

(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2008-127239

(P2008-127239A)

(43) 公開日 平成20年6月5日(2008.6.5)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C O 1 B	25/08	(2006.01)	C O 1 B	25/08	Z
B 8 2 B	1/00	(2006.01)	B 8 2 B	1/00	
B 8 2 B	3/00	(2006.01)	B 8 2 B	3/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2006-313337 (P2006-313337)	(71) 出願人	301023238
(22) 出願日	平成18年11月20日 (2006.11.20)		独立行政法人物質・材料研究機構
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1
		(72) 発明者	板東 義雄
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
			行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	グォツェン シェン
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
			行政法人物質・材料研究機構内

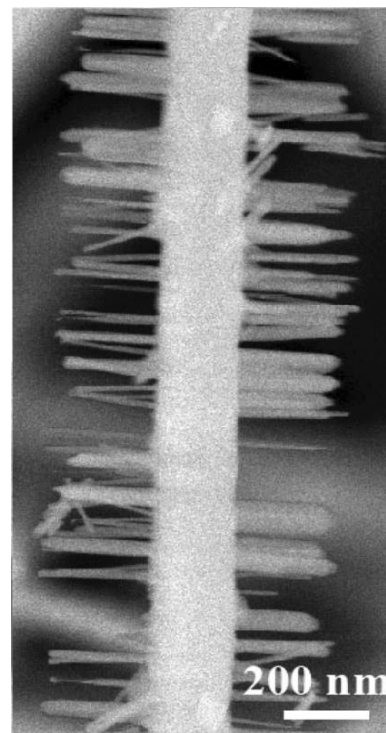
(54) 【発明の名称】 幹部と枝状部を持ったヘテロナノワイヤー構造物とその製造方法。

(57) 【要約】

【課題】 オプトエレクトロニクス分野に应用が期待される枝状部に硫化亜鉛ナノワイヤーを有し、幹部がリン化亜鉛ナノリボンからなるヘテロナノ構造物とその製造方法を提供する。

【解決手段】 硫化亜鉛粉末とリン化インジウム粉末の混合物をグラファイト製容器に入れ、不活性ガスを流しながら、 $1250\pm 50^{\circ}\text{C}$ に 50 ± 20 分間加熱して、硫化亜鉛ナノワイヤーの枝状部を有するリン化亜鉛ナノリボンを製造する。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項1】

幹部と枝状部を持ったヘテロナノワイヤー構造物であって、枝状部が硫化亜鉛ナノワイヤーであって、幹部がリン化亜鉛ナノリボンであることを特徴とする幹部と枝状部を持ったヘテロナノワイヤー構造物。

【請求項2】

枝状部が幹部の長手方向に対して直角に伸長した形状を有していることを特徴とする請求項1に記載の幹部と枝状部を持ったヘテロナノワイヤー構造物。

【請求項3】

枝状部の長さが $20 \times 10 \sim 30 \times 10 \text{ nm}$ 、直径が $3 \times 10 \text{ nm}$ であり、幹部のリン化亜鉛ナノリボンの長さが数十 μm 、幅が $8 \times 10 \sim 30 \times 10 \text{ nm}$ 、厚さが $14 \times 10 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載の幹部と枝状部を持ったヘテロナノワイヤー構造物。

10

【請求項4】

硫化亜鉛粉末とリン化インジウム粉末の混合物をグラファイト製容器に入れ、不活性ガスを流しながら、 $125 \times 10 \pm 5 \times 10^\circ\text{C}$ に加熱することを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の幹部と枝状部を持ったヘテロナノワイヤー構造物の製造方法。

【請求項5】

不活性ガスとして、窒素ガスを使用することを特徴とする請求項4に記載の幹部と枝状部を持ったヘテロナノワイヤー構造物の製造方法。

【請求項6】

不活性ガスの流量が $20 \times 10 \sim 35 \times 10 \text{ sccm}$ の範囲であることを特徴とする請求項4または5に記載の幹部と枝状部を持ったヘテロナノワイヤー構造物の製造方法。

20

【請求項7】

加熱時間が $5 \times 10 \pm 2 \times 10$ 分間であることを特徴とする請求項3ないし6のいずれかに記載の幹部と枝状部を持ったヘテロナノワイヤー構造物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、幹部と枝状部を持ったヘテロ構造物とその製造方法に関し、より詳しくは、リン化亜鉛ナノリボンを幹部とし、硫化亜鉛ナノワイヤーを枝状部とするヘテロナノワイヤー構造物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

今までに、幹部と枝状部を持ったヘテロ構造物として数種類のナノサイズ構造物が知られている。たとえば、酸化インジウムの幹部と酸化亜鉛の枝状部を有するヘテロナノワイヤー構造物（たとえば、非特許文献1,2参照。）、ケイ素の幹部と二酸化ケイ素の枝状部を有するヘテロナノワイヤー構造物（たとえば、非特許文献3,4参照。）が知られている。

【0003】

【非特許文献1】「J.Y.Lao, ほか、Nano Lett. 2巻、1287頁、2002年。」

40

【非特許文献2】「J.G.Wen, ほか、Chem.Phys.Lett. 372巻、717頁、2003年。」

【非特許文献3】「H.Wang, ほか、Angew.Chem.Int.Ed. 44巻、6934頁、2005年。」

【非特許文献4】「J.Q.Hu, ほか、Adv.Mater. 17巻、971頁、2005年。」

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、リン化亜鉛ナノリボンの幹部から成長した硫化亜鉛ナノワイヤーの枝状部を有するヘテロ構造物とその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

50

本発明は、上記の課題を解決するものとして、発明1は、幹部と枝状部を持ったヘテロナノワイヤー構造物であって、枝状部が硫化亜鉛ナノワイヤーであって、幹部がリン化亜鉛ナノリボンであることを特徴とする。

発明2は、発明1のヘテロナノワイヤー構造物において、枝状部が幹部の長手方向に対して直角に伸長した形状を有していることを特徴とする。

発明3は、発明1又は2のヘテロナノワイヤー構造物において、枝状部の長さが $20 \times 10 \sim 30 \times 10 \text{ nm}$ 、直径が $3 \times 10 \text{ nm}$ であり、幹部のリン化亜鉛ナノリボンの長さが数十 μm 、幅が $8 \times 10 \sim 30 \times 10 \text{ nm}$ 、厚さが $14 \times 10 \text{ nm}$ であることを特徴とする。

発明4は、発明1から3のいずれかのヘテロナノワイヤー構造物の製造方法であって、硫化亜鉛粉末とリン化インジウム粉末の混合物をグラファイト製容器に入れ、不活性ガスを流しながら、 $125 \times 10 \pm 5 \times 10^\circ\text{C}$ に加熱することを特徴とする。

発明5は、発明4のヘテロナノワイヤー構造物の製造方法において、不活性ガスとして、窒素ガスを使用することを特徴とする。

発明6は、発明4または5のヘテロナノワイヤー構造物の製造方法において、不活性ガスの流量が $20 \times 10 \sim 35 \times 10 \text{ sccm}$ の範囲であることを特徴とする。

発明7は、発明4から6のいずれかのヘテロナノワイヤー構造物の製造方法において、加熱時間が $5 \times 10 \pm 2 \times 10$ 分間であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明により、リン化亜鉛ナノリボンを幹部とし、この幹から硫化亜鉛ナノワイヤーが直角に成長しているヘテロ接合のナノ構造物が初めて実現される。また、本発明の方法により、枝部に硫化亜鉛ナノワイヤー、幹部にリン化亜鉛ナノリボンを有するヘテロ接合ナノ構造物を簡単なプロセスで容易に製造することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の枝部の硫化亜鉛ナノワイヤーを有するリン化亜鉛ナノリボンは、幹部のリン化亜鉛ナノリボンから直角に枝部の硫化亜鉛ナノワイヤーが成長しているヘテロ構造物で、幹部を形成するリン化亜鉛ナノリボンは、正方晶系の双晶であり、その長さは数十 μm 、幅は $80 \sim 300 \text{ nm}$ 、厚さはおよそ 140 nm である。枝状部からなる硫化亜鉛ナノワイヤーは、六方晶系の結晶構造を持ち、その長さは概ね $200 \sim 300 \text{ nm}$ で、直径はおよそ 30 nm である。枝状部の硫化亜鉛ナノワイヤーを有するリン化亜鉛ナノリボンのヘテロ構造物の製造方法は、硫化亜鉛粉末とリン化インジウム粉末の混合物をグラファイト製容器に入れ、この容器を誘導加熱円筒管を内側に有する石英管製の縦型高周波誘導加熱炉の中に取り付ける。この加熱炉内を減圧にした後、窒素ガスなどの不活性ガスを流しながら、 $1250 \pm 50^\circ\text{C}$ に 50 ± 20 分間加熱することからなる。

上記において、硫化亜鉛粉末とリン化インジウム粉末の重量比は $1:2 \sim 2:1$ の範囲が好ましく、この範囲よりも硫化亜鉛粉末の重量が多いと、生成物中に硫化亜鉛ナノワイヤー、硫化亜鉛ナノ粒子が混入する。逆に、この範囲よりも硫化亜鉛粉末の重量が少ないと、枝状部の存在しない直線状のリン化インジウムナノワイヤーが混在してくる。加熱温度は上述の範囲が好ましく、この上限値よりも高いと、硫化亜鉛ナノワイヤーの枝部を有するリン化亜鉛ナノリボンのヘテロ構造物は得られない。逆に上述の範囲よりも加熱温度が低いと反応が進行しない。加熱時間は上述の範囲よりも長いと生成物が逸散し、短いと反応が不十分である。窒素ガスなどの不活性ガスの流量は $200 \sim 350 \text{ sccm}$ の範囲が好ましく、 350 sccm よりも流量が多いと生成物が逸散しやすく、少ないと硫化亜鉛ナノワイヤー単独が生成する。このような操作を施すことにより、グラファイト誘導加熱円筒管の内壁に暗黄色の粉末が堆積する。

この暗黄色の粉末は、分析により、上述した寸法を有するヘテロ構造物であり、まず、リン化亜鉛双晶結晶のナノリボンが生成し、次に、このナノリボンの側方に硫化亜鉛が直角に成長していくことにより、枝状の硫化亜鉛ナノワイヤーを有するリン化亜鉛ナノリボンヘテロ構造物が形成される。

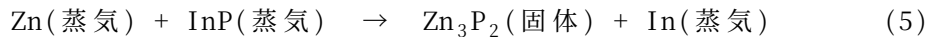
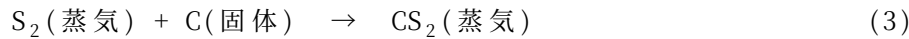
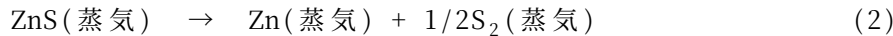
10

20

30

40

50



1250±50℃の高温で固体の硫化亜鉛が硫化亜鉛の蒸気になり、さらに、ここで生成した硫化亜鉛の蒸気は亜鉛と硫黄の蒸気に解離する。硫黄蒸気はグラファイト容器の炭素と反応して気体の二硫化炭素となって反応系外へ逸散する。また、同時に固体のリン化インジウムがリン化インジウムの蒸気となり、(2)式で生じた亜鉛の蒸気と反応してリン化亜鉛となつて搬送ガスの不活性ガスにより、誘導加熱円筒管の低温領域へ運ばれて固体の結晶となる。このリン化亜鉛の結晶の側面に硫化亜鉛の結晶が成長して、目的物である枝状部の硫化亜鉛ナノワイヤーを有するリン化亜鉛ナノリボンが形成される。

【実施例】

【0008】

次に、実施例を示して、さらに具体的に説明する。

(実施例) アルドリッチ社製の硫化亜鉛粉末(純度99%)1.2gとアルドリッチ社製のリン化インジウム粉末(純度99.998%)0.8gの混合物をグラファイト製のつぼに入れ、このつぼをカーボン繊維からなる断熱材で覆われたグラファイト誘導加熱円筒管を中側に有する石英管製の縦型高周波誘導加熱炉の中に取り付けた。加熱炉内を約20Paの減圧にした後、流量250sccmの窒素ガスを流しながら、上記のつぼの内容物を1250℃に1時間加熱した。加熱終了後、炉を室温に冷却するとグラファイト誘導加熱円筒管の内壁に暗黄色の生成物が29mg堆積した。

【0009】

図1に、上記の暗黄色の生成物の粉末X線回折のパターンを示した。このパターンにおいて、星印の付いていない強い反射のピークは、格子定数 $a=8.095\text{Å}$ 、 $c=11.47\text{Å}$ を有する正方晶系のリン化亜鉛であることが分かった。また、星印の付いているピークは、格子定数 $a=3.82\text{Å}$ 、 $c=6.257\text{Å}$ を有する六方晶系の硫化亜鉛から成る組成であることが分かった。

【0010】

図2に、上記生成物の低倍率の走査型電子顕微鏡像の写真を示した。長さが数十μmの一次元の繊維状の生成物が形成されていることが確認できる。

【0011】

図3に、上記生成物の高倍率の走査型電子顕微鏡像の写真を示した。この写真から生成物は幹状部分とその幹状部分から直角に成長している枝状部分から出来上がっていることが分かった。多数個のサンプルを観察した結果、幹状部分の幅は80～300nmであり、枝状部分の長さは200～300nmで、直径はおよそ30nmであることが分かった。

【0012】

図4に、結晶の成長過程を見るために、結晶成長時間を40分間と上記の例よりも短くしたときの生成物の走査型電子顕微鏡像の写真を示したが、この写真から幹状部の断面は長方形であり、その厚さ(断面長方形の短い方の長さを厚さと定義する)はおよそ140nmであることが分かった。すなわち、幹状部分の形状はナノリボン構造をしていることが確認された。

また、この部分の電子線回折のパターンを調べた結果、幹状部はリン化亜鉛の双晶から出来ていることがわかった。

【0013】

次に、図5に生成物の透過型電子顕微鏡像の写真を示した。この写真で丸印をつけた幹の部分と枝の部分のエネルギー分散型X線分析の結果を図6及び図7にそれぞれ示した。図6の結果から、幹部は亜鉛とリンの原子比がおよそ3:2からなる組成のリン化亜鉛であることが分かった。一方、図7の結果から、枝状部は亜鉛と硫黄の原子比がおよそ1:1からなる組成の硫化亜鉛であることが分かった。すなわち、本発明のナノ構造物は、硫化亜

10

20

30

40

50

鉛ナノワイヤーの枝状部を有し、リン化亜鉛ナノリボンを幹部とするヘテロナノ構造物であることが分った。

【産業上の利用可能性】

【0014】

本発明により、枝状部に硫化亜鉛ナノワイヤーを有し、幹部にリン化亜鉛ナノリボンを有するヘテロナノ構造物が得られたので、オプトエレクトロニクス産業への応用が期待される。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】 枝状の硫化亜鉛ナノワイヤーを有するリン化亜鉛ナノリボンの粉末X線回折のパターンを示す図である。

10

【図2】 枝状の硫化亜鉛ナノワイヤーを有するリン化亜鉛ナノリボンの低倍率走査型電子顕微鏡像の写真である。

【図3】 枝状の硫化亜鉛ナノワイヤーを有するリン化亜鉛ナノリボンの高倍率走査型電子顕微鏡像の写真である。

【図4】 枝状の硫化亜鉛ナノワイヤーを有するリン化亜鉛ナノリボンの結晶成長途中の走査型電子顕微鏡像の写真である。

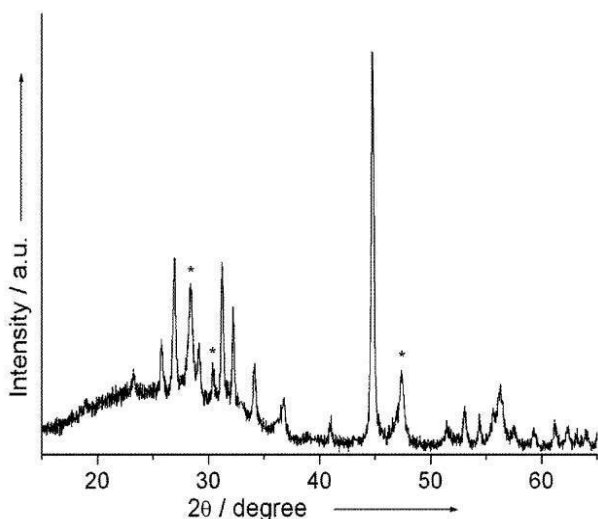
【図5】 枝状の硫化亜鉛ナノワイヤーを有するリン化亜鉛ナノリボンの透過型電子顕微鏡像の写真である。

【図6】 リン化亜鉛ナノリボン幹部のエネルギー分散型X線分析の結果を示す図である。

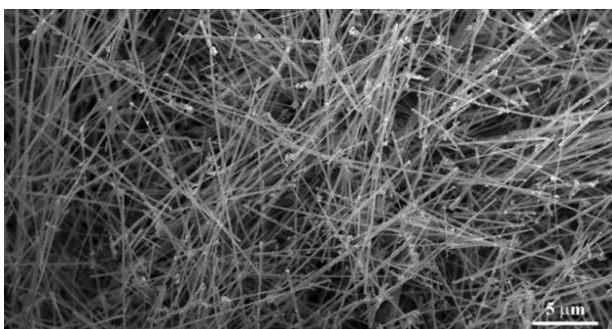
20

【図7】 硫化亜鉛ナノワイヤー枝部のエネルギー分散型X線分析の結果を示す図である。

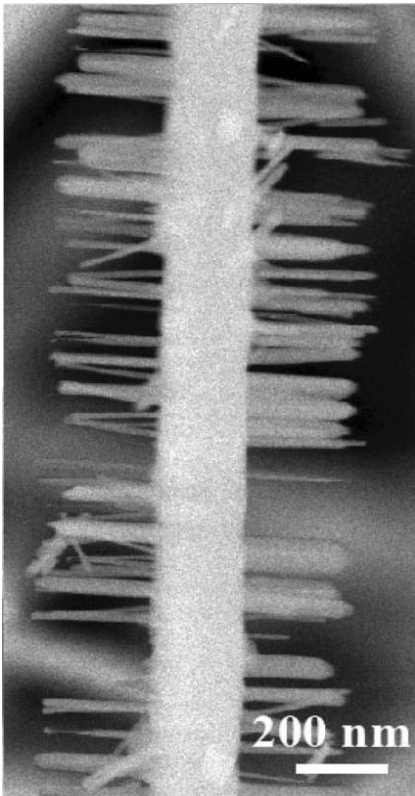
【図1】



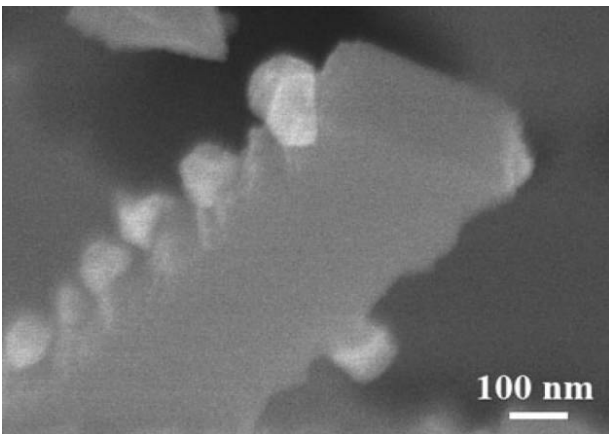
【図2】



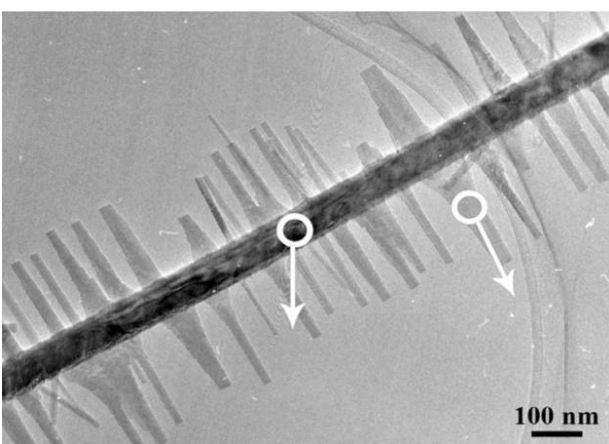
【図 3】



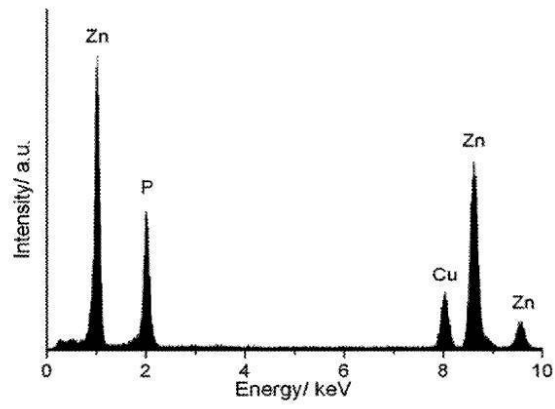
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

