

ナノテク新素材の至高の目標 ～グラフェンの従兄弟「プランベン」の発見に成功！～

この度、名古屋大学大学院工学研究科の 柚原 淳司 准教授、賀 邦傑 (M2)、松波 紀明 非常勤研究員 らは、エクス-マルセイユ大学 (仏) の ギー・ルレイ 名誉教授 らとの日仏国際共同研究で、ナノマテリアルの新素材として注目される鉛からなるハチの巣状構造の単原子層物質「プランベン」(ラテン語で、鉛はプランバムという)の創製に世界で初めて成功しました。

単原子層材料としてよく知られているグラフェン^{注1)}は、電気伝導性が高く、また、曲げなどに対して頑丈といったメリットがありますが、電気伝導性の制御は難しい素材です。炭素元素は原子番号が6であり質量が軽い元素ですが、重い元素で置き換えるほど電気伝導性の制御が容易になるとの理論的予測が数多く報告されており、周期律表において同族で最も重い元素である鉛元素で作るプランベンの創製方法を発見することは、至高の目標 (Holy Grail)とされ、世界中でポストグラフェン物質^{注2)}の開発研究が行われてきました。今回発見したナノテク新素材であるプランベンは、未来型エレクトロニクスといわれているスピントロニクス^{注3)}や IoT 社会^{注4)}実現のためのナノエレクトロニクスの開発につながると期待されます。

今回の実験では、プランベンの発見とともに、その下地の合金薄膜に「ナノスケールのバブル構造」を偶然発見しました。材料表面科学の約 50 年間の歴史において初めて発見された大変ユニークな結晶構造です。北京オリンピックの競泳施設「ウォーターキューブ」と外見がそっくりなナノ物質であることから、これを「ナノウォーターキューブ」と命名しました。

本研究成果は、2019 年 5 月 10 日付ドイツ化学会系材料科学専門誌「*Advanced Materials*」電子版に掲載されました。

【ポイント】

- ポストグラフェン物質の最後の未発見物質であるプランベンの創製、発見に成功した。
- プランベンは、グラフェンと化学的性質が近い14族元素^{注5)}からなるハチの巢状構造の単原子層物質である。重い元素ほど電気伝導性の制御が容易との理論的予測から、スピントロニクスやIoT社会の実現のためのナノエレクトロニクスの開発につながると期待される。
- 北京オリンピックの競泳施設「ウォーターキューブ」とそっくりなナノ物質が副産物として偶然発見され、「ナノウォーターキューブ」と命名した。

【研究背景と内容】

単原子層材料としてよく知られているグラフェンは、電気伝導性が高く、また、曲げなどに対して頑丈といった特徴があるが、電気伝導性の制御が難しかった。そこで、電気伝導性の制御をよくするためにグラフェンの結晶構造を維持したまま、グラフェンを構成している炭素元素を周期律表で同族元素であるシリコン、ゲルマニウム、スズ、鉛(図1)に置き換えた物質を創製する研究が注目されている。プランベン以外のポストグラフェン物質は、シリセン、ゲルマネン、スタネンがあるが、それぞれ2012年、2014年、2015年に実験的に創製することに成功しており、国内外で次々と研究成果が報告されている(図2)。一方で、周期律表において同族で最も重い元素である鉛元素で作るプランベンの創製方法を発見することは、至高の目標(Holy Grail)とされ、世界中でポストグラフェン物質の開発研究が行われてきた。

本実験では、パラジウム結晶表面に鉛を蒸着後、500℃で真空加熱しパラジウム鉛合金薄膜を作製。その後、試料を冷ますと、合金薄膜表面に「プランベン」ができることを見出した(図3)。原子1個1個が識別可能な原子分解能を有する走査型トンネル顕微鏡(STM)により、直接観察したSTM像を図4に示す。柚原准教授らは、パラジウム鉛合金薄膜を作製するにあたり、「ナノスケールのバブル構造」を偶然発見した(図5、図6)。表面科学の約50年間の歴史において、初めて発見された大変ユニークな結晶構造である。「ウォーターキューブ」と外観のそっくりなナノスケールの物質であることから、「ナノウォーターキューブ」と命名した。

13	14	15
5 B	6 C	7 N
13 Al	14 Si	15 P
31 Ga	32 Ge	33 As
49 In	50 Sn	51 Sb
81 Tl	82 Pb	83 Bi

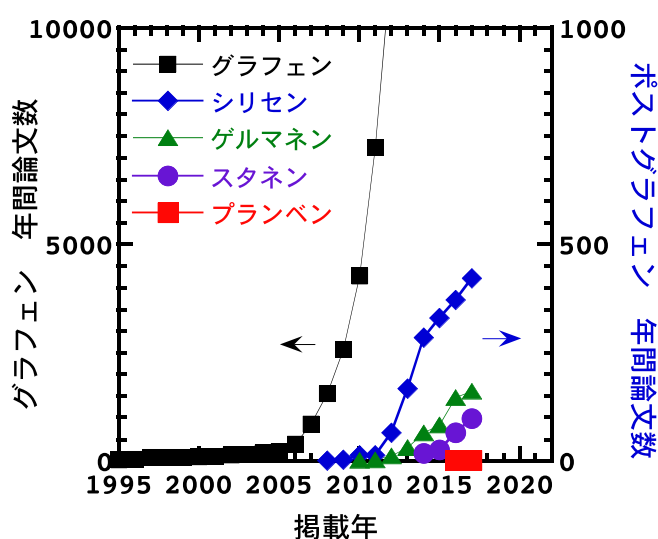


図2 グラフェン及びポストグラフェン物質の論文掲載数

図1 炭素元素と似た性質をもつ14族元素

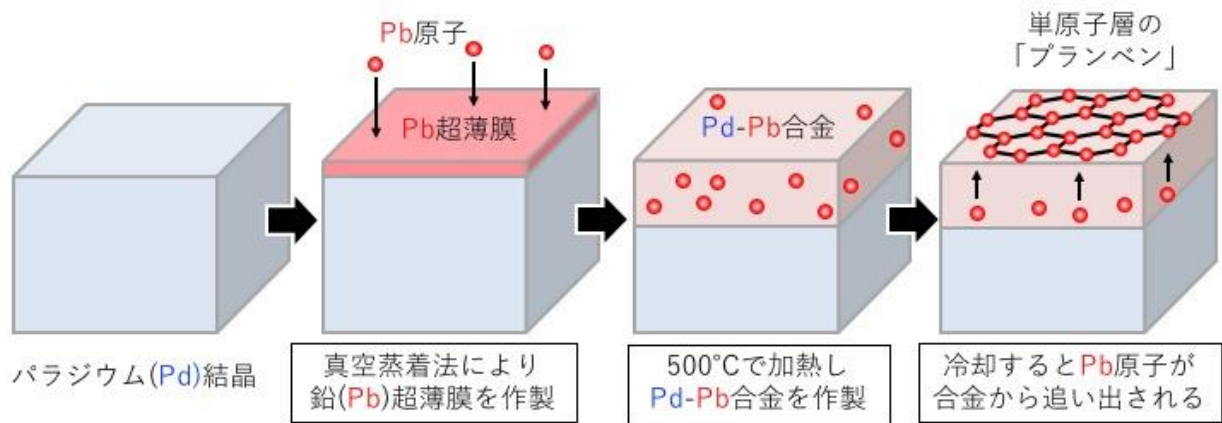


図3 プランベンの作製方法

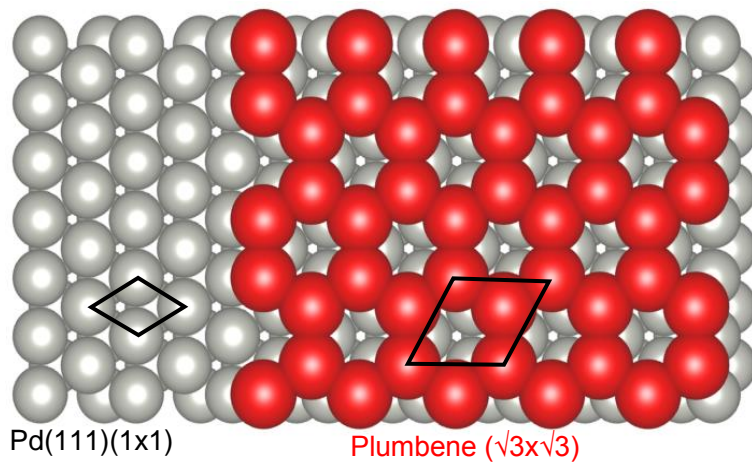
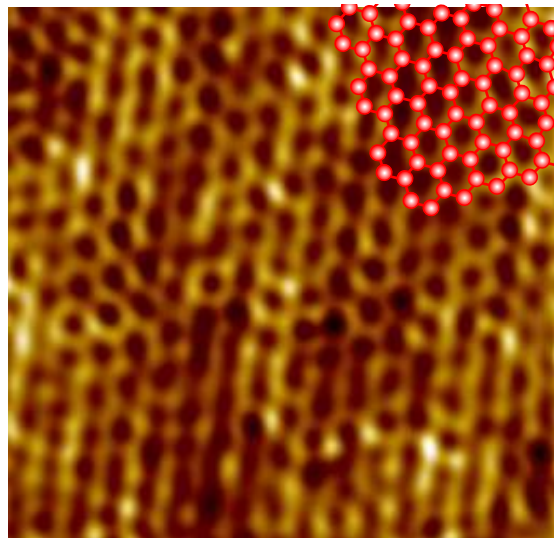


図4 (上) プランベンの原子分解能 STM 像
(下) プランベンの原子配列モデル

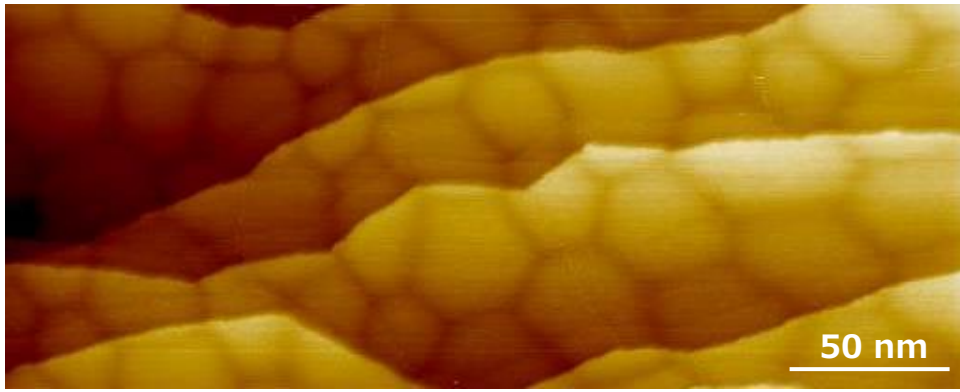


図5 (上)Pd(111)基板上のPd-Pb合金表面のSTM像、ナノウォーターキューブと命名
 (下)北京オリンピックの競泳施設、通称ウォーターキューブ
 (<http://www.water-cube.com/en/>)より引用

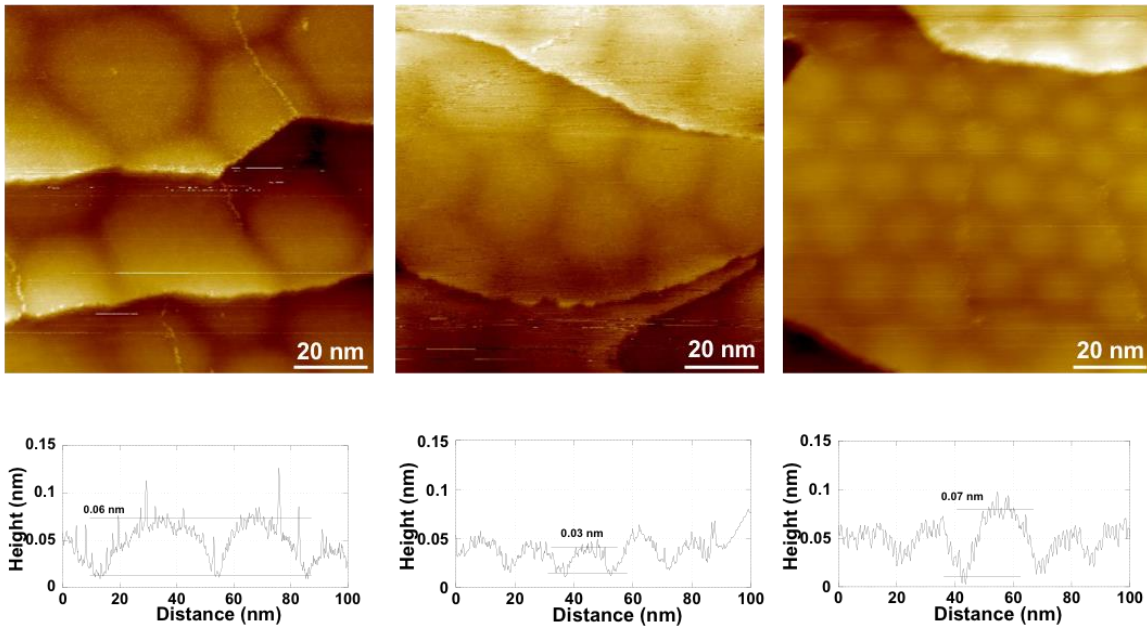


図6 種々の大きさのナノウォーターキューブとその断面図

【成果の意義】

ポストグラフェン物質として注目されている炭素と同族のハチの巢状の二次元物質は、原子番号が大きいほど電子構造においてエネルギーギャップ^{注6)}が大きくなると理論的に予測されている。プランベン以外のポストグラフェン物質は、シリセン、ゲルマネン、スタネンがあるが、それぞれ2012年、2014年、2015年に実験的に創製することに成功している。周期律表において同族で最も重い元素である鉛元素で作るプランベンの創製方法を発見することは、至高の目標(Holy Grail)とされ、世界中でポストグラフェン物質の開発研究が行われてきた。今回発見したナノテク新素材であるプランベンは、未来型エレクトロニクスといわれているスピントロニクスやIoT社会の実現のためのナノエレクトロニクスの開発につながると期待される。

今回発見した「ナノバブル構造」は、2008年北京オリンピックの競泳施設「ウォーターキューブ」とそっくりなナノ物質であることから、「ナノウォーターキューブ」と命名した。歴史を振り返ると、1985年のノーベル物理学賞の対象となった炭素原子60個からなるサッカーボール状の構造を持ったC₆₀フラーレンは、1967年モントリオール万国博覧会のために建設されたフラードームハウス(建築家:バックミンスター・フラー氏)から命名されている。2020年東京オリンピックや2025年大阪万博の建築物についても、将来の新素材として再び脚光を浴びることがあるかもしれない。

【用語説明】

注1) グラフェン: 炭素元素からなるハチの巢構造を持つ単原子層シートのこと。電気伝導率が非常に高く、機械的強度、化学的安定性に大変すぐれた物質である。バンドギャップがない物質である。

注2) ポストグラフェン材料: グラフェンと同じハチの巢構造を持つ単原子層シートのことである。グラフェンを構成している炭素をシリコン、ゲルマニウム、スズ、鉛で置き換えた物質をシリセン、ゲルマネン、スタネン(ラテン語で、スズはスタナム)、プランベン(ラテン語で、鉛はプランバム)などと呼び、最近注目を集めている。

注3) スピントロニクス: 電子が持つ電荷とスピンの両方の性質を利用した新しい概念のエレクトロニクスのこと

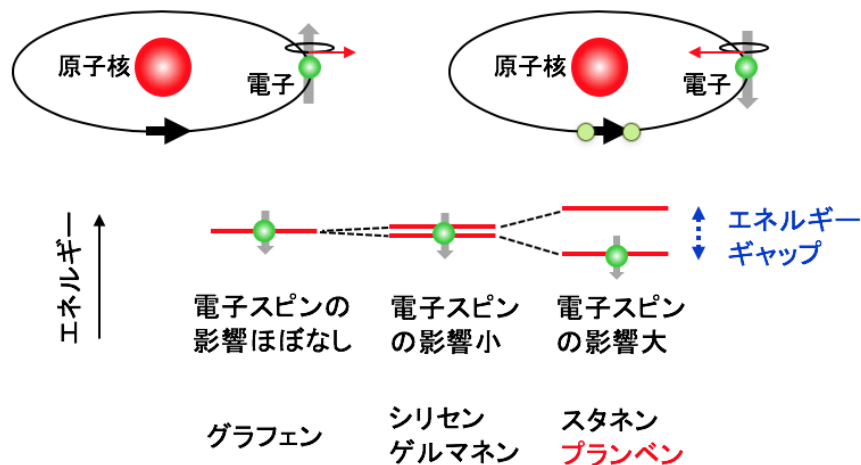
注4) IoT社会: IoTは、Internet of Thingsの略、つまり、モノのインターネットのことである。IoT社会は、あらゆるものがインターネットに接続され、リアルタイムで情報交換、データ分析、制御することにより、新たなサービス・アプリケーションを享受できる社会のことである。

注5) 14族元素: 炭素、シリコン、ゲルマニウム、スズ、鉛のことであり、最外郭電子の配置が同じであるため、化学的性質によく似た性質を示す。下図の示すように、s軌道とp軌道、それぞれ2個ずつ計4個の電子が結晶構造、電気伝導度、化学反応性等に影響を与える。

電子配置

炭素	C: [He]	2s ² 2p ²
シリコン	Si: [Ne]	3s ² 3p ²
ゲルマニウム	Ge: [Ar]	3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
スズ	Sn: [Kr]	4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
鉛	Pb: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	6s ² 6p ²

注6) エネルギーギャップ: 電子に占有された最も高いエネルギー準位と電子に占有されていない最も低いエネルギー準位間のエネルギー準位を指す。ポストグラフェン物質では、スピン軌道相互作用のため、原子番号の大きな物質ほどエネルギーギャップが大きくなると理論的に予測されている。具体的な値は、それぞれ、グラフェン(0 eV)、シリセン(0.002eV)、ゲルマネン(0.03eV)、スタネン(0.1eV)、プランベン(0.4eV)である。



【論文情報】

掲載誌: *Advanced Materials* (ドイツ化学会系材料科学専門誌)

論文題目: Graphene's Latest Cousin: Plumbene Epitaxial Growth on a "Nano WaterCube"

著者名: Junji Yuhara, Bangjie He, Noriaki Matsunami, Masashi Nakatake, Guy Le Lay

DOI : [10.1002/adma.201901017](https://doi.org/10.1002/adma.201901017)