

単層カーボンナノチューブに基づく 1次元ヘテロ構造

東京大学 大学院工学系研究科

井ノ上 泰輝， 項 栄， 丸山 茂夫

1. まえがき

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) ^{1,2} は炭素原子の sp^2 結合から成る，直径 1 nm から数 nm 程度のナノ物質である．SWCNT の発見に前後して，二硫化モリブデンナノチューブ (MoS₂NT) などの遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) ナノチューブ ⁴ や窒化ホウ素ナノチューブ (BNNT) ³ といった，炭素以外の元素から成るナノチューブも発見されてきた．これらのナノチューブ物質はそれぞれ，1次元的な構造に起因する特異な性質を有する．

一方で，スコッチテープによるグラフェンの単離 ⁵ に端を発して，六方晶窒化ホウ素 (hBN) 原子層や TMD 原子層などを含む，2次元物質 ⁶ の研究も盛んになった．簡易な機械剥離により高結晶性の原子層小片を得ることができるとともに，異なる 2次元物質を重ねて

新たな構造を作製することが可能である。このような、異種の 2 次元物質を積層した構造を 2 次元ファンデルワールス (vdW) ヘテロ構造⁷と呼ぶ。3 次元的な結合を持つ物質でのヘテロ構造が結晶構造や格子定数による制限を受けるのに対して、層内で結合の閉じた 2 次元物質の層間には vdW 力のみが働き、ヘテロ構造の作製に大きな自由度がある。また、化学気相成長 (CVD) 法による 2 次元ヘテロ構造の直接合成^{8,9}の研究も進展している。

1 次元的なナノチューブにおいても、同様の vdW ヘテロ構造 (図 1) の構築が期待されるが、積層順序を制御した高結晶性のヘテロ構造の合成方法は確立されていなかった。

2. SWCNT に基づく 1 次元ヘテロ構造

我々は、直径 1-2 nm 程度の SWCNT をテンプレートに用い、その周囲に単層から数層の BNNT を同心状に合成することに成功した (図 2)¹⁰。この構造を、SWCNT が BNNT に内包されているととらえ、SWCNT@BNNT と表現する。ここでは、原料にアンモニアボラン粉末を用い、反応温度を 1000-1100°C 程度とした。透過型電子顕微鏡による観察を行い、反応前のナノチューブは単層であるのに対して、反応後には多層構造が存在することが分かった。電子エネルギー損失分光法による

元素マッピングを行い，最内層が炭素原子，外層が窒素原子とホウ素原子から成ることが示された．さらに，電子回折による分析を行い，内層と外層のチューブがそれぞれ単結晶であることが分かった．また，ラマン分光法や光吸収分光法により，SWCNTに由来するラマンピークの保持や，BNNTに由来する紫外域の吸収ピークの出現を確認した．

このような SWCNT@BNNT ヘテロ構造は，元の SWCNT に新たな特性を付与する．SWCNT は空气中で 500°C 程度において燃焼するが，酸化されにくい BNNT で保護することで，SWCNT@BNNT 中の SWCNT はより高温まで燃焼しないことが示された．また，SWCNT@BNNT を用いた電界効果トランジスタを作製し，絶縁性の BNNT に包まれた状態で，SWCNT の半導体的な電気伝導特性が保持されていることを確認した．

さらに，SWCNT をテンプレートに用い，硫黄と酸化モリブデンを原料として 400—600°C 程度で反応させることで，SWCNT@MoS₂NT の合成にも成功した(図 2)¹⁰．ただし，三原子分の厚みを持つ MoS₂NT はひずみエネルギーが大きく，小直径の SWCNT をテンプレートとすると構造的に不安定であることが密度汎関数計算により示され，これが低収率の原因と考えられた．そこで，SWCNT から SWCNT@BNNT を形成して直径を

大きくした後に MoS_2NT を合成することを試みた。これにより合成物の収率を向上し、3種の層からなる $\text{SWCNT@BNNT@MoS}_2\text{NT}$ の合成に成功した¹⁰。

3. むすび

今回得られた1次元ヘテロ構造は低次元材料における新たな物質群とみなすことができ、異なる原子層の導入や積層順序の制御により多様な構造へと展開可能である。物性・機能を設計した1次元ヘテロ構造を合成することで、様々な応用の実現が期待される。 SWCNT@BNNT ヘテロ構造に限っても、その高耐熱性に基づいた高パワーレーザーの過飽和吸収体¹¹、高耐熱・高電気伝導度・高熱伝導度を有する機能性薄膜¹²、また、BNNTを介したゲート電圧印可¹³による電子デバイスなどへの応用研究が進行中である。今後、1次元ヘテロ構造の自在な合成制御を実現するとともに、1次元性に起因した特異な性質や層間相互作用による物性変調に関して基礎学理を構築することが望まれる。

謝辞

本研究は産業技術総合研究所の末永和知首席研究員、東京大学の幾原雄一教授、熊本明仁卓越研究員、Aalto大学のEsko I. Kauppinen教授、マサチューセッツ工科大学のJing Kong教授、北京大学のYan Li教授、筑波

大学の岡田晋教授，東京都立大学の宮田耕充准教授，
東京大学の千足昇平准教授らと共同で行われた．ここに
謝意を表する．

参考文献

- ¹ S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- ² S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- ³ N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, and A. Zettl, *Science* **269**, 966 (1995).
- ⁴ R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes, *Nature* **360**, 444 (1992).
- ⁵ K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- ⁶ K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V. V Khotkevich, S. V Morozov, and A.K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102**, 10451 (2005).
- ⁷ A.K. Geim and I. V Grigorieva, *Nature* **499**, 419 (2013).
- ⁸ Y. Shi, W. Zhou, A.-Y. Lu, W. Fang, Y.-H. Lee, A.L. Hsu, S.M. Kim, K.K. Kim, H.Y. Yang, L.-J. Li, J.-C. Idrobo, and J. Kong, *Nano Lett.* **12**, 2784 (2012).

⁹ Y. Gong, J. Lin, X. Wang, G. Shi, S. Lei, Z. Lin, X. Zou, G. Ye, R. Vajtai, B.I. Yakobson, H. Terrones, M. Terrones, B.K. Tay, J. Lou, S.T. Pantelides, Z. Liu, W. Zhou, and P.M. Ajayan, *Nat. Mater.* **13**, 1135 (2014).

¹⁰ 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. Anisimov, M. Maruyama, Y. Miyata, S. Okada, S. Chiashi, Y. Li, J. Kong, E.I. Kauppinen, Y. Ikuhara, K. Suenaga, and S. Maruyama, *Science* **367**, 537 (2020).

¹¹ P. Yuan, Z. Zhang, S. Yokokawa, Y. Zheng, L. Jin, S.Y. Set, S. Maruyama, and S. Yamashita, in *Conf. Lasers Electro-Optics* (OSA, Washington, D.C., 2019), p. SF3O.4.

¹² P. Wang, Y. Zheng, T. Inoue, R. Xiang, A. Shawky, M. Watanabe, A. Anisimov, E.I. Kauppinen, S. Chiashi, and S. Maruyama, *ACS Nano* **14**, 4298 (2020).

¹³ K. Hisama, S. Chiashi, S. Maruyama, and S. Okada, *Appl. Phys. Express* **13**, 015004 (2020).

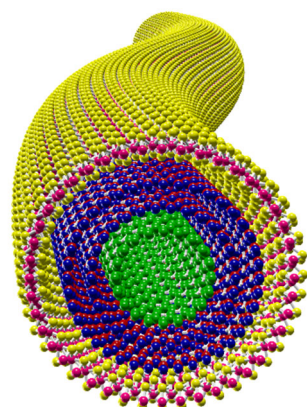


図 1 1次元ファンデルワールスヘテロ構造の模式図。

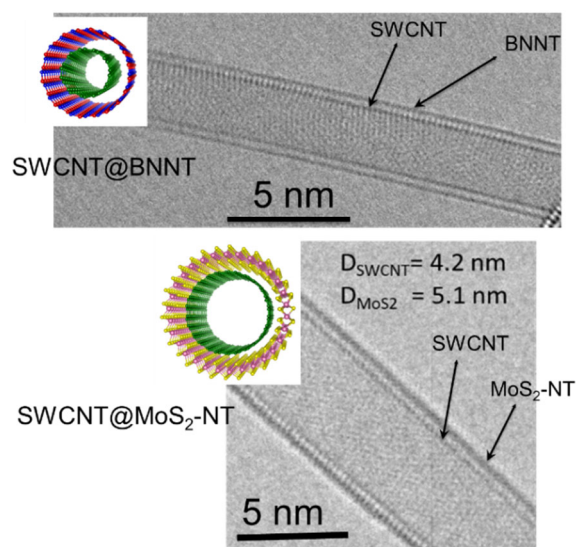


図 2 SWCNT@BNNT(上)およびSWCNT@MoS₂NT(下)の透過型電子顕微鏡像と模式図。