

1 分子熱電性能評価デバイスの創製

大阪大学産業科学研究所

筒井 真楠

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創製する。

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（図 1）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の創成を試みた。

1 分子熱電特性測定用デバイスとして、ヒータ/温度計組込み型ナノ加工ブレイクジャンクション（Sci. Rep. 2, 217 (2012)）を用いた。このデバイスでは、弾性基板の撓みをピエゾ素子により機械的に制御することで、単一分子接合の作製/破断を繰り返し行うことができ、また接合部に隣接するヒータを通電加熱させることで、接合に熱起電力を生じさせそのゼーベック係数を計測することが可能になる他、微小温度計を用いて接合を流れてくる熱量を検出することで、単分子接合の熱伝導度を見積もることも原理的に可能となること期待できるものである。

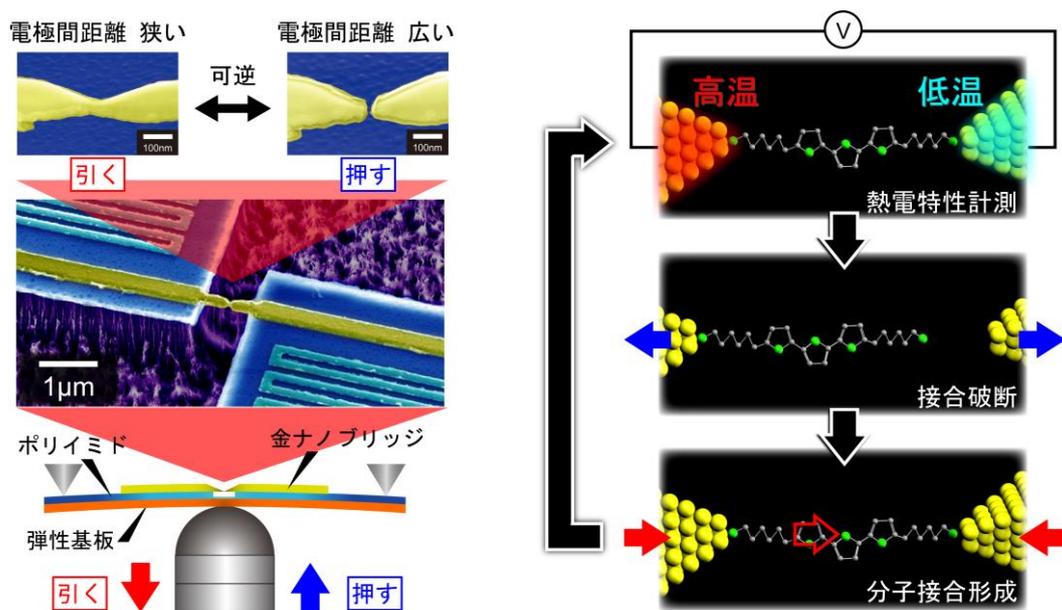


図 1. ヒータ/温度計組込み型ナノ加工ブレイクジャンクションを用いた 1 分子熱電特性測定.

開発した計測系の動作確認のため、Au 単原子鎖のコンダクタンスと熱起電力の同時測定を行なった(図 2)。データ収集効率を向上させるために、Au 接合が数原子個に狭窄された段階で熱起電力測定を開始するように、測定プログラムを設計した。ヒータを加熱させた場合、ヒータに印加する電圧に比例する起電力が接合部で観測された。その大きさは、単原子鎖の形成が示唆される $1G_0$ プラトー ($G_0=2e^2/h$ はコンダクタンスの量子化単位)が観測されている時点においても、ある程度大きな値を示し、ヒータ電圧 2V 時において、約 $50 \mu\text{V}$ 程度の値であった。また、熱起電力を接合電気伝導度に対してプロットしたところ、熱起電力の揺らぎは、接合コンダクタンスが $1G_0$ の整数倍の状態において、極小値を示すことが明らかになった。これは、バリスティックに接合を伝導する電子が、バルク電極内において散乱される結果生じる量子干渉効果 (Phys. Rev. B 59, 12290 (1999)) による起因するものであると考えられ)。また、得られた熱起電力から見積もったゼーベック係数は、負号がマイナスであった。これは、量子ポイントコンタクトにおいて観測されている熱起電力の量子化現象 (Semicond. Sci. Technol. 7, B215 (1992)) と定性的に一致している結果となっている。このように、金原子サイズ接合において、1次元バリスティック電子系に特有の熱起電力の振る舞いを観測出来たことから、今回実施した熱起電力とコンダクタンスの同時計測が、原子サイズ接合に応用可能なものであることを確認することができた。

現在、同手法を用いた 1 分子電気伝導度とゼーベック係数の同時測定を進めているところである。

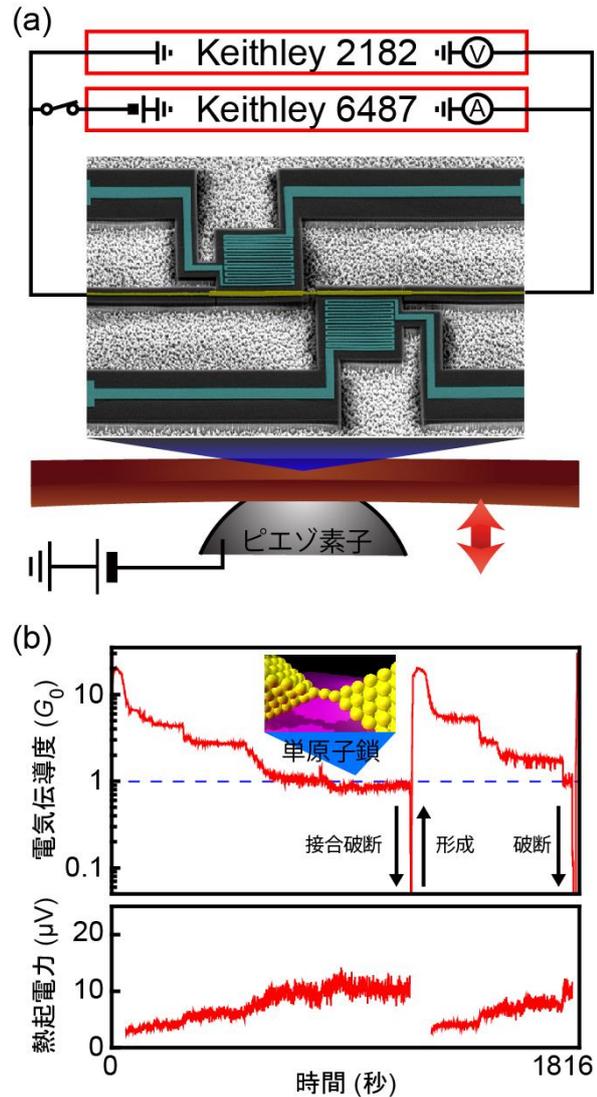


図 2. 熱起電力とコンダクタンスの同時計測. (a)測定系の模式図と(b)測定結果の一例. 接合の開閉を繰り返しながら、コンダクタンスと熱起電力の変化を記録することができている。