

マイクロ波を利用して材料界面での電気伝導度を “触らずに” 評価する

櫻井 庸明

京都大学大学院工学研究科 助教

H28 年度が始まる前、確か 2, 3 月頃に、ELCAS の専修コースの受け入れ研究室になる旨、研究室主催の関教授より伺った。ELCAS の存在は基盤コースの研究室見学イベント等で知ってはいたが、受動的な形から関わりが始まった。しかし、専修コースへの参加を終えてみて、多くの思い出と、関係者の方々への感謝があることに気づき、駄文ではあるが 1, 2 ページ紙面を頂戴したく思う。

さて、どんなテーマを専修コースで行うか短い時間で決める必要があった。すぐに発表会もあることだし、自分の中では、いわゆる「結果が出やすい」テーマを設定すれば良い、という保守的な考えもあった。しかし、関教授からは、せっかくやるのならば学術雑誌に論文投稿することを目指してやろうとの強い推薦があった。確かに、高校生が主体となって BZ 反応系に関する論文発表 (*J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14137.) があった際、他人事ながら心躍ったのを覚えている。せっかくの機会なので、高校生にも『結果がどうなるかわからない新しいことに触れてもらう』のは良いアイデアだと感じた。今回、具体的には、研究室で展開しているマイクロ波を用いた電気伝導度評価法を使うこととした。特に、界面での電気伝導に注目した。日本語訳は諸説あるが、「固体（バルク）は神が創りたもうたが、表面（界面）は悪魔が創った」と、かの有名なヴォルフガング・エルンスト・パウリ（1945 年ノーベル物理学賞）が言い残したとも言われる。つまり、表面・界面の科学は非常に難しい話題であり、事実未だに多くの議論がなされている分野である。当研究室の興味の一つである有機エレクトロニクスの研究分野においても例外ではなく、表面・界面を理解しないことには電子デバイスのさらなる発展はないとも言われ、我々も独自に界面での電荷輸送を捉える評価法を進めている。

マイクロ波を利用してなぜ電気伝導度が測定できるのかについて、簡略化して説明したい。こちらの読者の方々は皆、電子レンジに金属で作られた食器等を入れて使用してはいけないことを知っているかと思う。あるいは、アルミホイルやスチールウールを電子レンジに入れて使用し、火花が出る動画などを見たことがある人もいるであろう。電子レンジは 2.4-2.5 GHz の周波数のマイクロ波（電磁波の一種）照射によって、食品等の中の主として水分子を熱振動させることで加熱の役割を担っている。一方、金属には多数の自由電子が存在することは高校物理でも習うかと思うが、その自由電子もマイクロ波を吸収し、電磁波を反射し、活発に動き回り電位差が生じて火花の原因となるわけである。これを逆手に取り、適切な周波数のマイクロ波の交流電場によって材料中の電荷キャリア（電子あるいは正孔）の振動運動を誘起し、マイクロ波の誘電損失を測定することで電気伝導度の定量が可能になる。話の流れに飛躍があったと思うが、詳細な原理は数式なしでは説明が難しいため、ここでは割愛する。

さて、材料中の電荷キャリアと述べたが、半導体と呼ばれる材料では金属とは異なり自由電子は存在しない。有機半導体-絶縁体界面に限定して電荷キャリアを発生させてマイクロ波を

照射するにはどうしたらよいか。これには、コンデンサー（キャパシタ）の考え方をを用いる。すなわち、金属-絶縁体-半導体-金属の順に下から石英板上に層を形成した簡便な素子を作成し、金属電極間に電位差を与えることで、絶縁体-半導体界面に電荷が注入される。この素子を空洞共振器と呼ばれる部品の中に挿入し、適切なタイミングで電位差を与えながらマイクロ波を当てることで、界面での電荷キャリアの動きを評価することが可能となる。実際にはこれだけではなく、やや複雑なマイクロ波回路を組む必要がある。

肝心の実習内容を説明するはずが、余計なことを述べすぎたせいで紙面がなくなってしまった。このような装置をベースとし、実習では二つのことに取り組んだ。一つは有機溶媒蒸気に応答してグラフェンが電気伝導度を変化させる様子を検知し、センサーとして用いるテーマである。こちらは再現性にいくつか課題があり、惜しくも中断する結果になった。もう一つは、室温だけでなく温度可変測定ができるような装置に改良し、半導体材料ごとに電荷輸送機構を議論するというテーマである。格安のポリウレタン系の断熱材と液体窒素を用いて冷却した窒素雰囲気下での測定系を実際に作成し、評価を行った。詳細は実習生の論文に記述があるためここでは割愛するが、お手製の装置を組み上げた実習生とティーチングアシスタントの皆には本当に感心した。さて、何となく読者に雰囲気が伝わるように、図で写真を示しておく。図 1 では、マイクロ波回路を断熱材で覆い、準備を行っている様子と、真空蒸着機で電圧を制御し、金電極を作成している様子である。図 2 では、後者のテーマを題材に、発表練習をしている様子である。自分が高校生の時と比較することができないほど、理解力があり、吸収する力もあり、発表も本学卒論生に匹敵するほど立派であったと思う。若



写真 1 実習生の実験の様子

（左）自作の温調を用いたマイクロ波回路のセットを行っている
（右）真空蒸着装置を用いて金属電極の作成を行う

くて優秀な力を目の前にし、想像以上にこちらも刺激を受け、嬉しくなった。

実習生が関わった論文が最近、学術雑誌に掲載された (*ACS Omega* **2017**, 2, 164.). この論文の主眼ではないが、実習で開拓した低温測定が少し登場する。ただの宣伝になってしまうが、オープンアクセス誌なので、皆様にも読んで頂ければ大変幸いである。

最後に、このような機会を提供してくださった ELCAS 運営の先生方・事務局の方々、ならびに所属研究室の関修平教授に厚く御礼申し上げます。また、所属研究室の大学院生で、現場を担当するティーチングアシスタント業務に携わった井上純一君、井上由輝さん、実習への的確な助言をくれた崔旭鎮君・筒井佑介君、ならびに酒巻大輔助教に深く感謝致します。当研究室での専修コース実習生の久保田海君、平翔太君、ならびに発表会で積極的な質疑応答を行っていたその他の実習生の皆様は、我々教員に対しても大きな刺激を与えてくれました。心より感謝致します。

(対記)

Contactless Microwave-based Evaluation of Interfacial Electrical Conductivity

TSUNEAKI SAKURAI

Assistant Prof., Graduate School of Engineering, Kyoto University

In early 2016, Prof. Shu Seki, the principle investigator of the Condensed Matter Physical Chemistry Laboratory, announced that our laboratory will accept ELCAS Advanced Program students in the coming academic year. To be honest, my initial motivation toward ELCAS was rather passive. Prior to his announcement, I had only been vaguely aware of the ELCAS program through the lab-visit events held under the ECLAS Basic Program. However, now I recognize that the ELCAS program has left me many pleasant memories. Thus, here I would like to report our activities through the ELCAS program and acknowledge the many people involved.

Due to the short period allowed before the scheduled presentation workshop, I initially thought that an easy-to-do project would be a sufficient research topic for this program. However, Prof. Seki strongly recommended that we pursue results worthy of publishing in a scientific journal. I recall being thrilled to know that a chemistry club in a certain high school reported the Belousov-Zhabotinsky reaction in an international academic journal (*J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 14137–14142). We agreed with that suggestion and would provide an exciting opportunity for the high schoolers to touch and feel a piece of the forefront of research.

Specifically, we decided to address the research topic using microwave-based electrical conductivity measurements at semiconductor–insulator interfaces, which is one of the major interests in our laboratory. Wolfgang Ernest Pauli, the 1945 Nobel Prize recipient for Physics, once said: “God made the bulk; the surface was invented by the devil.” In fact, surface and interface sciences are still a challenging and controversial research area. In organic electronics, one

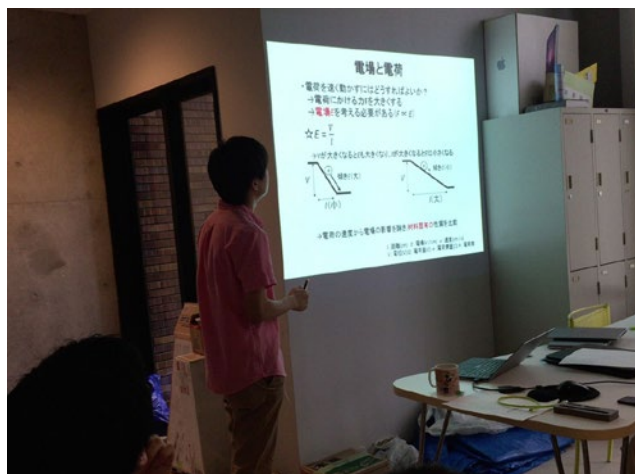


写真2 実習生の発表練習の様子

of the key research fields in our laboratory, understanding the surface and interface properties of materials plays a critical role for improving electronic devices. Our laboratory has focused on the new methods to evaluate charge carrier transporting phenomena at interfaces.

Let me take this opportunity to explain how electrical conductance can be determined using microwaves. You may be aware that metal should not be used in a microwave oven. Or you have even watched a video showing aluminum foil or steel wool sparking in a microwave in action. A microwave oven emits microwaves (a type of electromagnetic waves) at a frequency of 2.4–2.5 GHz that cause vibration of water molecules inside food, resulting in the role of heating. Meanwhile, you may know that metals have free electrons, which are also activated by absorbing microwave energy, creating a massive potential difference that in turn leads to arcing. By taking advantage of this phenomenon, an oscillation of the charge carriers (electrons or holes) of materials can be induced by irradiating an alternating electric field at an appropriate frequency. The electrical conductance can be determined by measuring the microwave dielectric loss spectroscopy. This is the brief concept of the strategy to use microwave as a probe for evaluating conductivity. I would like to omit the detailed principles because the explanation with mathematical equations is beyond the scope of this essay.

Unlike metals, semiconductors do not possess free electrons. Then how can we generate charge carriers on an organic semiconductor–insulator interface and irradiate with microwaves? The answer is to utilize the mechanism of a capacitor. We fabricated a metal/semiconductor/insulator/metal -type device on a quartz substrate. When a gate bias is applied between these two metal electrodes, charge carriers are accumulated into the insulator-semiconductor interface. When this device is placed inside a cavity resonator and irradiated with microwaves at a certain interval, the motion of the charge carriers at the interface can be evaluated. In practical terms, we need to create a more complicated microwave circuit system but the essence for the measurements is described above.

Using the measurement systems outlined above, our project aimed to develop: (i) a graphene-based sensor to detect the changes in the

electrical conductivity in response to an organic solvent vapor and (ii) a variable-temperature system device that provides a platform to discuss semiconductor-specific charge transfer mechanisms. Unfortunately, the first research topic was suspended prematurely due to some problems to control the reproducibility. In the second topic, the student successfully realized a testing system using an inexpensive polyurethane heat insulator and liquid nitrogen gas flow. I was very impressed by the great effort of the ELCAS student and the tutoring staff members. The details of the testing system and the results are presented in the final report written by the students.

I would like to share several pictures of the student working on this project. I am happy to inform you what types of experimental procedures are included. Figure 1 shows the student preparing the microwave circuit covered with heat insulators for the experiments (left) and creating gold electrodes by using a thermal evaporation machine (right). Figure 2 shows a student doing a practice for the final presentation of this ELCAS program. I thought that he had good learning skills and readily absorbed new ideas. Also I believe that his presentation and discussion were already comparable to those of senior undergraduate students in our university. I was really inspired by his young and creative talents than those of mine in my high school student period.

Quite recently, a research article was published in an open access journal (*ACS Omega* 2017, **2**, 164–170), where the low-temperature measurement system developed through this ELCAS program is demonstrated. I am happy to invite you to take a look at this article, which can be found at <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsomega.6b00428>.

In closing, I would like to thank Prof. Shu Seki, ELCAS Program Committee, and the Secretariat staff members for providing me this wonderful opportunity. I am also indebted to Assistant Prof. Daisuke Sakamaki and the following graduate students: Junichi Inoue and Yuki Inoue working as teaching assistants, and Wookjin Choi and Yusuke Tsutsui for the valuable advice regarding the experiments. I am particularly grateful to our ELCAS students, Kai Kubota and Shota Hira, and all the other ELCAS students who actively responded to the project presentations. They are a great inspiration to us faculty members.



櫻井 庸明 (さくらいつねあき)
 京都大学大学院工学研究科
 分子工学専攻応用反応化学講座物性物理化学分野
 助教 (博士 (工学))
 専門は、高分子化学・有機エレクトロニクス

TSUNEAKI SAKURAI, Ph.D.
 Assistant Prof., Department of Molecular Engineering,
 Graduate School of Engineering, Kyoto University
 Research interests: Polymer chemistry, Organic electronics