

氏名	筒井 真楠
所属機関	大阪大学産業科学研究所 准教授
研究題目	単一分子熱電素子の創製

1. 研究の目的

分子間の相互作用がない単一分子では、分子の集合体として機能する有機薄膜材料とは全く異なる機能が発現する。この単一分子の機能を利用することで、無機バルク材料、超格子薄膜、ナノワイヤー等の既存の無機熱電材料で未だ打破できていない、無次元性能指数 $ZT > 3$ の壁を超える高い熱電エネルギー変換効率を実現できると期待されている。本研究では、単一分子熱電性能評価技術を構築し、これを用いて量子閉じ込め効果を反映する電極/単一有機分子/電極接合系に特有の電子状態を利用した高 ZT 単一分子熱電素子の創製に向けた、1分子熱電性能評価デバイスを開発する。

単一分子接合の熱電特性は、分子のフロンティア軌道レベル、電極-分子カップリングの強さ、分子長によって大きく変化するだけでなく、分子の配向や電極-分子接合部の形状によっても大きく変化する。そこで、「単一分子接合の作製」→「熱電特性測定」→「分子接合破断・再形成」を繰り返す制御プログラムを構築・導入することで、単一分子接合の接合形状や分子配向による特性のバラつきを効率的に評価可能な1分子熱電性能評価法を確立し、これを用いて単一分子熱電素子のエネルギー変換性能を明らかにする。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など。)

本研究の基盤となる1分子熱電計測系を構築した。1分子熱電特性測定には、抵抗温度センサー/電熱ヒーター組込み型ナノ加工ブレークジャンクション素子を用いた(*Sci. Rep.* 2, 217 (2012))。本研究では、このブレークジャンクション素子を用いた単一分子接合の熱電特性測定に向けて、抵抗加熱ヒーターやブレークジャンクションの動作制御ならびに単一分子接合の電気伝導度計測に用いている現在の計測装置ラインアップに、新たに定電流源(現況設備)とナノボルトメータ(現況設備)を組み込んだ。実験では、まず測定法の動作実証のため、金原子サイズ接合の熱電特性測定を実施した。具体的には、はじめにピコアンメータ・ソースを用いて計測する接合電気伝導度を指標としてブレークジャンクション動作のフィードバック制御を行い、室温・高真空下で金原子サイズ接合を作製した(*Nature Nanotechnol.* 5, 286 (2010); *Nature Commun.* 1, 138, (2010))。次に、単一分子接合に定電流源とナノボルトメータを配線し、プラチナ細線マイクロヒータを通電加熱させて、接合間に温度勾配を設けた。そうした上で、ゼロ電流下での電圧計測を行い、接合に発生する熱起電力を得た。以上の電気伝導度と熱起電力の測定を、金ナノ接合を徐々に破断させていく過程において行うことで、熱電特性に現れるサイズ効果の観測を試みた。

ブレークジャンクション法の原理で金ナノ接合を徐々に機械的に狭窄させていくと、その電気伝導度がステップ状に変化する現象が観測された。これは、接合の大きさが数原子サイズになった段階で、接合の引っ張り変形が、もはやバルクにおけるすべり変形のような形をとらず、接合を形成する原子の再配列によって起こり、その結果、不連続的に接合構造の変化が生じた結果、現れた現象だと解釈できる(*Phys. Rep.* 377 (2003) 81)。一方、金接合が破断する直前では、電気伝導度が $1G_0$ ($G_0=2e^2/h$ は量子化コンダクタンス) 付近のところまで、コンダクタンスプラトーがかんそくされた。この $1G_0$ 状態は、透過率が1に近い単一のチャネル

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

を有する金単原子接合の電気伝導度を反映したものであり、つまり、接合破断直前において、接合がわずか1個の金原子で構成された構造が形成されたことを示唆している。

この電気伝導度に見られた特徴的な振る舞いに対し、同時に計測した熱起電力は、接合破断過程において大きく揺らぐ傾向を示した。そこで、熱起電力の揺らぎと平均値を計算し、その電気伝導度状態依存性を調べた。その結果、熱起電力の揺らぎ($0.01G_0$ のコンダクタンス窓において得られた計測データを元に計算した標準偏差)は、金接合の電気伝導度が $1G_0$ の整数倍の状態にある時に、極小値を示した。この結果は、つまり熱起電力の揺らぎが、接合を弾導的に透過する伝導電子と、透過後において接合の根元の欠陥等で後方散乱を受けた電子との間で生じる量子干渉に起因して現れたものであることを示している。また、熱起電力の平均値を調べると、その値は、接合電気伝導度が $1G_0$ の半整数倍の値を取るときに、極大となる傾向が見つかった。この熱起電力の電気伝導度状態に依存した振動現象は、量子接点や量子ドットにおいて、極低温下で観測されている、熱起電力の量子化現象を定性的に良い一致を見るものであった。コンダクタンスの量子化現象が室温でも観測されるというところから分かるように、電荷密度の大きい金ナノ接合は、原子の大きさ程度のフェルミ波長を有し、1次元サブバンド間のエネルギーが室温での熱エネルギーに比して十分に大きいため、室温下でも量子効果の影響が観測できる。このことを踏まえると、金ナノ接合の場合、量子化熱起電力が室温下で観測されても不思議ではない。また、金ナノ接合におけるこの特徴的な熱起電力の振る舞いは、接合形状や量子干渉効果に起因する大きな熱起電力の揺らぎを均し、その平均値を調べることで初めて明らかにすることができたものであり、今回開発した熱電特性測定法が、ナノ接合系の熱電特性を評価する上で、適した手法である、ということを示した実験例といえる。

次に、同測定法を用いて、金電極に架橋した単一有機分子の熱起電力と電気伝導度の同時測定を実施した。実験では、あらかじめ測定対象分子を含んだ有機溶媒中において、金接合を破断させ、その接合破断面に分子を吸着させた上で、真空排気を行い、溶媒を除去した。その後、上述の方法で、分子接合の破断過程における電気伝導度と熱起電力の変化を調べた。

1,4-ベンゼンジチオールでは、電気伝導度が $0.01G_0$ 付近にある時に、コンダクタンスプラトーが頻繁に観測されたことから、その平均的な1分子電気伝導度は、 $0.01G_0$ と見積もられた。一方、同時に測定した熱起電力からゼーベック係数を計算すると、その平均値は、おおよそ $+15 \mu\text{V/K}$ 程度であった。ここで、ゼーベック係数の負号が正であったことから、ベンゼンジチオールの最高占有分子軌道レベルを介した電子トンネルによる電気輸送が示唆された。つまり、金に架橋したベンゼンジチオールは、n型の素子となることを示している。さらに、熱起電力や電気伝導度のバラつきに着目したところ、その値は、接合破断過程において大きく変化していることが明らかになった。これは、つまり分子接合の電気伝導度や熱起電力が、接合形状や分子配向によって顕著に変化することを意味している。そこで、パワーファクター([電気伝導度] × [ゼーベック係数]²)を計算すると、接合破断過程において、平均的な値よりも3桁以上高いパワーファクターが得られている瞬間があることが分かった。この結果は、高性能な単一有機分子熱電素子を開発しようとする際に、孤立分子の電子構造や、電極単体でのフェルミレベルだけでなく、両者を接合させたときの分子-電極接点構造や、分子配向まで考慮した素子設計を考える必要があることを意味している。

以上のように、本研究では、単一分子接合の接合形状依存性を評価することができる、新しい1分子熱電性能評価技術を創成することができた。今後、この技術が他の研究で利用されることで、低次元ナノ構造熱電材料開発の発展につながっていくことを期待する。

3. 研究の結論、今後の課題

分子接合の熱起電力と電気伝導度の同時計測を通して、その熱電性能が、素子形状によって大きく変化することを実験的に明らかにすることができた。この結果は、高性能な単一有機分子熱電素子を開発しようとする際に、孤立分子の電子構造や、電極単体でのフェルミレベルだけでなく、両者を接合させたときの分子-電極接点構造や、分子配向まで考慮した素子設計を考える必要が大きいことを意味している。

以上のように、本研究では、単一分子接合の接合形状依存性を評価することができる、新しい1分子熱電性能評価技術を創成することができた。今後の課題としては、今回開発した測定法に熱伝導度計測を組み入れることが挙げられる。そのためには、1分子を伝ってくるきわめて微弱な熱量を検出するための、高感度な温度計を開発する必要がある。その上で、重要になるのが、素子構造である。

温度計としては、例えば従来の熱電対の設計を利用することが妥当であると考えられる(微細加工で作る熱電対のサイズは数十ナノメートルにまで小さくする必要があるため、熱起電力の温度依存性はバルクとは異なるものになることが多分に予測されることから、構造作製後、そのキャリブレーションは、素子ごとに行うことが求められるであろう)。そして、接合付近の温度変化を検出するためには、この熱電対の接点部をできる限り接合近傍に配置させる必要がある。現在の電子線リソグラフィ技術では、10nm程度の位置合わせ精度は十分に達成されていることを考えると、少なくとも1原子や1分子を伝ってくる熱量によって生じる温度変化を検出することは可能になるであろう。そして、1分子を伝う熱が検出できれば、理論的に接合付近の熱抵抗を導出することも可能になるのではないかと期待している。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

1. 社会的価値

今回の測定では、1分子熱電素子開発において、その高性能化を模索する上で、接合構造の設計が重要な位置を占めることを明らかにすることができた。今後、この知見が応用されることで、実用に即した有機分子熱電素子の実現され、将来的に、携帯端末の廃熱再利用等による省エネルギー化に貢献することができると期待される。

2. 学術的価値

今回の実験を通して、分子接合の熱起電力と電気伝導度の同時計測により得られる情報から、接合の電子状態や、電極-分子間の電子的相互作用の強度を実験的に見積もることが可能になった。今回の手法が他のさまざまな分子について適用されることで、分子接合における熱・輸送現象の解明に貢献し、単分子科学の発展に寄与することができると期待している。

3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

Makusu Tsutsui, Takanori Morikawa, Akihide Arima, and Masateru Taniguchi

Thermoelectricity in atom-sized junctions at room temperatures

Sci. Rep. **3** (2013) 3326

Takanori Morikawa, Akihide Arima, Makusu Tsutsui, and Masateru Taniguchi

Thermoelectric voltage measurements of atomic and molecular wires using microheater-embedded mechanically-controllable break junctions

Nanoscale **6** (2014) 8235