

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学領域 有機固体素子科学研究所 (中村研究室)

中村 雅一 (奈良先端大)

1. 奈良先端科学技術大学院大学について

奈良先端科学技術大学院大学 (NAIST) は、バイオサイエンス、情報科学、材料科学に特化した国立の独立大学院大学です。最先端の研究を推進し、その成果に基づく高度な教育により人材を養成することを目的として、1991年に誕生しました。アドミッションポリシーには、「物事を論理的に考えることができ、自分の考えが的確に表現できる力を持った人、旺盛な好奇心と何にでも挑戦する実行力を持った人」を望むと謳われており、異なる専門分野からの進学を積極的に受け入れています。そのため、年3回実施される前期課程入試では、面接による口頭試問が重視されています。

教職員は約700人 (うち教員は約200名)、学生は約1000人しかいません。このような特殊な小規模大学ですから、最近流行りの大学ランキングには、なかなか顔を出しません。しかし、例えば、教員あたりの科研費や総論文数で規格化した高品質論文の数¹⁾などの、規模で規格化された指標では国内トップクラスであり、「量より質」を特徴とする大学であると言えます。

2. 有機固体素子科学研究所について

当研究室は、本来有機エレクトロニクスの研究室です。しかし、研究室名に電子もエレクトロニクスも入れなかったのは、将来電流を流さない「デバイス」も研究対象になると暗に考えていたからかもしれません。

研究室を構成する教員は、筆者 (応用物理) の他、辨天宏明准教授 (高分子化学)、小島広孝助教 (分子科学)、Jung Ming-Cherl 特任助教 (表面物理) という多様なメンバーです。いずれも、ものづくりと言うより計測・評価を基軸とした研究者で、独自に構築した評価装置を使って研究テーマごとに基礎的なところを押さえることを重視していますが、応用指向は忘れず、デバイス作製まで行うことが特徴です。大きく分けて、ポリマー太陽電池を研究するグループ、有機無機ハイブリッドペロブスカイト材料の構造と物性を研究するグループ、そして、有機系材料の熱電応用を研究するグループに分かれています。このうち、今は熱電グループが最も大きな勢力になっており、教員2名 (中村、小島)、研究員3名、技術

補助員1名、院生7名が主に熱電関連の研究を行っています。

教員のバックグラウンドだけでなく、学生のバックグラウンドも多彩です。学部を持たないことから、我々の所属する物質創成科学領域には様々な学科を卒業した学生が入学してきます。当研究室にも、化学・応用化学系、物理・応用物理系、電子工学系、機械工学系を卒業した学生がおり、互いに教え合ったり得意分野を持ち寄って協力したりしつつ学際的な研究を進めています。

3. 熱電研究の経緯と最近の研究トピック

筆者の熱電に関する研究は、2002年に偶然見つけた現象に対する科学的な興味に端を発します。当時、有機薄膜トランジスタ中のキャリア輸送ボトルネックを研究するツールとして、原子間力顕微鏡ポテンショメトリ (AFMP)²⁾というナノスケール電位分布評価装置を開発していました。その初期段階において、コンタクトモードで走査された探針を通じて金薄膜上に成長させたテトラシアフルバレン-テトラシアノキノジメタン (TTF-TCNQ) の微結晶の電位分布を測定する実験を行いました。TTF-TCNQは室温では電子帯構造的に金属であり、両者が接していれば等電位になるはずですが、ところが、金とTTF-TCNQとの間に100 mVほどの電位差が再現性よく観測されたのです。

この謎の電位差は、その後探針を間欠的に表面に当てるタッピングモード走査にすることで観測されなくなり、完成したAFMPを使って有機多結晶薄膜中のキャリア輸送に関する研究を進めていったのですが、謎の電位のことはずっと頭に引っかかっていました。2007年ごろ、次に取り組むべきテーマを考えていたときにこれを思い出し、「もしかすると、有機導電性材料はとんでもなく大きい熱起電力をもっているのではないか?」と考え、それを調べる研究に取りかかったのです。

まず、微量しか得られない高純度有機低分子材料を超高真空中で蒸着して薄膜を作製し、その場で熱電特性を評価する装置を開発するところから始めました³⁾。(図1) この装置は、きわめて高抵抗な試料でもゼーベック係数が計れるように設計されています。これを用いて、さまざまな有機導体/半導体の熱電特性を網羅的に測定しま

した。その結果、ドーピングされた有機半導体のゼーベック係数やその導電率との関係はよく知られた理論に従い、その限りではトップレベルの無機熱電材料にせまる ZT 値は得られそうにないという事実に突き当たりました。

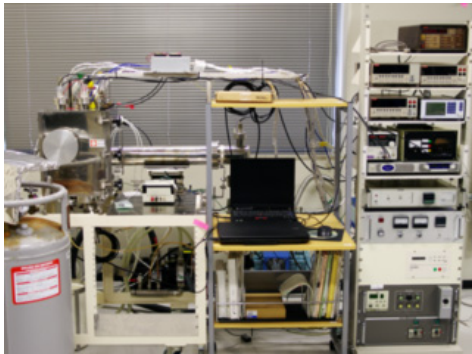


図 1 超高真空蒸着その場熱電特性評価装置

これにめげず、NAIST への移転後も宝探しを続けました。その過程で 2002 年に見つけた謎の電位差は残念ながら熱電効果ではないことが判りましたが、代わりに高純度な C₆₀ 薄膜において、従来理論で理解不能な巨大ゼーベック係数 (> 100 mV/K) が出現することを発見しました⁴⁾。試料抵抗約 1 TΩ までゼーベック係数が測定できる独自装置だからこそ発見された現象です。また、この巨大ゼーベック効果は多数の有機半導体において普遍的に見られ、温度依存性が比較的強いながらも室温付近の温度で発現することも確認されました⁵⁾。この新現象の物理的起源はまだ解明途上ですが、分子性物質特有のポーラロン伝導と強い電子-格子相互作用を取り入れることで、ある程度説明できることが判っています。(図 2)

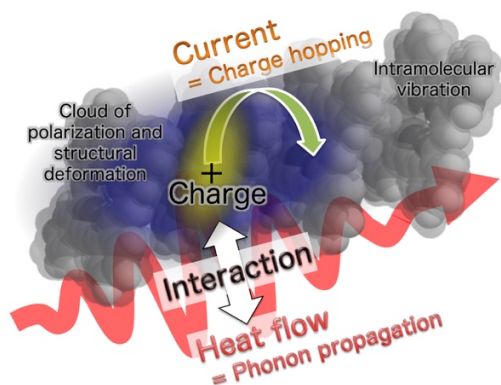


図 2 有機低分子半導体における巨大ゼーベック効果の機構概念図

今興味を持っている点は、このような系では電荷の輸

送と振動の輸送が同程度に遅いことです。分子性固体での熱輸送は不明な点も多く、振動伝搬の面でも現象の理解を進めてゆきたいと考えています。なお、高抵抗試料のみで発現することから、物性物理学的には面白くても実用性はないのではないかとと思われるかもしれません。その問いへの答えとして、基礎研究段階でも ZT=0.01 相当の値が得られていることを申し添えておきます。

このような新熱電現象以外にも、前述の有機系材料の網羅的研究から興味をそそられた点がありました。それは、複数の物質相が混合した系において、電気伝導が金属的と思われる材料でも、金属的とは思えない大きなゼーベック係数が得られるケースが散見されることです。ここから着想し、フレキシブルな導電性材料として魅力的なカーボンナノチューブ(CNT)の CNT/CNT 接合部に特殊な有機分子を接合させ、接合部によって電荷輸送と熱輸送を制御する研究を始めました。当時同僚であった山下一郎氏(現、大阪大学)と共同で、内部に無機半導体粒子を内包させた「かご状タンパク質」に CNT への親和性を持たせたものを用い、あらかじめ CNT にこれを吸着させてから凝集体を形成することで CNT/コア-シェル分子/CNT 接合を作り込み、導電率は低下させずに熱伝導を抑制し、ゼーベック係数は増加させることに成功しました⁶⁾。(図 3)

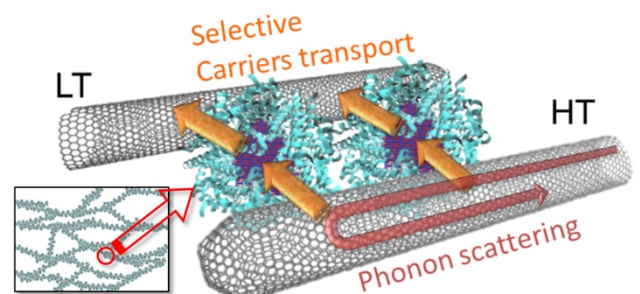


図 3 コア-シェル型分子接合を用いたカーボンナノチューブ凝集体における熱/キャリア輸送の制御

また、ウェアラブル熱電変換デバイスに要求される低熱伝導率、ミリメートルオーダーの厚さ、フレキシブル性という3つの要求を同時に満たすために、CNTを紡糸し、それを布に縫い込む構造の熱電モジュールを提案し、実証してきました⁷⁾。図4に、オープンキャンパスにおいて実演した布状熱電変換モジュールによる発電実験の写真を示します。注目して頂きたいのは、モジュールの裏面に冷却板を用いておらず、机の天板に直接置いている点です。モジュールの熱コンダクタンスが小さいからこそできる芸当です。



図 4 布状熱電変換モジュールの出力電圧をBluetooth経由でスマートフォンに表示させるデモンストラーション (2018 NAIST オープンキャンパスにて)

この研究から、さらに派生テーマが生まれています。真空中に懸架された細線に対する 3ω 法による熱伝導率評価装置を構築し、まずはタンパク質接合を含まない CNT 紡績糸の熱伝導率を評価していたところ、金属線と同等以上の熱伝導率が得られるケースが見いだされたのです。添加する有機物の種類によって大きく熱伝導率が変化することから、凝集体における熱伝導率低下要因となっている CNT/CNT 接合部あるいはバンドル部が有機物によって変化していると考えています。前述のタンパク質分子接合による低熱伝導率化と平行して、この現象を解明して CNT 凝集体の高熱伝導率化も狙う CREST プロジェクト (課題名「分子接合によるナノカ

ーボン系材料の広範囲熱伝導率制御」, JPMJCR18I3) が、2018 年 10 月にスタートし、山下氏とともに研究を展開しています。

以上のように、元々有機物質中の電荷輸送が研究の中心であったところ、熱電効果、さらには、フォノンによる熱輸送にまで研究の対象が移りつつあります。いずれも、応用面だけでなく物理的にも興味深い現象がまだまだ隠れていると思います。これからも、独自の評価装置を武器に、メンバーや学生たちと共にそれらを見つけてゆきたいと考えています。

参考文献

- 1) <https://www.natureindex.com/supplements/nature-index-2018-japan/tables/academic>
- 2) Nakamura M., Goto N., Ohashi N., Sakai M., Kudo K.: *Appl. Phys. Lett.* **86**, 122112(2005).
- 3) Nakamura M., Hoshi A., Sakai M., Kudo K.: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1197**, D09.07(2010).
- 4) Kojima H., Abe R., Ito M., Tomatsu Y., Fujiwara F., Matsubara R., Yoshimoto N., Nakamura M.: *Appl. Phys. Express* **8**, 121301(2015).
- 5) Kojima H., Abe R., Fujiwara F., Nakagawa M., Takahashi K., Kuzuhara D., Yamada H., Yakiyama Y., Sakurai H., Yamamoto T., Yakushiji H., Ikeda M., and Nakamura M.: *Mater. Chem. Front.* **2**, 1276 (2018).
- 6) Ito M., Okamoto N., Abe R., Kojima H., Matsubara R., Yamashita I., and Nakamura M.: *Appl. Phys. Express* **7**, 065102 (2014).
- 7) Ito M., Koizumi T., Kojima H., Saito T., and Nakamura M.: *J. Mater. Chem. A* **5**, 12068 (2017).