

自己組織化単分子層を用いた分子-金属電極接合形成過程の XAFS 追跡

XAFS Study of the Formation Processes of Metal-molecule-metal Junction using Self-assembled Monolayer

魚崎浩平^a、高草木達^a、北村 健^a、近藤敏啓^b、市川玲奈^b、
田村和久^c、高橋正光^c、水木純一郎^c

Kohei Uosaki^a, Satoru Takakusagi^a, Ken Kitamura^a, Toshihiro Kondo^b, Reina Ichikawa^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日本原子力研究開発機構

^aHokkaido University, ^bOchanomizu University, ^cJAEA

Au(111) 又は Si(111) 単結晶表面上に、フリーなチオール基を有する自己組織化単分子層 (Self-assembled monolayer, SAM) を形成後、チオール基へ Pt 錯体イオン (PtCl_4^{2-}) を吸着させ、電気化学的に還元することで、Pt/SAM/Au(111) または Pt/SAM/Si(111) からなる金属-分子-金属 (半導体) 接合を構築した。接合形成過程において Pt 錯体イオン吸着時、電気化学的還元後の Pt 原子周りの構造を XAFS 法により評価した。

A metal-molecule-metal or a metal-molecule-semiconductor junction, consisting of Pt layer formed on top of SAM on Au(111) or Si(111), was constructed by electrochemical deposition of Pt by reducing Pt complex (PtCl_4^{2-}) adsorbed on the free thiol end group of the SAM formed on Au(111) or Si(111). Local structure around the Pt center metal of the complex after adsorption on SAM or electrochemical reduction was examined by X-ray absorption fine structure (XAFS).

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。分子エレクトロニクスの研究において、分子を固体表面上に並べ、配線 (分子ワイヤ) を行う試みが多く行われているが、分子を二つの電

極で挟んで電圧を印加した場合、こ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、それを調べるための適当な試料が少ないため、不明な点が多い。我々は最近、表面にフリーなチオール基を持つ分子の自己組織化単分子層 (Self-assembled monolayer, SAM) を金またはシリコン基板上に形成後、そこへの選択的な金属錯体イオンの吸着および電気化学的還元によって、分子レベルで構造の規定された金属-SAM-金属 (または半導

体) 接合を構築できることを見出した [1][2]。本試料は単一分子の導電性を調べる上での理想的な金属-分子-金属 (または半導体) 接合 (metal-molecule-metal or metal-molecule-semiconductor junction) と考えられる。しかしながら上記接合構造の形成過程において、金属錯体イオンの吸着状態や電気化学的還元後の金属層の構造についてはよくわかっていない。そこで本研究では、XAFS 法により上記事項について検討した。ここではシリコン基板上での結果について報告する。

実験

NH_4F 水溶液中での処理により [3]、原子レベルで平滑化した水素終端化 Si(111) 表面を、Ar 雰囲気下のグローブボックス中で 11-メルカプト-ウンデセン中に浸漬し、紫外光を照射することで末端チオール単分子層 ($\text{HSC}_{11}\text{H}_{22}\text{-Si}(111)$) を作成した。分子層を形成した試料を、5 mM K_2PtCl_4 水溶液に 20 min 浸漬することで、Pt 錯体イオンを吸着させた。電気化学的に還元する場合は、試料を 50 mM 硫酸中で +0.4 V (vs. Ag/AgCl) とした。試料を SPring-8 BL14B1 の κ 型六軸回折計に装着し、Pt L_3 吸収端の蛍光 XAFS 測定をおこなった。Pt L_α の蛍光 X 線の検出には、19 素子の Ge 半導体検出器 (SSD) を用いた。また測定中は試料周りを高純度 N_2 雰囲気とした。

結果および考察

図 1(a) は $\text{HSC}_{11}\text{H}_{22}\text{-Si}(111)$ を 5 mM K_2PtCl_4 水溶液に 20 min 浸漬後の XAFS スペクトルである。偏光依存性についても測定した (s-polarization は表面水平方向、p-polarization は表面垂直方向)。図 1(b) は図 1(a) から抽出した

Pt L_3 端での EXAFS $k^3 \chi(k)$ スペクトルである。図 1(c) はこれらの EXAFS スペクトルをフーリエ変換した結果である。

図 1(c) を見ると、両者に顕著な偏向依存性が見られることがわかる。表面水平方向で観察されている 2\AA および 3\AA 付近のピークは Pt-Pt に由来する振動と推測されるが、表面垂直方向ではあまり観察されていない。詳細な

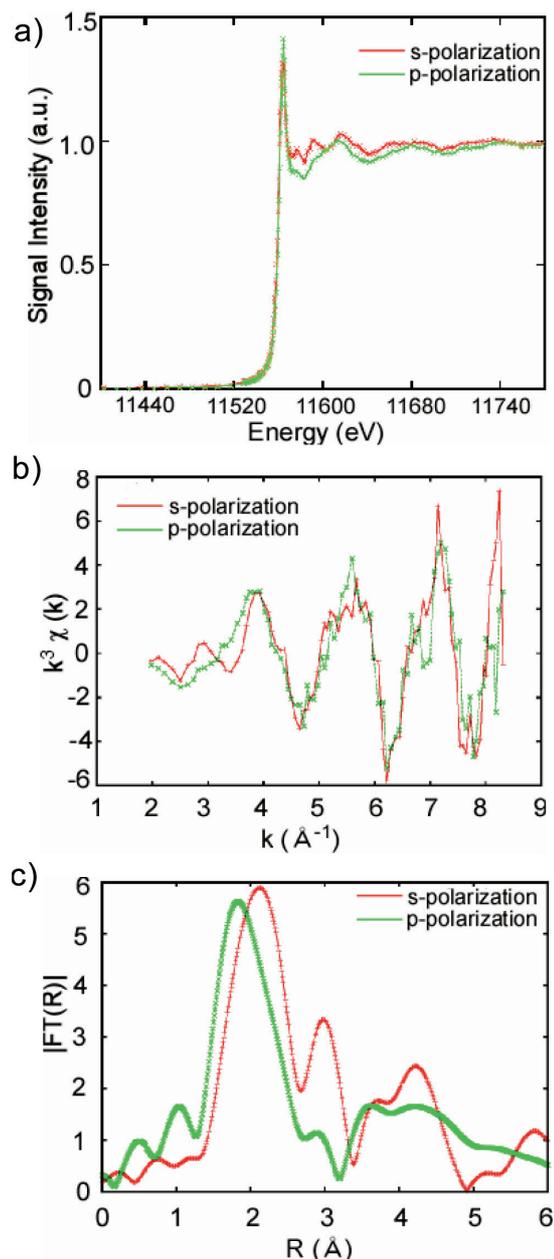


Figure 1 (a) Pt L_3 -edge spectra of $\text{HSC}_{11}\text{H}_{22}\text{-Si}(111)$ after immersion in 5 mM K_2PtCl_4 aqueous solution for 20 min. (b) EXAFS spectra. (c) Magnitude of the Fourier transform of the EXAFS spectra.

構造解析は現在進行中であるが、本結果は二次元的な Pt 原子層の形成を示唆する。

今後の課題

本結果は $\text{HSC}_{11}\text{H}_{22}\text{-Si}(111)$ を K_2PtCl_4 水溶液に浸漬後、電気化学的還元処理を行わずとも錯体イオンは還元され、Pt 層が析出していることを示唆している。これは我々がすでに得ている XPS の結果と一致している。一方で、基板が $\text{Au}(111)$ の場合 (SAM 分子はベンゼンジメタンチオール、 $\text{HSC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S-Au}(111)$) では、錯体溶液に浸漬しただけでは Pt 層は析出せず還元処理が必要であることから、基板による効果が重要といえる。今後基板による析出様式の違いについて検討していく。

文献

- [1] Deyu Qu and Kohei Uosaki, *Chem. Lett.*, **35** (3) (2006) 258.
- [2] Deyu Qu and Kohei Uosaki, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 17570.
- [3] S. Nihonyanagi, D. Miyamoto, S. Idojiri, and K. Uosaki, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, (2004)7034.

参考文献

- [1] T. Kondo, J. Morita, M. Okamura, T. Saito, and K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.*, **532** (2002) 210.
- [2] T. Kondo, K. Tamura, M. Takahashi, J. Mizuki, and K. Uosaki, *Electrochim. Acta.*, **47** (2002).