論）、これまでその電子輸送特性との直接的な相関にまで踏み込んだ研究例はきわめて少なく、加えてこのような Framework 中に“埋め込まれた”孤立分子鎖の伝導特性を評価する方法は、本研究で開発した手法を置いて他に存在しない。ここに示した評価の結果、バルク固体中でランダムに配列した Carbazole 基に由来する長距離並進 Hopping 伝導特性はこれまで、 $\mu = 10^7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度であると報告されてきたのに対し、規則配列した構造下では  $\mu = 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  に達し、高分子骨格の高次構造制御が電子輸送の向上にとってきわめて重要であることを指摘した。特に本研究の最終目標であるらせん共役伝導軸の実現に対して、骨格の熱運動の抑制と高い鎖内移動度の両立は互いに矛盾しないことを示唆し、このような系での電荷移動度の計測が重要な分子設計指針となることが明らかである。

同様に常温・常圧下では実現し得ない低分子積層構造に関する評価結果も重要な知見を与える。古くから有機導体を志向した材料として注目をされてきた Tetrathiafulvalene (TTF) を中心とする有機錯体はその特異な積層構造と電子輸送特性の相関について非常に多くの研究例が報告されているが、その構造制御性については結晶学的な解析結果からの検討に多大な時間が割かれてきた。また電子輸送に有利とされる構造が実現されても、一般の伝導度測定法では界面構造等の因子の影響が大きく、これまで効果的な評価が行われてきていない。一例として上述の Framework 中でのみ実現できる TTF 分子の積層構造に沿った電子輸送特性の測定は困難を極め、本研究によって初めてその評価が可能となった。<sup>29</sup>

潜在的な伝導特性を示すらせん軸の形成に関しては、伝導性共役有機分子軸に沿って観測された最大移動度が約  $\mu = 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度であることを踏まえて、対象材料を安価な金属を含む錯体材料系に拡張して検討を行っている。Fig. 7には古くから半導体性を示す化学結合軸として指摘されている -Fe-S- · -Mn-S- 孤立軸に沿った異方伝導特性評価の結果を示した。<sup>30</sup> 電荷移動度は  $\mu = 10^1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度と比較的良好であったものの完全な 1 次元バンド構造を形成するには至っていない。MOF に代表される多孔質材料は、非常に高い分子吸着能を示すために、厳密な環境制御下での計測が不可欠であり、従来は電子物性に関する定量分析が極めて困難であった。このような材料系に対しても、本手法は伝導特性の定量評価法として適用可能であり、さまざまな新しい材料の提案に行かされている。<sup>31,32,33,34</sup>

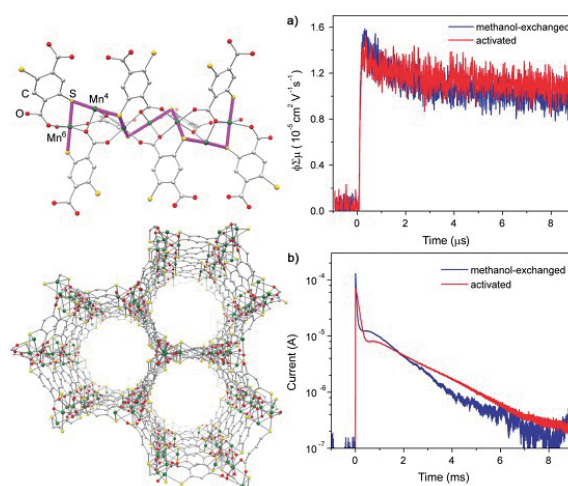


Figure 7. (a) Conductivity transients observed by FP-TRMC upon excitation at 355 nm with  $1.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  photons per pulse for methanol-exchanged  $\text{Mn}_2(\text{DSBDC})$  and activated  $\text{Mn}_2(\text{DSBDC})$ . (b) Photocurrent transients observed by TOF upon excitation at 355 nm with  $1.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  photons per pulse for methanol-exchanged  $\text{Mn}_2(\text{DSBDC})$  and activated  $\text{Mn}_2(\text{DSBDC})$ . The transients were observed with a terminate resistance of  $10 \text{ k}\Omega$  under applied bias at  $3 \times 10^4 \text{ V cm}^{-1}$  (*J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8360, 2012).



「分子の積層構造と電荷輸送の相関」へのより直接的なアプローチとして、温度・雰囲気制御に加えて圧力印加下非接触伝導特性解析手法について述べる。外部刺激として物質に高圧を印加しつつ、非接触測定であることの特色を最大限に生かし、接触における圧力依存を完全に無視できるシステムの構築を行ってきた。Fig. 8には、運用を開始した高圧印加下時間分解マイクロ波伝導度(HP-TRMC)測定システムとそれを用いたP3HT薄膜中の過渡伝導特性の測定結果を示した。高圧印加下における固体高分子構造の決定は、本研究により開始した

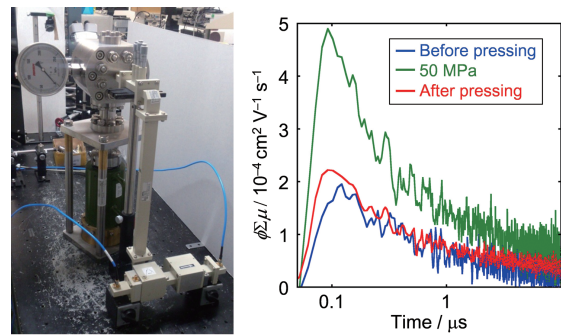


Figure 8. (a) Ultra-high pressure microwave resonant cavity system. (b) Conductivity transients observed in a poly(3-hexylthiophene) thin film under ultra high pressure.

SPring-8 BL-10XUでの高圧下構造解析グループとの共同研究により行い、圧力印加にともなう構造変調についての定量的解析を同時に進めている。一例を示すと、0.2 GPa印加時における代表的な共役高分子鎖であるP3HTの共役面間距離の短縮は1%未満であるにもかかわらず、HP-TRMC測定では最大100%以上の伝導度の向上を認めた。圧力印加に伴う高分子骨格の高次構造、特に骨格弾性率の向上と持続長の延長を明確に支持する結果が得られており、従来のFlory-Huggins理論をもとにした共役骨格設計の重要性を強く示唆する結果が得られている。

特異環境における電荷輸送特性評価への展開として、界面での電荷輸送メカニズムの解明にも取り組んでいる。FET・EL等、素子の構造を問わずほとんどの有機電子素子では、電荷キャリアの電荷輸送経路は有機半導体層と絶縁体層との界面に存在している。先の高分子の例を同様に、バルクとは異なる分子積層構造・高次構造・伝導機構に支配されると予測されている一方で、これらの伝導状態にあるキャリアに直接アクセスできる手法はほとんど存在しない。本研究では環境制御下伝導特性評価法の一環として、有機半導体-絶縁体界面における新しい非接触伝導特性評価法：Field-Induced Time-Resolved Microwave Conductivity (FI-TRMC) 法の開発を行ってきた。<sup>35</sup> FI-TRMC測定法の概要をFig. 9に示す。

従来まで、電極としてAu、絶縁体としてSiO<sub>2</sub>とポリメタクリル酸メチル (PMMA) を用い、真空熱蒸着によりペンタセンを成膜することによりMetal-Semiconductor-Insulator (MIS) デバイスを作製し測定試料とした。FI-TRMC測定では、このMISデバイスをXバンドマイクロ波空洞共振器内に挿入し、ゲート電極にパルス電圧  $V_g$  を印加したとき、界面蓄積キャリアの局所運動に伴うマイクロ波吸収を、空洞共振器からのマイクロ波反射電力の変化量  $\Delta P_r$

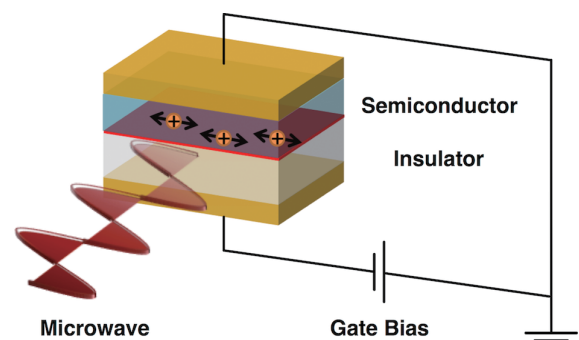


Figure 9. Conceptual illustration of field-induced time-resolved microwave conductivity (FI-TRMC) technique.

と定量した。ペンタセンMISデバイスのFI-TRMC測定結果をFig. 10に示す。ゲート電圧  $V_g$  の印加により有機-絶縁体界面にホールまたは電子が蓄積され、これに応じてマイクロ波反射電力の

変化量  $\Delta P_r$  と  $V_g$  に良い相関がみられた。さらに、デバイスに流れる電流値から蓄積電荷キャリア数  $N$  を求めることが可能であり、これはペンタセン MIS デバイスの半導体-絶縁体界面におけるホールまたは電子移動度を完全実験的に見積ることが可能であることを示唆している。

## 5. おわりに

一切の仮定を含むことなく、すべて実験的に、「誰も測定することができなかつた現象をとらえ」、「誰よりも速く」定量分析する手法をこれからも展開していきたい。

## 参考文献

1. M. P. de Haas, J. M. Warman, P. P. Infelta and A. Hummel, *Chem. Phys. Lett.*, 31, 382 (1975).
2. P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, M. A. Fox and H. -L. Pan, *Nature*, 353, 736 (1991).
3. 総説として: J. M. Warman and A. M. Van de Craats, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 396, 41 (2003).
4. Acharya, S. Seki, A. Saeki, Y. Koizumi and S. Tagawa, *Chem. Phys. Lett.*, 404, 356 (2005).
5. Saeki, S. Seki, T. Sunagawa, K. Ushida and S. Tagawa, *Philos. Mag.*, 86 1261 (2006).
6. Saeki, Y. Koizumi, T. Aida and S. Seki, *Acc. Chem. Res.*, 45, 1193 (2012).
7. S. Seki, A. Saeki, T. Sakurai, and D. Sakamaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014,16, 11093-11113.
8. S. Seki, T. Fukumatsu, and A. Saeki, *高分子論文集* 68 (2011) 53-61.
9. C. Slater, *Rev. Mod. Phys.*, 18, 441 (1946).
10. S. Sato, H. Nikawa, S. Seki, L. Wang, G. Luo, J. Lu, M. Haranaka, T. Tsuchiya, S. Nagase, and T. Akasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51(7), 1589–1591 (2012).
11. Y. Hayashi, N. Obata, M. Tamaru, S. Yamaguchi, Y. Matsuo, A. Saeki, S. Seki, Y. Kureishi, S. Saito, S. Yamaguchi, and H. Shinokubo, *Org. Lett.*, 14 (2012) 866-869.
12. T. Hatakeyama, S. Hashimoto, S. Seki, and M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 18614–18617.
13. J. H. Choi, T. Honda, S. Seki, and S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 11213-11215.
14. Saeki, Y. Yamamoto, Y. Koizumi, T. Fukushima, T. Aida, and S. Seki, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 (2011) 2549–2554.
15. T. Umeyama, N. Tezuka, F. Kawashima, S. Seki, Y. Matano, Y. Nakao, T. Shishido, M. Nishi, K. Hirao, H. Lehtivuori, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, and H. Imahori, *Angew.*

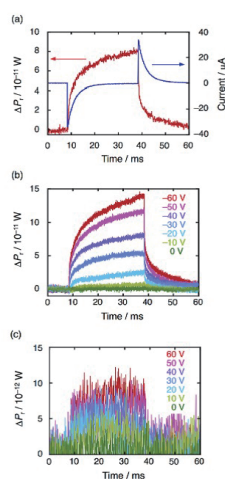


Figure 10. (a) Kinetic traces of FI-TRMC signal (red) and current flow (blue) detected in the pentacene/PMMA MIS device. A gate bias voltage of  $-40$  V was applied from 9 to 39 ms. (b) Gate bias effect on FI-TRMC signals for holes. (c) Gate bias effect on FI-TRMC signals for electrons. (*Sci. Rep.*, **3**, 3182, 2013).

- Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 4615-4619.
16. T. Sakurai, K. Tashiro, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, A. Osuka, A. Muranaka, M. Uchiyama, J. Kim, S. Ha, K. Kato, M. Takata, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 6537-6540.
  17. Xiao, T. Sakurai, T. Fukino, K. Akaike, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, K. Kato, M. Takata, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 18268-18271.
  18. Dong, T. Sakurai, Y. Bando, S. Seki, K. Takaishi, M. Uchiyama, A. Muranaka, and H. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 14797-14805.
  19. Dong, T. Sakurai, Y. Honsho, S. Seki, and H. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 1284-1287.
  20. Higashibayashi, R. Tsuruoka, Y. Soujanya, U. Purushotham, G. N. Sastry, S. Seki, T. Ishikawa, S. Toyota, and H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 85 (2012) 450-467.
  21. M. Schmidt, S. Seki, B. Topolinski, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Sakurai, and D. Lentz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 11385-11388.
  22. Y. Koizumi, M. Ide, A. Saeki, C. Vijayakumar, B. Balan, M. Kawamotoa, and S. Seki, *Polym. Chem.*, 4 (2013) 484-494.
  23. Vijayakumar, A. Saeki, and S. Seki, *Chem. Asian J.*, 7 (2012) 1845-1852.
  24. Balan, C. Vijayakumar, A. Saeki, Y. Koizumi, and S. Seki, *Macromolecules*, 45 (2012) 2709-2719.
  25. Maeyoshi, A. Saeki, S. Suwa, M. Omichi, H. Marui, A. Asano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Kishimura, K. Kataoka, and S. Seki, *Sci. Rep.*, 2 (2012) 600.
  26. Balan, C. Vijayakumar, M. Tsuji, A. Saeki, and S. Seki, *J. Phys. Chem. B*, 116 (2012) 10371-10378.
  27. J. Terao, A. Wadahama, A. Matono, T. Tada, S. Watanabe, S. Seki, T. Fujihara, and Y. Tsuji, *Nature Commun.*, 4 (2013) 1691.
  28. T. Uemura, N. Uchida, A. Asano, A. Saeki, S. Seki, M. Tsujimoto, S. Isoda, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 8360-8363.
  29. T. C. Narayan, T. Miyakai, S. Seki, and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 12932-12935.
  30. L. Sun, T. Miyakai, S. Seki, and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 8185-8188.
  31. J. Guo, Y. Xu, S. Jin, L. Chen, T. Kaji, Y. Honsho, M. A. Addicoat, J. Kim, A. Saeki, H. Ihee, S. Seki, S. Irle, M. Hiramoto, J. Gao, and D. Jiang, *Nature Commun.*, 4 (2013) 2736.
  32. X. Ding, X. Feng, A. Saeki, S. Seki, A. Nagai, and D. Jiang, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 8952-8954.
  33. X. Feng, L. Chen, Y. Honsho, O. Saengsawang, L. Liu, L. Wang, A. Saeki, S. Irle, S. Seki, Y. Dong, and D. Jiang, *Adv. Mater.*, 24 (2012) 3026-3031.

34. X. Feng, L. Liu, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, S. Irle, Y. Dong, A. Nagai, and D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 2618-2622.
35. Y. Honsho, T. Miyakai, T. Sakurai, A. Saeki, and S. Seki, *Sci. Rep.*, 3 (2013) 3182.