

## C K-NEXAFS におけるナノグラフェンの量子サイズ効果 Quantum size effects in C K-NEXAFS of nano graphene

遠藤 理<sup>1\*</sup>、田 旺帝<sup>2</sup>、中村 将志<sup>3</sup>、雨宮 健太<sup>4</sup>

1. 東京農工工、〒184-8588 小金井市中町 2-24-16

2. 国際基督教大学、〒181-8585 三鷹市大沢 3-10-2

3. 千葉大工、〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

4. KEK-PF、〒305-0801 つくば市大穂 1-1

O. Endo<sup>1\*</sup>, Wang-Jae Chun<sup>2</sup>, M. Nakamura<sup>3</sup>, K. Amemiya<sup>4</sup>

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

2. International Christian University, Tokyo 181-8585, Japan

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

4. 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はその特異なバンド構造に基づく電子物性により注目を集めている低次元物質である。グラフェンをさらに微細化して得られるグラフェンナノリボンやグラフェン量子ドットは、次元およびサイズの縮小やエッジの導入によって量子化された電子状態やグラフェンに存在しないバンドギャップが現れるため、炭素を利用した次世代のデバイス材料としても有力視されている。また欠陥の導入されたグラフェンは磁性の発現や触媒点となることによる応用展開が期待されている。このような加工グラフェンの作成法を確立し構造や物性の評価を行い、理論との対応をより詳細に検討するためには様々な手法による解析を行う必要がある。炭素の K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光 (C K-NEXAFS) 法は、炭素の周りの局所的な構造および電子状態をとらえることが出来るため、炭素材料の評価に適した手法である。

グラフェンは白金などの遷移金属表面において炭化水素の熱分解によって作成することが出来る。これまで我々は白金(111)面において直鎖アルカンやベンゼンなどを炭素源としてグラフェンの作成を行い C K-NEXAFS による評価を行ってきた。その結果数種類の異なる特徴を示すスペクトルが得られた。本課題ではその原因を明らかにするため反応温度と反応種を系統的に変え C K-NEXAFS 測定を行った。

### 2 実験

実験は KEK-PF の軟 X 線分光ステーション BL-7A で行った。超高真空中で Ar<sup>+</sup>スパッタリング(1.5 keV)、酸素アニール(2×10<sup>-7</sup> Torr, 800 K)、フラッシュアニール(1200 K)によって白金(111)面を清浄化した。C K-NEXAFS 領域の掃引によって表面における炭素の残留がないことを確認した後基板を 800~1200 K に加熱し、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼンを 2-4×10<sup>-7</sup> Torr dose して 15 分~1 時間保持すること

で熱分解およびグラフェンの成長を進行させた。C K-NEXAFS 測定は阻止電位-200 V を印加して低速の電子をカットする部分電子収量法によって行った。直線偏光した入射光の試料表面に対する入射角を 90° (直入射, normal incidence: NI)、55° (魔法角入射, magic angle incidence MI)、15° (斜入射, grazing incidence: GI) とすることで偏光依存を測定した。入射光強度  $I_0$  は上流の金メッシュの光電流で測定した。入射光のエネルギーはグラファイトの 1s→ $\pi^*_{cc}$  遷移 ( $\pi^*_{cc}$  遷移) のピーク位置(285.5 eV) で較正した。測定は全て室温で行った。スペクトルは直線のバックグラウンドを除去した後励起エネルギー320 eV における吸収強度で規格化を行った。

### 3 結果および考察

図 1 にベンゼンを反応種として得られたグラフェンの C K-NEXAFS スペクトルを示す。(a)-(c) はそれぞれ偏光方向が表面平行となる NI、偏光依存の平均を与える MI、面直方向が主となる GI のスペクトルである。黒線は 800 K、ベンゼン雰囲気下で 1 時間反応させた後、ベンゼンを排気し 1100 K 超で 1 時間加熱した試料(低温作成試料)のもので、赤線は 1100 K 超、ベンゼン雰囲気下で 1 時間加熱した試料(高温作成試料)のものである。高温作成試料のスペクトルは HOPG のスペクトルに類似しており、白金(111)面におけるグラフェンの既報のスペクトルと一致している[1]。一方低温作成試料のスペクトルは我々が以前 *n*-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> や *n*-C<sub>44</sub>H<sub>90</sub> を反応種として作成したグラフェンのスペクトルに類似している[2,3]。 *n*-ヘキサンやシクロヘキサンで同様の試料作成を行った結果、反応種によらず反応温度によってこれらの二種のスペクトルに収束することが分かった。

各スペクトルにおいて 285 eV 付近の吸収バンドは  $\pi^*_{cc}$  遷移、292 eV 付近の吸収バンドは  $\sigma^*_{cc}$  遷移に帰属される。NI で後者が、GI で前者が強調されている

ことから、どちらの試料においてもグラフェンの炭素骨格面が白金(111)基板表面に平行であることを示している。MI スペクトルを比較すると高温作成試料で 291.8 eV に鋭く現れているバンドが低温作成試料のスペクトルでは観測されていないことが分かる。この吸収バンドは  $\sigma^*_{cc}$  遷移のうち内殻のホールの影響を大きく受けた終状態であるエキシトンへの遷移に帰属されている[4]。このことから低温作成試料において  $\sigma^*_{cc}$  エキシトンの生成が阻害されていることが示唆される。また NI のスペクトルでは 290 eV 付近の  $\sigma^*_{cc}$  遷移の吸収の立ち上がりが低温作成試料では早くなっており、距離の異なる CC 結合が存在している可能性を示唆している。さらに GI のスペクトルにおいて低温作成試料の方が  $\pi^*_{cc}$  遷移のピーク幅がやや広く、284 eV 付近の肩の吸収強度が大きい。この肩は(i)炭素白金結合の形成に基づく  $\sigma^*_{Cp}$  遷移、(ii)グラフェンエッジの炭素における吸収、(iii)格子内の欠陥の炭素における吸収に帰属されている[5]。このことから低温作成の試料はエッジまたは欠陥が比較的多い状態であることが示唆される。実際低温作成試料と同様のスペクトルを示した  $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$  を白金上に室温で蒸着した後 1000 K まで加熱した試料の走査トンネル顕微鏡観察の結果では直径 20 nm 程度のサイズのグラフェンのアイランドが観測された[3]。今回の低温作成試料の最終処理温度は高温作成試料と同じであることから、炭素源の供給が止まることによってアイランド同士の接合や欠陥の修復が行われにくくなっていると推測される。また  $\pi^*_{cc}$  遷移のピークを与える  $\pi^*_{cc}$  エキシトンと比較して  $\sigma^*_{cc}$  エキシトンの生成は欠陥やエッジの存在によって阻害されやすいと考えられる。

#### 4 まとめ

白金(111)面で炭化水素の熱分解によって作成したグラフェンの C K-NEXAFS 法による解析を行った。低温作成で得られたグラフェンのスペクトルから試料中にエッジや欠陥が多く混入していることが示唆され、炭素源導入時の反応温度がグラフェンの品質を決定する大きな要因であること、 $\sigma^*_{cc}$  エキシトンの生成は欠陥やエッジの存在によって阻害されやすいことが分かった。

#### 参考文献

- [1] A. B. Preobrajenski et al., *Phys. Rev. B* **78**(2008)073401.  
 [2] O. Endo et al., *J. Phys. Chem. C* **117**(2013)21856.  
 [3] O. Endo et al., *Surf. Sci.* **681**(2019)32.  
 [4] O. Wessely et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**(2005)167401.  
 [5] W. Hua et al., *Phys. Rev. B* **82**(2010)155433.

\* oendo@cc.tuat.ac.jp

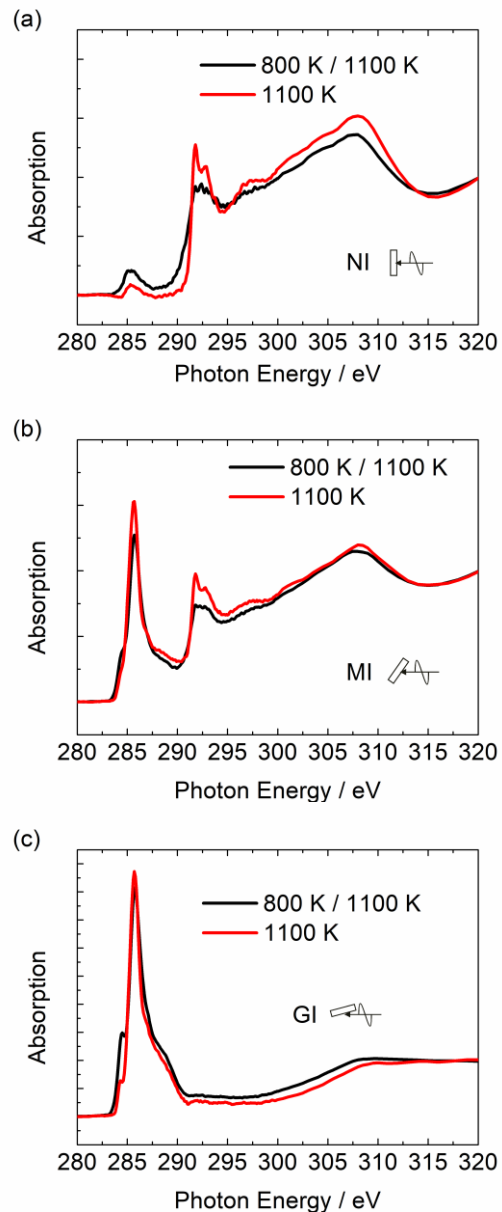


図1. 低温作成(黒線)および高温作成(赤線)グラフェンの C K-NEXAFS スペクトル。(a)NI。(b)MI。(c)GI。