

液相反応合成した有機分子・カーボンナノチューブ複合材料 の構造

Structural study in liquid phase reacted organic molecule/carbon nanotube composites

竹延 大志^{a,b}, 岩佐 義宏^{a,b}
Taishi Takenobu^{a,b}, Yoshihiro Iwasa^{a,b}

^a 東北大学金属材料研究所, ^bCREST-科学技術振興機構

^aInstitute for Materials Research, Tohoku University, ^bCREST-JST

カーボンナノチューブ(SWNT)に有機分子を液相で反応させた複合体の構造を大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 にて高分解能放射光 X 線回折を行い明らかにした。その結果、気相で反応させた場合には有機分子は SWNT 内に内包されるが、液相で反応させると多くの分子が表面へ吸着する事を定性的に見出した。また、光吸収の実験からは、気相反応の場合も液相反応の場合も有機分子から SWNT に電荷移動が生じている事が明らかとなった。これは、気相と液相を使い分ける事により複雑な構造をした有機分子・SWNT 複合化合物の合成が可能である事を意味している。

The structure of liquid phase reacted organic molecule/single-walled carbon nanotube (SWNT) composite was investigated by synchrotron x-ray powder diffraction measurements on the beam line BL02B2. We clarified that organic molecules are encapsulated in SWNT by vapor phase reaction and they adsorb on surface of SWNT in liquid phase reaction. From optical absorption measurements, the charge transfer between molecules and SWNT was observed in both reactions. Then it is possible that we synthesize new organic/SWNT materials, in which molecules inside and outside SWNT are different.

背景

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、ナノスケールの筒であると同時に高いキャリア移動度を持つ材料であるため、ナノテクノロジーを支える物質として多方面から期待されている。最近では、薄膜によるフレキシブルな基板上への展開も期待されている。材料

開発の方向では、筒の内側の空間も注目されており、フラーレン類を内包した物質 (peapod) は、SWNT の内部空間に物質を内包することが新たな機能化の手法になりうる事を示している。[1][2] これまでに、我々はフラーレン類だけでなく有機分子 (リニアアセン類や Tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ)、

Tetramethyl-tetraselenafulvalene (TMTSF)) の内包も可能であることを SPring-8 での高分解能放射光 X 線回折実験から明らかにしてきた。特に、TCNQ や TMTSF を用いた場合は、分子と SWNT の間で電荷移動が起こり SWNT に対するホールや電子のドーピングが可能である事を発見した。これにより、将来 SWNT トランジスタ作製時に電子状態の制御が可能となる。ただし、実用化を目指すなら更に制御性の高い連続的なドーピング方法の開発が必要である。そこで本研究では、これまで気相で行っていた反応を、液相で連続的に行う事を試みた。また、このような新奇物質に対して高分解能放射光 X 線回折を行い詳細な構造の決定を行ったのでこれを報告する。

実験

実験は BL02B2 の粉末 X 線回折装置を用いて行った。測定装置は、大型デバイシェラカメラとその架台から構成されている。2 θ 軸にカメラ半径 278mm の湾曲型カメラを搭載し、 ω 軸は中空とし通常使用する。この様な BL02B2 の標準的な装置レイアウトで実験を行った。SWNT は高温下レーザー蒸発法で合成し、過酸化水素水、塩酸、水酸化ナトリウムを用いて不純物を取り除いた。このように精製した SWNT は、酸化のためキャップと呼ばれる CNT の先端部が取り除かれており分子の内包が可能な状態になる。最後に、SWNT は既に内部空間に取り込まれた不純物を取り除くため真空下で高温処理した。実験は、全て Si もしくはガラス基板上にスプレー法で製膜した SWNT 薄膜を用いて行った。気相反応では、昇華精製した分子と SWNT を高真空下でガラス管に封じ切り、マッフル炉内で昇

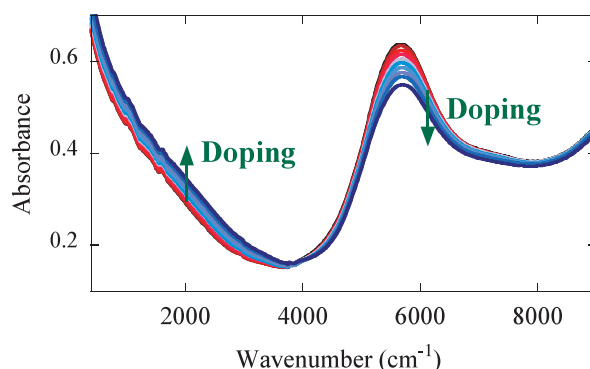


Fig.1. Absorption spectra of liquid phase TCNQ reacted SWNT film.

華温度より若干の高温で反応させた。液相反応は、有機分子を二硫化炭素に溶解し、この溶液を連続的に SWNT 薄膜に滴下する事によって反応を行った。電荷移動の確認は光吸収測定で行い、測定には薄膜の SWNT を用いた。また、今回は薄膜試料を用いた構造解析も試みた。

結果、および、考察

図 1 に、TCNQ を液相で連続的に反応させた SWNT の光吸収スペクトルを示す。低エネルギーの立ち上がりは自由キャリアのドルーデ吸収を、5500cm⁻¹ 近傍のピークは 1 次元系特有のファンホーブ特異点間の吸収であり、分子で言うところの HOMO-LUMO 遷移に相当する。TCNQ を液相で反応させると、低エネルギーの吸収が強くなり、5500cm⁻¹ の吸収が連続的に弱くなっている。この傾向は、分子と SWNT 間での電荷移動を意味しており [3]、連続的なキャリア注入に成功している事を意味する。これは、将来的なデバイスへの応用時に極めて重要な技術となる事が期待される。

液相反応を用いて連続的なキャリアの注入に成功したため、次に液相反応時の複合物質の構造を調べた。図 2 に、液相法を用いて

TCNQを反応させたSWNT薄膜のX線回折パターンを示す。比較のために、反応前のSWNTと気相法で反応させた試料の回折パターンも示した。まず、CNT凝集体は三角格子を形成する事が知られており 二次元三角格子で説明される回折パターンが pristine の試料では観測された。これに対して、気相法で反応させた試料では、ピーク的位置には大きな変化が見られなかったが、 $2\theta \sim 4^\circ$ のピーク強度の減少が観測された。このピークは二次元三角格子の(10)反射に相当し、CNT 内の状態に極めて敏感である事が知られている。例えば、有機分子・ガス分子やフラーレン類が内包された場合も、同様に著しい強度の減少が報告されている。[3][4][5] 薄膜試料であっても有機分子が内包されている事を示している。これに対して、液相法で反応させた試料は(10)ピークの強度に大きな変化が見られない。このことから。液相の場合は気相とは異なりSWNT 内ではなく、SWNT (バンドル) の外壁に分子が吸着していると考えられる。これは、反応方法によってドーピングサイトが選択できる事を意味しており非常に興味深い。具体的には、内包されている分子と外壁に吸着している分子が異なる材料の開発が可能と思われる。

今後の課題

本研究により、SWNT に液相法で連続的に制御性良くキャリアをドーピングする事に成功した。ただし、本手法ではSWNT 外の空間に有機分子を吸着されるため、大気中では不安定な電子をドーピングする有機分子を用いる事は困難と考えられる。今後は、大気中安定で連続的なドーピングが可能なN型ドーピング材料の開

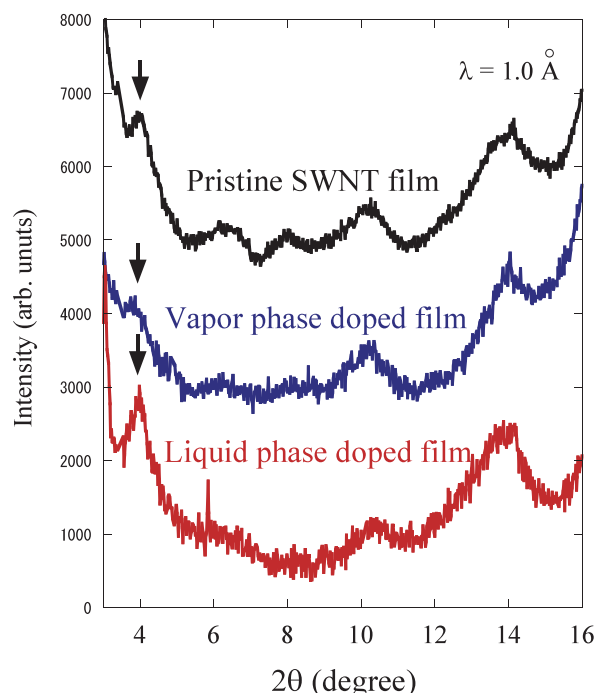


Fig.2. X-ray diffraction patterns of pristine, vapor phase reacted, and liquid phase reacted SWNT films. Arrows show (10) peaks.

発が必要であり、これを試みたい。

参考文献

- 1) J. Lee *et al.*, *Nature* **415** (2002), 1005.
- 2) D. J. Hornbaker *et al.*, *Science* **295** (2002), 828.
- 3) T. Takenobu *et al.*, *Nature Materials* **2** (2003) 683.
- 4) H. Kataura *et al.*, *Appl. Phys. A* **74** (2002), 1.
- 5) Y. Maniwa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999), L668.

発表論文

- [1]竹延大志、村山祐司、岩佐義宏、白石誠司、阿多誠文：第59回年次大会（口頭発表）
- [2]竹延大志：第27回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム（招待講演）
- [3]竹延大志、高野琢、白石誠司、阿多誠文、岩佐義宏：ICSM2004（ポスター発表）