

令和 2 年 5 月 13 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19104

研究課題名(和文)電極/単分子/電極接合における熱電変換特性の解明とその活用

研究課題名(英文) Studies of thermoelectric conversion characteristics in metal/ single-molecule / metal junctions for highly efficient organic thermoelectric devices

研究代表者

山田 亮 (Yamada, Ryo)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：20343741

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：排熱を電力に変換することのできる熱電変換を高効率に行うことができると期待されている金属-有機-金属接合の熱電特性を明らかにするための評価方法を開発し、一つの分子が2つの金属をつないだもっとも基本的な構造(単分子接合)における熱起電力を研究することを可能とした。これまで研究が殆ど行われていなかった大型の有機分子の電気伝導機構を明らかにし、単分子接合の熱起電力測定方法の開発と電気伝導特性の解明に関する重要な成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エネルギー利用効率を高める上で、温度差を直接電力に変換する熱電変換が注目されている。高効率の熱電変換を実現するには結晶や薄膜ではなく、界面の性質を利用する必要がある。本研究では、とくに高い熱電変換効率が期待されている一次元系の電子状態を実現できる一つの分子における熱電変換と電気伝導特性を研究した。この研究の推進により高効率熱電変換を実現するための新奇ナノ集合体材料や界面生後の指針を得ることができ

研究成果の概要(英文)：We have developed an evaluation method to clarify the thermoelectric properties of metal-organic-metal junctions, which are expected to be able to convert waste heat into electric power with high efficiency, and have made it possible to study the thermoelectromotive force in the most basic structure, single-molecule junctions in which one molecule connects two metals. We have also clarified the electrical conduction mechanism of large organic molecules, which has been rarely studied before, and have developed a method for measuring the thermoelectricity of single-molecule junctions and clarified the electrical conduction properties.

研究分野：単分子エレクトロニクス

キーワード：熱電変換 分子エレクトロニクス 走査型トンネル顕微鏡

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

排熱利用により高効率なエネルギー利用を実現するため、熱電変換材料の研究が盛んに行われている。高効率熱電変換材料に求められる要素である高い熱電変換効率(大きなゼーベック係数)・低い内部抵抗・高い熱絶縁性を同時に満たすことは通常のパルク材料では困難である。そこで、有機材料と無機材料を組み合わせた新たな物質系が注目を浴びている。このような異種材料の接合の電子物性や熱輸送特性を制御するためには、構造の最小単位である分子レベルで研究する方法論が必要とされていた。

2. 研究の目的

本研究では、有機・無機複合材料の性質を司る基本構成ユニットである金属/有機分子接合が示す電子物性を明らかにするため、金属/単分子/金属接合(単分子接合)の熱電変換特性や電子物性を実験的に明らかにし、熱電変換材料設計の指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

計画では、高いゼーベック係数が期待される金属錯体を軸に電極と分子の結合方法がゼーベック係数に与える影響を、これまでに申請者が開発した方法に加え、より精密な測定方法を開発しながら、系統的に測定する。また、この結果をもとに、金属微粒子を分子で結合させ凝集させた新規材料を開発する。

4. 研究成果

高い熱電変換効率が予想されていた金属錯体分子のゼーベック係数の測定を行うため、従来行っていた単分子接合の熱起電力測定を適用しようとした。この測定方法では、まず、走査型トンネル顕微鏡の基板の温度を変化させ、探針と基板の間に熱勾配を生じさせた状態で、単分子接合を形成する。単分子接合が形成されたことは電流測定により確認するため、電流計を電圧計に切り替えて、接合に発生している熱起電力を直接測定する。これまで、ベンゼンジチオールなどを用いた研究では問題なく測定が行えていたものの金属錯体の測定を試みたところ、電圧測定に切り替えた瞬間に単分子接合が高頻度で破断してしまい、測定が行うことが極めて難しかった。この原因は、錯体分子の電気伝導度が比較的高いため、回路切り替え時に発生するサージ電流が大きくなったためと考えられた。

そこで、研究計画でも予定していた測定装置の切り替えを必要としない電流電圧特性の温度特性の精密測定による測定手法を開発し、その有用性を確認した(図1、図2)。

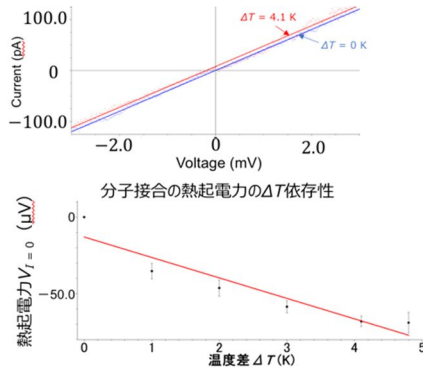


図1. 電流電圧特性のオフセット電圧(上)と、その温度依存性(下)。温度差に比例した電圧が測定できている。

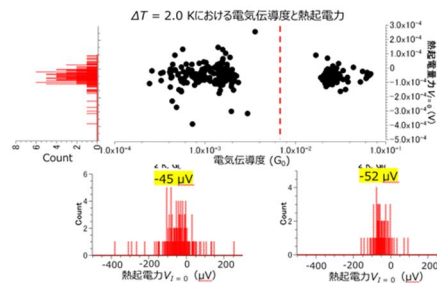


図2. 電流電圧特性の傾きから求めた電気伝導度と熱起電力の関係。

さらに、より安定して単分子接合を維持できるメカニカルコントローラブルブレイクジャンクション法による熱起電力や熱伝導率の測定をおこなうため、マイクロスケールの熱電対を組み込んだ独自の測定基板を開発した(図3)。この研究の中で、微細化することにより熱電対の特性がバルク物性から予測されるものからずれることを明らかにした(図4)。

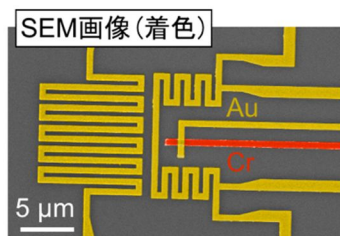


図3. マイクロ熱電対とその特性を調べるための素子。

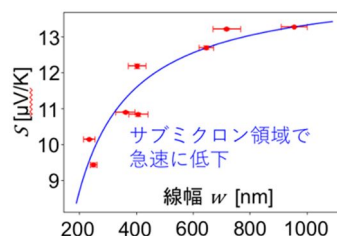


図4. ゼーベック係数の線幅依存性。

金属錯体とは別のターゲットであった導電性高分子骨格であるオリゴチオフェンの単分子接合の電子物性に関する研究では、これまでに研究されることがほとんどなかった分子のねじれ構造と電気伝導度の関係を電流-電圧特性の精密測定により明らかにし、次のような成果を得た。まず、トンネル伝導を示す4量体オリゴチオフェンでは、cis体のほうがtrans体よりも電気伝導度が高いことを明らかにした。両者では分子の長さや電子状態の変化が同時に起こっているが、電気伝導度の変化は電子状態の変化によることを中おフェン分子骨格のねじれに伴う電子準位の変化により電気伝導度が変化することが明らかになった(図5)。ホッピング伝道領域において、分子構造に周期的なねじれ構造を導入すると電気伝導度が向上することを明らかにする実験結果を得た。さらに、電流電圧特性の精密な分析により分子内のホッピングサイト数を見積もることに成功した(図6)。

上記の通り主要な研究目的である単分子接合の熱起電力測定方法の開発と電気伝導特性の解明に関する重要な成果を得た。

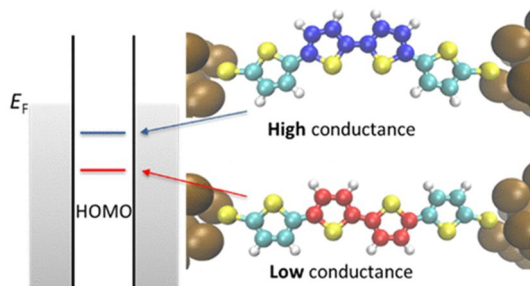


図5. オリゴチオフェン4量体の配座と電気伝導度、エネルギー準位の関係。

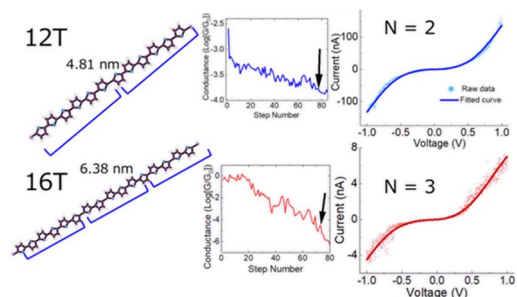


図6. 長いオリゴチオフェン分子の電流電圧特性の解析によるホッピングサイト数(N)の決定。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ie Yutaka, Okamoto Yuji, Inoue Takuya, Tone Saori, Seo Takuji, Honda Yasushi, Tanaka Shoji, Lee See Kei, Ohto Tatsuhiko, Yamada Ryo, Tada Hirokazu, Aso Yoshio	4. 巻 10
2. 論文標題 Highly Planar and Completely Insulated Oligothiophenes: Effects of π -Conjugation on Hopping Charge Transport	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3197 ~ 3204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b00747	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Ryo, Nomura Issei, Yamaguchi Yuki, Matsuda Yosuke, Hattori Yoshikazu, Tada Hirokazu, Ono Akira, Tanaka Yoshiyuki	4. 巻 -
2. 論文標題 Electrical conductance measurement of HgII-mediated DNA duplex in buffered aqueous solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids	6. 最初と最後の頁 1 ~ 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/15257770.2020.1755044	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohto Tatsuhiko, Inoue Takuya, Stewart Helen, Numai Yuichi, Aso Yoshio, Ie Yutaka, Yamada Ryo, Tada Hirokazu	4. 巻 10
2. 論文標題 Effects of cis-trans Conformation between Thiophene Rings on Conductance of Oligothiophenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 5292 ~ 5296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b02059	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山田 亮・大戸 達彦・Helen Stewart・井上 拓哉・沼井 優一・家 裕隆・安蘇 芳雄・畠田 博一
2. 発表標題 単分子接合の電流電圧特性の解析による電子状態と吸着構造の評価
3. 学会等名 日本化学会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ナノ材料の熱物性の計測に向けたマイクロスケール熱電対の開発
2. 発表標題 花村 友喜、山田 亮、多田 博一
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 沼井優一, 井上拓也, 美濃出圭悟, 徳本潤平, 山田 亮, 大戸達彦, 家裕隆, 安蘇芳雄, 多田博一
2. 発表標題 三脚末端基を含む単分子接合のアンカー形状 : 電流 - 電圧特性による数値解析
3. 学会等名 第9回分子アーキテクトニクス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Helen Stewart, 沼井優一, 井上拓也, 山田 亮, 大戸達彦, 家裕隆, 安蘇芳雄, 多田博一
2. 発表標題 オリゴチフェン単分子接合の電気伝導度
3. 学会等名 第9回分子アーキテクトニクス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大戸 達彦、沼井 優一、井上 拓也、美濃出 圭悟、徳本 潤平、山田 亮、家 裕隆、安蘇 芳雄、多田 博一
2. 発表標題 教師なし機械学習と第一原理計算を用いた単一分子接合の架橋構造解析
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 花村 友喜、Redhyka Grace、山田 亮、多田 博一
2. 発表標題 ナノ材料の電気特性計測のための二次元バーコード座標マーカー基板の作製
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tatsuhiko Ohto, Ken Albrecht, Ryo Yamada, Keigo Minode, Kimihisa Yamamoto, Hirokazu Tada
2. 発表標題 Single-molecule rectifiers based on voltage-dependent deformation of molecular orbitals in carbazole oligomers
3. 学会等名 APS March Meeting 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiki Tanimura, Ryo Yamada, Hirokazu Tada
2. 発表標題 Preparation of nano-scale electrodes via electron-beam lithography toward three-terminal single-molecule devices
3. 学会等名 International Symposium on Emerging Materials 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Rachmat Andika, Yuichi Numai, Jannis Jung, Helen Stewart, Tatsuhiko Ohto, Ryo Yamada, Hirokazu Tada
2. 発表標題 Development of the Mechanically Controllable Break Junction System with Electrochemical Gating
3. 学会等名 International Symposium on Emerging Materials 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Hanamura, Ryo Yamada, Hirokazu Tada
2. 発表標題 Preparation of micro-thermocouples for thermal transport measurements of nano-materials
3. 学会等名 International Symposium on Emerging Materials 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tatsuhiko Ohto, Ryo Yamada, and Hirokazu Tada
2. 発表標題 Electronic transport calculation based on density functional theory and its application to a single-molecule rectifier due to voltage-dependent deformation of molecular orbitals
3. 学会等名 International Symposium on Emerging Materials 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 亮
2. 発表標題 金属錯体単分子接合における電流電圧特性と二値ノイズの観測
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口真理子, 信末俊平, 山田 亮, 埜田博一
2. 発表標題 金属錯体分子ワイヤを用いた単分子膜素子における電圧による多値の抵抗変化スイッチング現象
3. 学会等名 第8回分子アーキテクトニクス研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. K. Lee, R. Yamada, and H. Tada
2. 発表標題 Thermopower Measurement of Oligothiophene Wires
3. 学会等名 2017 International Workshop on Electrified Interfaces for Energy Conversions (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本化学会 編集	4. 発行年 2018年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 220
3. 書名 分子アーキテクトにクス (CSJ:31)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----