

新たな物質群『1次元ファンデルワールスヘテロ構造』の合成に成功 ～ 機能をもつナノチューブの実現 ～

1. 発表者：

丸山 茂夫（東京大学 大学院工学系研究科 機械工学専攻 教授）
項 栄（東京大学 大学院工学系研究科 機械工学専攻 准教授）
井ノ上 泰輝（東京大学 大学院工学系研究科 機械工学専攻 助教）

2. 発表のポイント

- ◆異種のナノチューブ物質を同心状に複合化した新たな物質群である「1次元ファンデルワールスヘテロ構造」の合成に成功しました。
- ◆これまで2次元物質でのみ報告されていたファンデルワールスヘテロ構造（注1）のコンセプトを、初めて1次元物質において実現しました。
- ◆多様な原子層物質をチューブ状に巻いて、1次元ファンデルワールスヘテロ構造として複合化することで、所望の性質・機能を付与した材料を実現する道筋が拓かれ、新たなデバイス構造に基づく高性能の電子素子や現段階では予想もできないさまざまな応用を生み出すことが期待されます。

3. 発表概要：

グラフェンなどの異なる原子層物質の積層により、2次元ファンデルワールス（vdW）ヘテロ構造（図1）と呼ばれる人工物質が形成可能なことが知られています。しかし、vdWヘテロ構造が実現されるのは2次元系に限られていました。東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻の丸山茂夫教授、項栄准教授、井ノ上泰輝助教、千足昇平准教授らのグループは、同研究科総合研究機構の幾原雄一教授、熊本明仁卓越研究員、首都大学東京の宮田耕充准教授、筑波大学の岡田晋教授、産業技術総合研究所の末永和知首席研究員、北京大学のYan Li教授、マサチューセッツ工科大学のJing Kong教授、アールト大学のEsko I. Kauppinen教授らとの共同研究により、vdWヘテロ構造（注1）のコンセプトを1次元系に初めて導入し、異種のナノチューブ物質を同心状に複合化した新たな物質群「1次元vdWヘテロ構造」を合成することに成功しました（図1）。本研究では、単層カーボンナノチューブ（CNT、注2）をテンプレートに用い、化学気相成長法（注3）によりその表面に窒化ホウ素ナノチューブ（BNNT）を合成することで、単層CNT-BNNTヘテロ構造を実現しました（図2）。透過型電子顕微鏡法（注4）や電子エネルギー損失分光法（注5）により、その原子構造が確認されました。また、単層CNTと二硫化モリブデン（MoS₂）ナノチューブを複合化した単層CNT-MoS₂ヘテロ構造（図3）、さらに単層CNT-BNNT-MoS₂ヘテロ構造（図4）の合成にも成功し、その特性を分析しました。本成果に基づき、物性・機能を設計した1次元vdWヘテロ構造を合成することで、構造部材や電子デバイスなどさまざまな応用を実現することが期待されます。

4. 発表内容：

① 研究の背景

炭素原子1層から成る物質であるグラフェンの発見に対して2010年にノーベル物理学賞が授与されるなど、2次元原子層物質は大きな注目を集めています。グラフェンや六方晶窒化ホウ素などの異なる原子層物質を積み重ねた2次元ファンデルワールス（vdW）ヘテロ構造（図

1) では、結晶の格子定数や対称性による制約なしに、異なる性質の物質を複合化することが可能です。2次元 vdW ヘテロ構造の提案後、興味深い新奇物性や応用が報告されてきました。

しかし、このような vdW ヘテロ構造は 2次元系のみにおいて実現しています。ここで、1次元系に同様のコンセプトを適用し、1次元 vdW ヘテロ構造を実現することは可能か、という疑問が生じます。特に、代表的な 1次元物質であるナノチューブ構造に基づく 1次元 vdW ヘテロ構造は、異種の層から構成される入れ子状のナノチューブとなります(図1)。これまで、金属または半導体性の単層カーボンナノチューブ(CNT)、絶縁性の窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)、そして半導体性の二硫化モリブデン(MoS_2)ナノチューブなど、さまざまなナノチューブが知られています。もし 1次元 vdW ヘテロ構造が実現すれば、多様なナノチューブ物質の組み合わせの自由度の高さにより、新たな機能化物質の一群を形成できることが期待されます。

② 研究内容

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻の丸山茂夫教授、項栄准教授、井ノ上泰輝助教、千足昇平准教授らの研究グループは、孤立した単層 CNT をテンプレートに用い、化学気相成長法により単層 CNT の表面に BNNT を合成することで、1次元 vdW ヘテロ構造の一つ、単層 CNT-BNNT ヘテロ構造の実現に成功しました(図2)。

東京大学大学院工学系研究科総合研究機構の幾原雄一教授、熊本明仁卓越研究員、産業技術総合研究所材料・化学領域ナノ材料研究部門の末永和知首席研究員は、この単層 CNT-BNNT ヘテロ構造の分析を行いました。透過型電子顕微鏡による観察で、このヘテロ構造が同心構造を持つことが分かりました。更に、電子エネルギー損失分光法により元素分布を分析したところ、図2に異なる色で表されるように、最内層が炭素原子から成り、外側の複数層が窒素原子とホウ素原子から成ることが確認されました。電子回折により内層と外層の結晶性を分析し、両者が単結晶であることが示されました。

同様の方法で、単層 CNT の外側に MoS_2 ナノチューブを合成し、単層 CNT- MoS_2 ヘテロ構造を得ることに成功しました(図3)。走査型透過電子顕微鏡によって原子配置を直接観察し、外層の MoS_2 ナノチューブが高い結晶性を持つことが確認されました。

MoS_2 は 3 原子分の厚みを持つことから、細いナノチューブ構造をとることが難しくなります。ここで、単層 CNT 周囲にまず数層の BNNT を形成することで、直径 1-2 nm の元の単層 CNT が直径 3 nm 以上の単層 CNT-BNNT になり、更にその周りに MoS_2 合成を行うことで、 MoS_2 ナノチューブを容易に形成できることが分かりました。これにより、3 種のナノチューブから成る単層 CNT-BNNT- MoS_2 ヘテロ構造の合成に成功しました(図4)。電子回折により、このナノチューブの全ての層が単結晶であることが確かめられました。

これらの 1次元 vdW ヘテロ構造は元の単層 CNT とは違った興味深い特性を示します。例えば、空気中の単層 CNT は 400-500°C 程度で酸素と反応して燃焼しますが、BNNT で被覆することで、単層 CNT-BNNT ヘテロ構造は空気中で 700°C 以上まで耐えられるようになりました。これにより、単層 CNT の優れた性質を高温下で利用することが可能となります。また、光学分析により、単層 CNT-BNNT のラマンスペクトルや蛍光発光特性の変化、単層 CNT-BNNT- MoS_2 ヘテロ構造における層間相互作用を明らかにしました。単層 CNT-BNNT ヘテロ構造を用いた電界効果トランジスタを作製し、BNNT 被覆後も元の単層 CNT の優れた電導特性が保持されることを示しました。また、単層 CNT-BNNT ヘテロ構造における BNNT を介したトンネル電流を測定しました。これらの結果から、新たなデバイス構造に基づく高性能・高集積可能な電子素子を実現することが期待されます。

③ 社会的意義・今後の予定

本成果は、vdW ヘテロ構造の概念を 2 次元系から 1 次元系へと拡張可能であることを実証し、低次元材料科学の新たな領域を切り拓くものです。1 次元に特有の曲率効果や量子閉じ込め効果などを有するこの新物質群に関して、結晶成長、光学特性、電気特性など多方面への基礎研究の展開が期待されます。異なるナノチューブ物質間の相互作用による物性変調の研究や、既存の原子層物質に基づく新たなナノチューブの合成も可能となります。今後の研究により多様な性質を持つ物質群を得ることが期待されます。

本研究はさまざまな応用研究へも展開し、社会にインパクトを与えることが期待されます。単層 CNT-BNNT に関しては、高性能・フレキシブルな電子デバイス、高パワーレーザーの過飽和吸収体、高温使用に耐える高強度・高電気伝導・高熱伝導部材などへの応用を目指して研究を推進します。また、単層 CNT-MoS₂ や単層 CNT-BNNT-MoS₂ は、電子・光デバイス、太陽エネルギー変換、電気化学反応触媒などへの応用が考えられます。更なる他の組み合わせの 1 次元 vdW ヘテロ構造により、現段階では予想もできない新たな応用を生み出すことが期待されます。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「*Science*」（オンライン版：1月31日）

論文タイトル：One-dimensional van der Waals heterostructures

著者：R. Xiang^{*,#}, T. Inoue[#], Y. Zheng[#], A. Kumamoto, Y. Qian, Y. Sato, M. Liu, D. Tang, D. Gokhale, J. Guo, K. Hisama, S. Yotsumoto, T. Ogamoto, H. Arai, Y. Kobayashi, H. Zhang, B. Hou, A. Anissimov, M. Maruyama, Y. Miyata, S. Okada, S. Chiashi, Y. Li, J. Kong, E. I. Kauppinen, Y. Ikuhara, K. Suenaga, S. Maruyama^{*}

DOI 番号：10.1126/science.aaz2570

アブストラクト URL：<https://science.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.aaz2570>

6. 問い合わせ先：

東京大学 大学院工学系研究科 機械工学専攻
教授 丸山 茂夫（まるやま しげお）

東京大学 大学院工学系研究科 機械工学専攻
准教授 項 栄（しやん ろん）

東京大学 大学院工学系研究科 機械工学専攻
助教 井ノ上 泰輝（いのうえ たいき）

7. 用語解説：

（注1）ファンデルワールスヘテロ構造（vdW ヘテロ構造）

異なる 2 次元原子層物質を重ね合わせた複合構造。構成要素となる原子層物質としては、グラフェン、六方晶窒化ホウ素、遷移金属ダイカルコゲナイドなどがある。1 次元の結晶から成る vdW ヘテロ構造はこれまで実現していなかった。

(注2) カーボンナノチューブ (CNT)

炭素原子の六員環ネットワーク (グラフェンシート) を単層のチューブ状または同心の多層チューブ状に巻いた構造の物質。層数が 1 層のものは単層 CNT と呼ばれる。グラフェンシートの代わりに窒素原子とホウ素原子から成る六方晶窒化ホウ素シートを丸めた場合は、窒化ホウ素ナノチューブ (BNNT) となる。

(注3) 化学気相成長法

原料ガスを高温下で反応させることにより物質を合成する方法。本研究では、単層 CNT をテンプレートに用い、化学気相成長法によりその周囲に BNNT や MoS₂ ナノチューブを合成した。BNNT の合成にはアンモニアボランを原料に用いて 1000–1100°C で反応を行った。MoS₂ ナノチューブの合成には酸化モリブデンおよび硫黄を原料に用いて 400–600°C で反応を行った。

(注4) 透過型電子顕微鏡法

電子線を試料上で広げて照射し、試料位置より下方の電磁レンズで投影像を拡大して像を得る手法。複数のレンズ設定 (倍率) の切り替えによって電子回折図形を取得することができる。これに対し、走査透過型電子顕微鏡法は集束レンズによって細く絞った電子線プローブを試料上で走査し、各々の点での透過電子を検出することで像を得る。近年では電子線プローブを 1 Å (オングストローム: 10^{-10} m) 以下にまで絞り込むことができ、材料中の原子の直接観察も可能になっている。

(注5) 電子エネルギー損失分光法

入射電子が試料物質との相互作用によりエネルギーを失った非弾性散乱電子を分光することで、試料の元素組成や化学結合状態を解析する手法。走査透過型電子顕微鏡と組み合わせることにより、微小領域を高い空間分解能で測定できる。

8. 添付資料：

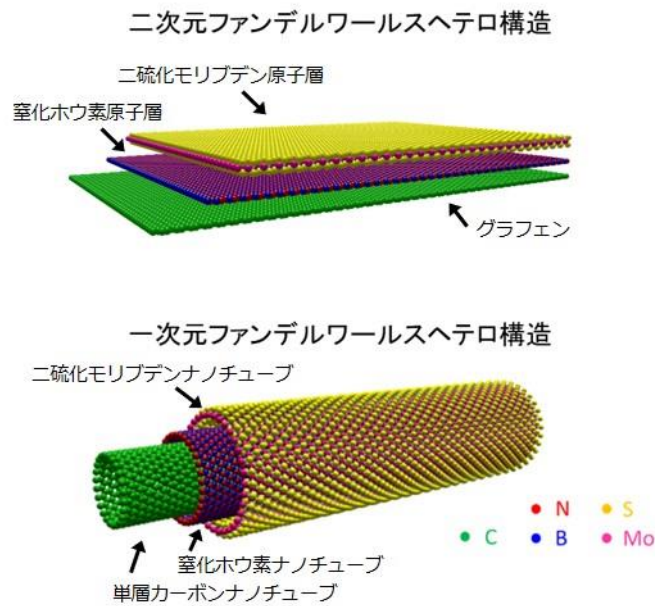


図1. 上：従来の2次元 vdW ヘテロ構造の模式図。下：今回新たに合成に成功した1次元 vdW ヘテロ構造の模式図。

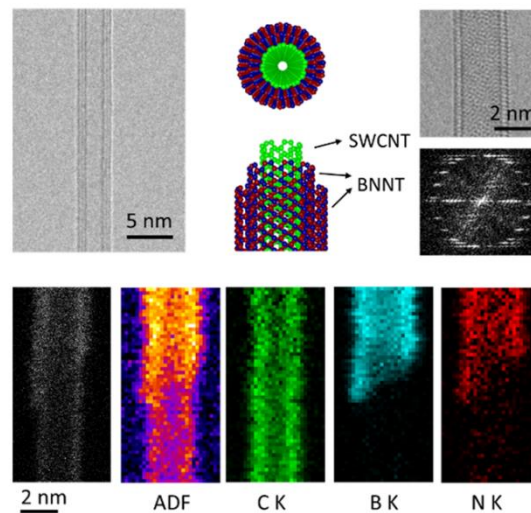


図2. 単層 CNT-BNNT ヘテロ構造の透過型電子顕微鏡像、模式図、高分解能透過型電子顕微鏡像、および電子エネルギー損失分光法による元素マッピング像。

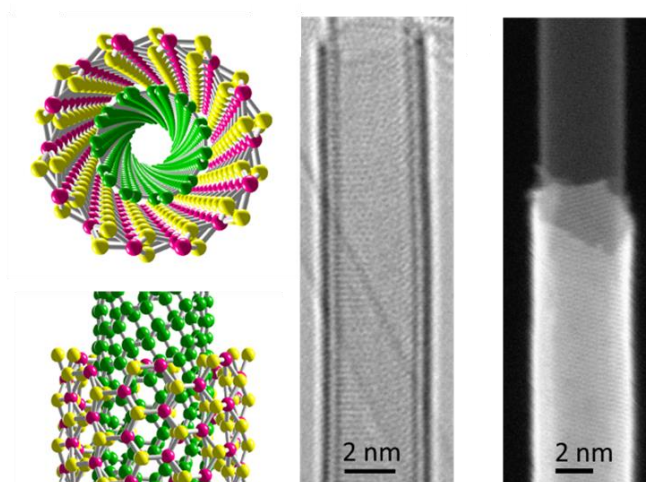


図3. 単層 CNT-MoS₂ヘテロ構造の模式図、高分解能透過型電子顕微鏡像、および高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡像。

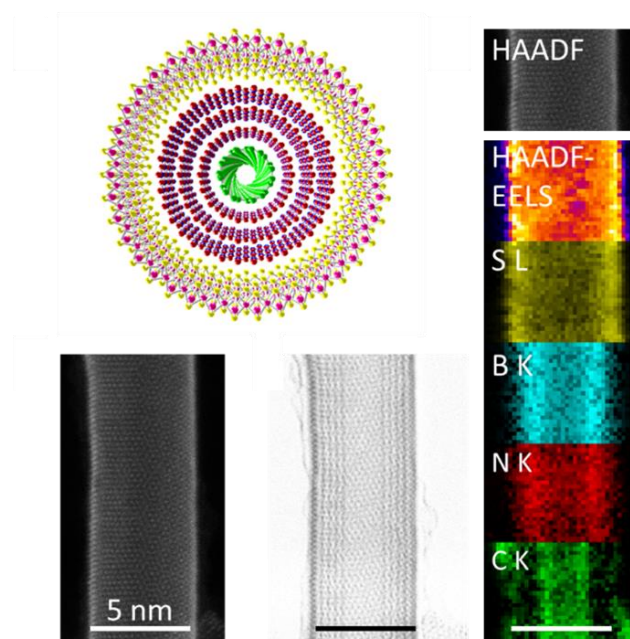


図4. 単層 CNT-BNNT-MoS₂ヘテロ構造の模式図、高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡像、環状明視野走査透過型電子顕微鏡像、および電子エネルギー損失分光法による元素マッピング像。