

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620058

研究課題名(和文)有機/無機複合ナノ接合による熱電変換特性の解明と制御

研究課題名(英文)Thermoelectric properties of organic/inorganic hybrid nano-junctions

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電極/単分子/電極接合(単分子接合)のゼーベック係数の制御機構を明らかにするため、単分子接合のゼーベック係数(S)を測定する装置を開発し、分子/電極界面の制御によるSの変化を明らかにした。その結果、Sの符号を制御する方法として、強磁性体電極を用いた分子軌道のスピン分裂を利用する方法と、電極との接触を担うヘテロ環の電子密度を利用する方法が有効であることを明らかにした。また、C82に金属イオンを内包させた系では、伝導軌道のレベルシフトにより、これまでに観測された最大のパワーファクターを示すことを見出し、ナノスケール接合におけるSの制御方法に関する指針を得た。

研究成果の概要(英文)：This study aimed at understanding mechanisms of thermoelectricity in metal/single molecule/metal junctions. For this purpose, a device to measure Seebeck coefficient (S) was developed. Measurements on various molecular junctions revealed useful principles to control the sign of S such as using spin-splitting of molecular orbitals induced by coupling with ferromagnetic electrodes and heteroconjugation anchors. The largest power factor was found in metal-encapsulated C82 in which energy levels of conducting molecular orbital is altered by metal ions inside.

研究分野：分子エレクトロニクス

キーワード：熱電変換 単分子接合 走査型プローブ顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

軽量、可動部がなく故障が少ない電源や冷却などの熱流制御の目的で熱電変換が注目を集めている。より高い熱電変換効率を達成するためには、ゼーベック係数(S)、電気伝導率、熱伝導率を最適化する必要があるが、それぞれの物理量は互いに関係しあっているため独立して制御することができない。そこで、ナノサイズの物質の集合体を利用する方法が注目されている。材料開発の指針を得るため、個々の粒子間の界面における電子物性を明らかにすることや、界面の構造や電子状態を制御する方法の開発が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では、高効率な熱電変換を実現可能な系として、無機材料と有機材料を混合させたハイブリッド材料に注目した。このような系では、近年の自己組織化技術の発展により制御された粒界が構築可能である。無機/有機接合においてフォノン伝達が阻害されるため高い熱絶縁性が期待されるのに加え、単分子を通じた一次元的な電気伝導により、高いゼーベック係数と電気伝導度の両立が可能であると期待される。集合体を研究対象とすると、素子の特性を決める根源である有機/無機接合の本質が明らかになりにくい。そこで、本研究では、有機/無機ハイブリッド構造の特性の根本を担う単分子接合のSを実測し、その制御機構を明らかにする。

3. 研究の方法

金属/単分子/金属接合(単分子接合)の熱起電力を測定可能な装置を開発し、Sを実測する。電極材料や電極と分子の接触部分を変化させることにより、Sがどのように変化するかを明らかにし、Sの制御指針を得る。

単分子接合のSは、電極のフェルミレベル近傍における分子接合の状態密度の微分によって与えられる。接合の状態密度は、分子が電極に吸着することによって生じた分子軌道と金属の連続的な準位の混成軌道によってきまり、単純には、もともとの分子軌道がローレンツ型の広がりを持つ形で表すことができる。このとき予想されることとして、Sは、①フェルミレベルと分子軌道の位置関係によって調整可能であること、②状態密度のピーク位置近辺に状態密度の変局率の高いところがあり、Sその位置でピークを持つこと、が挙げられる。通常、フェルミレベルは、分子のLUMO-HOMOのギャップ中部分にあることが多いため、分子準位のシフトがそのままSと電気伝導度を上昇させる結果となる。

フェルミレベルと分子軌道の相対的な位置は、分子の官能基によって制御することが可能で、たとえばベンゼンに電子吸引性の置換基をつけること電荷輸送を担うπ軌道を低エネルギー側にシフトさせることができる。実際には化学結合の形成により複雑な電子状態が産まれるため、このような系統的な測定と

電子状態の解明により、熱電変換のための分子接合の設計指針が得られる。

4. 研究成果

(1) 測定装置の開発

図1に測定に作製した測定装置の原理図を示す。

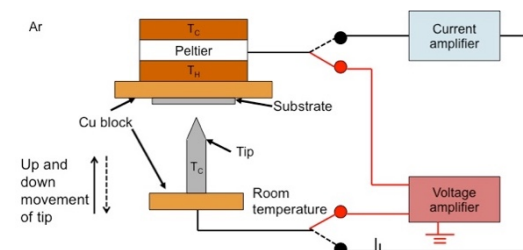


図1. 単分子接合の熱起電力測定装置。

基板と探針の温度をペルチェ素子によって変化させることができる走査型トンネル顕微鏡を開発した。通常のトンネル電流測定とは別に、μV程度の電圧を測定できる差動増幅型の高入力インピーダンスのアンプを用意し、自作のリレー回路によって必要に応じて切り替えて測定ができるようにした。

測定では、まず、別途ブレイクジャンクション測定によって求めた単分子の電気伝導度付近となるようにトンネル電流値が得られるように探針-試料間の距離を制御するフィードバック制御を行う。ついで、フィードバック制御を切り、探針-試料間の距離が一定となるようにした後、電圧測定に切り替える。電圧測定を数秒間行った後、再び電流を測定し、電流が変化していないことを確認した。このような測定を繰り返し、観測された電圧のヒストグラムの最頻値から接合の熱起電力を求めた。

さらに、電気伝導度と熱起電力を同時に評価可能な手法として、温度勾配を加えた状態で精密に電流電圧測定を行い、観測されたオフセット値のズレを利用する方法を開発した。

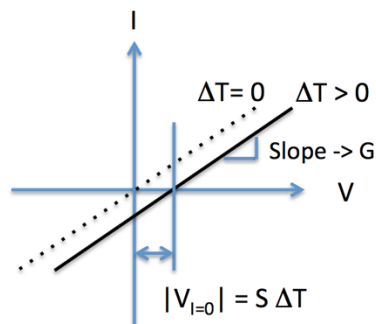


図2. 精密な電流電圧測定による熱起電力測定の概念図。傾きから電気伝導度(G)、原点からのズレより熱起電圧が求まる。

## (2) 強磁性電極による S の制御

ベンゼンジチオールは最もよく研究されている分子でありモデル系として適切である。これまでの研究は電極に金が用いられており、正の S が観測されていた。これに対し、本研究では、強磁性体である Ni を電極に用いた。図 3 に観測された熱起電力の温度依存性を示す。電極が金の場合、温度差が大きくなると電圧が正方向に大きくなる文献通りの S が観測されたのに対し、Ni を電極とすると負方向に大きくなったことから、S の符号が反転していることが明らかとなった。大戸達彦博士（大阪大学）により行われた第一原理計算により、この結果は、分子と電極の軌道混成により分子軌道のスピンの縮退が解け、フェルミレベルよりも低いエネルギー位置にピークを持つ新たな電子状態を生み出した事によることが明らかとなった。本研究成果は、スピン項を利用した新たな S の制御方法として注目される。

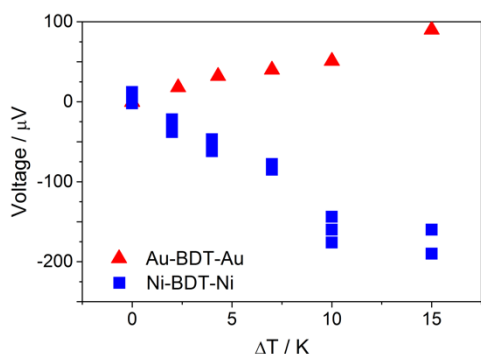


図 3. Au を電極とした時と Ni を電極とした時にベンゼンジチオール分子の単分子接合で観察された熱起電力の温度依存性。

## (3) 電極と接触する官能基による S の符号制御

電極と分子の接合部位は、系の電子状態をきめる重要な因子である。しかし、電極と結合する官能基は種類が限られており選択枝や設計の自由度が限られていた。これに対し、家博士（大阪大学）らの研究グループは、電極と分子の接点を 3 つもたせる三脚型の構造を開発した。この構造により、パイ電子系化合物を直接電極と分子をつなぐアンカーとして用いることが可能となった。本研究では、家博士らのグループと共同で、アンカーに用いるパイ電子系化合物の特性と S の符号の関係を明らかにした。

図 4 に分子構造を、図 5 に観察された熱起電力の温度依存性を示す。アンカー部がピリジンの場合、負の、チオフェンの場合は正の S が観察された。通常、ピリジン類は π 電子不足系と呼ばれ、ベンゼンと比べると分子軌道が正方向にシフトしていると期待される。このとき、最低空軌道 (LUMO) がよりフェルミレベルに近づき、負の S をもたらしたと考えられる。また、チオフェンは電子過剰系と言われ、最高専有軌道 (HOMO) がフェルミレベルに近い

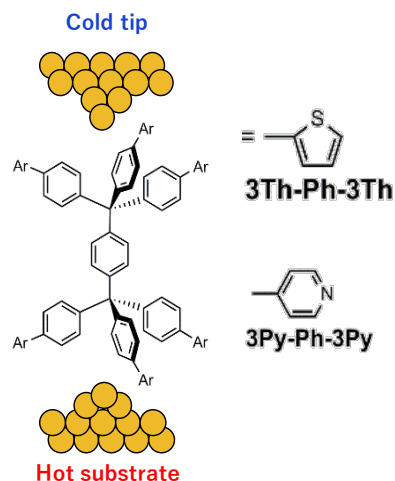


図 4. 三脚型分子の構造。Ar は芳香族化合物の略で、チオフェン (3Th-Ph-3Th) と、ピリジン (3Py-Ph-3Py) を用いた。

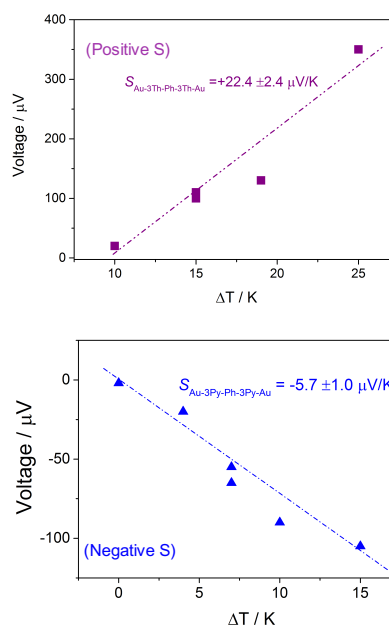


図 5. 金電極を用いて三脚型分子の分子接合で観察された熱起電力の温度依存性。チオフェン (3Th-Ph-3Th) (上) と、ピリジン (3Py-Ph-3Py) (下) で傾きが反転しており、S の負号が変化していることが明らかとなった。

と期待され、正の S をもたらしたと考えられる。

## (4) 金属内包フラーレンを利用した最大のパワーファクターの実現

有機材料の骨格をほとんど変化させずに電子状態を変化させる方法として、金属内包フラーレンに着目した。図 6 に市販の C82, Ce@C82, Gd@C82 を用いて熱起電力測定を行った結果を示す。すべての分子について負の傾きが観察され、負の S を持つことが明らかとなった。S の値は、C82, Ce@C82, Gd@C82 に対してそれぞれ、 $-22.7 \pm 0.9 \mu\text{V/K}$ ,  $-30.0 \pm 1.0 \mu\text{V/K}$ ,  $-31.6 \pm 1.2 \mu\text{V/K}$  であった。分子の電

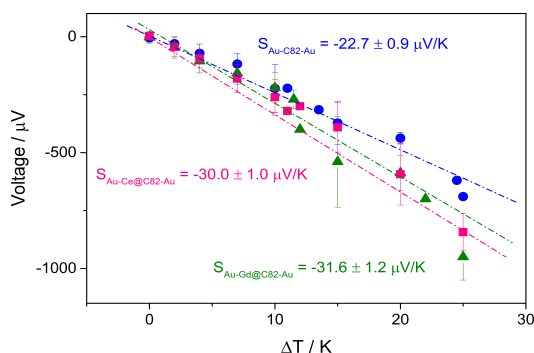


図 6. C82(●)、Ce@C82 (■)、Cd@C82 (▲) の分子接合の熱起電力の温度依存性。

気伝導度は、比較的高く、どの分子も  $0.2G_0$  ( $G_0=2e^2/h$ ) 付近の値を示した。この結果、熱電変換効率を表す指標の一つであるパワーファクター  $P = GS^2$  ( $G$  は電気伝導度) は、Gd@C82 で  $16.2 \text{ fWK}^2$  となった。この値は、これまでに報告された値の中でもっとも大きい。Buerkle 博士 (産業総合研究所) らによる理論計算の結果、内包された金属は電気伝導には直接は関わっていないものの、C82 骨格部分の電子状態に大きな変化をもたらしていることが明らかとなった。とくに Ce@C82 では、分子がマイナスイオンとなっていることが示唆された。Gd@C82 分子では、分子軌道そのものはスピンに依存した分裂を起こしているものの、電荷の透過確率にはスピン依存性が見られない状態となっていることが示された。これらの結果は、フラーレン骨格が高効率熱電変換界面を作製する上で有望な材料であること、また、分子内に内包させた金属によりスピン依存した電子状態を産みだすことができる可能性を示している。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件) すべて査読有り

- ① SK. Lee, M. Buerkle, R. Yamada, Y. Asai, and H. Tada, Thermoelectricity at the Molecular Scale: Large Seebeck Effect in Endohedral Metallofullerenes, *Nanoscale*, 7, 20496-20502, 2015.
- ② Y. Ie, K. Tanaka, A. Tashiro, SK. Lee, H. R. Testai, R. Yamada, H. Tada, and Y. Aso, Thiophene-based Tripodal Anchor Units for Hole Transport in Single-Molecule Junctions with Gold Electrodes, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 3754-3759, 2015.
- ③ SK. Lee, T. Ohto, R. Yamada, and H. Tada, *Nano Lett.* 14, 5276-5280, 2014.

[学会発表] (計 52 件)

- ① 山田 亮・Lee Seekei・田中 彰治・冨田 博一, 熱起電力測定による単分子接合の電子状態の解明, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス、京田辺, 3/24-

3/27, 2016..

- ② R. Yamada, SK. Lee, T. Ohto, H. Tada, Probing spinterface in single molecular junctions by thermoelectric measurements, Pacificchem 2015, Honolulu, HI, USA, 15/12/2015-20/12/2015.
- ③ SK Lee, T. Ohto, R. Yamada and H. Tada, Thermoelectricity in Benzenedithiol Molecular Junctions with Ni Electrodes, Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy, Phoenix, USA, 3/10-3/14, 2014.

[図書] (計 1 件)

- ① Ryo Yamada, Method to determine electrical conductance of single-molecule junctions (in Single-Molecule Electronics, Ed. M. Kiguchi, Springer, 2016)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 亮 (YAMADA, Ryo)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号: 20343741

(2) 研究分担者 なし

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者 なし

( )

研究者番号: