

## 有機分子・カーボンナノチューブ複合化合物の精密結晶評価

竹延 大志<sup>a,b</sup>, 高野 琢<sup>a</sup>, 岩佐 義宏<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> 東北大学金属材料研究所、<sup>b</sup>CREST

**背景：**単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、グラファイトの1層に相当するグラフェンシートを筒状に丸めた構造をしており、それ自体ナノスケールの筒でありナノスケールの線でもあり、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、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資 (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<sup>1),2)</sup>。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) 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。本研究では、単なる有機分子ではなく電子受容能や電子供与能が強い分子を用いることで SWNT 内に分子を内包するだけでなく SWNT と有機分子の間での電荷移動を試みた。また、このような新規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、大型デバイシェラーカメラとその架台から構成されている。2θ 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。内包させる分子には、Tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ)を用いた。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、マッフル炉内で昇華温度より若干の高温で反応させた。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。構造解析には、大気解放する事無く Ar 雰囲気もしくは真空下で直径 0.3mm もしくは 0.5mm のガラスキャピラリーに封入したものをを用いた。測定は、イメージングプレートを用いた透過法により行った。

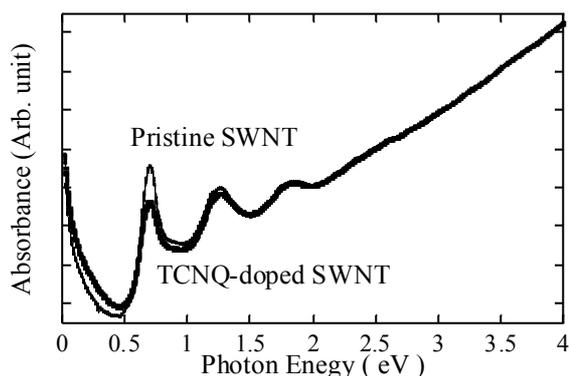


図 1 単層カーボンナノチューブ (Pristine SWNT) と TCNQ を反応させたカーボンナノチューブの光吸収スペクトル。

**結果、および、考察：**図 1 に、光吸収の結果を示す。0.7eV 付近の吸収は、半導体 SWNT における第一電子励起に相当するものである。有機分子を反応させることで強度が減少しており、キャリアのドーピングに成功している事を示している。図 2 に、今回合成した試料の粉末回折パターンを示す。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、有機分子を反応さ

せた試料では、ピークの位置には大きな変化が見られなかったが、 $Q \sim 0.43 \text{ \AA}^{-1}$  のピーク強度の、極端な減少が観測された。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、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<sup>3),4)</sup>。このため、本研究で作成および測定を行った TCNQ を反応させた SWNT でも、TCNQ が SWNT 内に内包されている事を示している。

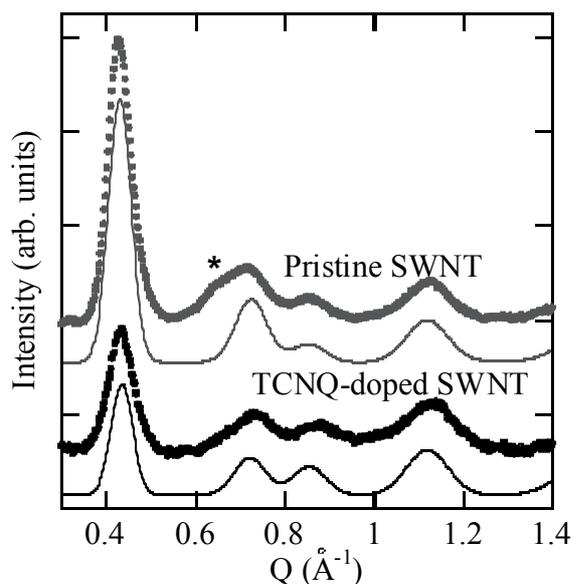


図2 単層カーボンナノチューブ (Pristine SWNT) と TCNQ を反応させたカーボンナノチューブの X 線回折パターン。点線は実測、実線は計算結果を示している。アスタリスクは不純物に起因するピーク。

また、X 線の強度の変化から内包されている分子の数を定量的に決定する事が出来る。まず、SWNT の直径分布がガウス分布であると仮定して Pristine-SWNT の回折パターンを解析的に再現した (図2)。その上で、SWNT 内に一様な筒状の電子分布があると仮定して回折パターンを計算すると実測の結果を非常に良く説明する事が出来た。ここで、電子分布を一様な筒状としたのは SWNT 内で TCNQ 分子が整列している証拠が X 線や電子顕微鏡観察から確認されなかったためである。この解析の結果から得られた分子組成は、TCNQ の数が SWNT の炭素分子 1 個あたり 0.0071(5)個。別の表現をすると、

$C_{140(10)}/TCNQ$  となる。これは、TCNQ が均一に並んでいると仮定すると図3のようになり、密に TCNQ が SWNT 内に内包されている事が明らかとなった。

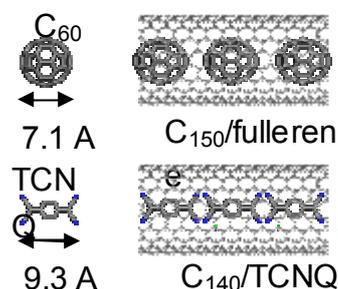


図3 peapod と TCNQ/SWNT の構造模式図。

今後の課題：本研究により、SWNT 内の空間に有機分子を内包し 同時に電荷移動を生じる事に成功した。このような手法は、SWNT を用いたトランジスターの極性制御などで力を発揮すると期待される。今後は、移動する電荷の量 (=内包される分子の量) を制御する必要があり、これを行いたい。

#### 参考文献：

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

#### 発表論文：

- [1] 高野琢、竹延大志、岩佐義宏：金属材料研究所第 105 回講演会 (ポスター発表)
- [3] 竹延大志、高野琢、村山祐司、岩佐義宏、白石誠司、阿多誠文：第 25 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (口頭発表)
- [4] 高野琢、竹延大志、岩佐義宏、白石誠司、阿多誠文：第 25 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (ポスター発表)
- [5] 竹延大志、高野琢、岩佐義宏、白石誠司、阿多誠文：第 64 回応用物理学会学術連合講演会 (口頭発表)
- [6] T. Takenobu, T. Takano, Y. Iwasa, M. Shiraiishi, M. Ata: AIP conference proceeding, accepted.
- [7] T. Takenobu, et. al., Nature Materials, accepted.