

加速器を用いたナノテクノロジー研究のための 単一分子伝導度測定用マイクロ波吸収測定法の開発

佐伯昭紀^{1)A)}、関修平^{A)}、砂川武義^{B)}、丑田公規^{C)}、小泉美子^{A)}、古澤孝弘^{A)}、田川精一^{A)}

^{A)} 大阪大学産業科学研究所 〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1

^{B)} 福井工業大学 〒910-8505 福井県福井市学園3-6-1

^{C)} 理化学研究所 〒351-0198 埼玉県和光市広沢2-1

概要

非極性溶媒中に分散させた単一分子伝導性高分子の伝導度測定を行うために、X-band周波数帯を用いたマイクロ波吸収測定法を開発した。良いSN比を得るため、ホモダイナミック方式の測定系を採用した。システムの整備・装置の最適化を行い、標準試料を用いて測定ができることを確認した。今後、ポリシランなどの共役系高分子や共役系高分子を用いて、誘電吸収測定を行っていく。将来的にはライナックからの電子線を励起源としたナノ秒・マイクロ秒パルスラジオリシスとの同時測定により、試料中での電荷移動・構造変化などの研究に応用していく予定である。

1. はじめに

誘電体中をマイクロ波が通過すると、双極子モーメントとの相互作用により、マイクロ波の吸収（誘電吸収）と位相のずれが生じる^[1]。誘電吸収は、分子の回転のエネルギーに相当し、定常状態で双極子モーメントを持つ分子の回転運動を誘起する。この性質は、励起光や入射放射線によって生じるプラスとマイナスのイオン種対についても同様で、この誘電吸収を測定することでイオン対の双極子モーメントを観測することができる。また、チャープした光を用いることで、ラジカル種の誘電吸収を測定した例も過去に報告されている。

測定試料中を単に一方方向に通過したマイクロ波を測定する方法では、時間分解型の測定はできないが、空洞共振器（Cavity）とパルスレーザーを用いることで誘電吸収の時間挙動を測定できるようになった^[2,3]。この測定方式を特に、Time-Resolved Microwave Conductivity（TRMC）あるいはTime-Resolved Dielectric Microwave Conductivity（TRMDA）と呼ばれる。この方法を使って、励起三重項状態・励起一重項状態・ラジカル・CT状態などの双極子モーメントが測定されてきた。TRMCでは、通常の光吸収分光では測定できない極性の変化を直接測定できるという特徴があり、過渡種の時間的挙動や構造に対する情報を与えることができる。

ナノテクノロジーで対象とされる構造物は、トップダウン・ボトムアップのいずれの方法にしても、分子一つのサイズを1つの目標としている。

例えば、将来の半導体デバイス材料として、カーボンナノチューブを配線や基本素子に用いるといった研究がなされているが、このような状況下では、分子1つの伝導度の評価することが重要な意味を持つ。微細加工技術を用いて作製したギャップに、分子1本（複数本の場合は、SEM等で直接観察し、分子1つあたりの伝導度を算出する）を橋渡しして電流-電圧特性を測定することができるが、電極とのコンタクトの問題などがあり、分子1本に固有な値を得られるかどうかは試料の製法・条件・確率的要因に依存している。また、TOF法での伝導度測定では、ピンホールのないフィルムを用意する必要があり、複数の材料での比較には、十分に注意する必要がある。

一方、TRMCは電極を作製することなしに、バルクの固体・溶液中で伝導度を測定することが可能である。

2. マイクロ波立体回路

図1に誘電吸収測定系を示す。マイクロ波回路（マイクロ電子製）はX-band周波数帯のもので、Gunn Oscillatorから発振されるマイクロ波はメインアームとバイアスアームへと分けられる。メインアームを通るマイクロ波はCirculatorを経て、サンプルセルが装着されたCavity（空洞共振器）内に入射される（図2）。入射マイクロ波電力はメインアーム中のAttenuatorにより約3mWに調整されている。Cavityからの反射信号はCirculatorを経てFET Amp.で増幅された後、バイアスアームからの電力と合流し検波される。

マイクロ波Cavityにはある特定の周波数（共振周波数）のマイクロ波を閉じ込めて反射波を出さないようにする性質があり、マイクロ波の周波数が共振周波数からずれたり、空洞共振器内でエネルギー吸収（損失）が起こる（すなわちQ値が減少する）と、空洞共振器からマイクロ波の反射波が生ずる。この現象を模式的に図2に示した。Q値は次式で定義される。

$$Q_0 = f_0 / \Delta f_0 \quad \dots (1)$$

CavityのQ値の変分のみを測定するためにバイアス波の位相波は反射波のそれと同位相になるように設定される。共振周波数シフトの変分を測定するためにはバイアス波の位相波は反射波のそれと $\delta/2$ だけずれるように設定される。

¹⁾ E-mail saeki03@sanken.osaka-u.ac.jp

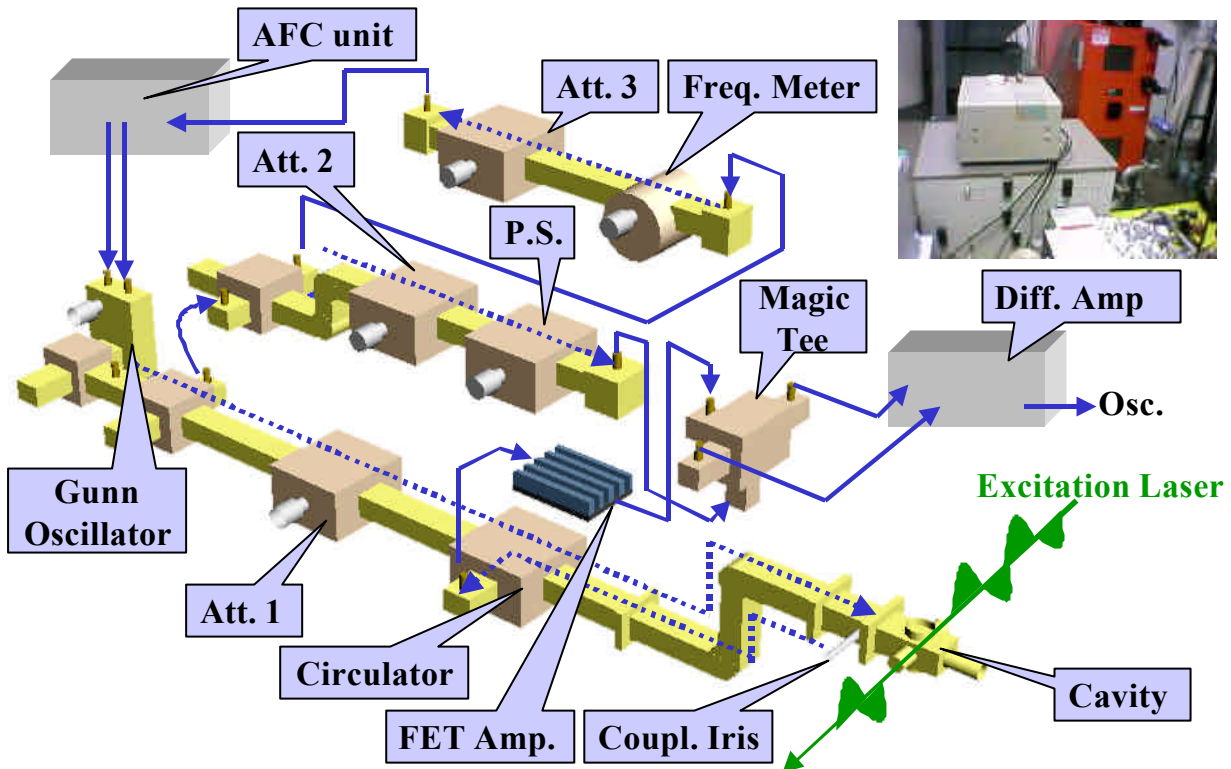


図1 TRMC用X-bandマイクロ波立体回路。写真は実物（手前下のボックス内に立体回路が配置されている）

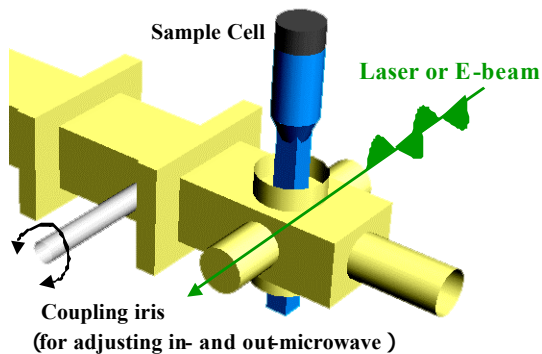


図2 Cavityとサンプルセル配置図

以上述べたように、メインアーム・バイアスアームからなるこの立体回路はホモダイン方式である。また、バイアスアームに導かれたマイクロ波の一部は、さらにAFC (Automatic Frequency Controller) へ送られる。Gunn Oscillator - AFC Arm - AFC unit - Gunn Oscillatorの閉ループは発振周波数の長時間安定性を保つフィードバックの役割を果たす。ただ、現在のところAFCの調整には実験上の不都合があり、また、誘電吸収測定は1パルスで行われ、活性種の時間挙動も1ms程度以内でベースラインに戻るものがほとんどなので、今のところAFCは使用していない。

このTRMCシステムを使って、まずは光励起 (ArF エキシマーレーザーからの193 nm) による測定体系を構築した。図3にTiO₂ナノ粒子をシクロ

ヘキサンに分散させた試料（標準試料）で測定した誘電吸収時間プロファイルを示す。

速い減衰はバルクでの電子・ホール再結合とナノ粒子表面での速い拡散を示し、遅い信号は粒子表面での電子・ホールペア状態を示すと報告されている^[1,4]。光励起による測定系は今後、光吸収・誘電吸収同時測定を目指す（図4）。

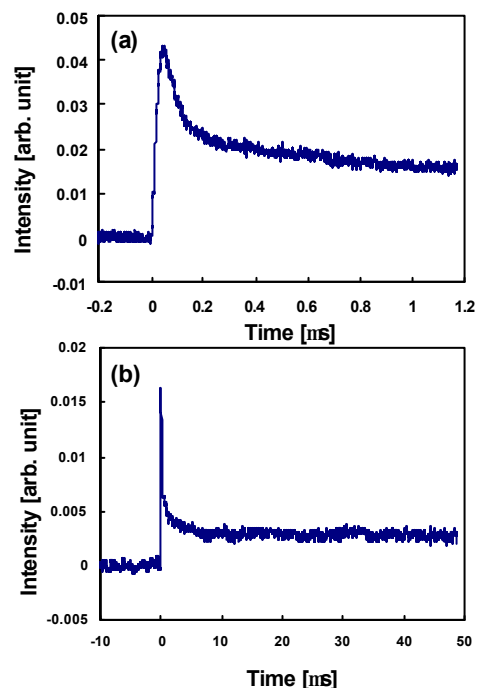


図3 TiO₂ナノ粒子をシクロヘキサンに分散させた系での誘電吸収時間プロファイル。(a)(b)は時間スケールが異なる。

3. 加速器との複合利用

図5にナノ秒マイクロ秒パルスラジオリシス・誘電吸収同時測定システムのシステム図を示す。電子線照射で過渡種の生成させることは、光励起による自動イオン化・エネルギー移動によってイオン種を生成させることと比較し、いくつかの点でメリットがある。その一つは、高エネルギー電子線では試料を均一にイオン化することができることである。光励起では、試料中の特定の物質のみが励起されることがありえる。

誘電吸収測定装置としてX-band帯域用（ホモダイン方式）とQ-band帯域用（さらに単純な検波方式、図6）の立体回路を作製した。どちらをナノ秒・マイクロ秒パルスラジオリシスと連携させて使用するかはまだ未定である。今後測定する試料として、ポリシランなどの共役系高分子や共役系高分子を予定している。

参考文献

- [1] H. Shimamori, "Microwave Dielectric Absorption Studies of Photochemical Transient", *Progress in Photochemistry and Photophysics*, Vol VI, CRC Press
- [2] J.M.Warman et al., *J. Phys. Condens. Matter* **14** (2002) 9935
- [3] P.P. Infelta et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **10** (1977) 353
- [4] J.M.Warman et al., *Nature*, **310** (1984) 306

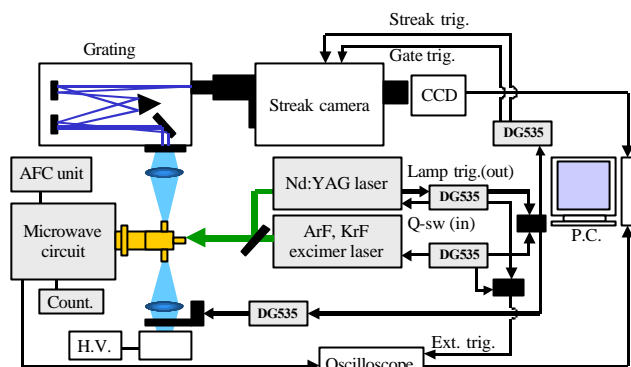


図4 光励起による光吸収・誘電吸収同時測定（予定）

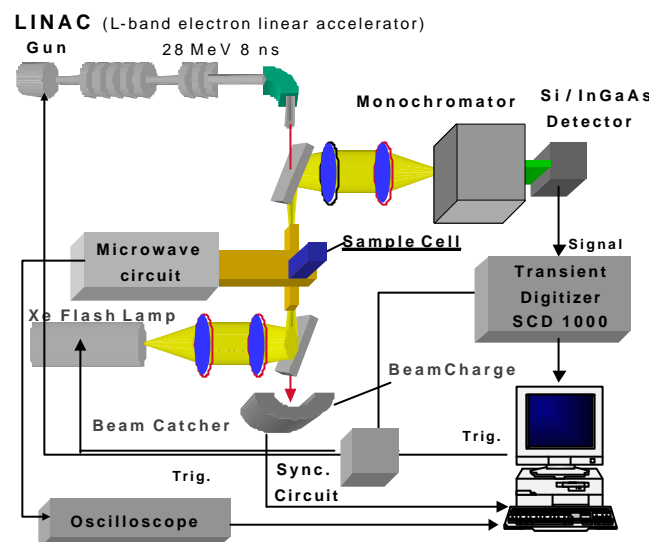


図5 ナノ秒マイクロ秒パルスラジオリシスシステム・誘電吸収同時測定（予定）

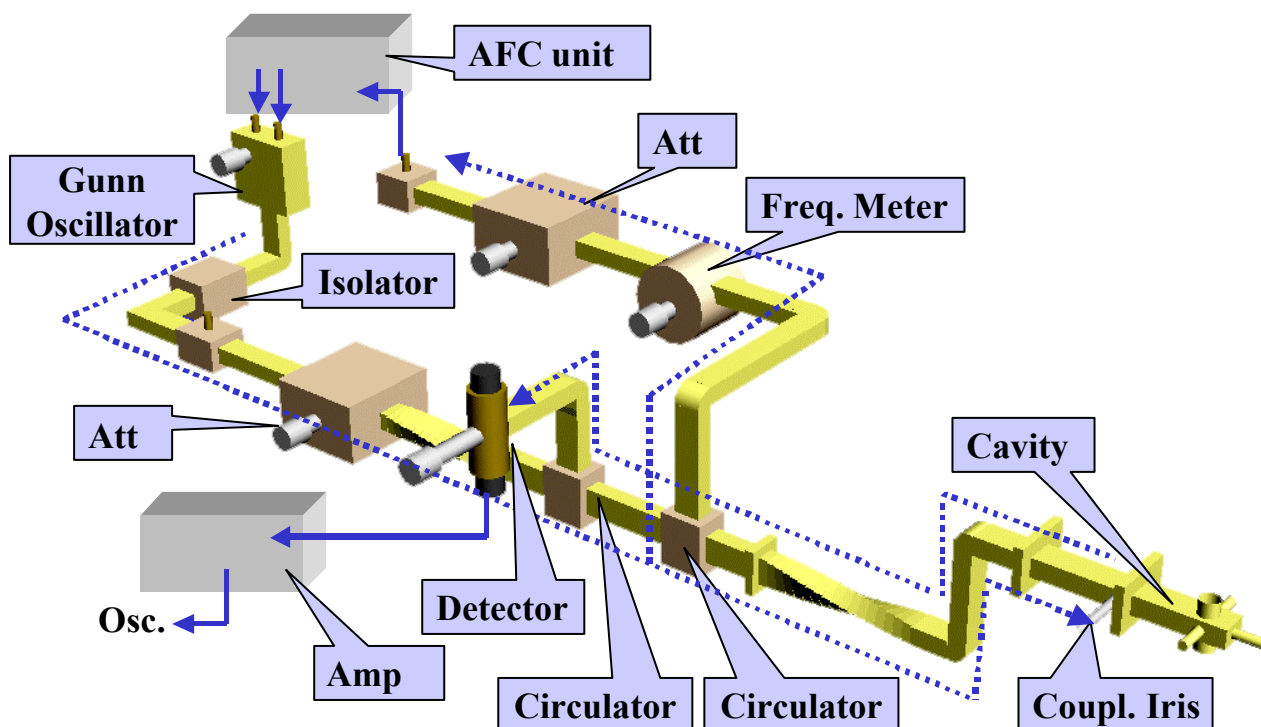


図6 TRMC用Q-bandマイクロ波立体回路。