

物理吸着酸素による銅アセチリドナノケーブルの電気伝導変化

(分子研) ○十代健, 沼尾茂悟, 西信之

【序】

気体分子と表面の吸着現象は、相互作用の強さにより物理吸着と化学吸着に分類することができる。酸素分子などの気体濃度を測定する固体ガスセンサーでは、気体分子の吸着による電気伝導の変化を検出するため、一般的に強い相互作用の化学吸着しか利用できない。例えば、金属酸化物では、吸着した酸素分子が伝導バンド中の電子を捕獲することで、表面近傍のフェルミ準位を変化させ、吸着量を伝導度として検出している。従って、酸素雰囲気の変化を可逆的に検出するセンサーとしては、化学吸着した酸素分子が吸脱着できるように高温にする必要がある。本研究では、銅と炭素からなるナノ物質において酸素の物理吸着が電気伝導を変化させることを発見した。物理吸着のような弱い相互作用で電気伝導を変化させる機構を解明し、また、物理吸着ゆえに低温でも酸素センサーとして動作可能であることを示した。

【実験】

酸素の物理吸着で応答するナノケーブルは水溶液中の反応で容易に大量に得ることができる(文献1)。塩化銅(I)のアンモニア水溶液にアセチレンガスを導入し銅アセチリドの沈殿物を生成した。この際、アセチレンガスを非常にゆっくりと導入すると、銅アセチリド分子が自己組織的に直径 5nm 程度のナノワイヤー構造へと結晶成長する。続いて、沈殿物をろ過により分離し、真空下 24 時間 90°C で加熱した。爆発性を有する銅アセチリドナノワイヤーは加熱により銅元素と炭素元素の分離が進行し、金属銅ナノワイヤーをアモルファス炭素で被覆したケーブル形状のナノ構造物が得られる(図1)。加熱変換後の銅アセチリドナノケーブルを圧縮成型し、電極を繋ぎ電気抵抗を測定した。

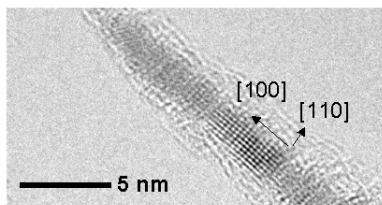


図1 ナノケーブルのTEM像

【結果と考察】

図2は、室温において、銅アセチリドナノケーブルに酸素1気圧と窒素1気圧を交互に暴露したときの電気伝導度の変化である。酸素分子が吸着すると電気伝導度は上がり(抵抗値は下がり)、窒素雰囲気下では伝導度は低下した。酸素雰囲気下から真空にしても同様の伝導度の低下が観測されたことから、酸素分子の吸脱着がナノケーブルの電気伝導を変化させているといえる。また、可逆的な電気伝導の変化から、銅アセチリドナノケーブルが酸素センサーとして利用できることが示唆される。一般的な固体酸素センサーは酸素分子を解離吸着させるために高温を必要とするが、このナノケーブルは室温でも動作し、物理吸着のような弱い相互作用で十分電気伝導度を変化する特徴をもつ。実際、さらに低温でセンサー応答を確かめたとこ

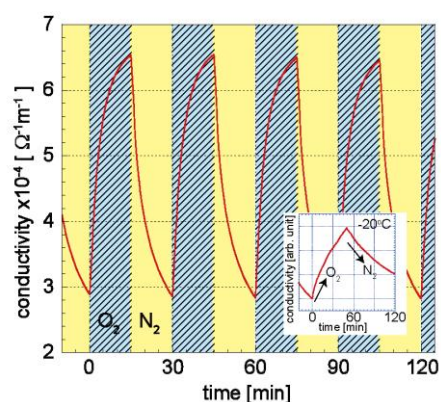


図2 ナノケーブルの電気伝導度

さらに低温でセンサー応答を確かめたとこ

る、吸脱着の速度は遅くなるが、 -20°C でも酸素に対する応答性を示した (図2挿入図)。吸脱着速度のアレニウスプロットより吸着エネルギーを求めたところ $0.1\sim 0.2\text{ eV}$ 程度であり、物理吸着といえるエネルギー値である。

物理吸着のような弱い相互作用で電気伝導が変化する機構を解明するため、ナノケーブルの電気伝導特性を評価した。まず、荷電キャリアの極性を調べるために熱起電力を測定した。 $+120\sim +180\ \mu\text{V/K}$ の正の熱起電力を示したことから、ホールが伝導キャリアであると決定できた。次に、温度による伝導特性を調べたところ図3のような変化を示した。

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ -\left(T_0/T \right)^\gamma \right\}, \quad \gamma = 1/4$$

通常の熱励起の半導体では $\gamma=1$ の温度変化を示すが、ナノケーブルは、 $\gamma=1/4$ の温度依存性となった。これは、Mott の 3D variable range hopping 伝導機構で定式化されており、荷電キャリアであるホールが局在化しており、局在化した異なるエネルギーのホール準位間を格子振動励起でホッピングすることにより電気伝導していると説明できる。

さらに電子スピン共鳴吸収 (ESR) を測定することで、局在したホールの分光学的情報を得た。図4は、酸素分圧を変化させながら測定した銅アセチリドナノケーブルの ESR スペクトルである。酸素が存在しない低伝導度の状態では、 $g=2.005$ 付近に比較的鋭い吸収をもち、酸素分圧の上昇とともにピークは急激に減少し、新たに $g=2.08$ を中心とした幅広いピークが現れた。トリプレットのスピン基底状態をとる酸素分子との相互作用で、ESR 吸収ピークは一般的に幅広くなるが、

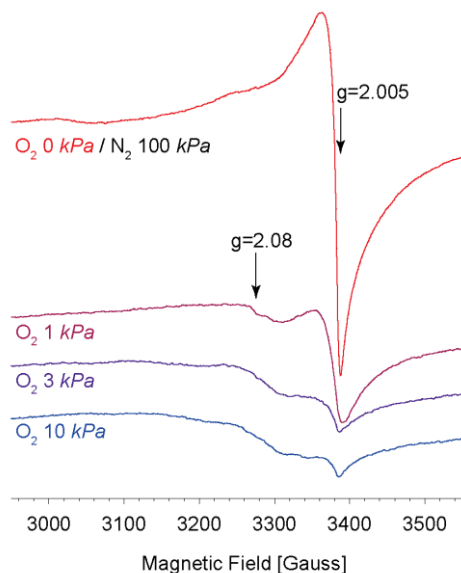


図4 電子スピン共鳴スペクトル

$g=2.005$ のピークは明らか減少しており、 $g=2.08$ のピーク幅も酸素との相互作用のみでは説明できない。酸素分子が吸着・相互作用することで、局在スピンの化学環境が大きく変化しているといえる。ホッピングによる伝導が大きく変化したのは、このためだと考えられる。

一般的な固体酸素センサーでは、電荷移動を伴う化学吸着 (多くは解離吸着) によって電気伝導を変化させ酸素分子を検出しているが、銅アセチリドナノケーブルでは、電気伝導そのものがナノ物質に特有なホッピング伝導であり、局在しているホールスピンが吸着酸素分子と相互作用することで、弱い物理吸着のような相互作用でも、ホッピング伝導を劇的に変化することが判る。

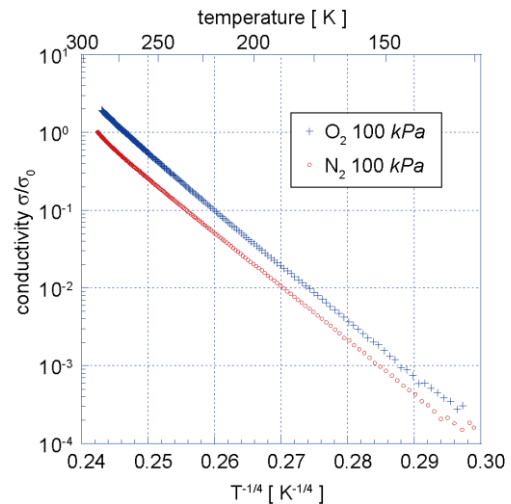


図3 電気伝導度の温度特性

(文献1) K. Judai, J. Nishijo, N. Nishi “Self-assembly of copper acetylide molecules into extremely thin nanowires and nanocables.” *Adv. Mater.* **18**, 2842 (2006).