

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-359471

(P2004-359471A)

(43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO1B 19/04	CO1B 19/04	4LO37
CO1G 1/12	CO1G 1/12	
CO1G 15/00	CO1G 15/00	C
DO1F 9/08	DO1F 9/08	D

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-156227 (P2003-156227)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人 科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成15年6月2日(2003.6.2)	(74) 代理人	100107962 弁理士 入交 孝雄
		(72) 発明者	丹田 聡 北海道札幌市白石区東札幌2条3丁目5-20
		(72) 発明者	稲垣 克彦 北海道札幌市北区新琴似7条3丁目1-32-102
		(72) 発明者	常田 琢 北海道札幌市西区山の手3-1-2-12

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 V族遷移金属ダイカルコゲナイド結晶からなるナノファイバー又はナノチューブ並びにその製造方法

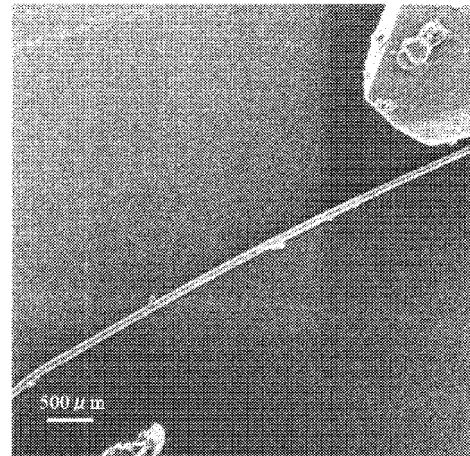
(57) 【要約】

【課題】 NbSe₂ などのV族遷移金属ダイカルコゲナイドのナノ構造及びその合成方法の提供。

【解決手段】 NbSe₂、TaS₂ 等の遷移金属ダイカルコゲナイド結晶からなるなファイバー及びなチューブ。これらのナノ物質は、バルク状単結晶と同様の電気的性質を維持する。製造方法は、化学量論的比率の高純度Nb、Seを初期物質として化学輸送法により、真空下で800以下、1K/cmの温度勾配において合成する。

NbSe₂を出発原料として、ヨウ素を媒体とする化学輸法により合成する方法において、C₆₀をプロモーターとして加えると、ナノファイバー、ナノチューブの核として効率的に合成することができる。初期のナノ粒子がC₆₀を包むとナノ・リングが形成されてナノチューブに成長し、包まないで成長するとナノファイバーとなる。図において、線状のナノファイバーの直径は150nm、長さ10μmである。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

V 族遷移金属ダイカルコゲナイド結晶からなるナノファイバー又はナノチューブ。

【請求項 2】

上記 V 族遷移金属が Nb 又は Ta であり、カルコゲン元素が S e 又は S であることを特徴とする請求項 1 記載のナノファイバー又はナノチューブ。

【請求項 3】

$M X_2$ の比率で V 族遷移金属及びカルコゲン元素を真空下で加熱昇温して化学輸送反応法により反応せしめてダイカルコゲナイドを形成する方法に於いて、
最高温 800 近傍、温度勾配 $1 \sim 3 \text{ deg. / cm}$ 、温度勾配による温度差 $60 \sim 100 \text{ deg.}$ の非平衡の反応条件の下で所定時間反応させることを特徴とする、V 族遷移金属ダイカルコゲナイド結晶からなるナノファイバー又はナノチューブの製造方法。 10

【請求項 4】

上記 V 族遷移金属が Nb 又は Ta であり、カルコゲン元素が S e 又は S であることを特徴とする請求項 3 記載のナノファイバー又はナノチューブの製造方法

【請求項 5】

V 族遷移金属ダイカルコゲナイド粉末を出発物質とし、ヨウ素を媒体とする化学輸送法によりダイカルコゲナイド結晶を形成する方法において、 C_{60} をプロモーターとして添加することを特徴とする、V 族遷移金属ダイカルコゲナイド結晶からなるナノファイバー又はナノチューブの製造方法。 20

【請求項 6】

上記 V 族遷移金属が Nb 又は Ta であり、上記カルコゲン元素が S e 又は S であることを特徴とする請求項 5 記載のナノファイバー又はナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、遷移金属カルコゲナイド、特にダイカルコゲナイド結晶体からなる微小構造及びその製造方法に関し、その特異な物性を電磁氣的な計測機器を始めとする各種の用途に応用可能とするものに関する。

【0002】

【従来の技術に於ける問題点】

遷移金属カルコゲナイドは、いずれも共通した結晶構造からなると共に、電氣的、磁氣的及び光学的に大きな異方性を有し、種々の特異な物性を示すことから従来よりその物性の解明と応用とに向けて大きな関心が持たれている。これらの物性の中でも、 $NbSe_2$ や TaS_2 などの V 族遷移金属ダイカルコゲナイドの示す超伝導や低次元異方性などの性質の解明とその応用などが種々研究されている。

特に、その物性の解明と共にその成果を活用して種々の応用の道を拓くには、その物性を発揮するような結晶構造を具えた構造への加工、成形が可能でなければならない。

【0003】

例えば、遷移金属カルコゲナイドの超伝導特性を応用して超伝導量子干渉素子 (SQUID: Superconducting Quantum Interference Device) などとして応用するためにはその結晶構造をトポロジカルに反映した構造として実現できなければならない。 40

このような構造を実現する手法として、本発明者らは先に下記特許文献 1 及び非特許文献 1 及び 2 において、遷移金属カルコゲナイドをその結晶構造を反映した微細構造体を形成する方法を提案した。

【0004】

【先行技術文献】

【特許文献 1】

特開 2002 - 255699 号公報

【非特許文献1】

「Nature」Vol. 417、No. 6887、2002年5月23日、Nature Japan K.K.発行、第397頁～第398頁、「単結晶のメビウスの帯」丹田 聡、常田 琢、岡島 吉俊、稲垣 克彦、山谷 和彦、畠中 憲之

【非特許文献2】

「固体物理」Vol. 37 No. 8 2002、2002、年8月15日発行、第17頁～26頁、「トポロジカル物質」丹田 聡、常田 琢

【0005】

また、これら遷移金属カルコゲナイドの膜状構造を形成する方法として、太陽電池や固体潤滑剤としての応用が期待される多結晶薄膜を形成する方法が、下記特許文献2に提案されている。

10

【特許文献2】

特開平7-69782号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

これら遷移金属カルコゲナイド、NbSe₂などのV族遷移金属ダイカルコゲナイドに於いては、さらにその応用を図るためにはナノ結晶構造を維持した種々の形状のナノ構造を実現することが必要であり、またその構造を安定且つ効率的に合成できなければならない。

【0007】

20

【課題を解決するための手段】

V族遷移金属ダイカルコゲナイド結晶からなるナノファイバー又はナノチューブであり、特にV族遷移金属としてNb又はTaであり、カルコゲン元素としてSe又はSであるダイカルコゲナイド結晶ナノファイバー又はナノチューブである。

また、その形成方法として、

MX₂の比率でV族遷移金属及びSe又はSを真空下で加熱昇温して化学輸送反応法により反応せしめてダイカルコゲナイド結晶を形成する方法に於いて、

最高温度800、温度勾配1～3deg./cm、温度勾配による温度差60～100deg.の非平衡な反応条件の下で所定時間反応させるV族遷移金属ダイカルコゲナイド結晶からなるナノファイバー又はナノチューブの製造方法であり、特に、上記V族遷移金属がNb又はTaであり、カルコゲン元素がSe又はSであるV族遷移金属ダイカルコゲナイド結晶からなるナノファイバー又はナノチューブの製造方法である。

30

また、V族遷移金属ダイカルコゲナイド粉末を出発物質とし、ヨウ素を媒体とする化学気相輸送法によりダイカルコゲナイド結晶を形成するに際して、C₆₀をプロモーターとして添加することにより、ダイカルコゲナイド結晶ナノファイバー又はナノチューブを製造することができる。特に、上記V族遷移金属がNb又はTaであり、カルコゲン元素がSe又はSであるV族遷移金属ダイカルコゲナイドからなるナノファイバー又はナノチューブを形成できる。

【0008】

遷移金属トリカルコゲナイド物質MX₃は、その結晶構造から一次元性の強い物質であって、化学気相輸送法でこれらの成分元素を反応させると、非常に細長い微細なりボン状、ホイスカー状の結晶が得られることが知られていた。本発明者らは上記の非特許文献1及び2で、NbとSeの気相反応によってNbSe₃ホイスカーを形成する過程で反応容器中の雰囲気制御下で沸点の低いSeが蒸発・凝集しながら循環して反応によって生じたNbSe₃分子を一箇所にあつめて結晶化させ、微小なNbSe₃ホイスカーを形成する際に、雰囲気中で形成されたSe液滴に触れて吸着され、その表面をいわばテンプレートとして液滴に巻きつくループを形成し、リング、メビウス、或いは8字型のトポロジカル結晶を形成することを見出し、報告した(特願2002-340094号)

40

一方遷移金属ダイカルコゲナイド物質MX₂の結晶構造は、MX₃と同様の三角柱を基本単位とするがそれらが横につながってグラファイトと同様の2次元的配列となる。このよ

50

うな構造から低次元異方性等の特性に関心がもたれているが、従来の化学輸送法による製法に於いては MX_2 の割合で気相反応によって微結晶粉末が得られるものの、その結晶構造から六角平面形の結晶体であった。

本発明者らは、先に発表した上記の MX_3 トポロジカル物質形成過程において、 MX_3 ホイスカーが形成されることから、 MX_2 形成において反応条件を制御することによって、雰囲気中で一部に形成される MX_3 ナノファイバーをテンプレートとして MX_2 ナノファイバー及び MX_2 ナノチューブを得ることを着想した。

【0009】

即ち、本発明の特徴は、 MX_3 から MX_2 に変換される物理を見出したことに由来する。 MX_2 の比率で初期物質を化学輸送法により反応させると、 $NbSe_3$ の生成反応温度は740であって、 $NbSe_2$ の反応温度800よりも低いため、反応雰囲気中の温度勾配によって $NbSe_3$ が先行して形成され、次いで $NbSe_2$ に変化する遷移過程となる。

10

その際の脱セレン化において、 $NbSe_3$ から $NbSe_2$ へと変化する際に、そのナノレベルのファイバー構造をテンプレートとして $NbSe_2$ のナノファイバー及びナノチューブが形成される。

また、初期物質として MX_2 とヨウ素と C_{60} を封入された石英管内において真空に引いて反応させると、昇温中700~720°Cにおいて、 MX_2 は一部、蒸発し易い MX_3 に変化して、先ず MX_3 のナノファイバーが形成される。この際その成長の核になるものは、石英管の管壁と C_{60} であり、 C_{60} はナノファイバー生成のプロモーター的な働きをする。この時の C_{60} は、特開2002-255699号公報に示したように MX_3 のフィラメントまたはナノファイバーの核になる。更に昇温を続けると最高温度が780~820°Cにおいて、 MX_3 から MX_2 への変換が生ずる。このとき、あたかも MX_3 のナノファイバーをテンプレートとして自己組織的に MX_2 のナノファイバーまたはナノチューブを生成する。

20

$NbSe_2$ は C_{60} の球形にまとわりつくようにして形成され、初期のナノ粒子が C_{60} を包むとナノリングが形成されてナノチューブに成長し、包まないで成長するとナノファイバーとなる。

すなわち、最初はトリカルコゲナイド・ナノファイバーができ、次に、ダイカルコゲナイド・ナノファイバーやナノチューブが生成される。

30

また、この脱セレン化において、層構造の $NbSe_2$ に曲率を付与してグラファイトと同様の平面構造に対して円筒化が進行し、カーボンナノチューブと同様に、 $NbSe_2$ ナノチューブが形成される。

【0010】

【発明の実施の形態】

V族遷移金属ダイカルコゲナイド結晶からなるナノファイバー又はナノチューブは、次に述べる化学輸送法により、ナノ物質として形成したものであって、典型的なナノファイバーは径5~500nm、長さ1 μ m~10 μ m、また典型的なナノチューブは多層構造によって異なるが略同様のナノサイズのもので得られている。

これらは後述するように、いずれもダイカルコゲナイドのバルク状単結晶の示す物性を維持しており、そのナノ構造によってその物性を発揮する応用が期待される。

40

【0011】

(1) 初期物質として遷移金属及びカルコゲン元素を用いて直接化学輸送法により、遷移金属ダイカルコゲナイドナノファイバー、ナノチューブ形成する方法。

高純度(99.99%)のニオブ及びセレンを初期物質として、 MX_2 の比率で秤量したサンプルを石英アンブル中(長さ20~25cm)において、 10^{-6} Torrの真空下の炉内で加熱・昇温し、最高温度820、温度勾配1~3deg./cmの条件で72時間まで反応させた後、室温にまで冷却し、ナノ物質を得た。

反応時間は、短時間、例えば1時間以内でも、ナノファイバーやナノチューブは生成される。ナノチューブの場合、反応時間によって積層化の層数が異なるが、ここでは、最大3

50

日間の連続運転を行い、ナノチューブの収率を上げることを目的とした。この場合、多層に積層され、太いナノチューブが生成された。

【0012】

(2) 初期物質として遷移金属ダイカルコゲナイド結晶粉末を用い、 C_{60} をプロモーターとする遷移金属ダイカルコゲナイド結晶ナノファイバー、ナノチューブ製造方法。石英管の中に、原料になる99.99%の $NbSe_2$ 粉末と C_{60} とヨウ素を封入し、管内を真空にした後、加熱昇温する。

周知のとおり、反応管中で



の化学平衡が成立するが、昇温中の700~720において、 $NbSe_2$ の一部が蒸発しやすい $NbSe_3$ に変化して、340で蒸発した C_{60} 分子を成長プロモーターとして結晶が成長する。まず、 $NbSe_3$ のナノ構造が C_{60} を核として成長し、最高温度の820近傍で $NbSe_2$ に変化する。

これらの反応条件は、上記の初期物質から化学輸送法により直接ダイカルコゲナイドを合成して形成する場合と同様である。

反応管中で、 MI_2 は、 MX_2 より揮発性であるため上記の温度勾配の下で、 MX_2 すなわち、 $NbSe_2$ ナノ物質が石英アンブル中の低温部に結晶化して得られる。

得られた粉末状 $NbSe_2$ ナノ物質は、ジクロロエタン又はイソプロピルアルコール中に懸濁させ、ナノ粒子を沈澱して分離した。

この方法によれば、上記の直接反応による場合に比較してより好適にナノ物質を合成することができた。

これらの方法により得られたナノ物質について、走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)、電界放出型電子顕微鏡(FE-TEM: Field Emission-Transmission Electron Microscope)、走査型イオン顕微鏡(SIM: Scanning Ion Microscope)を用いて以下のとおりその構造を確認した。

【0013】

【実施例】

ナノスケールの遷移金属ダイカルコゲナイド結晶のファイバーは、標準的な六角平面状の $NbSe_2$ 結晶に沿って形成される。このような例のSIM画像を図1に示す。

画像中央の線状物質が、幅15nm、長さ1 μ mの典型的な $NbSe_2$ ナノファイバーであって、右上の大きな多角形の平板及びナノチューブに附着した微粒子は標準的な $NbSe_2$ の結晶である。

図2(A)に $NbSe_2$ の多重層壁ナノチューブ(multi-wall)のSIM画像を示す。 $NbSe_2$ ナノチューブは束状に形成され、これらの直径は20~40nmである。後述の結晶間隔を参照すれば、この直径差で約30層の結晶層がある。直径の差は、反応時間によって支配されていると考えられ、細いナノチューブを必要とする場合には、短時間の処理が必要になる。ただし、ナノチューブの収率はその分低下する。

これらの束の中の直径約50nmの湾曲したナノチューブのTEM画像を図2(B)に示す。回折パターン中の3組の回折スポットの存在から円筒構造のあることが解る。

【0014】

図3(A)は、 $NbSe_2$ ナノファイバーのTEM画像で、図3(B)に示すように単一の六角(hko)格子を表す。このようなタイプのナノファイバーの例を図4に示す。ここでは、(001)の結晶面が見える。結晶面間隔は、6.37であり、バルクの2H- $NbSe_2$ の6.25と略一致する。図中に見える線が $NbSe_2$ の(001)結晶面である。なお、このサンプルは、結晶の成長プロモーターとして C_{60} を加えたものである。

【0015】

ナノファイバー/ナノチューブ形成のプロモーターとして C_{60} を用いる合成法においては、予め形成した $NbSe_2$ を用いてヨウ素を用いた化学輸送法によって結晶を形成する

反応過程で、 C_{60} が存在すると、ナノファイバー又はナノチューブを核形成の中心として C_{60} が働き、成長プロモーターとしてナノファイバー或いはナノチューブの形成を促進する。

核が形成されたナノ粒子が C_{60} を包み込むと、ナノ・リングを形成し、さらにナノチューブへと成長する。またこの包み込み (wrapping) が生じない場合、ナノファイバーが成長する。

C_{60} の存在下における核形成は、石英アンプルの壁面のみではなく、 C_{60} が 340 以上で昇華するため、アンプル内全体で生じる。

$NbSe_2$ の反応は、多くの核が存在する条件下で個々に進行するため、この競合の結果として形成された $NbSe_2$ ナノ構造は小さなものとなり、また気相反応に於ける変動は、合成された結晶を渦巻状の構造に形成する。 C_{60} を用いて形成した、ナノファイバーの SEM 画像を図 5 に示す。図において、渦巻き状に見えるナノファイバーの寸法は、幅約 6 nm、長さ約 1 μ m である。

以上から、 C_{60} は、 $NbSe_2$ ナノ構造の成長に基本的な役割を果たしており、その合成効率・収量は、 C_{60} を用いることによって向上することが確認された。

【0016】

次に、これらの方法によって形成されたナノ物質の物性について確認した。

フォーカス・イオン・ビーム・デポ (FIB) 法により、 $NbSe_2$ ナノファイバーを電極に取り付けてその電気的特性を測定した。その結晶平面内の電気抵抗は 7×10^{-5} \cdot cm であった。

また、原子間力顕微鏡 (AFM) の先端をサンプル上に直接置く電極として用いて測定した。導電性の短針は、プラチナ被覆したシリコン単結晶から形成されたものを用いた。 $NbSe_2$ ファイバーは、イソプロピルアルコール浴中で超音波攪拌し 200 nm 厚のインジウム膜上に堆積した。

このシステムの効率は、多層構造のカーボンナノチューブによってテストされ、その電気抵抗は一般的な学術論文の値と一致することを確認している。

表面の絶縁層を貫通するために、AFM のチップ端に 200 nN の加重を加えることにより 1×10^{-3} V のバイアスで 5×10^{-9} A の電流が流れた。すなわち、抵抗は、200 K オームに相当し、大雑把には抵抗値は、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ \cdot m の範囲と見積もられる。この値は、c 軸に垂直な抵抗値、 4×10^{-5} \cdot m に近い値である。

すなわち、これらのナノ物質の電気的特性は、略バルク状の結晶のものと変わらず、略その物性が保たれていることが解る。 $NbSe_2$ においては、超伝導は 5 K、CDW は 30 K で生ずる。また、 $TaSe_2$ は、室温 (300 K) で CDW が生ずる。

【0017】

以上の結果は、V 族遷移金属として Nb を、カルコゲン元素として Se を用いたが、V 族遷移金属、及びカルコゲン元素はこれらの例に限らずこれらに共通する特性から、同様の方法によって同じくナノファイバー、ナノチューブを形成することが原理的に可能である。特に、これらの V 族遷移金属及びカルコゲン元素として、V 族遷移金属として Ta、カルコゲン元素として S からなる TaS_2 は、ほぼ同一の条件において同様のナノ物質を形成することができる。

【0018】

【発明の効果】

本発明は、V 族遷移金属ダイカルコゲナイド、特に Nb、Ta のダイカルコゲナイドのナノファイバー及びナノチューブを提供し、またその効率的な製法を提供することによって、これらの特異な特性を有する一群の物質について、その新たな物性の解明と応用を可能とする。

本発明によって提供される名の物質は、その特性を発揮するトポロジカル構造を維持するため、その物性を応用する技術の発展に不可欠であり、もって産業に発展に寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【図1】NbSe₂ ナノファイバーのSIM画像。

【図2】(A)バルクNbSe₂ から生成した束状のNbSe₂ ナノチューブTEM画像、(B)湾曲したNbSe₂ ナノチューブの電子回折パターン。

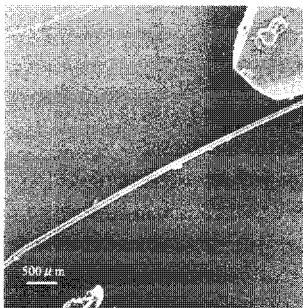
の実施方法を示した説明図である。(実施例2)

【図3】(A)NbSe₂ ナノファイバーのTEM画像、(B)単一の六角形(hko)面が表れた他のナノファイバーのTEDパターン。

【図4】NbSe₂ ナノファイバーのTEM画像。

【図5】渦巻状NbSe₂ ナノ構造のSEM画像。

【図1】



【図2】

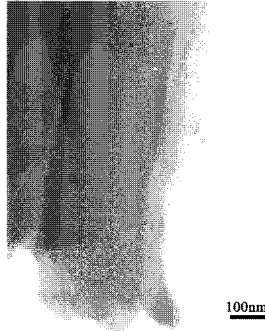


図2 (A)

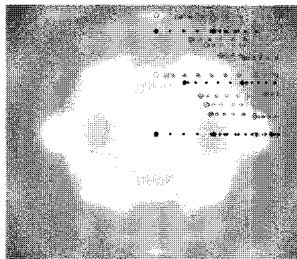


図2 (B)

【 図 3 】



図 3 (A)

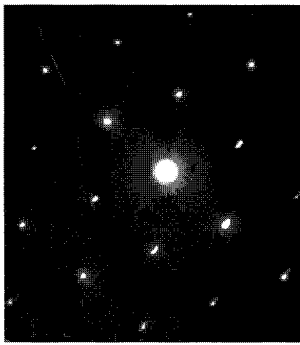
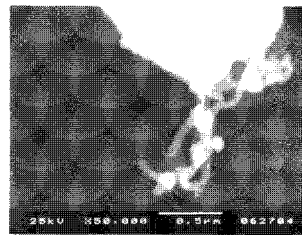


図 3 (B)

【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 豊嶋 剛司

北海道札幌市北区北23条西5丁目2-31-702

Fターム(参考) 4L037 CS12 CS38 FA02 FA20 PA01 PA17