



## 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 令和 2 年度秀でた利用成果 一次元へテロナノチューブの合成と構造解析

東京大学 項 栄, 東京大学/日本電子 熊本 明仁, 東京大学 丸山 茂夫 東京大学 押川 浩之, 幾原 雄一



(左) 左から東京大学 丸山 茂夫,項栄,および東京大学・日本電子産学連携室 熊本 明仁 (右上) 超高分解能透過型電子顕微鏡 JEM-ARM200Fの利用の様子. (右下) 東京大学 押川 浩之 技術職員(右) による高分解能分析電子顕微鏡 JEM-2010F での支援の様子.



多くのナノ材料は高温で合成され,通常は不活性基板上 で反応生成する.透過型電子顕微鏡(TEM)や走査透過型 電子顕微鏡(STEM)は、ナノ材料の原子構造を明らかに するための最も有力なツールの一つであり、ナノ材料の構 造解析は、試料が合成時や合成直後の状態(as-prepared) を保持していることが期待される.一般的に TEM による アプローチでは、合成されたままのナノ材料に何も手を加 えることなく観察することは至難の技である. TEM 用の 試料は、通常、直径 3mm 厚さ 0.1mm 以下の空間に収め る必要があるため、バルク試料を何らかの方法で加工しな ければならない. このプロセスは, ナノ材料の形態や構造 に対し, 大なり小なり破壊や変質をもたらし, 位置情報や 構造情報を失うことへの要因となりうる.

東京大学微細構造解析プラットフォーム(東大 ANPF) は、ユーザーの抱える個別の課題に向き合い、装置特性を 理解した技術支援スタッフや様々な共同研究チームを編成 し、ナノ計測で介在する技術的な障壁に対して、個別かつ 柔軟な解決策を見出してきた.本記事では、東大 ANPF が 音頭を取り、支援担当者や東京大学大学院工学系研究科総 合研究機構に設置されている東京大学・日本電子産学連携 室の協力を得ることで、東京大学機械工学専攻の丸山研究 室への解析支援・共同研究を推進して得られた成果につい て紹介する.

本研究では、代表的なナノ材料の一つである単層カー ボンナノチューブ(単層 CNT)の触媒ナノ粒子について、 原子構造解析を実施した [1][2][3][4]. この手法では、単 層 CNT が石英ガラス基板上で成長するという特徴を活か し、TEM グリッド型に MEMS 加工された Si/SiO<sub>2</sub> 熱酸化 膜(Si/SiO<sub>2</sub> TEM グリッド)を成長基板として用いた.こ の手法によれば、TEM 観察前の試料加工によるナノ材料 の破壊や変質が起きないため、試料は合成時の状態である 元のナノ材料の分布・形状を保つことができる.非破壊な TEM 解析法を用いた単層 CNT の三元系 Co-W-C 触媒にお ける構造解析では、ヘテロ構造を含むナノ粒子の複雑な原 子構造が明らかになった. さらに, この非破壊 TEM 解析 法を活用し、単層 CNT 上での低次元物質の合成を行った ところ、一次元ファンデルワールスヘテロナノチューブと 称する新しいグループの材料の創製に至ったことを紹介す る.

## SiO<sub>2</sub> TEM 支持膜上での Co-Cu 二元系 金属ナノ粒子の直接観察

カーボンナノチューブ(CNT)は、1991年の発見以 来大きな注目を集めている.現在では、バルク基板上で CNTを成長させる大量合成も行われるようになった.CNT のもっとも興味深い特性の一つは、単層 CNTがカイラリ ティに依存して電子伝導性が変化することであるが、なか でも半導体的電気特性を有する単層 CNTでは、その直径 がバンド構造を決めることから次世代ナノ材料への活用が 期待されている.例えば、小さな直径の単層 CNT は FET トランジスタに適した大きなバンドギャップを獲得する. しかし、このような単層 CNT の成長において、直径やカ イラリティの制御は未だ容易ではない.最近、コバルト (Co)ナノ粒子触媒に銅(Cu)やタングステン(W)を含 む金属ナノ粒子触媒を用いることで,超小直径,高純度な カイラリティ選択性を有する単層 CNT 成長が可能である ことが提案された.しかし,このナノ粒子触媒の構造やそ の形成メカニズムについては,これまで明らかにされて いなかった.その理由は,TEM 試料へと加工することで, 十分な構造解析が可能なナノ粒子を TEM 内でみつけるこ とが困難であり,解析データが平均構造を反映するに足る 十分なデータ量を取得することがほとんど不可能であるこ とが考えられる.

本研究で使用した Si/SiO<sub>2</sub> TEM グリッドは MEMS 技術 によって作製され、一部シリコンが除去された領域の SiO<sub>2</sub> 膜が TEM/STEM 観察エリアになる (図1). この Si/SiO<sub>2</sub> TEM グリッドには、触媒を SiO。上に堆積させていること から、単層 CNT の CVD 合成で通常用いる SiO<sub>2</sub> 基板と同 様の合成条件が適用でき、触媒や単層 CNT の成長場とし ても機能している.Si/SiO<sub>2</sub> TEM グリッドを用いること で、触媒の成長や反応の途中経過を逐次観察でき、非破壊 での構造解析が実現した.図2はCo/Cu金属触媒を用い た構造解析で本非破壊構造解析を実施した結果を示して いる. HAADF-STEM 像からはナノ粒子のサイズ分布がみ られるが, STEM-EDS マッピングは Co と Cu が明確に異 なる分布を示していることがわかり、Coナノ粒子のサイ ズ増大は、Cuの存在によって抑制されていることがわか る. STEM-EDS マッピングと原子分解能 HAADF-STEM 像 を重ね合わせてみるとナノ粒子の構造は双晶を形成してい るが、これとは無関係な位置で、CoとCuが相分離して それぞれ fcc 構造を形成していることもわかり、単層 CNT の直径制御は Coナノ粒子のサイズのみに依存していたこ とが明らかになった. このように, Si/SiO<sub>2</sub> TEM グリッド 上で均一分散した金属ナノ粒子触媒の STEM 観察では,一 度に大量のナノ粒子を同時に元素分析したり、その元素分 布を原子構造と照らし合わせて議論することが容易になっ た.



図1 (A) MEMS 加工によって作製された直径 3mm の Si/SiO<sub>2</sub> TEM グリッドの概略図. (B) Si/SiO<sub>2</sub> TEM グリッドの断面を表した 拡大図. 部分的に基板のシリコンのみが削り取られ, SiO<sub>2</sub> 膜(膜厚 20nm)上で TEM/STEM 観察が可能な領域が形成している. 触媒ナノ粒子は支持体の Si の有無にかかわらず, SiO<sub>2</sub> 膜上の全領域で合成され均一に分布する. 出典:参考文献 [3] の Fig. 1 より転載/ CC-BY 4.0 (一部改変).



図 2 Co/Cu 単層 CNT 触媒における (a) Co および (b) Cu の EDS 元素マッピング. (c) Co ナノ粒子が Cu によっ て固定されていることを示す (a) と (b) の組み合わせ画像. (d) Co/Cu 単層 CNT 触媒の HAADF-STEM 像. (e) カラースケールを用いた HAADF-STEM 像 (d) のハイライト強度分布. A のナノ粒子は大小共に金属ナノ 粒子であるが, B は金属ナノ粒子が酸化していることを表す. (f) 高分解能 HAADF-STEM で重ね合わせた Co と Cu の EDS-STEM マップ. 出典:参考文献 [1] の Fig. 8 より転載/ CC-BY 3.0.



同様の方法を用いて、SiO<sub>2</sub>上のより複雑なCo-W-Cナノ粒子の原子構造解析を実施した.構造解析では、まず触媒の結晶構造に関する平均的な情報の取得から行った. 作製した触媒ナノ粒子はSiO<sub>2</sub>膜上で均一に分散されており、平均的な構造を電子回折図形で取得することに適していた.電子回折図形によると、この触媒には金属W(タングステン)および炭化物Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>Cの主に二つの結晶相が存在することが示唆された.次に、STEMによるEDSを用いて、構成元素の分布を調査した.図3A、Bでは、STEMとEDSを組み合わせて取得した元素マッピングが、SiO<sub>2</sub> 膜上(図1)の Co, Wの実際の元素分布をそれぞれ明確 に示している.図3A, Bの EDS マッピング強度を定量解 析したところ, Co 原子が存在する位置に W 原子が同数含 まれていることがわかった.この元素マッピングにより, 単層 CNT 合成前の触媒は,図3A, B中の四角で囲った I 型とII型の二種類のナノ粒子を形成していることが明らか になった.すなわち,I型のナノ粒子はWのみで構成され たナノ粒子であり,II型のナノ粒子はWのみの部分と Co とWの混合物の部分とが共存するナノ粒子である.元素 マッピングの結果を電子回折図形で見つかった二つの結晶 相の存在と照らし合わせると,単層 CNT 合成前の触媒は, 図3Cの模式図で示すような金属 W ナノ粒子および,金 属 W と炭化物 Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C が共存するナノ粒子の二種類から なると結論づけられた.



図3 SiO2 膜上で作製された単層CNT合成前のCo-W-C触媒において、(A) Co 元素マップ、(B) W 元素マップを同時取得した. Co が分布する位置には,ほぼ同原子数のW 原子が存在している.(C)模式図は,「W 相のみ」からなるI型,および「W と Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C 相が共存」したII 型の二種類のナノ粒子を表している. 出典:参考文献 [3] の Fig. 2 より転載/ CC-BY 4.0 (一部改変).

Si/SiO<sub>2</sub> は高温で安定であるため,高温での単層 CNT 合成と TEM/STEM 観察で同一の試料を使用することができ, 合成反応の前後の触媒構造を比較することができる. EDS により Co-W-C 系触媒反応前後の定量的な比較を行なった ところ,単層 CNT 成長が開始する前後で W:Co の原子数 比は 7:3 から 4:6 に変化しており,W の量が著しく減 少することが明らかになった.この組成の変化に伴い,原 子スケールでの構造進化も確認されている.

図4では、単層CNTの高温合成中に生成した炭化物 Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>Cと金属Coのヘテロ界面構造を捉えた一つのナノ 粒子を示している。単層CNTの合成段階では、金属W相 は高温反応の時間発展によって消失し、新たに金属Co相 が析出生成した。Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C/Coのヘテロ界面は、構造の異 なる二つの結晶格子が整合する界面(コヒーレント界面) 構造を形成していることがわかる. さらに図4(B-E)に 示す通り,同一ナノ粒子から EDS マッピングも取得でき, 一つのナノ粒子内の元素分布を明らかにしている.

Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C は W-Co 超硬合金に含まれる η (イータ) カー バイドとして古くから知られた物質であるが,その構造は 複雑であり(単位胞に含まれる原子数は 104 個) これま で原子スケールで結晶構造を捉えた報告はなかった.そ こで,構造決定をより明確なものにするため,高分解能 STEM のシミュレーションも実施した(図5).シミュレー ションによって得られたパターンは,実験的に得られた STEM 像とよく一致していることが分かり, Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C 結晶 の形成は確定的なものとなった.これらの実験事実と状態



図4 (A) CVD 合成開始から3分後, CNT 成長が開始する Co-W-C 触媒ナノ粒子の原子分解能 HAADF-STEM 像. Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C 相と Co 相が格子整合したヘテロ界面を形成している.(B – E) 同一粒子で実施した Co 元素と W 元素の STEM-EDS マッピング.(B) Co 元素マップと W 元素マップを重ね合わせた図.(C) マッピング中に同時取得した STEM の平均像.(D) Co 元素マップ.(E) W 元素マップ. 出典:参考文献 [3] の Fig. 5 より転載/ CC-BY 4.0.



図 5 (A) Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C 結晶構造の投影モデル,対応する(B) HAADF-STEM 像のシミュレーションおよび(C) 実験結果. 出典:参考文献 [3]の Fig. 5 より転載/ CC-BY 4.0(一部改変).

図に基づき,一連の触媒反応における構造進化の描像が明 らかになった.本研究では,析出した Co と Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C との 界面が,特異的なカイラリティを有する単層 CNT の核形 成の原因となり得ることが提案されている.

## 4. 単層カーボン/窒化ホウ素のヘテロ ナノチューブの合成と EELS マッピング

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、二次元 原子層物質は大きな注目を集めている.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二次元 ファンデルワールス(vdW)ヘテロ構造(図6)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ある.二次元 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た.

しかし、このような vdW ヘテロ構造は二次元系のみに おいて実現している.ここで、一次元系に同様のコンセプ トを適用し、一次元 vdW ヘテロ構造を実現することは可 能か、という疑問が生じる.特に、代表的な一次元物質で ある単層 CNT 構造に基づく一次元 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る(図 6).これまで、金属または半導体性の単層 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<sub>2</sub>)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る.もし一次元 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 ることが期待される.

まず,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



出典:参考文献 [4] の Fig.1 を許可を得て転載(一部改変).

とで、一次元 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た(図7). この単層 CNT-BNNT ヘテロ構造の分析を行った. TEM 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った.更に、電子エ ネルギー損失分光法(EELS)により元素分布を分析した ところ、図7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た.



図 7 単層 CNT-BNNT ヘテロ構造の TEM 像,模式図,高分解能 TEM 像,および EELS による元素マッピング. 出典:参考文献 [4] の Fig.1 を許可を得て転載.



同様の方法で、単層 CNT の外側に MoS<sub>2</sub> ナノチュー ブを合成し、単層 CNT-MoS<sub>2</sub> ヘテロ構造を得ることにも 成功した.STEM によって原子配置を直接観察し、外層 の MoS<sub>2</sub> ナノチューブが高い結晶性を持つことが確認さ れた.MoS<sub>2</sub> はシート状の二次元物質としても知られてい るが、一層が三原子分の厚みを持つことから、曲率の小 さな細いナノチューブ構造をとることが難しくなる.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 1-2nm の元の単層 CNT が直径 3nm 以上の単層 CNT-BNNT になり、更にその周りに MoS<sub>2</sub> 合成を行うこと で、MoS<sub>2</sub> ナノチューブを容易に形成できることが分かっ た.これにより、三種のナノチューブから成る単層 CNT-BNNT-MoS<sub>2</sub> ヘテロ構造の合成に成功した(図8).電子回 折により、このナノチューブの全ての層が一つの周期構造 (単結晶)からなることが確かめられた.

これらの一次元 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す.例えば,空気中の単層 CNT は 400 - 500℃程度で酸素と反応して燃焼するが,BNNT で被覆することで,単層 CNT-BNNT ヘテロ構造は空気中 で 700℃以上まで耐えられるようになった.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 なる.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<sub>2</sub> ヘテロ構造における層間相互作用を明らかにした.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



図8 SWCNT-BNNT-MoS<sub>2</sub> 1DvdW ヘテロ構造(A – D). 原子モデル(A), HAADF-STEM 像(B), 環状 明視野(ABF)-STEM 像(C), および直径 5nm の三物質から成る 1DvdW ヘテロ構造の EELS マッピング(D), 1 層の炭素(緑; C), 3 層の BN(シアン; B, 赤; N), および 1 層の MoS<sub>2</sub>(黄色; S) で構成されてい る. スケールバーは 5nm.(E) SWCNT-BNNT-MoS<sub>2</sub> ヘテロ構造の電子回折図形.(F) SWCNT, SWCNT-BNNT, および SWCNT-BNNT-MoS<sub>2</sub> フィルムの写真.東京大学のロゴマークが透けて見える.スケールバー は 10mm. 出典:参考文献[4]の Fig. 5 を許可を得て転載.

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 集積可能の電子素子を実現することが期待される.



我々はこの非破壊 TEM のアプローチを確立し,高温プ ロセス後に Si / SiO<sub>2</sub> TEM グリッド上に直接調製されたナ ノ粒子の原子構造を明らかにすることを可能にした.ま た,Si/SiO<sub>2</sub> TEM グリッドを使用することで,TEM 試料 のまま SWCNT での高温結晶成長を可能にし,一次元ファ ンデルワールスヘテロナノチューブと呼ばれる新しい材料 を創製した.同心形状,元素分布,高結晶化は,この非破 壊 TEM によって明らかにできた.本成果は,材料合成グ ループと東京大学微細構造解析プラットフォームが提供す る TEM のエキスパートとの間の緊密かつ非常に効率的な 共同研究によって達成されたものである.今後,このよう な共同研究の戦略的アプローチをさらに改良し,より多く の材料合成プロセスについても微細構造解析技術を融合し て研究展開することで,広く学界や社会を巻き込んだ研究 成果に繋がっていくことを期待している.



本研究の一部は、ナノテクノロジープラットフォーム事 業(東京大学微細構造解析プラットフォーム)の支援を受 けて実施されました.この紙面をお借りして厚く御礼申し 上げます.



- [1] K. Cui, A. Kumamoto, R. Xiang, H. An, B. Wang, T. Inoue, S. Chiashi, Y. Ikuhara, S. Maruyama, "Synthesis of subnanometer-diameter vertically aligned singlewalled carbon nanotubes with copper-anchored cobalt catalysts", *Nanoscale*, (2016), 8-3, 1608-1617.
- [2] H. An, A. Kumamoto, H. Takezaki, S. Ohyama, Y. Qian, T. Inoue, Y. Ikuhara, S. Chiashi, R. Xiang, S. Maruyama, "Chirality specific and spatially uniform synthesis of single-walled carbon nanotubes from sputtered Co-W bimetallic catalyst", *Nanoscale*, (2016), 8, 14523-14529.
- [3] H. An, A. Kumamoto, R. Xiang, T. Inoue, K. Otsuka, S. Chiashi, C. Bichara, A. Loiseau, Y. Li, Y. Ikuhara, S. Maruyama, "Atomic Scale Structural Identification and Evolution of Co-W-C Ternary SWCNT Catalytic Nanoparticles: High-resolution STEM imaging on SiO<sub>2</sub>", *Sci. Adv.*, (2019), 5-5, eaat9459.
- [4] 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, "One-dimensional van der Waals heterostructures", *Science*, (2020), 367, 537-542.

(東京大学 項栄,東京大学/日本電子 熊本明仁, 東京大学 丸山茂夫、東京大学 幾原雄一)



【お問い合わせ】

微細構造解析プラットフォーム 東京大学 ☎ 03-5841-6372 E-mail nanoplat@sogo.t.u-tokyo.ac.jp

ホームページ https://lcnet.t.u-tokyo.ac.jp/index.php