

単分子熱起電力の機械的変調

Mechanically Induced Modulation of Single-Molecule Thermopower

東工大¹ ○藤井 慎太郎¹, 長 はる菜¹, 西野 智昭¹, 木口 学¹

Tokyo Tech.¹

E-mail: fujii.s.af@m.titech.ac.jp

金属電極の間に単分子を架橋させた単分子接合は、微小な熱電デバイスへの応用が期待され、注目を集めている。単分子接合のゼーベック係数はフェルミ準位における単分子接合の電子透過率のエネルギー微分に比例するため、単分子接合の透過率と同様に、熱電能も分子の配向や分子-金属間の界面構造によって大きく変化することが期待される。そこで本研究では、機械的に分子配向や分子-金属間の界面構造を変化させることで、単分子接合の熱電能の機械的変調性について調べた。まず、ブレイクジャンクション法により金電極間に単分子接合を作製した。そして、作製された単分子接合に温度勾配を与え、機械的な外力を加えながら熱起電力を計測し、単分子接合のゼーベック係数を求めた。これまでの研究から単分子接合の電子状態が良く知られている、フラレーン(C₆₀)と4,4'-ビピリジン(BPY)をターゲット分子として用いた [1]。

図1に単分子接合のゼーベック係数の電極間距離依存性を示す。機械的外力により電極間距離を短くするにつれ、ゼーベック係数の絶対値はBPYでは減少し、C₆₀では増加した。単分子接合のゼーベック係数の変化は、分子-金属界面の構造変化を反映していると考えられる。単分子接合のゼーベック係数(S)は、フェルミ準位における単分子接合の透過率($\alpha(E)$)のエネルギー微分で表すことができる(式1)。

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \ln \tau(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} = \frac{2\pi^2 k_B^2 T}{3e} \times \frac{\epsilon}{\epsilon^2 + \Gamma^2} \quad (\text{式1})$$

ここで、 ϵ は電極のフェルミ準位を基準とした分子軌道エネルギー、 Γ は分子-金属間の電気的カップリングである。また、BPYとC₆₀の ϵ 値は、それぞれ Γ 値より一桁以上大きいため($\epsilon \gg \Gamma$) [1]、 S は ϵ に反比例する。すなわち、機械的に誘起された界面構造と分子軌道エネルギーの変化に応じて、単分子接合のゼーベック係数が変調されると理解できる。

BPYでは、機械的外力による分子-金属間の相互作用の増加にともない、分子軌道のエネルギーギャップが開き、 ϵ が増加したため、 $|S|$ が減少したと考えられる。一方、先行研究を参考にすると、C₆₀では、機械的外力により金属電極上の分子の吸着様式が大きく変化し、 ϵ が減少したため[1]、 $|S|$ が増加したと考えられる。以上、機械的外力を用いて金属と分子間の界面構造を変化させることで、単分子熱電能の機械的変調に成功した。

[1] Y. Isshiki, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 140, 3760–3767 (2018).

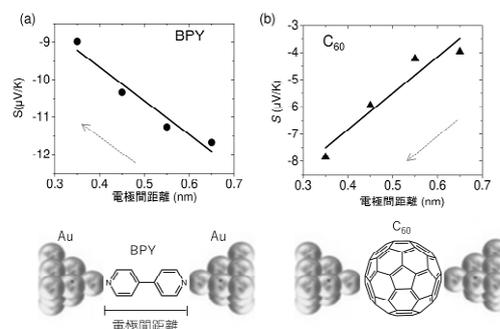


図1. 単分子接合のゼーベック係数の電極間距離依存性 (a) BPY (b) C₆₀, 電極間の温度差は 14 K