

## 金-ベンゼンジチオール-金接合の熱起電力計測

(阪大産研) 森川高典、有馬彰秀、筒井真楠、谷口正輝

Measuring thermopower of Au-1,4-benzenedithiol-Au molecular junctions  
(Osaka Univ.) Morikawa Takanori, Akihide Arima, Tsutsui Makusu, Masateru Taniguchi

**【序】** エネルギー問題の切り札として、熱と電気の直接変換が可能な熱電素子が注目を集めている。我々のグループは、単分子接合を用いた高性能な熱電素子の開発に向けた研究を行っている。これまで、1 分子熱電能の評価に向けて、温度センサーとマイクロヒータを取り付けた MCBJ(Mechanically-Controllable Break Junction)デバイスを開発してきた[1]。今回は、そのデバイスを用いて Au-1,4-ベンゼンジチオール(BDT)-Au 接合について分子熱電能評価を実施した。

**【実験】** マイクロヒータ組込み型 MCBJ は次のプロセスにより作製した。まず、ポリイミド膜で被覆したリン青銅基板上に、フォトリソグラフィ法を用いて電極パターンを描画したあと、高周波マグネトロンスパッタ法により Cr/Au (厚さ 3 nm/30 nm) を蒸着した上でリフトオフすることでマイクロ電極を作製した。次に、電子線描画法およびスパッタ法を用いて、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を作製した。その後、更に同プロセスを用いて、中央に幅約 100 nm の狭窄部を有する Cr/Au 接合と Pt 細線ヒータを Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に作製した。最後に、反応性イオンエッチング法を用いてポリイミドを掘削することで、free-standing な Cr/Au 接合構造を得た。この MCBJ 素子に 100 μM の BDT の 1,2,4-トリクロロベンゼン溶液を滴下し、ヒータを通电加熱した上で、自己破断接合により室温・真空中にて Au-BDT-Au 接合の形成・破断を繰り返しつつ、その電気伝導度と熱起電力の測定を行った。

**【結果と考察】** Au-BDT-Au 接合を機械的に破断させながら測定したコンダクタンスのヒストグラムを図 1 に示す。ヒータに 3V の電圧を印加した状態で接合を破断していくと、 $1 \times 10^{-2} G_0$  および  $2 \times 10^{-2} G_0$  付近に頻度良くコンダクタンスのプラトーが観測された( $G_0$  はコンダクタンス量子 =  $77.5 \mu S$ )。BDT 単分子の電気伝導度は、 $1 \times 10^{-2} G_0$  程度と見積もられており[2]、これらのプラトーはそれぞれ BDT 単分子、2 分子が接合に存在していることを示唆している。ヒータの電圧  $V_h$  を変化させて測定を行ったと

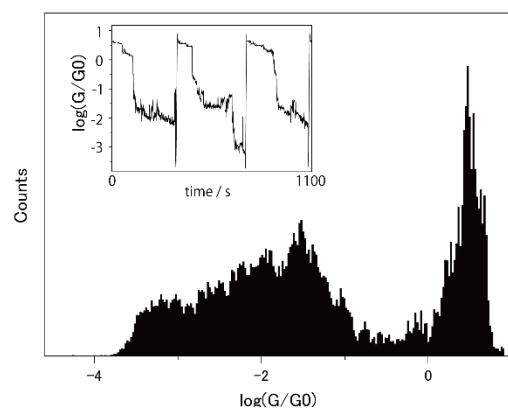


図 1 ヒータに 3V の電圧を印加した状態で計測したコンダクタンスのヒストグラム。挿入図は典型的なコンダクタンスの時間変化。

ころ、各電圧でも同様のコンダクタンスのヒストグラムのピークが観測された。同時に計測した熱起電圧では、分子接合形成を示唆する領域において顕著な増大が観測された(図 2(a)~(c))。接合の寿命計測から接合付近の局所温度の見積もりを行い[2]、熱起電圧の温度依存性から熱起電力を求めた(図 2(d))。得られた熱起電力は  $37.8 \pm 3.4 \mu\text{V/K}$  となり、STM による単分子膜での測定の実験例と比較して 4 倍程度大きな値を得た [3]。この結果は、接合にトラップされている分子数によって熱起電力が変化することを示唆しており、次のように定性的に解釈できる。接合中に BDT 分子が複数トラップされた状態では、分子間相互作用のため、単分子の場合とは電子透過率が異なったエネルギー依存性をとるようになり、電子透過率のエネルギー微分に比例する熱起電力も単分子と複数分子では異なった値をとると考えられる。本成果は SCOPE (122107001) の委託研究に基づくものである。

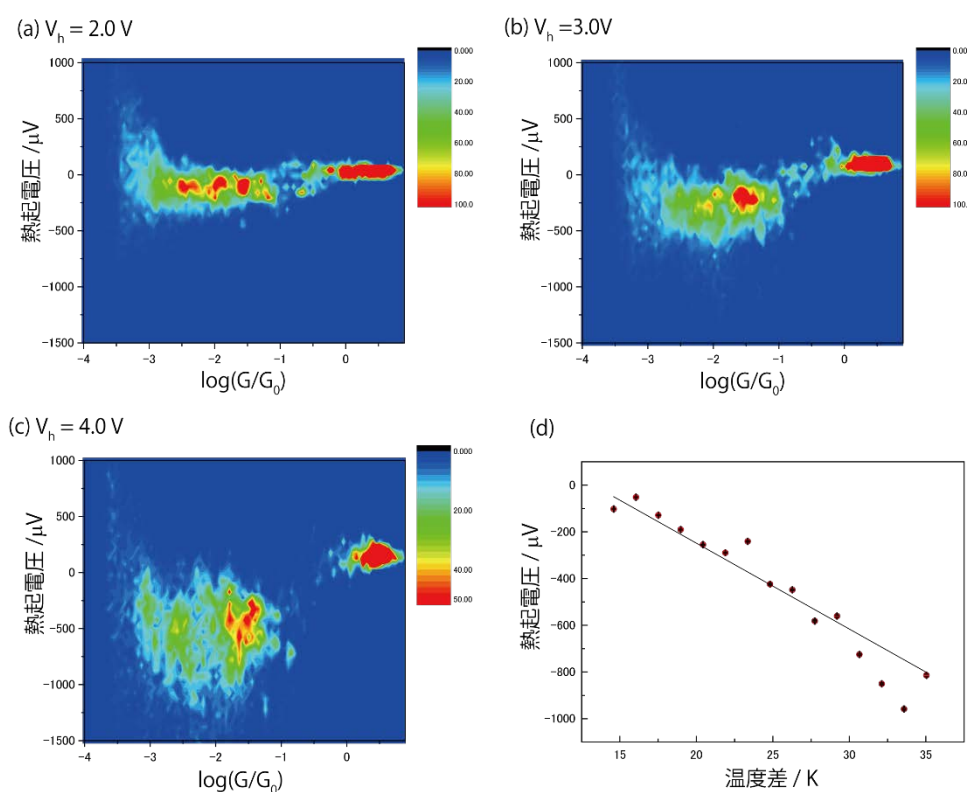


図 2 ヒータ電圧(a)2.0 V, (b)3.0 V, (c)4.0 V での熱起電圧 vs コンダクタンスの 2 次元ヒストグラム。 $\log(G/G_0) = 0$  付近のピークは金の接合による。(d)熱起電圧 vs 温度差のプロット。温度差は接合の寿命計測から  $T=7.3 V_h+293$  として求めた。

#### 【参考文献】

- [1] M. Tsutsui et al., *Sci. Rep.* **2**, 217 (2012).
- [2] M. Tsutsui et al., *Nano Lett.* **8**, 3293(2008)
- [3] P. Reddy et al., *Science* **315**, 1568(2007)