

単分子接合の熱電特性評価

(阪大・産研) 筒井真楠、○森川高典、横田一道、谷口正輝

Thermoelectric properties of single-molecule junctions

(Osaka Univ.) Makusu Tsutsui, ○Takanori Morikawa, Kazumichi Yokota, and
Masateru Taniguchi

【序】 電極間にわずか一個の分子が配線された単分子接合は、化学的にその構造が極めて精緻に作られたゼロ次元系ナノ構造半導体といえる。その電子状態密度は、最高占有分子軌道(HOMO)や最低非占有分子軌道(LUMO)レベルにおいて急峻な立ち上がりを示す。この量子閉じ込め効果を反映したゼロ次元系に現れる電子状態は、量子ドットと類似したものであるが、単分子接合では更に電極-分子間の化学結合の様式に応じて状態密度のエネルギー的な広がりを変化させることが可能となる。現在、この単分子接合特有の特性を熱電素子に応用しようという研究開発が注目されている[1]。単分子接合を一つの熱電素子として考えた場合、単位温度差あたりに生じる起電力の大きさを表すゼーベック係数は Landauer の式[1]で表される通り、フェルミ準位近傍での電子状態密度の立ち上がり急峻な状況下でより大きな値となり、このことは化学的に分子骨格や電極-分子接合様式をうまく設計することで、極めて高い熱電性能が達成できることを示唆している[2]。そこで当方では、単分子接合の熱電特性測定用ナノセンサを開発し、当該センサを用いた 1 分子熱電特性評価法を創成した[3]。

【実験】 単分子接合の電子状態は、電極-分子接点形状の違いを大きく反映して変化するため、1 分子熱電特性測定は接合形状のばらつきの影響まで評価できるものにする必要があった。また、 $M\Omega$ レベルの高抵抗な単分子接合に生じる μV レベルの微弱な熱起電力を十分な感度で検出するためには、電流増幅器の積分時間の兼ね合いから数十ミリ秒以上の測定時間が要求された。そこで、単分子接合をそれだけ長い時間安定に保持できる機能を有するナノ加工機械的破断接合 (ナノ MCBJ) 素子構造を発展させ、接合近傍にさらに局所加熱用白金マイクロヒータと局所温度測定用マイクロ熱電対を組み込んだセンサ素子を新規に創製した。作製手順は次のとおりである。まず、リン青銅基板上にポリイミド膜をコートした。その後、フォトリソグラフィと高周波マグネトロンスパッタによる金属蒸着により、3 対の Au 引き出し電極を形成した。そして引き出し電極先端部分に電子線リソグラフィ及び誘導結合プラズマスパッタにより Al_2O_3 膜をパターンニングした。この絶縁膜は、マイクロヒータをジュール加熱した際に、その熱を接合部分に伝搬させる熱浴として機能させる。続いて、電子線リソグラフィと高周波マグネトロンスパッタプロセスを数度繰り返し、 Al_2O_3 膜上に白金ヒータやマイクロ熱電対、Au 接合を形成させた。最後に、反応性イオンエッチングにより基板全面のポリイミドを掘削し、Au 接合部を自立した状態にした (Fig. 1)。1 分子計測の際は、基板をサンプルステージにセットし、下部からピエゾ駆動の圧子を当てて基板を湾曲させながら Au 接合の破断・形成を繰り返し、その時の熱起電力と電気伝導度の同時計測を GPIB 制御のもと自動で実施した。なお、分子を計測する際は、あらかじめ基板

上に分子を溶かした有機溶媒を塗布することで Au 接合表面上に分子を化学的に吸着させ、装置チャンバーを真空排気することで溶媒だけを揮発させた。こうすることで基板上に吸着した分子が接合開閉過程において偶発的に電極間を架橋した状態が形成できる。

【結果と考察】 Fig.2 に Au 接合を用いて室温・真空下で実施した 1,4-ベンゼンジチオール (BDT) の電気伝導度と熱起電力の同時計測結果を示す。基板のたわみを利用して Au 接合を機械的に引っ張ると、それに応じて接合電気伝導度がステップ状に減少していく挙動が観測されている。電気伝導度が $1G_0$ ($G_0=2e^2/h$ は電気伝導度の量子化単位) にまで低下すると、もはや Au 接合は単原子サイズにまで小さくなっている。その後さらに引っ張りを続けると、Au 接合が破断し、電極-分子-電極構造が形成される。その時の電気伝導度はおおよそ $0.01G_0$ 付近で大きく揺らぎながら、最終的には接合破断と同時にゼロに落ちる傾向が表れている。これは Au-BDT-Au 接合の広く知られた特性と一致する[4]。一方、その熱起電力に着目すると、電気伝導度同様接合が保持されている間は破断に至るまでの間大きく揺らぐ傾向が観察された。そこで、熱起電力の接合形状依存性を評価すべく、電気伝導度と熱起電力の 2 次元ヒストグラムを作成した (Fig.3)。図を見ると、Au ナノ接合由来の正の熱起電力[3]と、BDT 接合の HOMO を介した電子トンネリングに由来する負の熱起電力[5]が現れていることが分かる。また、分子の熱起電力は数桁におよぶ電気伝導度の変化に対してもほぼ一定の値となっている。これは Paulsson らが提唱した理論[6]と定性的な一致をみる傾向であり、BDT 接合の電気伝導度のバラつきが Au 電極とのカップリング強度の違いによってもたらされているものであることを示唆している結果として解釈できる[7]。講演では、単分子接合の熱電特性における直接トンネリングの寄与などの、最近の研究結果についても紹介する予定である。

【参考文献】

- [1] L. Rincon-Garcia et al., *Chem. Soc. Rev.* **45**, 4285 (2016).
- [2] G. D. Mahan and J. O. Sofo, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**, 7436 (1996).
- [3] M. Tsutsui et al., *Sci. Rep.* **3**, 3326 (2013); T. Morikawa et al., *Nanoscale* **6**, 8235 (2014).
- [4] Kim, Y. et al., *Nano Lett.* **11**, 3734 (2011).
- [5] P. Reddy et al., *Science* **315**, 1568 (2007).
- [6] M. Paulsson and S. Datta, *Phys. Rev. B* **67**, 241403 (2003).
- [7] M. Tsutsui et al., *Sci. Rep.* **5**, 11519 (2015).

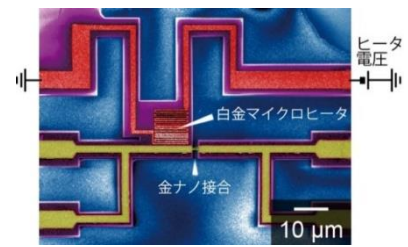


Fig. 1. ヒーター組込み型 MCBJ 素子の SEM 像.

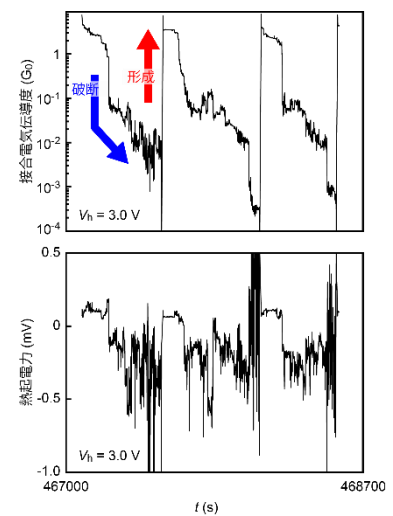


Fig. 2. BDT 接合の電気伝導度と熱起電力のトレース.

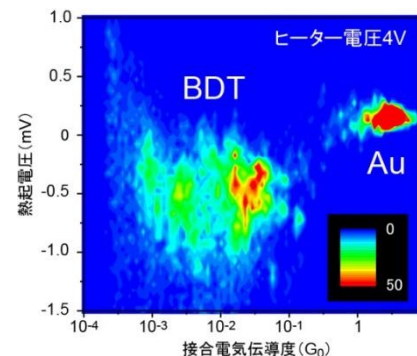


Fig. 3. 熱起電力と電気伝導度の 2 次元ヒストグラム.