



TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY
東京都立大学



MAKE NEW STANDARDS.
東海国立
大学機構



名古屋大学

2024年1月18日

東京都立大学法人 東京都立大学

国立大学法人筑波大学

国立大学法人東北大学

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学

国立大学法人金沢大学

国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学



東北大学
TOHOKU UNIVERSITY



金沢大学
KANAZAWA
UNIVERSITY



筑波大学
University of Tsukuba



JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY
1990

非対称な二次元シートを利用したナノサイズの巻物構造の実現 ～高性能な触媒や発電デバイスへの応用に期待～

1. 概要

東京都立大学、産業技術総合研究所、筑波大学、東北大学、名古屋大学、金沢大学、北陸先端科学技術大学院大学らの研究チーム（構成員及びその所属は以下「研究チーム構成員」のとおり）は、次世代の半導体材料として注目されている遷移金属ダイカルコゲナイド（TMD）^{（注1）}の単層シートを利用し、最小内径5 nm程度のナノサイズの巻物（スクロール）状構造の作製に成功しました。TMDは遷移金属原子がカルコゲン原子に挟まれた3原子厚のシート状物質であり、その機能や応用が近年注目を集めています。一般に、TMDは平坦な構造が安定であり、円筒などの曲がった構造は不安定な状態となります。本研究では、上部と下部のカルコゲン原子の種類を変えたヤヌス構造と呼ばれるTMDを作製し、この非対称な構造がスクロール化を促進することを見出しました。理論計算との比較より、最小内径が5 nm程度まで安定な構造となることを確認しました。また、スクロール構造に由来して軸に平行な偏光を持つ光を照射したときに発光や光散乱の強度が増大すること、表面の電気的な特性がセレン側と硫黄側で異なること、及びスクロール構造が水素発生特性を有するなどの基礎的性質を明らかにしました。

今回得られた研究成果は、平坦な二次元シート材料を円筒状の巻物構造に変形する新たな手法を提案するものであり、ナノ構造と物性の相関関係の解明、そしてTMDの触媒特性や光電変換特性などの機能の高性能化に向けた基盤技術となることが期待されます。

本研究成果は、2024年1月17日（米国東部時間）付けでアメリカ化学会が発行する英文誌『ACS Nano』にて発表されました。

【研究チーム構成員】

- ・東京都立大学理学研究科物理学専攻 金田賢彦（大学院生）、張文金特任助教、中西勇介助教、小川朋也（大学院生）、橋本和樹（大学院生）、遠藤尚彦（大学院生）、宮田耕充准教授
- ・産業技術総合研究所 材料・化学領域 極限機能材料研究部門 劉崢上級主任研究員
- ・筑波大学数理物質系物理学域 高燕林助教、丸山実那助教、岡田晋教授
- ・東北大学材料科学高等研究所(WPI-AIMR)/大学院工学研究科電子工学専攻 中條博史研究員、青木颯馬（大学院生）、加藤俊顕准教授
- ・名古屋大学工学研究科電子工学専攻 本田航大（大学院生）

・名古屋大学工学研究科電子工学専攻/金沢大学ナノ生命科学研究所 (WPI-NanoLSI) 高橋康史教授

・北陸先端科学技術大学院大学ナノマテリアル・デバイス研究領域 麻生浩平助教、陳桐民研究員、大島義文教授、高村由起子教授

2. ポイント

- ・遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) のシートを安定した構造で巻物 (スクロール) にする新たな手法を開発。
- ・TMDの上部と下部の組成を変えた「ヤヌス構造」が、スクロール化を促進することを発見。
- ・TMDの曲率や結晶の対称性などの制御を通じた触媒や光電変換機能の高性能化が期待。

3. 研究の背景

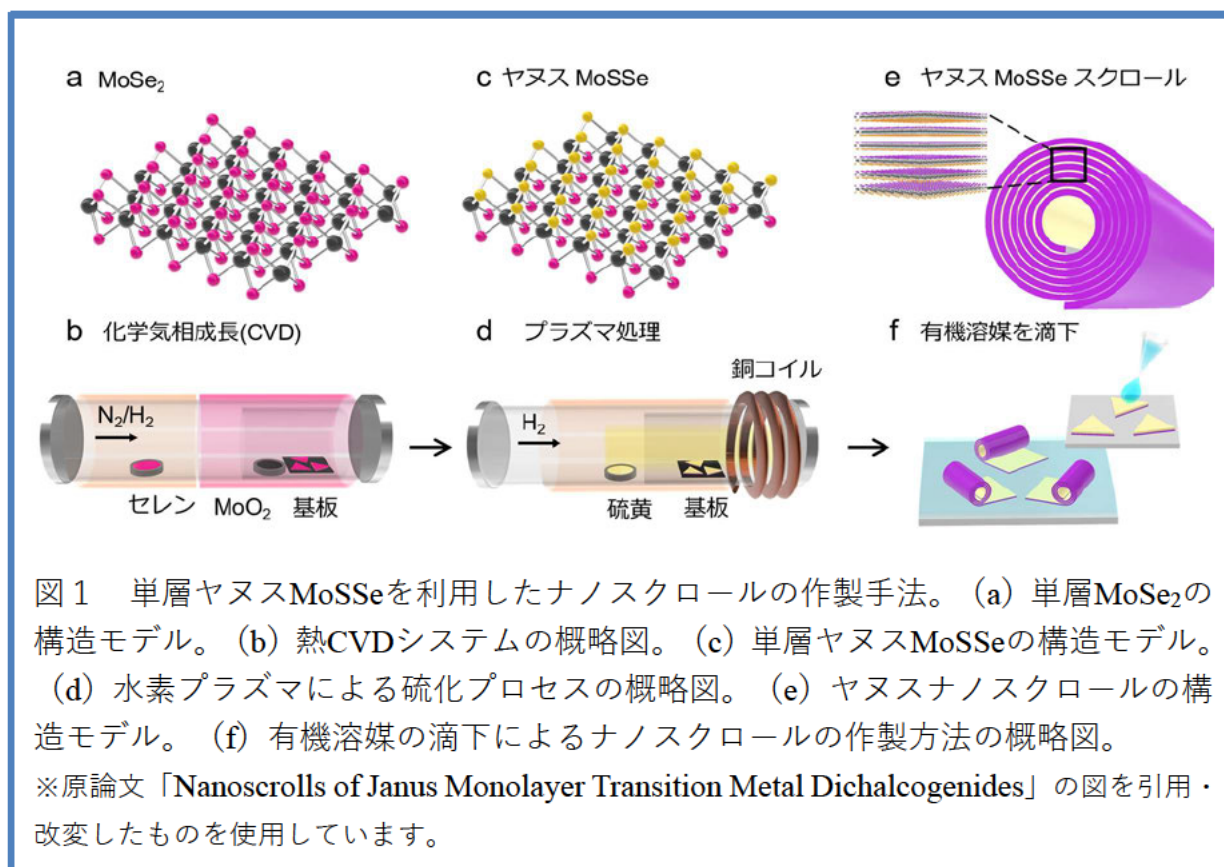
近年、ナノチューブと呼ばれるナノサイズの円筒状物質は、その特徴的な構造に由来する物性、そして触媒や太陽電池等の光電変換デバイス等への応用について世界中で盛んに研究が行われています。一般に、ナノチューブは、厚みが1原子から数原子程度の極薄の二次元的なシート構造を円筒状に丸めた構造を持つナノ物質であり、代表的な物質として、炭素の単原子層であるグラフェンを丸めたカーボンナノチューブが知られています。また、遷移金属原子がカルコゲン原子に挟まれた構造を持つ遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) についても、二次元シートやナノチューブ構造が存在します。最近では、TMDのナノチューブが同軸状に重なった多層TMDナノチューブにおいて、その巻き方に起因する超伝導や光起電力効果を示すことが報告されました。一方、このような多層TMDナノチューブは、様々な直径や巻き方などを持つナノチューブが同軸状に重なっているため、その結晶構造の同定は困難となります。その電氣的・光学的性質と構造の相関を明らかにするには、ナノチューブの巻き方を制御することが重要な課題となっていました。

このような課題の解決に向け、これまで主に二つのアプローチが報告されてきました。一つは、多層 TMD ナノチューブとは別に、構造の同定が容易な単層 TMD ナノチューブに着目したものです。特に、カーボンナノチューブ等をテンプレートに用いた同軸成長により、単層 TMD ナノチューブを成長させることができます。本研究チームの中西勇介助教、宮田耕充准教授らは、これまで絶縁体の BN ナノチューブの外壁をテンプレートに用いた MoS₂ (二硫化モリブデン) の単層ナノチューブ (<https://www.tmu.ac.jp/news/topics/35021.html>) や、様々な組成の TMD ナノチューブ (<https://www.tmu.ac.jp/news/topics/36072.html>) の合成に成功してきました。しかし、同軸成長法では、得られる TMD ナノチューブの長さが多くの場合は 100 nm 以下と短く、物性や応用研究には更なる合成法の改善が必要となっています。もう一つのアプローチとして、単結晶性の単層の TMD シートを巻き取り、各層の結晶方位が揃ったスクロール構造にする手法も知られていました。一般にマイクロメートルサイズの長尺な構造が得られますが、TMD シートを曲げた場合、遷移金属原子を挟むカルコゲン原子の距離が伸び縮みするため、構造的には不安定となります。そのため、得られるスクロール構造も内径が大きくなり、また円筒構造ではなく平坦な構造になりやすいなどの課題がありました。

4. 研究の詳細

本研究では、長尺かつ微小な内径を持つスクロール構造の作製に向け、上部と下部のカルコゲン原子の種類を変えたヤヌス構造と呼ばれる TMD に着目しました。このヤヌス TMD では、上下のカルコゲン原子と遷移金属原子の距離が変わることで、曲がった構造が安定化することが期待でき

ます。このようなヤヌス TMD を作製するために、研究チームは、最初に化学気相成長法 (CVD 法)^(注2) を利用し、二セレン化モリブデン (MoSe_2) および二セレン化タングステン (WSe_2) の単結晶性の単層シートをシリコン基板上に合成しました。この単層シートに対し、水素雰囲気でのプラズマ処理により、単層 TMD の上部のセレン原子を硫黄原子に置換し、単層ヤヌス TMD を作製できます。次に、有機溶媒をこの単層ヤヌス TMD に滴下することで、シートの端が基板から剥がれ、マイクロメートル長のスクロール構造を形成しました (図1)。



この試料を電子顕微鏡で詳細に観察し、実際にスクロール構造を形成したこと (図2)、全ての層が同一の方位を持つこと、そして最小内径で5 nm程度まで細くなることなどを確認しました。観察された内径に関しては、ヤヌス TMD のナノチューブでは最小で直径が5 nm程度までは、フラットなシート構造よりも安定化するという理論計算とも一致します。また、このスクロール構造に由来し、軸に平行な偏光を持つ光を照射したときに発光や光散乱の強度が増大すること、表面の電気的な特性がセレン原子側と硫黄原子側で異なること、およびスクロール構造が水素発生特性を有することも明らかにしました。

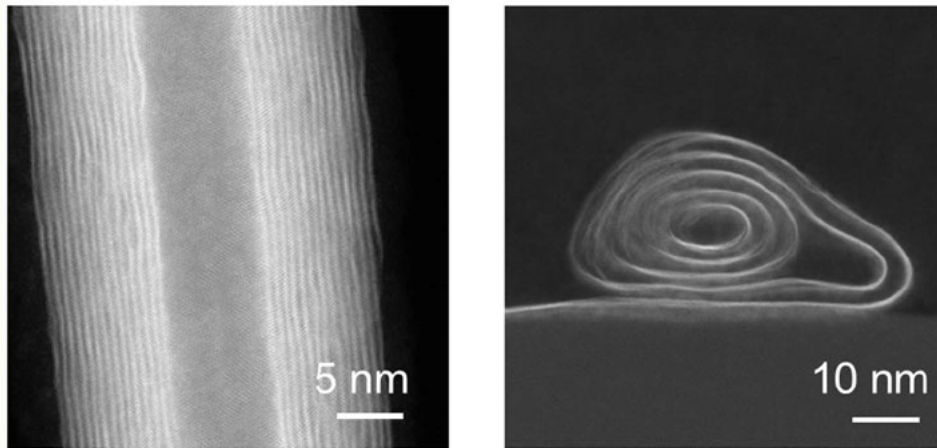


図2 ナノスクロールの電子顕微鏡写真。

※原論文「Nanoscrolls of Janus Monolayer Transition Metal Dichalcogenides」の図を引用・改変したものを使用しています。

5. 研究の意義と波及効果

今回得られた研究成果は、平坦な二次元シート材料を円筒状のスクロール構造に変形する新たな手法を提案するものです。特に、非対称なヤヌス構造の利用は、様々な二次元シート材料のスクロール化に適用することができます。また、単結晶のTMDを原料に利用することで、スクロール内部の層の結晶方位を光学顕微鏡による観察で容易に同定すること、そして様々な巻き方を持つスクロールの作製が可能になりました。今後、本研究成果より、様々な組成や構造を持つスクロールの実現、電気伝導や光学応答と巻き方の関係の解明、触媒やデバイス応用など、幅広い分野での研究の展開が期待されます。

用語解説

(注1) 遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD)

タングステンやモリブデンなどの遷移金属原子と、硫黄やセレンなどのカルコゲン原子で構成される層状物質。遷移金属とカルコゲンが1:2の比率で含まれ、組成は MX_2 と表される。単層は図1aのように遷移金属とカルコゲン原子が共有結合で結ばれ、3原子厚のシート構造を持つ。近年、TMDが持つ優れた半導体特性により大きな注目を集めている。

(注2) 化学気相成長法 (CVD法)

原料となる材料を気化させて基板上に供給することにより、薄膜や細線を成長させる合成技術。

発表論文

(タイトル) Nanoscrolls of Janus Monolayer Transition Metal Dichalcogenides

(著者名) Masahiko Kaneda, Wenjin Zhang, Zheng Liu, Yanlin Gao, Mina Maruyama, Yusuke Nakanishi, Hiroshi Nakajo, Soma Aoki, Kota Honda, Tomoya Ogawa, Kazuki Hashimoto, Takahiko Endo, Kohei Aso, Tongmin Chen, Yoshifumi Oshima, Yukiko Yamada-Takamura, Yasufumi Takahashi, Susumu Okada, Toshiaki Kato*, and Yasumitsu Miyata*

*Corresponding author

(雑誌名) ACS Nano

(DOI) <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c05681>

本研究の一部は、日本学術振興会 科学研究費助成事業「JP21H05232, JP21H05233, JP21H05234, JP21H05236, JP21H05237, JP22H00283, JP22H00280, JP22H04957, JP21K14484, JP20K22323, JP20H00316, JP20H02080, JP20K05253, JP20H05664, JP21K14498, JP21K04826, JP21H02037, JP22H05459, JP22KJ2561, JP22H05445, JP23K13635, JP22H05441, JP23H00097, JP23K17756, JP23H01087」、文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ事業「JPMXP1222JI0015」、創発的研究支援事業FOREST「JPMJFR213X and JPMJFR223H」、戦略的創造研究推進事業さきがけ「JPMJPR23H5」、矢崎科学技術振興記念財団、三菱財団、村田学術振興財団および東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究の支援を受けて行われました。

6. 問合せ先

(研究に関すること)

東京都立大学大学院 理学研究科 准教授 宮田耕充

TEL : 042-677-1111 (内線3357) E-mail : [ymiyata@tmu.ac.jp](mailto:y Miyata@tmu.ac.jp)

(大学に関すること)

東京都公立大学法人

東京都立大学管理部 企画広報課 広報係

TEL : 042-677-1806 E-mail : info@jmj.tmu.ac.jp

国立大学法人筑波大学

広報局

TEL : 029-853-2040 E-mail : kohositu@un.tsukuba.ac.jp

国立大学法人東北大学

材料科学高等研究所 (WPI-AIMR) 広報戦略室

TEL : 022-217-6146 E-mail : aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学

広報課

TEL : 052-558-9735 E-mail : nu_research@t.mail.nagoya-u.ac.jp

国立大学法人金沢大学

ナノ生命科学研究所 (WPI-NanoLSI) 事務室 広報・事業企画グループ

TEL : 076-234-4550 E-mail : nanolsi-office@adm.kanazawa-u.ac.jp

国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学

広報室広報係

TEL : 0761-51-1031 E-mail : kouhou@ml.jaist.ac.jp