

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13673

研究課題名(和文) 単一分子の熱電性能の計測と熱電変換素子の開発

研究課題名(英文) Thermopower measurements of single molecules for thermoelectric thermoelectric conversion devices

研究代表者

多田 博一 (TADA, HIROKAZU)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：40216974

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)：オリゴチオフェン分子ワイヤーを金電極間に架橋し、電極間に温度差を与えて発生する起電力を計測した。温度差を大きくすると、熱起電圧が大きくなる。温度変化に対して観測された電圧の最頻値をプロットすると、温度差にほぼ比例して大きくなり、ゼーベック係数が正であることから、電荷キャリアが正孔であることが示された。また、AC カロリメトリー法を用いて、高分子薄膜の面内方向の熱伝導度を計測し、3 法で計測した面直方向の値と比べ、2倍以上大きいことがわかり、熱電変換性能の過大評価を防ぐためにも、電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導度は試料に対して同方向で計測することの重要性を示した。

研究成果の概要(英文)：Thermopower measurement was carried out for single molecule junctions of Au-oligothiophene-Au. The thermopower increased in proportion to the temperature difference between Au electrodes showing the positive Seebeck coefficient. It was found that holes are majority carriers in this junction. The in-plane thermal conductivity of polymer films was measured using an AC calorimetry method. It was found that the in-plane thermal conductivity was twice as high as that measured perpendicular to the plane by the 3 omega method. In order to prevent the over-evaluation of thermoelectric properties, the electric conductivity, Seebeck coefficient, and thermal conductivity of the specimen should be measured in the same direction.

研究分野：分子エレクトロニクス

キーワード：単一分子 熱起電力 ゼーベック係数 熱伝導度



依存性から、トンネル伝導による伝導機構と熱活性型の電荷移動の二種類の電荷輸送機構が分子の長さや温度によって発現することを明らかにしてきた[1]。図1の測定装置を用いて熱起電力測定を行い、電荷キャリアを同定するとともに、オリゴチオフェン内の軌道の連続性に関する知見を得た。

図4にチオフェン5量体 ( $m = 1$ ) を用いたときに観測された熱起電圧のヒストグラムを示す。温度差を大きくすると、熱起電圧が大きくなる。温度変化に対して観測された電圧の最頻値をプロットすると、温度差にほぼ比例し、直線の傾きからゼーベック係数  $S = 10 \mu\text{V}/\text{K}$  と求められた。  $S > 0$  であることから、電荷キャリアが正孔であることが示された。同様の測定を他の分子長に対して行い、得られた  $S$  を分子長に対してプロットしたものを図5に示す。  $S$  は分子長が長くなるにつれ一旦大きくなった後、ほぼ横ばいとなった。この結果は、定性的には、正孔の伝導を担う最高被占有軌道 (HOMO) とフェルミレベルの間のエネルギー差が、分子長が長くなるにつれ小さくなり、その後一定となったと解釈できる。この挙動は、分子長が長くなるにつれて、軌道が広がり、HOMO-LUMO(最低空軌道)間のギャップが縮まることと定性的に一致している。この結果から、今回使用した分子では、チオフェンユニット5個分程度まで軌道が広がった状態となっていることを示している。

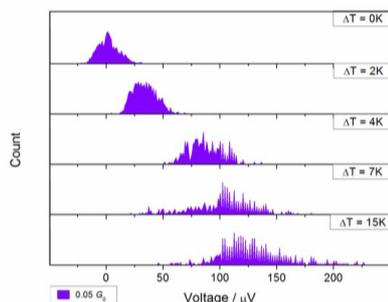


図4．金電極間に架橋したオリゴチオフェン ( $m=1$ , チオフェン環数5) 分子に対し、電極間に温度差を与えた時の電圧ヒストグラム。

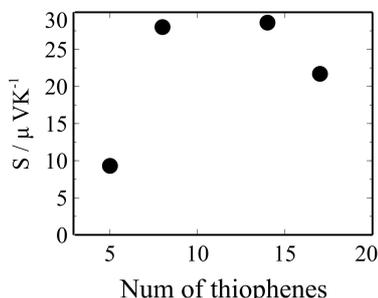


図5．ゼーベック係数  $S$  の分子鎖長依存性。

## (2) 高分子の熱伝導度測定

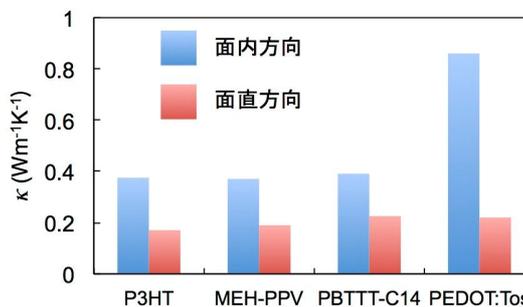


図6．種々の高分子材料の面内方向および面直方向の熱伝導率。

代表的な高分子材料である、poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT), poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene] (MEH-PPV), poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PBTTC-C14), および poly(3,4-ethylenedioxythiophene) :tosylate (PEDOT:Tos) 膜の面内方向の熱伝導率を計測した。得られた面内方向の熱伝導率の値は、3法で計測した面直方向の値と比べ、2倍以上大きいことがわかった(図6)。これは、約2倍の過大評価をもたらすものであり、面内方向での熱伝導率計測が重要であることを示している。

## 参考文献

- [1] S. K. Lee, R. Yamada, S. Tanaka, G. S. Chang, Y. Asai, and H. Tada, ACS Nano 6, 5078-5082 (2012).
- [2] S. K. Lee, T. Ohto, R. Yamada, and H. Tada, Nano Lett. 14, 5276-5280 (2014).
- [3] S. K. Lee, M. Buerkle, R. Yamada, Y. Asai, and H. Tada, Nanoscale, 7, 20496-20502 (2015).

## 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1件)

Hiroaki Ushirokita and Hirokazu Tada, "In-plane thermal conductivity measurement of conjugated polymer films by membrane-based calorimetry", Chemistry Letters 45, 735-737 (2016). 査読有, DOI: 10.1246/cl.160175.

〔学会発表〕(計9件)

(1) 山田 亮・Lee See Kei・田中 彰治・多田 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, 2016年3月24日~27日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市).

(2) Lee See Kei, 家 裕隆, 田中一成, 田代彩,

Testai, Henrique Rosa, 山田 亮, 安蘇 芳雄, 畠田 博一, 「三脚アンカー分子による単分子接合の伝導キャリア制御」, 表面・界面スペクトロスコピー2015, 2015年11月27日~28日, 国立女性教育会館(埼玉県・比企郡).

(3) Ryo Yamada, See Kei Lee, Tatsuhiko Ohto, Hirokazu Tada, “Probing spinterface in single molecular junctions by thermoelectric measurements”, Pacificchem 2015, 2015年12月15日~20日, Honolulu (USA) .

(4) Hirokazu Tada, “Thermoelectric properties of single molecules”, Workshop on Computational Nano- Materials Design and Realization for Energy- Saving and Energy-Creation Materials, 2016年03月25日~26日, Osaka University (Osaka, Toyonaka) .

(5) See Kei Lee, Yutaka Ie, Kazunari Tanaka, Aya Tashiro, Henrique Rosa Testai, Ryo Yamada, Yoshio Aso, Hirokazu Tada, “Thermoelectric properties of pyridine and thiophene- based tripodal anchor units molecular junctions”, International Workshop on Molecular Architectonics, 2016年08月03日~06日, Shiretoko (Hokkaido, Shari) .

(6) Shunpei Nobusue, Hiroaki Ushirokita, Hirokazu Tada, “Recent Progress in Materials Design for Organic Thermoelectric Devices”, 2016 CSOM-Molelectronics Summer WORKSHOP, 2016年06月20日~23日, Seoul (Korea) .

(7) Duong Thi Mai Huong, Shunpei Nobusue , Hirokazu Tada, “Large-Sized Single Crystals of Layered Organic-Inorganic Hybrid Perovskite: Growth and Characterization”, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年03月14日~17日, パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市).

(8) 信末 俊平, Duong Thi Mai Huong, 後北 寛明, 畠田 博一, 「層状有機-無機ハイブリッドペロブスカイトの熱伝導特性」, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年03月14日~17日, パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市).

(9) Lee See Kei, 田中彰治, 大戸達彦, 山田亮, 畠田 博一, 「単一分子のキャリア輸送特性の計測」, 第18回理論化学討論会, 2015年05月20日~22日, 大阪大学(大阪府・豊中市).

〔図書〕(計1件)

See Kei Lee, Ryo Yamada, Tatsuhiko Ohto, Shoji Tanaka and Hirokazu Tada, “Charge Transport Mechanisms in Oligothiophene Molecular Junctions Studied by Electrical Conductance and Thermopower Measurements”, in Molecular Architectonics: The Third Stage of Single Molecule Electronics, Ed. Takuji Ogawa, Springer 2017 . ISBN-10: 3319570951 .

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.molelectronics.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

畠田 博一 (TADA, HIROKAZU)  
大阪大学・基礎工学研究科・教授  
研究者番号: 40216974

### (2) 連携研究者

大戸 達彦 (Ohto, Tatshuhiko)  
大阪大学・基礎工学研究科・助教  
研究者番号: 90717761  
田中 彰治 (Tanaka, Shoji)  
分子科学研究所・安全衛生管理室・助教  
研究者番号: 20192635

### (3) 研究協力者

Lee See Kei (Lee, See Kei)  
後北 寛明 (Ushirokita, Hiroaki)  
信末 俊平 (Nobusue, Shunpei)  
山田 亮 (Yamada, Ryo)