自己組織化単分子膜によるグラフェン光酸化反応の制御

Graphene Photo-Oxidation Controlled by a Self-Assembled Monolayer

大阪府立大工 [1]，○(M1)池田 京一郎 [1]，野内 亮 [1]

Osaka prefecture Univ. [1], Keiichiro Ikeda [1], Ryo Nouchi [1]

E-mail: r-nouchi@pe.osakafu-u.ac.jp

1. 序論

グラフェンは炭素原子が蜂の巣格子状に配列した二次元のシートである。単原子の厚みしかない究極的な薄さが一番の構造的特徴であり、その薄さのため、表面に外来原子や分子を化学吸着させることで、性質を大きく変化させることができる。究極的な薄さはまた、下地基板表面の処理や、トランジスタ構造を用いたゲート電圧印加による変調を可能にするため、表面化学反応の効率もこれらに大きく影響を受けることを明らかにしてきた[1,2]。本研究では、電子濃度により反応効率が左右される酸化反応を対象に、グラフェン支持基板の表面を自己組織化単分子膜（self-assembled monolayer; SAM）で修飾することで、SAM 構成分子の双極子による電子濃度変調効果[3]を用いた制御を目指した。

2. 実験方法

図 1 のように双極子モーメントの向きが異なる 2 種のエトキシシランを用意し、SiO_2 基板表面にそれぞれの SAM を形成した。以下、(a) CH_3 SAM、(b) F SAM と呼ぶ。その上に、粘着テープによるグラファイトの剥離を用い、グラフェンを SAM/SiO_2 上に転写した。次に、グラフェン表面に過酸化ベンゾイル (benzoyl peroxide; BPO）を吸着させ、紫外光（UV）を照射した後、レーザーラマン顕微鏡で得られるラマンスペクトルによりグラフェンの酸化反応度を調べた。

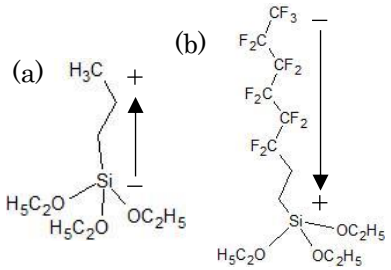

図 1　SiO_2 基板表面修飾に用いた SAM 分子と双極子モーメントの向き。

3. 結果と考察

グラフェンが酸化するとラマンスペクトルにおいて 1350 cm^{-1} 付近に D バンドが現れ、1580 cm^{-1} 付近の G バンドの強度が弱くなる。図 2 に F SAM 基板と CH_3 SAM 基板上での BPO によるグラフェン酸化度の違いを示す。F SAM 上のグラフェンでは UV 照射後に D バンドが見られないのに対し、CH_3 SAM 上のグラフェンには D バンドが確認できる。つまり、酸化反応の進行度は CH_3 SAM 上のグラフェンの方が F SAM 上のグラフェンより大きい。酸化反応は電子が多い状態で起こりやすいため、このことは、CH_3 SAM 上のグラフェンが近接した正電荷の影響を受け、グラフェンに静電的に電子が誘起されて電子濃度が増加したことで理解できる。当日は、酸化剤として BPO を用いた酸化反応だけでなく、大気中の酸素を酸化剤とした反応[2]も併せて議論したい。

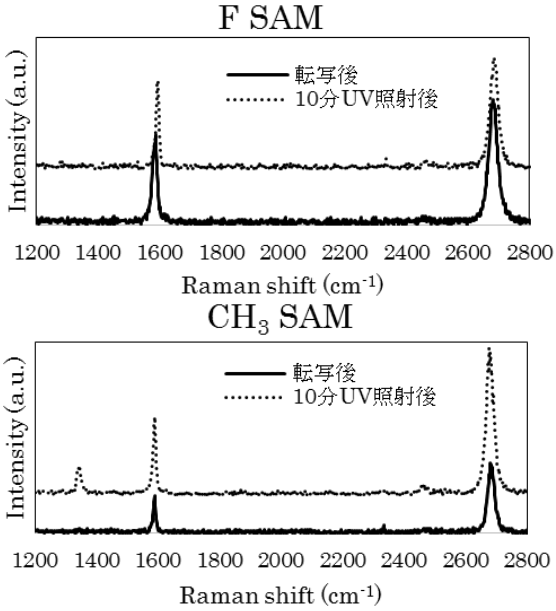

図 2　SAM 分子種によるグラフェン酸化反応の進行度の違い。

参考文献)
[1] X. Fan, R. Nouchi and K. Tanigaki: J. Phys. Chem. C **115** (2011) 12960.
[2] N. Mitoma and R. Nouchi: Appl. Phys. Lett. **103** (2013) 201605.
[3] K. Yokota, K. Takai and T. Enoki: Nano Lett. **11** (2011) 3669.