

## 有機分子・カーボンナノチューブ複合材料の構造

## Structural study in organic molecule/carbon nanotube composites

竹延 大志<sup>a,b</sup>, 高野 琢<sup>a</sup>, 岩佐 義宏<sup>a,b</sup>Taishi Takenobu<sup>a,b</sup>, Takumi Takano<sup>a</sup>, Yoshihiro Iwasa<sup>a,b</sup><sup>a</sup>東北大学金属材料研究所、<sup>b</sup>CREST-科学技術振興機構<sup>a</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, <sup>b</sup>CREST-JST

カーボンナノチューブ(SWNT)に Tetramethyl-tetraselenafulvalene (TMTSF)を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、TMTSF は SWNT 内に内包されている事が見出された。光吸収の実験から、この材料では大気中安定な電子ドープが TMTSF から SWNT に行われている事が明らかとなった。これは、TMTSF が SWNT 内のナノスケールの空間に閉じ込められているからと考えられる。

The structure of Tetramethyl-tetraselenafulvalene (TMTSF) doped single-walled carbon nanotube was investigated by synchrotron x-ray powder diffraction measurements on the beam line BL02B2. We clarified that TMTSF molecules are encapsulated in SWNT. From optical absorption measurements, TMTSF/SWNT composites were stable in air, although it is N-type doped material. This is due to the fact that SWNT prevents TMTSF from air

## 背景

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、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。[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)) 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 を用いた場合は、分子と SWNT の間で電荷移動が起こり SWNT に対するホールドーピングが可能である事を発見した。本研究では、電子供与能が強い分子を用いることで SWNT への電子ドープを試みた。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、大型デバイセ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中で高温処理した。電子供与能が強い分子には、電荷移動錯体などで知られている Tetramethyl-tetraselenafulvalene (TMTSF)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中で直径 0.3 mm もしくは 0.5mm のガラスキャピラリーに封入したものを用いた。測定はイメージングプレートを用いた透過法によって行った。

## 結果、および、考察

図 1 に、TMTSF を反応させた試料の粉末回折パターンを示す。比較のために、反応前の SWNT とこれまでに報告している TCNQ を反応させた試料の解説パターンも示した。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、TMTSF 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。[3][4] また、我々が報告した TCNQ を SWNT 内に内包した複合材料でも観測されており[5]、今回の場合 TMTSF が内包されている事を示している。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 1)。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 や TMTSF 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、分子 1

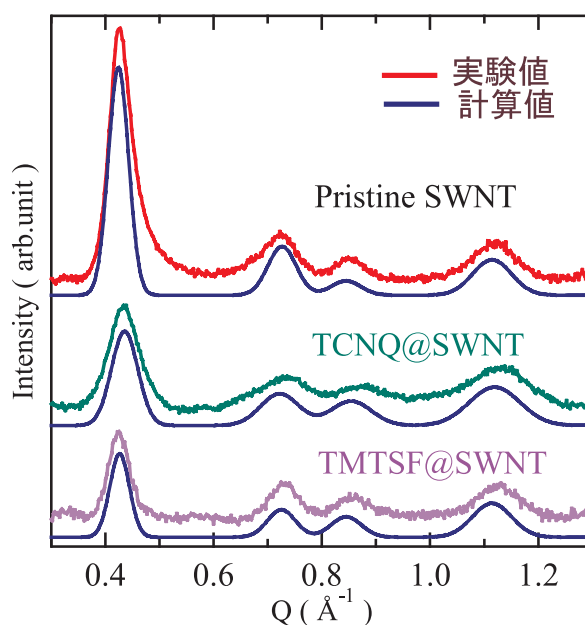


Fig.1. X-ray diffraction patterns of pristine, TCNQ reacted, and TMTSF reacted SWNT. The blue lines are simulated.

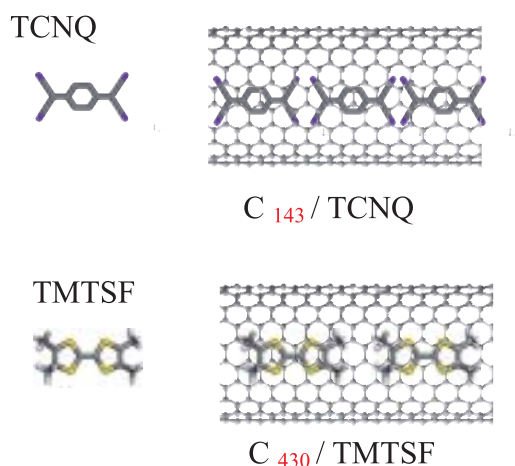


Fig.2. Schematic structural figures of TCNQ reacted, and TMTSF reacted SWNT.

個あたりのSWNT上の炭素の数で表すと、TCNQの場合 C<sub>143</sub>/TCNQ、TMTSFの場合 C<sub>430</sub>/TMTSFとなる。これは、TCNQが均一に並んでいると仮定すると図2のようになり、密にTCNQやTMTSFがSWNT内に内包されている事が明らかとなった。

また、光吸収の実験から、TMTSFからSWNTに電子がドーピングされている事が明らかとなった。さらに、電子をドーピングした材料は大気中不安定な事が一般的に知られているが、この材料は大気中安定である事が光吸収の実験から明らかとなった。これは、ドーパントがSWNT中のナノスケールの空間に閉じ込められているため、材料自体を大気中に出してもドーパントにはその影響が及ばないためと思われる。このような大気中安定性は、デバイスへの応用上で非常に有益である。

### 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た大気中安定なN型半導体SWNTの合成および構造決定に成功した。このような手法は、SWNTを用いたトランジスタの極性制御など

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る、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.
- 5) T. Takenobu *et al.*, *Nature Materials* **2** (2003) 683.

### 発表論文

- [1] 竹延大志、高野琢、岩佐義宏、白石誠司、阿多誠文：日本物理学会 2003 年秋季大会（口頭発表）
- [2] 高野琢、竹延大志、岩佐義宏、白石誠司、阿多誠文：日本物理学会 2003 年秋季大会（口頭発表）
- [3] 高野琢、竹延大志、岩佐義宏、白石誠司、阿多誠文：第 26 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] 竹延大志、高野琢、岩佐義宏、白石誠司、阿多誠文：アメリカ物理学会（口頭発表）
- [5] 竹延大志、高野琢、岩佐義宏、白石誠司、阿多誠文：Advances in Molecular Electronics（ポスター発表）