

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010 ~ 2012

課題番号：22760027

研究課題名（和文） 固体表面における  $\pi$  共役系の高さ制御

研究課題名（英文） Height control of pi-conjugated systems on solid surfaces

研究代表者

遠藤 理 (ENDO OSAMU)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：30343156

研究成果の概要（和文）：有機分子やグラフェンなどは、新しいフレキシブルなナノデバイスの材料として重要な物質である。炭素系デバイスの電子物性を左右する  $\pi$  共役系を詳細に理解するため、高さに依存した  $\pi$  共役系の電子状態解析を目指し、深さ分解炭素 K 吸収端 X 線吸収微細構造分光法を開発・発展させた。吸収に比例して放出されるオージェ電子の放出角分布を解析し、白金(111)表面に作成した単層グラフェンとその上の直鎖アルカン単分子層のスペクトルの分離に成功した。

研究成果の概要（英文）：Organic and carbon-based materials are important for constructing novel flexible nano-devices. The electronic properties of devices are strongly related to the pi-conjugated systems, which interact with the substrate depending on the height. In this study, X-ray absorption fine structure spectroscopy at the carbon near K-edge has been developed for the height (or depth)-dependent analysis, and the spectra for the n-alkane monolayer is separated from those of the monolayer graphene grown on the Pt (111) surface as a demonstration.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：表面化学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：表面・X線吸収分光・ $\pi$ 共役系

## 1. 研究開始当初の背景

有機薄膜や炭素材料の電子物性は HOMO-LUMO を構成する  $\pi$  共役系の性質に大きく左右される。固体表面において有機分子が自己組織化した単分子層を出発構造とし、加熱処理や紫外線照射などによって、構造が規定された二次元  $\pi$  共役系であるジアセチレンや、二次元  $\pi$  共役系であるグラフェンなどを単分子層の形で作成することができること

が知られていた。このような単分子層は  $\pi$  共役系本来の性質を調べる上で興味深い試料であるが、基板である固体表面との距離(基板上の高さ)により変化する固体表面との相互作用の効果を考慮する必要がある。そのため、 $\pi$  共役系の高さを制御した試料を作成し、高さごとに軌道を選択的に解析する手法を開発し、確立することが重要であった。

X線吸収端近傍微細構造分光法(NEXAFS)は、内殻を励起し、励起原子周りの局所的な空軌道の分布を観察することで、有機薄膜の構造や電子状態を解析する有力な手法である。励起エネルギーによる元素選択性は広く利用されていたが、有機薄膜や炭素材料中で、注目する $\pi$ 軌道を選択的に解析するためには、炭素のK吸収端(C K-edge)の測定を行い、同一元素種で遍在する炭素原子を何らかの属性で判別する手法が必要であった。通常薄膜や表面吸着系のNEXAFS測定では、X線吸収に比例して放出されるオージェ電子を主に計数する部分電子収量法が採用される。電子が試料から放出される際、試料中の励起原子の深さ位置により、減衰の度合いが異なるため、放出角分布が励起原子の深さ方向の位置に関する情報を含んでいるが、これまではこの情報は検出器で合算されることによって失われていた。

そこで本研究では、磁性薄膜のX線磁気円二色性スペクトルの測定で適用されていたイメージング検出器を用いた深さ分解測定法を有機薄膜・炭素材料に応用し、電子の放出角分布を解析することによってC K-NEXAFSスペクトルを深さごとに分離する手法の発展に取り組んだ。将来的には $\pi$ 共役系の高さや電子状態の相関を明らかにすることにより、有機・炭素デバイスの物性を制御する手段の発展につながると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究は固体表面に基板との間の距離(高さ)を制御した $\pi$ 共役系を構築すること、および高さに依存した電子状態解析法として、深さ分解C K-NEXAFS法を開発・発展させることを目的とした。

## 3. 研究の方法

深さ分解C K-NEXAFS法は、図1上に示したイメージング検出器を用い、炭素のオージェ電子を主な成分とするエネルギー250 eV程度の電子の放出角分布を測定することにより行った。深さ $d$ の炭素原子から放出される電子は材料中平均自由行程 $\lambda$ で減衰するため、表面から測った角度 $\theta$ 方向での電子の強度は、 $\exp(-d/(\lambda \sin \theta))$ に比例する形となる。

実験的に得られた各励起エネルギーにおける電子強度分布を検出器上の座標 $x$ に対してプロットすると図1下のような電子強度の減衰曲線が得られる。検出器の形状や表面粗さなどの効果により理論曲線と完全には一致しないが、強度が深さ $d$ に対して指数関数的に依存すると考えると、実験曲線の比を計算することにより深さの指標とすることができる。特定の励起エネルギーが上下層のどちらかに特徴的な遷移に対応することが分

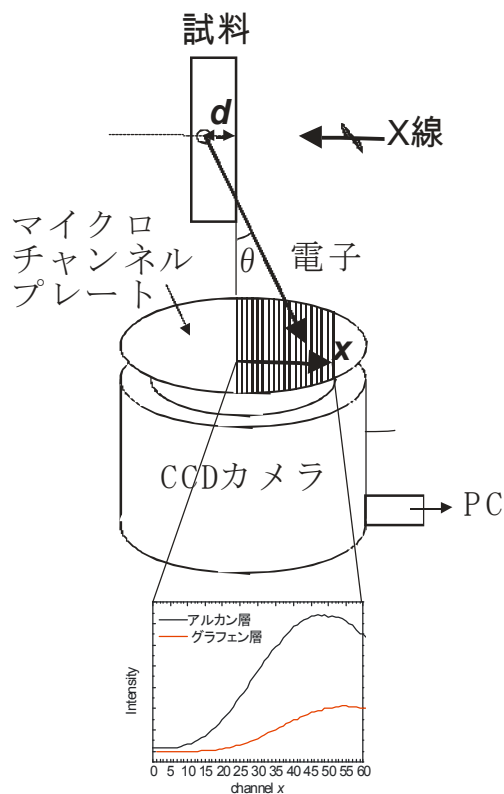


図1. 深さ分解C K-NEXAFS測定装置図。

かる場合はこれを標準とし、各励起エネルギーにおける減衰曲線を、上下層を表す曲線でフィットすることで、スペクトルを上下層に分離した。

深さ分解C K-NEXAFS測定法開発のための試料として、金(111)面に作成したパラ置換ベンゼンチオール(self-organized monolayer, SAM)および白金(111)面に作成した単層グラフェン上に形成した直鎖アルカン単分子層を採用した。

## 4. 研究成果

図2に深さ分解C K-NEXAFS法により上下層に分離したスペクトルの例を示す。

(1) 金(111)面における置換ベンゼンチオール自己組織化単分子層(SAM)。

金(111)面において、チオール分子は水素解離後、硫黄金結合を形成して吸着し、分子間力によって自己組織化した単分子層を形成する。NEXAFSスペクトルの入射光の偏光依存からベンゼン環の配向角を決定した結果、置換基がメチル基の場合とエチル基の場合で、それぞれ表面から $30^\circ$ 、 $60^\circ$ であることが分かった。このような通常のNEXAFS解析に加え、深さ分解NEXAFS法によってSAM中の一分子に対してスペクトルの分離を行った。分離が可能なのは隣接分子との重なりで高さごとの電子の減衰度合いが異なるためと考えられる(図2(1)右)。図2(1)左のスペクトルにおいて、 $\pi^*$ 軌道への遷移は上下層で観察

されるが、 $\sigma_{\text{CH}}^*$ 、 $\sigma_{\text{CC}}^*$  軌道への遷移はメチル基の寄与分が大きい上層で顕著に観察されている。このように分離スペクトルでは置換基に特有の遷移をより明瞭に観察できることから、分子の特定部位の配向決定に有用な手法であると期待される。

(2) 白金(111)表面に形成した単層グラフェンと、その上に形成した炭素数 36 の直鎖アルカン(ヘキサトリアコンタン)単分子層。

白金(111)面において炭化水素の熱分解反応を起こすと、単層グラフェンが形成される。グラファイト劈開面において、鎖状有機化合物は分子長軸を表面に平行にして物理吸着し、自己組織化によってラメラ様の構造をとる単分子層を形成することが知られている。白金上に形成したグラフェン上でも同様の単分子層が得られることを走査トンネル顕微鏡観察によって確認し、深さ分解 NEXAFS 測定を行った。図 2(2)左に示した分離スペクトルの下層部は、アルカン蒸着前に測定したグラフェンのスペクトルに一致し面直の  $\pi^*$  軌道が顕著に観察されている。一方、上層部はグラフェンのスペクトルを蒸着後のスペクトルから引くことによって得た差スペクトルと良い一致を示し、 $\pi^*$  軌道はほぼなくなり、アルキル鎖由来の  $\sigma_{\text{CH}}^*$  軌道への遷移が強調されていることが分かる。これらのことから、深さ分解法による分離が適切に行われていることが確認できた。

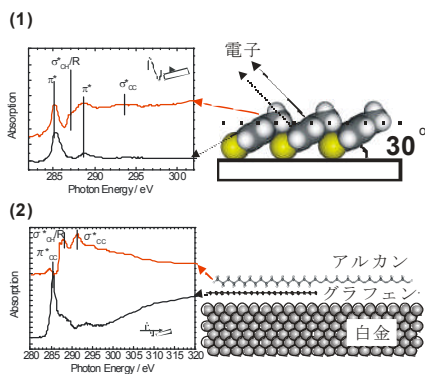


図 2. 深さ分解 C K-NEXAFS 法により上下層に分離したスペクトル。(1)金(111)面に形成したメチルベンゼンチオール自己組織化単分子層。(2) 白金(111)面に形成した単層グラフェン上の炭素数 36 の直鎖アルカン単分子層。斜入射(主に面直を検出)条件。

本研究で開発した手法は有機薄膜の解析における C K-NEXAFS 法の応用範囲を広げるものと期待される。今後は薄膜と固体表面の埋もれた界面などの解析に応用展開していく予定である。また当初計画のうち、高さを制御した  $\pi$  共役系試料の作成法の発展は必ずしも予定通りには進まなかったが、白金よ

りも不活性な金(111)面において、直鎖アルカンの熱分解反応により  $\pi$  共役系が生成できることを見出した。この反応の生成物を金表面での有機分子の自己組織化構造と組み合わせることにより、二次元・三次元的に秩序良く配置した  $\pi$  共役系の構築へと展開していきたいと考えている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

(1) O.Endo, M. Nakamura, K. Amemiya, Separation of C K-NEXAFS Spectra for Layer-by-Layer Analysis of Carbon-Based Thin Films: An n-Alkane Monolayer Adsorbed on a Monolayer Graphene Substrate Grown on a Pt(111) Surface, 査読有, accepted, 2013, DOI: 10.1016/j.elspec.2013.05.003

(2) O.Endo, M. Nakamura, K. Amemiya, Depth-dependent C K-NEXAFS spectra for self-assembled monolayers of 4-methylbenzenethiol and 4-ethylbenzenethiol on Au(111), Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 査読有, 187, 2013, 72-76. DOI: 10.1016/j.elspec.2013.04.012

(3) O.Endo, M. Nakamura, R. Sumii, K. Amemiya, 1D Hydrogen Bond Chain on Pt(211) Stepped Surface Observed by O K-NEXAFS Spectroscopy, The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 116, 2012, 13980-13984. DOI: 10.1021/jp302509k

(4) O.Endo, T. Horikoshi, N. Katsumata, K. Otani, T. Fujishima, H. Goto, K. Minami, K. Akaike, H. Ozaki, R. Sumii, K. Amemiya, M. Nakamura, N. Kosugi, Incommensurate Crystalline phase of n-Alkane Monolayers on Graphite (0001), The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 115, 2011, 5720-5725. DOI: 10.1021/jp1102143

(5) O.Endo, H. Ozaki, R. Sumii, K. Amemiya, M. Nakamura, N. Kosugi, Orientation of n-alkane in thin films on graphite(0001) studied using C K-NEXAFS, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 査読有, 184, 2011, 257-260. DOI: 0.1016/j.elspec.2010.12.035

〔学会発表〕(計 8 件)

① 遠藤理, 金(111)面におけるアルカン単分子層の脱水素反応, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 03 月 26 日, 広島大学 東広島キャンパス (広島)

② 遠藤理, Pt(111)面に形成した単層グラフェン上における直鎖アルカンの凝集構造, 第 6 回分子科学討論会, 2012 年 09 月 18 日, 東京大学本郷キャンパス(東京)

③ 遠藤理, 有機単分子層の深さ分解 C K-NEXAFS 測定, 第 15 回 XAFS 討論会, 2012 年 09 月 11 日, 鳥取白兔会館(鳥取)

④ O.Endo, Orientation Changes of n-Alkane in a Monolayer on Graphene Modified Pt(111) Studied by C K-NEXAFS, CMD-24, ECOS-29, ECSCD-11, CMMP-12, 2012 年 09 月 06 日, エジンバラ国際会議場(イギリス)

⑤ 遠藤理, グラフェン修飾白金(111)面におけるアルカン薄膜の深さ分解 C K-NEXAFS 測定, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012. 3. 24, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス(大阪)

⑥ 遠藤理, 有機薄膜の深さ分解 C K-NEXAFS 測定, 第 14 回 XAFS 討論会, 2011. 9. 11, 岡崎コンファレンスセンター(愛知)

⑦ 遠藤理, グラファイト(0001)面におけるアルカン薄膜の深さ分解 C K-NEXAFS, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011. 5. 6-8. 31 (公開期間), 第 66 回年次大会講演資料公開サイト

⑧ O.Endo, Orientation of n-Alkane in Thin Films on Graphite (0001) Studied by C K-NEXAFS, 37th international Conference on Vacuum UltraViolet and X-ray Physics 2010. 7. 16, Vancouver, Canada

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

遠藤 理 (ENDO OSAMU)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 30343156