

金表面におけるグラフェンナノリボン生成過程における不飽和結合の変遷 Transformation of unsaturated CC bonds during the formation of graphene nanoribbon on Au(111)

遠藤 理^{1*}、中村 将志²、雨宮 健太³

1. 東京農工工、〒184-8588 小金井市中町 2-24-16

2. 千葉大工、〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

3. KEK-PF、〒305-0801 つくば市大穂 1-1

O. Endo^{1*}, M. Nakamura², K. Amemiya³

1. Department of Organic and Polymer Materials Chemistry, Faculty of Engineering,
Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan

2. Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University,
Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

3. Photon Factory, IMSS, KEK, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

炭素の単原子シートであるグラフェンを一定幅で切り出した物質はグラフェンナノリボン(GNR)と呼ばれ、リボン幅やエッジの構造によってバンドギャップを制御できることから、次世代のデバイス材料として注目を集めている。近年金(111)面を利用した bottom-up のアプローチによる GNR 作成法が報告されている[1-2]。これらの手法では、出発物質となる芳香族化合物を精密合成し、金表面で自己組織化させた後真空中における熱重合により GNR を得ている。我々は出発物質の簡略化のため、鎖状のアルカン分子を原材料とした GNR 作成を試みている[3]。GNR 生成はアルカンからの脱水素反応による鎖状不飽和炭化水素の生成を経て芳香環の生成と成長によって進行すると考えられる。本研究では金(111)面に吸着した直鎖アルカン単分子層の熱脱水素反応過程を炭素の K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光(C K-NEXAFS)によって解析した。芳香環生成の判別のため、臭素との反応を調べた。

2 実験

超高真空中で金(111)面を Ar⁺スパッタ(1.5 keV, 5 μ A)およびアニール(880 K)により清浄化し、室温で *n*-C₃₅H₇₂ または *n*-C₄₄H₉₀ を蒸着し単分子層を形成させた。その後基板温度を 400-650 K まで適宜上昇させた。臭素は臭化銀の電解により発生させ室温で dose した。臭素の dose 量は 30 μ A×15 分を一単位(表面上の炭素原子の約 100 倍に相当)として時間で調節した。C K-NEXAFS 測定は PF の BL-7A で MCP 検出器を用いた部分電子収量法(阻止電位 200 V)により面内方向を主に観測する直入射(NI)と面直方向

を観測する斜入射(GI)条件で行った。入射光のエネルギー較正には 285.5 eV に現れるグラファイトの 1s $\rightarrow \pi^*_{CC}$ 遷移(π^*_{CC} 遷移)を用いた。入射光強度 I_0 は上流に設置した金メッシュの光電流によって測定した。

3 結果および考察

図 1 に金(111)面に形成した *n*-C₄₄H₉₀ 単分子層を 550 K に加熱し臭素を dose した際の C K-NEXAFS スペクトル変化を示す。図 1a は NI、1b は GI のスペクトルである。加熱前の NI のスペクトルにおいて 292 eV 付近に顕著に現れている吸収は σ^*_{CC} 遷移に帰属され、分子軸が表面に平行であることを示している。また 287-288 eV 付近の吸収は $\sigma^*_{CH/R}$ 遷移(R は Rydberg 状態を表す)に帰属され、偏光依存から炭素骨格面が表面に平行な flat-on 配向であることが分かる[3]。図 1c の GI 拡大図から分かるように、550 K での加熱により $\sigma^*_{CH/R}$ 遷移強度が減少し GI で 284-285 eV に新たに吸収が生じている。この新たな吸収は π^*_{CC} 遷移に帰属され、加熱によって脱水素反応が進行し不飽和結合が生じたことに対応していると考えられる。臭素の二単位以上の dose によって π^*_{CC} 遷移のうち 284 eV 付近の吸収強度が減少し GI で 288 eV 付近に σ^*_{CBr} 遷移が生じた。これは不飽和結合に臭素が付加したことを示唆しており、低エネルギー側の π^*_{CC} 遷移は臭素が容易に付加する非芳香族性の不飽和結合由来であったことを示していると考えられる。一方、285 eV 付近の吸収強度には変化がなかったことから、臭素の付加しない、芳香族性の不飽和結合由来であることが示唆される。このことは 550 K で芳香環が形成され始めていることを示している。

図 1d に試料をさらに 650 K に加熱し臭素を dose した時の GI のスペクトル変化を示す。この温度までの加熱で $\sigma_{\text{CH/R}}^*$ 遷移強度がほぼ消失し π_{CC}^* 遷移強度が上昇していることから、脱水素反応が完了したことを示していると考えられる。臭素の dose によって 550 K に加熱した試料と同様に 284 eV 付近の π_{CC}^* 遷移強度がやや減少した。288 eV 付近の σ_{CBr}^* 遷移はあまり明確には表れていないが、臭素が付加する非芳香族性の不飽和結合が 650 K でも一部残存していたことを示していると考えられる。 π_{CC}^* 遷移のエネルギー位置をみると、グラフェンの 285.5 eV よりも低エネルギーであり、ペリレンのスペクトル[4]に類似していることから、比較的幅の狭い GNR が生じていると考えられる。また二単位 dose 後には吸収端の位置が 0.1 eV 程度低エネルギーシフトした。加熱履歴の異なる他の試料のスペクトルで、臭素 dose による吸収端の 0.2–0.3 eV 程度の低エネルギーシフトが観測された。GNR あるいは多環芳香族炭化水素において、ジグザグエッジ型とアームチェア型のエッジでは前者の方が低エネルギー側に π_{CC}^* 遷移が現れることが理論的に予想されている[5]。このことから、臭素の dose によるエッジ構造の変化が吸収端の低エネルギーシフトの原因となっていることが考えられる。一方、臭素に対して GNR あるいは多環芳香族炭化水素から電荷移動が起こった場合にも、空軌道が生じることによって吸収端位置の低エネルギーシフトが起こると考えられる。

4 まとめ

金(111)面における直鎖アルカンの脱水素反応を C K-NEXAFS で解析した。550 K で生じる π_{CC}^* 遷移は 284 eV 付近と 285 eV 付近の二つのピークからなり、低エネルギー側のピークは臭素の dose によって減少したことから非芳香族性の不飽和結合由来であることが示された。650 K までの加熱で脱水素が完了、芳香環が生成・成長し、臭素 dose によってエッジ構造の変化または電荷移動による吸収端の低エネルギーシフトが見られた。

参考文献

- [1] J. Cai, et al., *Nature* **466**(2010)470.
- [2] P. Ruffieux et al., *Nature* **531**(2016)489.
- [3] O. Endo et al., *Surf. Sci.* **635**(2015)44.
- [4] H. Oji et al., *J. Chem. Phys.* **109**(1998).
- [5] Z. Hou et al., *J. Phys. Chem. C* **115**(2011)5392.

* oendo@cc.tuat.ac.jp

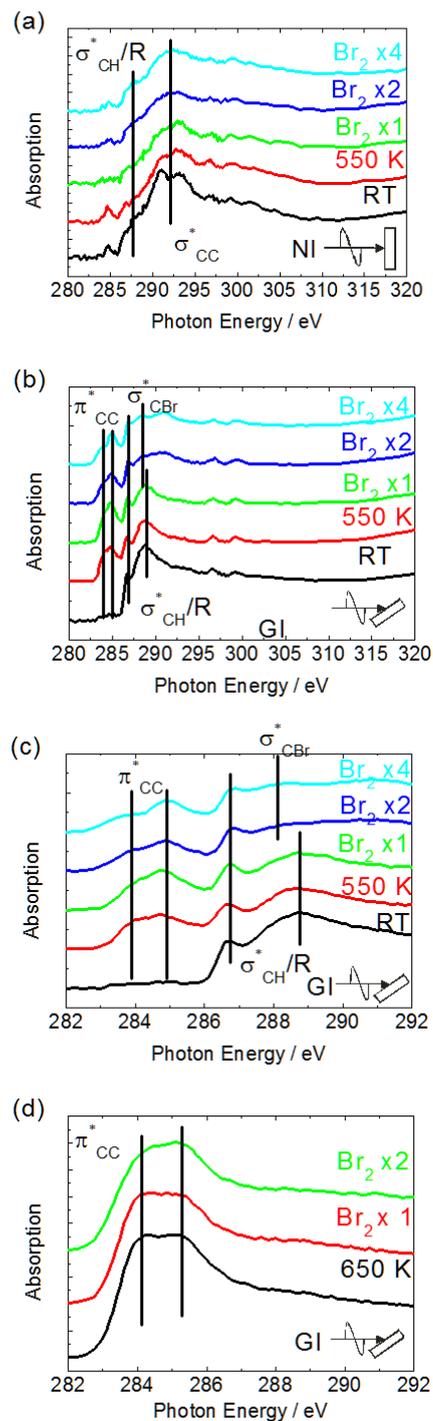


図 1。金(111)面に形成した $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$ 単分子層を 550 K に加熱し Br を dose した際の C K-NEXAFS スペクトル変化。(a)NI。(b)GI。(c)GI 拡大図。(d)650 K に加熱し Br を dose した際の C K-NEXAFS スペクトル変化。GI。