

解 説

ナノ加工 MCBJ を用いた 1 分子熱電計測

筒井 真楠, 村山 さなえ, 森川 高典, 横田 一道, 谷口 正輝

大阪大学 産業科学研究所

(受取日: 2017 年 10 月 30 日, 受理日: 2017 年 11 月 17 日)

Single-Molecule Thermoelectric Measurements using Nano-Fabricated MCBJs

Makusu Tsutsui, Sanae Murayama, Takanori Morikawa,
Kazumichi Yokota, and Masateru Taniguchi^a

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

(Received Oct. 30, 2017; Accepted Nov. 17, 2017)

Single-molecule connected to two electrodes comprises a nanostructure with quantum transport properties promising for thermoelectric applications. Here we describe a nanosensor strategy for measuring thermoelectric transport in single-molecule junctions. Our device consists of a Au nanobridge and a microheater embedded at the micrometer vicinity on a bending beam. It can be used to create molecular junctions via a mechanically-controllable break junction (MCBJ) technique and also to impose a temperature difference at a molecule by electrical heating the heater. In this way, whereby enabling thermoelectric voltage measurements at the single-molecule level. We also discuss the future prospects for thermal conductance measurements of single-molecule junctions.

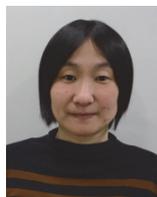
Keywords: Single-molecule, molecular electronics, thermoelectricity



筒井 真楠
Makusu Tsutsui
E-mail: tsutsui@sanken.osaka-u.ac.jp



横田 一道
Kazumichi Yokota
E-mail: yokota@sanken.osaka-u.ac.jp



村山 さなえ
Sanae Murayama
E-mail: murayama@sanken.osaka-u.ac.jp



谷口 正輝
Masateru Taniguchi
E-mail: taniguti@sanken.osaka-u.ac.jp



森川 高典
Takanori Morikawa
E-mail: morikawa@sanken.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

電極間に1個の分子が配線された単分子接合は、分子によって構造が原子レベルで規定されたナノ構造半導体である。1973年に Aviram と Ratner¹⁾ によって、pn 接合素子構造を模した設計の高々数十原子の分子において整流特性が発現することが理論的に提唱されて以来、ダイオードやトランジスタなどの半導体素子の究極的な微細化の実現に向けた単分子エレクトロニクスの研究開発が注目されるようになった。そして特に、2003年のアリゾナ州立大学の Tao ら²⁾ によって、分子存在下で走査プローブ顕微鏡の探針を繰り返し金属基板と接触・非接触させることで、電極間に1分子が架橋した状態を形成させる STM ブレークジャンクション法が考案されてから、単分子接合における電気輸送現象に関する研究が広まった。これにより今日までに、様々な1分子エレクトロニクスデバイスの動作実証が達成されてきた。³⁾

ここで、単分子接合における電気輸送特性は、熱と深く関係したものであることが古くから知られている。例えば、1分子の大きさは電子の平均自由行程を大きく下回るサイズであるため、電圧印加時に電子は、電極表面と分子の波動関数の重なりを利用して散乱を受けることなく分子を透過すると考えられる(トンネル現象)。故に、分子長が極端に長くキャリアホッピングの寄与が重要になるケースでない限り、1分子トンネル伝導度は熱的環境とは関係のない値を取るはずである。しかし実際には、十分に加速された電子は接合透過時に分子振動と相互作用する。その結果、励起された振動準位を介した電子透過チャンネル数の増加により、1分子電気伝導度は上昇する。この非弾性トンネル現象は、1分子電子トンネル伝導における振電相互作用に対する興味から深く研究され、さらに有用な1分子分光法としても1分子計測において広く利用されるようになっている。⁴⁾ また、電子によって分子振動が励起/脱励起されるということは、1分子トンネル素子においても、通電時にはマクロな電気伝導体におけるジュール加熱と同様に、熱散逸が生じることを意味している。この単分子接合における局所加熱現象は、理論・実験の両面から、詳しく調べられ、1分子における熱と電気の関係に関する理解が進展してきた。⁵⁾

そのような中で、現在大きく注目され始めているのが、1分子における熱電現象である(Fig.1)。熱電現象とは、物質中に温度差があると、高温側から低温側へ電荷キャリアが拡散することにより、温度差に比例した電位差が生じる現象である。熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できるこの現象は、一つの理想的なクリーンエネルギー生成

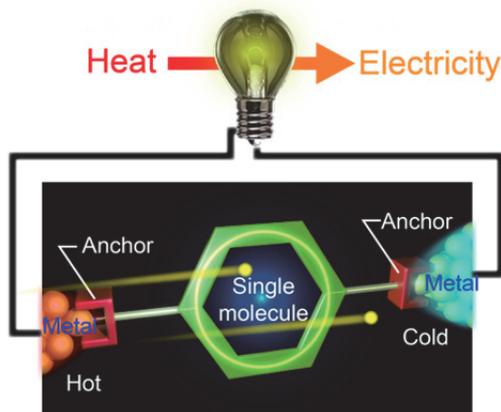


Fig.1 Schematic model depicting thermoelectric transport in a single-molecule junction.

手段として期待され、無機材料を中心に、その実用化に向けた材料開発が進められている。⁶⁾ そして単分子接合は、バルク材料には無い、量子閉じ込め効果を反映したユニークな電子状態を有し、さらにその電子状態が分子の骨格に基づいて自在かつ精緻に制御可能であることから、その設計次第で有望な熱電材料として利用可能なナノ構造熱電材料の一つとして注目されている。⁷⁾ 本稿では、1分子熱電現象に関する我々の研究を紹介すると共に、1分子熱伝導度の実測に向けた最近の研究動向とその将来展望を述べる。

2. 1分子熱電現象の理論

単分子接合のゼーベック係数 S は、Landauer の理論⁸⁾ に基づき電子透過率を用いて表される。まず、1分子を通る電流は、次のように表される。

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} t(E) [f_L(E) - f_R(E)] dE$$

なお、 e は電荷素量、 h はプランク定数、 $t(E)$ および $f_{L,R}$ はそれぞれエネルギー E における単分子接合の電子透過率および左 (L) 右 (R) の電極でのフェルミ分布関数である。ここで、周囲温度 T に比べて十分に小さい温度差 ΔT ($\ll T$) が左右の電極で生じている場合、フェルミ分布関数は以下のように近似的に表すことができる ($\mu_{L,R}$ は左右の電極での化学ポテンシャル)。

$$f_{L,R} \approx f(E) \pm \frac{df(E)}{dE} (\mu - \mu_{L,R}) \mp (E - \mu_{L,R}) \frac{df(E)}{dE} \frac{(T - T_{L,R})}{T}$$

よって、 $I = 0$ の時に生じる単位温度差当たりの熱起電力 S は、

$$S(T) = \frac{1}{eT} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dE t(E) (E - \mu) \left(-\frac{df(E)}{dE}\right)}{\int_{-\infty}^{\infty} dE t(E) \left(-\frac{df(E)}{dE}\right)}$$

と与えられる。ゼロ温度を仮定する場合、上式はさらに簡略化でき、

$$S(T) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left. \frac{d \ln(t(E))}{dE} \right|_{E_F}$$

となる (E_F はフェルミ準位)。上式から、ゼーベック係数 S は、電子透過率曲線 $t(E)$ のフェルミ準位における勾配の正負によって符号が変化することが分かる。一方、単分子接合における $t(E)$ は近似的に、分子の最高占有分子軌道 (HOMO) および最低非占有分子軌道 (LUMO) 準位でピークを取るローレンツ分布関数で表される。

$$t(E) = \frac{\Gamma_{L,HOMO} \Gamma_{R,HOMO}}{\{(\Gamma_{L,HOMO} + \Gamma_{R,HOMO})/2\}^2 + (E_F - E_{HOMO})^2} + \frac{\Gamma_{L,LUMO} \Gamma_{R,LUMO}}{\{(\Gamma_{L,LUMO} + \Gamma_{R,LUMO})/2\}^2 + (E_F - E_{LUMO})^2}$$

式中の $\Gamma_{L(R)}$ は左側 (右側) の電極と分子間での電子的なカップリング強度である。これらの式から分かるとおり、 E_F が HOMO 準位に近い場合は $S > 0 \text{ V K}^{-1}$ 、LUMO 準位に近い場合は $S < 0 \text{ V K}^{-1}$ となる。よって、1分子ゼーベック係数

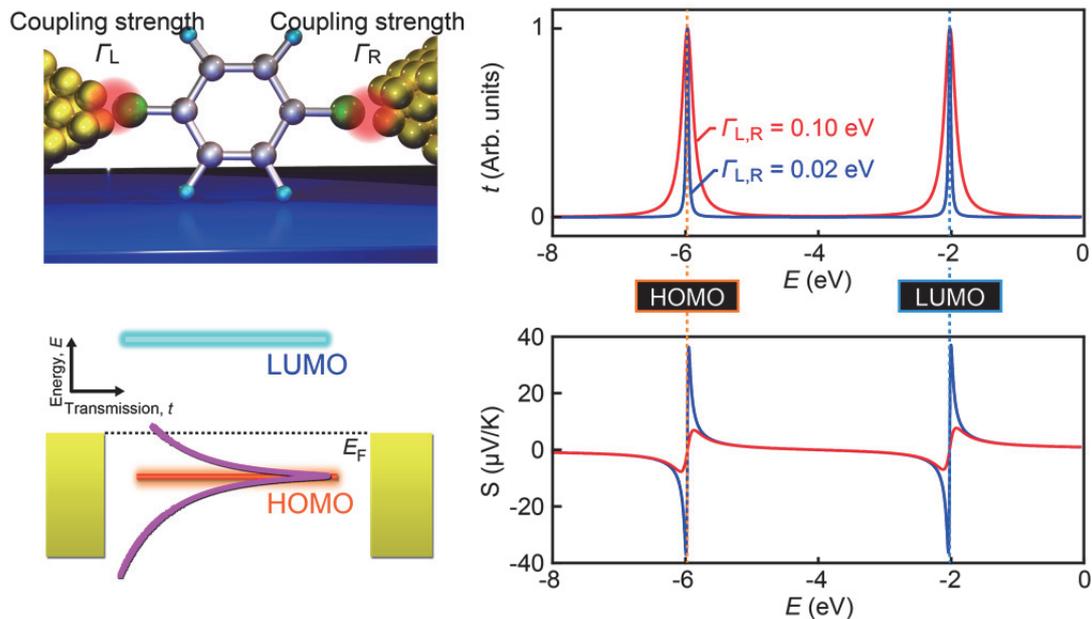


Fig.2 Electron transmission probability and Seebeck coefficient of single-molecule junctions.

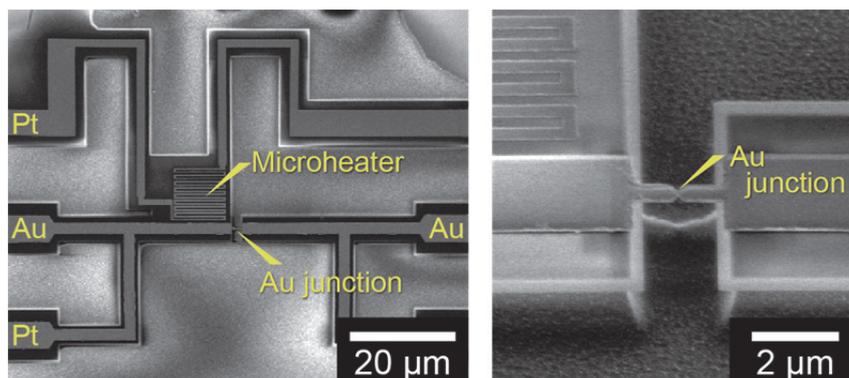


Fig.3 SEM micrographs of a heater-embedded MCBJ.

を計測し、その符号をみることで、分子接合の電気輸送において主に寄与する分子軌道が HOMO であるか LUMO であるかが判別可能になる（半導体で言う p 型、n 型の判別に対応）。また、熱電変換効率の観点からは、 E_F が HOMO あるいは LUMO 準位に近く、かつ透過率曲線の傾きが小さい ($\Gamma_{L,R}$ が小さい) 単一分子接合において、熱電特性の向上が達成できることが分かる (Fig.2)。この傾向は、バルク材料における Mott 理論⁹⁾と大きく異なる 1 分子の特徴と言える (1 分子熱電現象の理論についての詳細はカリフォルニア大学の Di Ventra らの総説¹⁰⁾を参照されると良い)。

3. MCBJ 技法を応用した 1 分子熱電計測法

単一分子接合の熱電計測には、電極間に架橋した 1 分子の両端にある程度の温度差を形成した上で、そこに生じる起電力を検出する必要がある。ここで、単一分子接合の作製には前述のブレイクジャンクション法を用いることができる。しかし、1 分子熱起電力の計測となると、単一分子接合の保持時間という観点から技術的な難しさが増す。従来のプローブ顕微鏡を応用した方法では、単一分子接合が形成できても、機械的安定性が不十分であり、その状態を

1 秒以上保持することが困難である。それに対し、1 分子熱起電力を検出する際には、10 MΩ 以上の高抵抗な 1 分子素子に生じる μV レベルの微弱な熱起電力を高精度で検出する必要が生じるため、測定積分時間の関係から 1 分子架橋状態を少なくとも 0.1 秒以上は維持して計測することが求められた。そこで我々が用いたのが、機械的安定性に優れた、ナノ加工機械的破断接合 (mechanically-controllable break junction; 以下 MCBJ)¹¹⁾の応用である。ナノ加工 MCBJ 素子は、弾性基板上に電子線リソグラフィーなどの微細加工技術を用いて作られた金属ナノブリッジで構成される MEMS 素子である。基板の湾曲の機械制御を介して電極間距離を変調させる仕組みのため、機械的に安定なナノ電極系が構築でき、単一分子接合の形成とその長時間保持が可能な計測手法である。そこでさらに、微細加工の利点を活かし、マイクロヒータをナノブリッジの近傍に作り込み、マイクロヒータ組込み型ナノ加工 MCBJ 素子を開発した (Fig.3)¹²⁾。マイクロヒータに通電することで、局所加熱により熱抵抗の大きな単一分子接合部に温度差を与えることができる。これにより、単一分子接合の電気伝導度とゼーベック係数の同時計測が可能になった。

4. 分子接合形状に敏感な1分子熱電特性

最近の多くの研究により、様々な分子について1分子熱起電力測定が実施されるようになり、ゼーベック係数の符号判定による単一分子接合のキャリアタイプ判定や1分子ゼーベック係数の分子長依存性、置換基効果やゲート変調による1分子熱起電力変化などの興味深い結果が報告されてきている。⁷⁾ 一方、単一分子接合の電子状態は、分子骨格だけでなく、金属電極と分子間の原子レベルの接合構造の違いに応じて敏感に変化することが知られているが、上述の機械安定性の問題から、実験的な1分子熱電特性の接合形状依存性の評価は困難であった。そこで我々は、マイクロヒータ組込み型ナノ加工 MCBJ を活用し、1分子熱電特性の分子接合形状依存性までも実測可能な1分子計測法を構築した (Fig.4)。

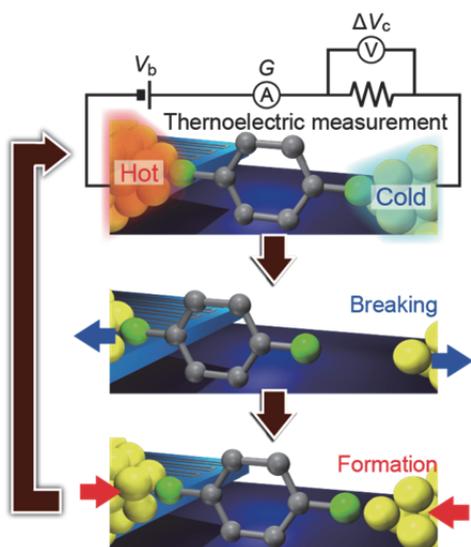


Fig.4 Repeated single-molecule thermoelectric measurements.

この手法はブレイクジャンクション法をベースとし、接合電気伝導度をモニタしながら、その値を指標としてピエゾ素子によって基板の湾曲をフィードバック制御することで、徐々に Au 接合をネッキング変形させていく。これにより、Au 接合破断後に形成される単一分子接合を長時間安定に保持可能になる。そしてマイクロヒータを通電過熱させた状態でこの操作を行い、接合電気伝導度と熱起電力を繰り返し記録した。

ここでは例として、最小の π 共役系分子の一つである 1,4-benzenedithiol (BDT) についての結果を紹介する。ブレイクジャンクション法による1分子計測は、まず Au 接合が閉じた状態から開始する。接合が引張応力を受けると狭窄部が徐々に変形し、接合断面積の減少と共に電気伝導度が低下していく。そして接合が1原子サイズにまで小さくなると、電気伝導度は約 $1 G_0$ ($G_0 = 2e^2/h$ は量子化コンダクタンス) の値を取るようになる。これは、透過率がほぼ1の電子伝導チャンネルを1個持つ Au 単原子鎖の特性である。さらに接合が引っ張られると、やがて接合が破断しナノ電極対が得られる。この過程を分子存在下で行うと、電極間に1分子が架橋した状態が形成される。その後、引っ張りを続けて分子接合が破断するまでの間、1分子の特性が測定できる。この一連の計測を自動計測プログラムのもとで繰り返し行えば、100個以上の単一分子接合の電気伝導度と熱起電力はもちろん、接合間の特性バラつきに関するデータまで同一素子上で得ることができる。得られた結果について電気伝導度と熱起電力をプロットすると、Fig.5のよ

うになった。ここで、電気伝導度が $1 G_0$ 以上の領域は Au 原子接合の特性を表している。この結果から、Au 接合のゼーベック係数 $S_{Au} = -(\text{熱起電力}) / (\text{温度勾配})$ は負の値であることが示唆された。¹³⁾ 一方、Au の物性表には $S_{\text{バルク}} = +1.9 \mu\text{V K}^{-1}$ という正の値が見つかる。この符号の不一致は、サイズ効果によるものであることがマドリッド大学の Agrait らによって明らかにされ、彼らは S_{Au} の値として $-0.75 \mu\text{V K}^{-1}$ を報告されている。¹⁴⁾

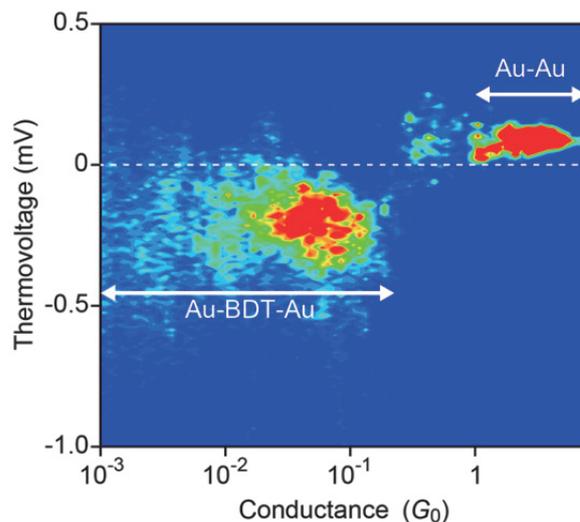


Fig.5 Two-dimensional histogram of conductance versus thermoelectric voltage of BDT single-molecule junctions.

一方、 $1 G_0$ 以下のデータに注目すると、熱起電力の符号が Au 接合のそれに対して逆転している伝導度領域があることが分かる。その電気伝導度は $0.1 G_0 \sim 0.001 G_0$ の幅広い範囲に渡っており、これは分子-電極接合形状によって広い電気伝導度分布を示す BDT 分子接合の特徴と一致している。よって、BDT 分子接合の S は、 S_{Au} とは逆で正の値であることが示唆された。これは、多くの理論結果が報告している通り、Au-BDT-Au 分子接合では、HOMO を介した電子のトンネリングがその電気伝導度を決めていることを意味している。

では、熱起電力の接合形状依存性はどうか。グラフから、BDT 分子接合の S は電気伝導度の値が2桁に渡って変化しても、ほとんど $S_{BDT} = +15 \mu\text{V K}^{-1}$ の一定値を維持していることが分かる。¹⁵⁾ これは、電気伝導率とゼーベック係数が反比例関係にあるとするバルク材料における Mott の理論などとは異なる挙動であり、分子接合にユニークな性質といえる。その解釈については、BDT の HOMO が Au のフェルミ準位から 1 eV 程度深いところに位置しているため、 $\Gamma_{L,R}$ の違いによって電気伝導度が2桁変化しても、 S を決める $d\ln(t(E))/dE|_{E_F}$ (フェルミ準位における透過率曲線の傾き) はほとんど変わらない、ということの説明できる。¹⁶⁾ この結果は、トンネル分子接合においては接合形状設計によりゼーベック係数は変えずに電気伝導度だけを向上させることが可能となることを示唆している。

ここで、前記の $S_{BDT} = +15 \mu\text{V K}^{-1}$ は平均的な BDT 分子接合のゼーベック係数であることを強調しておく。個々の接合の熱電特性を調べると、分子接合によっては、 $120 \mu\text{V K}^{-1}$ という高い値が達成できており、熱電素子の性能を評価する際のパワーファクターにして平均的な特性と比較した場合、約 10000 倍の特性改善が、分子-電極接合構造次第で見込めることが明らかになっている。¹⁵⁻¹⁷⁾ 特に、アンカー原子と電極間の距離を広げた接合形状において、高い熱電

特性が得られることが明らかになってきており、このことから、接合構造変化に伴う電極-分子カップリングによる透過率の変化が単一分子接合のゼーベック係数を大きく変える要因であると考えられる。以上の結果が今後の 1 分子熱電素子の研究開発において、素子設計指針を与える有用な知見として利用されると期待している。

5. 1 分子熱電計測に残された課題

1 分子計測技術の発展に伴い、最近では 1 分子熱電計測が広く行われるようになってきた。一方、熱電計測という観点からすると、まだ計測されていない輸送特性が一つ残されている。それは 1 分子熱伝導度である。

これまでの研究で恐らくただ一例報告されているのが、レーザーフラッシュ法を応用した測定法である。¹⁸⁾ この手法では、基板上に展開した単分子膜に対して、基板の片側にパルスレーザーを照射した際の赤外線強度の時間変化から、単分子膜の面直方向の熱伝導率が測定される。そして、得られる膜面積当たりの熱伝導率から、分子集積密度を用いて 1 分子当たりの熱伝導度が推定される。ただし、ここでの値は単分子膜内の分子間相互作用が含まれたものであり、かつ 1 分子素子で想定されるような、分子の両側が電極に配線された構造ではなく、片側のみ電極に分子が結合した構造についての特性である。

では、どのようにして単一分子接合の熱伝導度は計測できるのか？それにはやはりブレイクジャンクション法の応用が有効な手段となるようである。最近、IBM やミシガン大学の研究グループによって、接合付近に微細加工技術を用いて熱電対を組み込んだ熱プローブ顕微鏡ブレイクジャンクション素子が開発された。^{19,20)} これにより、Au 単原子鎖のバリスティック熱伝導度の観測が報告されている。当方でもナノ加工 MCBJ に熱電対を集積したデバイスを開発中である (Fig.6)。このデバイスにより、ゼーベック係数同様、1 分子熱伝導度計測のみならず、1 分子熱輸送特性における接合形状依存性まで調べることが可能になると考えている。いずれにしても、1 分子熱伝導度計測が実現する日は近く、その計測系開発が今後の 1 分子熱電素子の研究開発を加速していく起爆剤となることを期待している。

文 献

- 1) A. Aviram and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277-283 (1974).
- 2) B. Xu and N. J. Tao, *Science* **301**, 2332-1223 (2003).
- 3) M. Tsutsui and M. Taniguchi, *Sensors* **12**, 7259-7298 (2012).
- 4) M. A. Ratner, *Mat. Today* **11**, 46-50 (2008).
- 5) Y. Dubi and M. Di Ventra, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 131 (2011).
- 6) J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell, and D. T. Morelli, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 471-473 (2013).
- 7) L. Rincon-Garcia, C. Evangelini, G. Rubio-Bollinger, and N. Agrait, *Chem. Soc. Rev.* **45**, 4285-4306 (2016).
- 8) R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223-231 (1957).
- 9) N. E. Mott and H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Clarendon Press, Oxford, 308-314 (1936).
- 10) Y. Dubi and M. Di Ventra, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 131 (2011).
- 11) M. Tsutsui, K. Shoji, M. Taniguchi, and T. Kawai, *Nano Lett.* **8**, 345-349 (2008).
- 12) M. Tsutsui, T. Kawai, and M. Taniguchi, *Sci. Rep.* **2**, 217 (2012).
- 13) M. Tsutsui, T. Morikawa, A. Arima, and M. Taniguchi, *Sci. Rep.* **3**, 3326 (2013).

- 14) C. Evangelini, M. Matt, L. Rincon-Garcia, F. Pauly, P. Nielaba, G. Rubio-Bollinger, J. C. Cuevas, and N. Agrait, *Nano Lett.* **15**, 1006-1011 (2015).
- 15) M. Tsutsui, T. Morikawa, Y. He, A. Arima, and M. Taniguchi, *Sci. Rep.* **5**, 11519 (2015).
- 16) M. Paulsson and S. Datta, *Phys. Rev.* **B 67** 24140 (2003).
- 17) M. Tsutsui, T. Morikawa, K. Yokota, and M. Taniguchi, *Sci. Rep.* **7**, 44276 (2017).
- 18) Z. Wang, J. A. Carter, A. Lagutchev, Y. K. Koh, N. -H. Seong, D. G. Cahill, and D. D. Dlott, *Science* **317**, 5839 (2007).
- 19) L. Cui, W. Jeong, S. Hur, M. Matt., J. C. Klockner, F. Pauly, P. Nielaba, J. C. Cuevas, E. Meyhofer, and P. Reddy, *Science* **355**, 1192-1195 (2017).
- 20) N. Mosso, U. Drechsler, F. Menges, P. Nirmalraj, S. Karg, H. Riel, and B. Gotsmann, *Nat. Nanotechnol.* **12**, 430-433 (2017).