

発光および光吸収法によるアザフラーレンピーポッドの電子構造解析

(筑波大院・数理¹, 産総研・ナノチューブ², JST-さがけ³, ギリシャ・理論物理化学研⁴)○飯泉陽子^{1,2}, 岡崎俊也^{1,2,3}, Nikos Tagmatarchis⁴, 飯島澄男²

【序】 分子や原子をドーピングすることによる固体材料の電子状態制御は材料科学の典型的な手法であり、基礎、応用の両面で極めて重要である。単層カーボンナノチューブ(SWCNTs)についても、これまで様々な分子や原子をドーピングすることによる電子状態制御が試みられてきた。そもそもSWCNTsは空気酸化されやすいため、通常その輸送特性は*p*型を示す。その一方、安定な*n*型半導体SWCNTsを合成することは容易ではなかった。例えば、C₆₀を内包したSWCNTsの輸送特性も*p*型を示す。そのような状況の下、アザフラーレン(C₅₉N)を内包させることでSWCNTsの輸送特性が*p*型から*n*型に変化すると報告が最近発表された¹。しかしながら、そのメカニズムについては未だよくわかっていない。

そこで我々は、アザフラーレンを内包したSWCNTs(ナノピーポッド(NPDs)) (図1)において、アザフラーレンがSWCNTsにどのような影響を及ぼすかを明らかにするため、SWCNTsの電子状態変化を発光励起(PLE)、光吸収などの分光法をもちい詳細に調べたので、その結果を報告する。

【結果と考察】 合成したアザフラーレンNPDsの透過型電子顕微鏡(TEM)像を図2に示す。収率よくアザフラーレンが内包されていることがわかる。また、TEM像を解析した結果、84%以上のアザフラーレンがダイマーを形成し、SWCNTsに内包されていることがわかった。

図3はアザフラーレンNPDs薄膜、C₆₀フラーレンNPDs薄膜およびcontrol-SWCNTs薄膜のUV-vis-NIR吸収スペクトルである。1905 nm、1046 nm、710 nm付近のピークは、それぞれ直径約1.4 nmのSWCNTsのS1、S2、M1吸収帯に相当する。アザフラーレンおよびC₆₀を内包後も、各ピークのシフトは見られず、

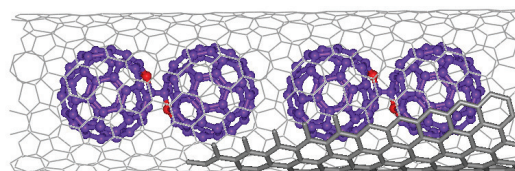


図1 アザフラーレン NPDs の分子モデル

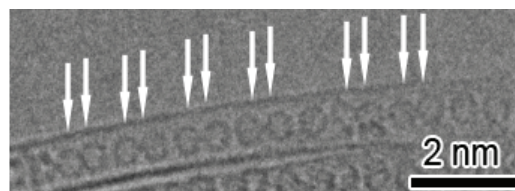


図2 アザフラーレン NPDs の TEM 像 矢印はダイヤモンドを示す。

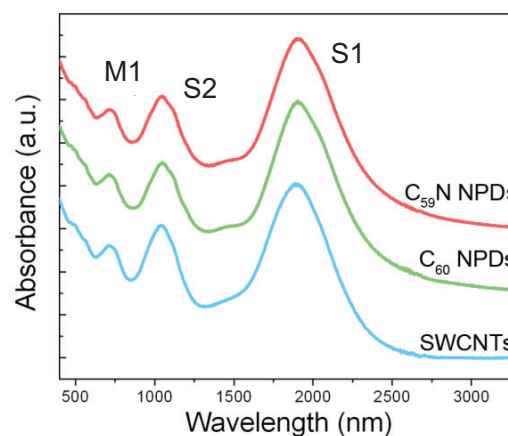


図3 UV-vis-NIR 吸収スペクトル

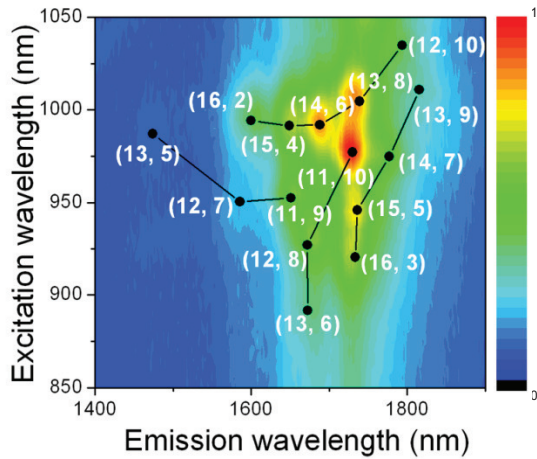


図4 アザフラーレン NPDs の二次元 PLE map

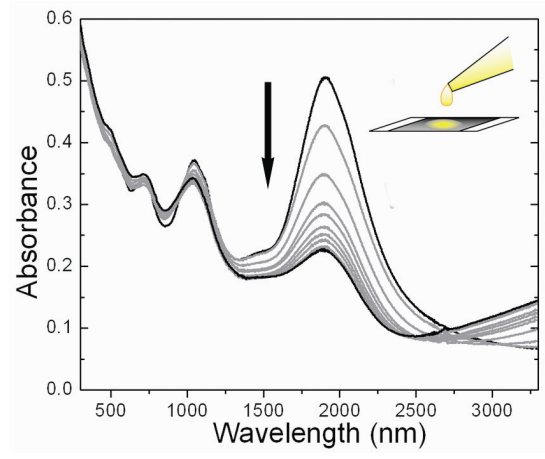


図5 F₄TCNQ ドープによるアザフラーレン NPDs の吸光度の変化 矢印は強度の変化の方向を示す。

スペクトル形状にも変化は見られなかった。このことは、アザフラーレンとSWCNTsの間で明らかな電荷移動反応はおこっていないことを強く示唆している。

アザフラーレン内包の影響をさらに詳細に調べるため、アザフラーレンNPDsのミセル溶液において、PLE測定を行った。アザフラーレンNPDsが示すPLパターン(図4)はC₆₀フラーレンNPDsとほぼ同様であり、PLピーク位置は0.01eV以内で一致した²。このことは、アザフラーレンとSWCNTs間の相互作用は、C₆₀を内包させた時と同様に、チューブへのひずみと π - π 相互作用によって説明できることを示している。

次に、アザフラーレン内包による仕事関数の変化を調べるため、*p*型ドーパントであるF₄TCNQをNPDs外壁に吸着させ、吸収ピークの減少量を測定した。電子求引性分子をドーピングすることによる吸収ピークの減少量は、ナノチューブ物質のイオンポテンシャルと強い相関があることが知られている³。アザフラーレンNPDsの場合、F₄TCNQ-CS₂溶液を滴下するにしたがって、~1900 nmにあるピークの吸光度が徐々に弱くなり、最終的に滴下前の52%に減少した(図5)。同様の実験で、control-SWCNTsでは吸光度が85%減少、C₆₀フラーレンNPDsでは52%の減少を示した。このことから、アザフラーレンNPDsとC₆₀フラーレンNPDsのイオン化ポテンシャルの差は、SWCNTsとC₆₀フラーレンNPDsのそれに比べて非常に小さいことがわかる。アザフラーレンあるいはC₆₀フラーレンと元のSWCNTsのバンドギャップはほとんど同じであることが吸収波長の類似性によりわかっている(図3,4)ので、アザフラーレンNPDsの仕事関数はC₆₀フラーレンNPDsのそれと非常に近いことがわかる。

これらの実験結果はアザフラーレンを内包してもSWCNTsの輸送特性は*n*型に変化しないことを示唆している。当日は、これまで報告されている結果とも比較し、アザフラーレンとSWCNTs間の相互作用を詳細に議論する。

References

- 1 Kaneko, T.; Li, Y.; Nishigaki, S.; Hatakeyama, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2714-2715.
- 2 Okubo, S.; Okazaki, T.; Kishi, N.; Joung, S.-K.; Nakanishi, T.; Okada, S.; Iijima, S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 571-575.
- 3 O'Connell, M. J.; Eibergen, E. E.; Doorn, S. K.; *Nature Mater.* **2005**, *4*, 412-418.