

## 一次元ナノ空間を用いた遷移金属カルコゲナイドの未踏ナノ構造の創出

(都立大院理<sup>1</sup>・名大院理<sup>2</sup>・産総研<sup>3</sup>) ○中西勇介<sup>1</sup>・神田直之<sup>2</sup>・劉嶢<sup>3</sup>・相崎元希・永田雅貴・末永和知<sup>3</sup>・篠原久典<sup>2</sup>

Atomically precise fabrication of one-dimensional transition metal chalcogenides inside nano-test-tubes (<sup>1</sup>*Department of Physics, Tokyo Metropolitan University*, <sup>2</sup>*Department of Chemistry, Nagoya University*, <sup>3</sup>*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*)

○Yusuke Nakanishi,<sup>1</sup> Naoyuki Kanda,<sup>2</sup> Zheng Liu,<sup>3</sup> Motoki Aizaki, Masataka Nagata, Kazu Suenaga,<sup>3</sup> and Hisanori Shinohara<sup>2</sup>

Since the discovery of fullerene C<sub>60</sub> in 1985, nanocarbon materials have played a crucial role in materials science. Over the past decade, significant efforts have been directed towards exploring ‘post-nanocarbons’ materials. Two-dimensional (2D) layers of transition metal chalcogenides (TMCs) have been widely recognized as ‘beyond graphene’ due to their versatile chemistry and physics. On the other hand, their 1D counterparts could exhibit the unique electronic properties, significantly distinct from the 2D layers as well as 1D nanocarbons.<sup>1</sup> However, exploring their potentials has been hampered by their limited availability. Although these materials have been prepared by using chemical and lithographic methods,<sup>2</sup> the reliable production of well-defined 1D TMCs remains a significant challenge.

Here we report atomically precise fabrication of 1D TMCs within carbon/boron-nitride nanotubes (CNTs/BNNTs). Chemical reactions confined inside the host NTs promote and stabilize the bottom-up growth of 1D TMCs, allowing their facile handling and characterization. We found that choosing suitable precursors and diameters of the host NTs gives access to a variety of 1D TMCs including nanoribbons, nanotubes, and nanowires. Atomic-level transmission electron microscopy enabled us to observe dynamic torsions of MoTe and WTe nanowires inside CNTs, absent in the bulk (Fig 1a).<sup>3</sup> Also, we have investigated electronic properties of MoS<sub>2</sub> nanoribbons and nanotubes within insulating BNNTs (Fig 1b). Our findings suggest that these 1D TMCs could provide new building blocks for future nanoelectronics.

**Keywords :** *Nanotubes, Transition metal chalcogenides, Nano spaces, Template Synthesis, Atomic-resolution Transmission Electron Microscopy*

1985年のフラーレン発見以来、ナノサイエンスは炭素ナノ物質「ナノカーボン」によって牽引されてきた。近年、研究が成熟しつつあるナノカーボンに代わる新奇ナノ物質（ポスト・ナノカーボン）を求める機運が高まっている。構造・組成の多様性に富んだ遷移金属カルコゲナイド（Transition metal chalcogenide, TMC）は新機能の宝庫であり、その候補の一つにあげられている。特にサブナノメートル径の一次元物質は

特異な構造自由度を兼ね備え、ナノカーボンを超える多彩な物性・機能が予想されている<sup>1)</sup>。しかし、数ナノメートル径の一次元物質の構造制御は難しく、実際の物性・機能は依然として不明である。TMCの一次元物質の精密合成はナノサイエンスにおける長年の未解決問題であった。

この問題を解決するべく、本研究ではカーボンナノチューブや窒化ホウ素 (BN) ナノチューブの内部空間を用いた化学反応により、TMCの未踏ナノ構造の精密合成に取り組んでいる。これらの「ナノ試験管」を用いることで原子レベルの精密な構造制御が実現し、詳細な挙動観察や物性評価が可能になる。カーボンナノチューブを用いた鋳型反応では1 nm 径の MoTe, WTe ナノワイヤーを合成した。このナノワイヤーは針状結晶の部分骨格であり、理論的には30年前から研究されていた化合物である。精密合成の実現により、バルクでは見られない特異な「ねじれ」の直接観察に世界に先駆けて成功した (Fig 1a)<sup>3)</sup>。また、絶縁体である BN ナノチューブを鋳型に用いることで単層 MoS<sub>2</sub> ナノチューブ、ナノリボンの精密合成にも成功している (Fig 1b)。可視光に対して透明な BN ナノチューブを用いることにより内包物の発光分光が可能になる。原子分解能の電子線分光 (EELS) により MoS<sub>2</sub> のナノチューブ、ナノリボンの電子状態が二次元シートとは異なることを見出した。

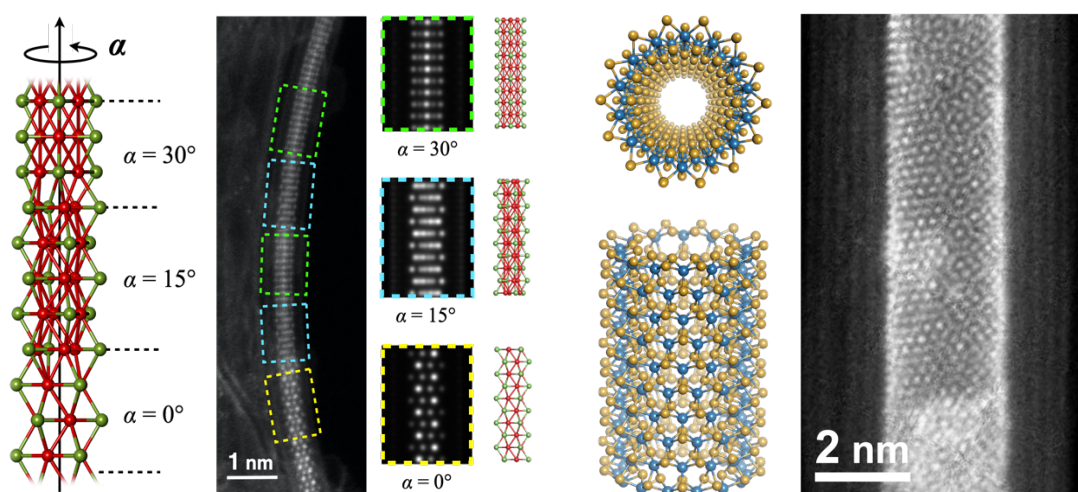


Fig. 1 (a) Torsional motions of a MoTe nanowire inside a single-walled CNT. (b) A typical scanning transmission electron micrograph of single-walled MoS<sub>2</sub> nanotubes inside multi-walled BNNTs.

- 1) a) G. Seifert *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 85, 146. b) Y. Li *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16739. c) I. Popov *et al.* *Nano Lett.* **2008**, 8, 4093. 2) a) J. Kibsgaard *et al.* *Nano Lett.* **2008**, 8, 3928. b) X. Liu *et al.* *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1776. c) P. Chithaiah *et al.* *ACS Nano* **2020**, 14, 3004 3) a) M. Nagata *et al.* *Nano Lett.* **2019**, 19, 4845. b) N. Kanda *et al.* *Nanoscale* **2020**, 12, 17185.