

分子エレクトロニクス素子における電極表面構造に関する研究

Study on the electrode surface structure in molecular electronic devices

魚崎浩平^a、高草木達^a、近藤敏啓^b、田村和久^c、高橋正光^c、水木純一郎^c
Kohei Uosaki^a, Satoru Takakusagi^a, Toshihiro Kondo^b, Kazuhisa Tamura^c, Msamitsu Takahashi^c,
and Jun-ichiro Mizuki^c

^a 北海道大学、^b お茶の水女子大学、^c 日本原子力研究所

^aHokkaido University, ^bOchanomizu University, ^cJASRI

表面 X 線散乱法により、Au(111)単結晶表面に電析した Ag UPD 層上におけるチオール SAM の電気化学的形成／脱離過程をヘキサンチオール (C6SH) を含む KOH エタノール溶液中でその場構造追跡した結果、SAM の脱離に伴い、一部の Ag がストリッピングされることが示された。

Electrochemical formation/desorption of self-assembled monolayer of hexanethiol (C6SH) on an Au(111) electrode modified with underpotentially deposited Ag layers was structurally studied in a C6SH ethanol solution containing KOH using in-situ surface X-ray scattering (SXS) technique. It was found that electrochemical desorption of SAM resulted in partial stripping of the UPD Ag layers.

背景と研究目的

近年電子素子の集積化が旧来の方法ではほぼ限界に達し、個々の原子・分子およびその少数集合体（クラスター）を用いてデバイス化を試みる研究が盛んに行われている。中でも種々の機能を自在に制御できる、分子エレクトロニクスに対する期待は大きい。既に長鎖分子を用いて、固体表面上で配線（分子ワイヤ）を行う試みがなされているが、分子を 2 つの電極で挟んで電圧を印加した場合、どういった機構で電流が流れるのかといった根本的な問題については、適当な試料や測定技術が少ないため、不明な点が多い。金上のチオールなどの自己組織単分子層

(Self-assembled monolayer、SAM) は、配向性が規定されており、本目的に優れた系であるため、近年、金属製の走査プローブ探針を用いた電流-電圧曲線 (IV カーブ) 測定を行い、基板の種類や分子の鎖長、分子と基板の結合様式等により、導電性がどのように変化するかを調べる研究が活発に行われるようになってきた[1,2] (図 1)。しかし多くの研究は試料の原子・分子レベルでの SAM の分子配列、電極表面構造の評価が不十分なまま議論がなされている。

本研究では放射光を用いた表面 X 線散乱 (SXS) 法を用いることでアルキルチオール SAM の吸着した電極界面構造を正確に決定

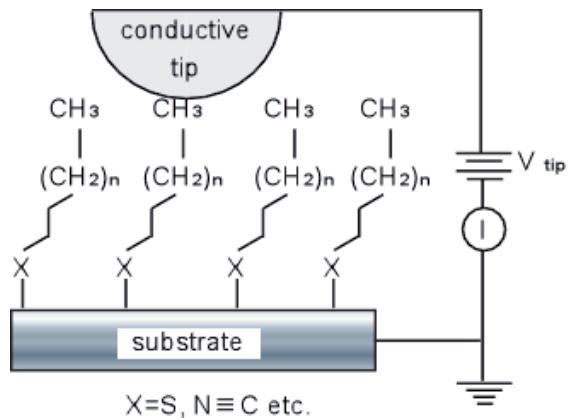


Fig.1 Molecular conductivity measurement using SAM by conductive probe AFM.

することを目的とした。これまでの我々の研究で金電極での SAM 形成は明らかになっており、ここでは Ag を UPD により異種金属修飾した金表面でのチオール SAM 形成および脱離に伴う基板構造変化を測定し、異種金属修飾による効果を検討した。

実験

Au(111)上に Ag を 2 層、UPD させた基板[3]を SXS その場観察用電気化学セル[4]にセットし、 $100 \mu\text{M}$ のヘキサンチオール(C6SH)を含む 20 mM KOH エタノール溶液中に、電位をチオールの吸着しない-1.4 V (vs. Ag/AgCl) で浸漬し、SPring-8 BL14B1 の κ 型六軸回折計に装着して SXS 測定を行った。用いた X 線の波長は下地金基板の蛍光の影響が少ない 1.100 \AA とした。

結果および考察

まず電位を変えずに-1.4 V での (00) ロッド測定を行った (図 2 (a))。電極表面には溶液に浸す前と同様に Ag は 2 層ついていることが確認された[3]。電極電位を 5 mV/s で正方向に掃引し、 0 V に保持して測定を行った (図 2 (b))。 0 V ではチオールが表面に吸着

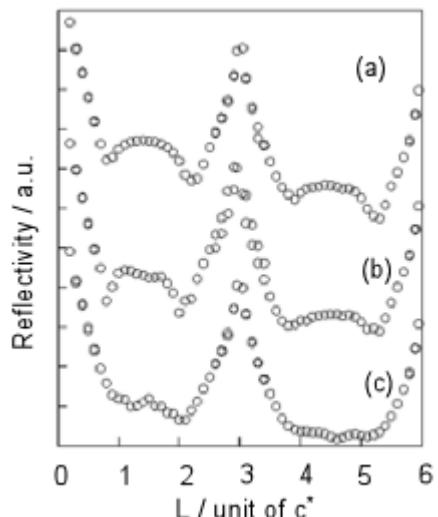


Fig.2 Specular rod profiles measured at each electrode potential in $100 \mu\text{M}$ C6SH ethanol solution containing 20 mM KOH; (a) at -1.4 V (vs. Ag/AgCl), (b) at 0 V , (c) at -1.4 V again.

し、SAM が形成されている。図 2 (b) の反射率曲線は、ロッドシミュレーションにおいて硫黄原子 (S) を Ag が 2 層ついた Au 表面に吸着させることでほぼ再現できた。続いて電極電位を 5 mV/s で負方向に-1.4 V まで掃引することで SAM を脱離させ、再度この電位に保持して測定を行った (図 2 (c))。図 2 (c) を見ると (a) とは異なり、Ag は 2 層保持されておらず、またシミュレーションの結果から約 1.5 層分の Ag しか存在しないことがわかった。このことは SAM の脱離にともない、Ag がストリッピングされたことを示している。Au 表面上での SAM ではこのような現象は観察されておらず、UPD Ag 層と SAM の強い相互作用に起因するものと考えられる。SAM 形成時の SAM 被覆率、Ag 層や Au 層の面間距離等の詳細は、現在改良中のシミュレーションプログラム及びフィッティングプログラムを用いて解析を進めている。

今後の展開

面内回折測定を行い、SAM 形成・脱離に伴

う面内構造変化を明らかにする。また金属製の走査プローブ探針を用いた電流-電圧曲線(IV カーブ)測定を行い、UPD による異種金属修飾の効果を検討する。

参考文献

- [1] A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, J. Tomfohr, V. B. Engelkes, and C. D. Frisbie, *Adv. Mater.*, **15** (2003) 1881.
- [2] J. Zhao and K. Uosaki, *Nano Lett.* **2** (2002) 137, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 2034, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 17129.
- [3] T. Kondo, J. Morita, M. Okamura, T. Saito, and K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.*, **532** (2002) 210.
- [4] T. Kondo, K. Tamura, M. Takahashi, J. Mizuki, and K. Uosaki, *Electrochimi. Acta.*, **47** (2002) 30.