

研究種目： 特定領域研究  
研究期間： 2007～2011  
課題番号： 19053008  
研究課題名（和文） 機能付活元素の状態制御による高機能材料の創製  
研究課題名（英文） Synthesis of functionalized materials by the modification of nano-dopant

## 研究代表者

谷口 尚 (TANIGUCHI TAKASHI)

独立行政法人物質・材料研究機構 ナノスケール物質萌芽ラボ グループリーダー

研究者番号： 80354413

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード： 機能性セラミックス、超塑性、粒界構造制御、超硬質材料

## 1. 研究計画の概要

多様な材料合成プロセス（高压焼結・結晶成長、固一液相焼結、気相合成、イオン打ち込み法）における先端的な材料創製技術を駆使し、機能付活元素のドーピング制御による多機能材料創製を以下の3テーマにより展開する。

## (1) 機能付活元素の高压下ドーピング制御によるワイドギャップ窒化物の特性発現

広範な圧力・温度条件下で高純度窒化物単結晶、焼結体等の合成、機能付活元素のドーピング制御を行い、優れた光学的・機械的特性を有する物質・材料を創製する。

## (2) 機能付活元素設計による多機能酸化物の創製

代表的ファイナセラミックスである  $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $MgO$  等から構成される酸化物多結晶体の粒界・界面における物質移動、粒界移動、粒界すべりに対して特異的な機能を果たすナノ機能元素をドーピング設計することにより、基本特性としての室温高強度あるいは高温塑性に、優れた光学、熱物性、あるいは高温耐食性を併せ持つ新たな機能性材料を創製する。

## (3) 機能付活元素がもたらす非平衡性とその緩和による酸化物機能の発現

機能付活元素の熱的・動的特性、および、ナノサイズ領域での構造変調効果についての知見をもとに、これを有用な素子・材料に応用するため、これまでに得られてきた素過程を複合的に利用するプロセスを検討し、光・電子機能素子への応用をはかる。

## 2. 研究の進捗状況

## (1) 機能付活元素の高压下ドーピング制御によるワイドギャップ窒化物の特性発現

4～6 万気圧、1600℃領域において、希土類を賦活した立方晶窒化ホウ素(cBN)と窒化アルミニウム結晶 (AlN) を合成し、それぞれの賦活元素 (Eu, Tb, Gd, Ce, Nd 等) に由来した発光特性を観測すると共に、これら賦活元素の配位状態について X 線吸収特性評価、第一原理計算による理論的な評価 (A01Gr との連携) を行った。新規の遠紫外線発光素子としての特性が期待される六方晶窒化ホウ素単結晶への半導体特性発現のための機能元素の賦活実験を、計算科学による支援(A01Gr との連携)のもとで進めている。

## (2) 機能付活元素設計による多機能酸化物の創製

異種陽イオンをドーピングした酸化物多結晶体において、特異な焼結性、高温塑性等の発現を見出し、その微構造を A01 および A03 グループとの連携において調査した。分子軌道計算による理論解析を基に、原子間相互作用と拡散・界面エネルギーとの相関についての新たな知見を得た。さらに常圧二段焼結と機能元素の役割について調査を進め、Y の粒界偏析を伴う Y-TZP における微細粒・高度緻密化および高速超塑性・高延性の発現に成功した。

## (3) 機能付活元素がもたらす非平衡性とその緩和による酸化物機能の発現

機能付活元素の動的挙動についての検討から、まず、イオン注入プロセスと焼鈍過程によって、機能付活元素、ここでは、具体的には、

酸化亜鉛結晶中のドナーであるアルミニウムやガリウムの分布について、急峻な濃度勾配をもった局所的なドーピング制御が可能であることを実験的に示すと共に、電子の化学ポテンシャルを考慮した化学拡散理論によるその機構検証を達成した。さらに、物理蒸着で製造される、非平衡なセラミックス薄層部品中で、ドナーとしての機能を示す水素不純物のマイグレーション過程を明らかにし、特に、素子劣化の過程と水素の輸送特性の関係から有用なデータを提示した。

3. 現在までの達成度  
おおむね順調に進展している。

#### 4. 今後の研究の推進方策

(1) 機能付活元素の高圧下ドーピング制御によるワイドギャップ窒化物の特性発現

III 族窒化物バルク単結晶の高圧合成とドーピングを進めるとともに、機能付活元素の配置、濃度等の評価を進め、その結果を合成条件にフィードバックすることにより特性の改善を図る。高純度窒化物セラミックスの創製を目的として、その粒界構造の詳細な評価を合成プロセスに帰還し、その特性向上を図る。前年度までに得られた合成—評価—理論解析による指針に基づき、新機能発現のための窒化物結晶、焼結体の高圧下ドーピング制御プロセス、高純度化・高機能化実現の為の最適解を確立する。

(2) 機能付活元素設計による多機能酸化物の創製

引き続き A01 班および A03 班との連携による微構造・電子状態解析を進めると共に、後半はよりの確かなドーピング種の選択と粒界制御によって、機能・起源解明を深化させ、粒界機能元素を用いた材料設計の指針構築/指針抽出を目指す。

(3) 機能付活元素がもたらす非平衡性とその緩和による窒化物機能の発現

機能付活元素の動的挙動が明らかになってきたことから、それを有効に活用した新しい機能素子の実現に向けた検討を開始することが可能となったと考えられる。特に、イオンの動的挙動が関与するとされている、抵抗変換型の不揮発メモリー素子、などの開発に向けた検討を加速する必要があると考えられる。

これまでに得られた実験結果を基に、他のチームで得られた検討結果とあわせて、機能性窒化物材料中の機能付活元素の挙動、その存在状態の非平衡性に関する総合的な考察を行う。特に、計算化学的手法での非平衡状態の再現のための手法や、機能付活元素の局所構造の透過電子顕微鏡を用いた観察における問題点などを明確化し、機能付活元素構造の

概念一般化を図る。

#### 5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計 31 件)

- ① Y.Kubota and T.Taniguchi “Synthesis of Cubic Boron Nitride Crystals Using Ni–Cr and Ni–Cr–Al Solvents under High Pressure” Jpn J.Appl.Phys., 査読有 48,71004 (2009).
- ② H. Yoshida, K. Morita, B-N. Kim, K. Hiraga, ” Ionic conductivity of tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystal doped with TiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub>”, Journal of the European Ceramics Society, 査読有、29、411-418 (2009).
- ③ T. Ohsawa I.Sakaguchi, N. Ohashi, H.Haneda, H. Ryoken, K. Matsumoto, S. Hishita, Y. Adachi, S. Ueda, H.Yoshikawa, and K. Kobayashi, "Formation of compensated defects in zinc magnesium oxides assignable from diffusion coefficients and hard x-ray photoemission", Applied Physics Letters, 査読有 94, 042104-1~042104-3 (2009).

〔学会発表〕(計 46 件)

- ① 谷口 尚、超高压力下における III 族窒化物単結晶・焼結体の合成 ～高純度化と不純物添加による機能発現、日本金属学会 2008 年秋季(第 143 回)大会 2008 年 9 月 25 日熊本大学
- ② 平賀啓二郎、吉田英弘、森田孝治、金炳男、高速超塑性セラミックスのナノ材料科学、日本金属学会 2010 年春期講演大会、2010 年 3 月 28 日、筑波大学
- ③ N. Ohashi, Y. Adachi, I. Sakaguchi, K. Matsumoto, S. Ueda, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, K. Kobayashi, H. Haneda, "Hard-X-ray Photoelectron Spectroscopy on Zinc Oxide and its Related Alloys", MRS 2009 Fall Meeting, 2009/12/1 Boston, MA, USA.

〔図書〕(計 2 件)

平賀啓二郎、金炳男、森田孝治、吉田英弘、目義雄、超の技術、無機マテリアル学会、2009、9

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称：六方晶窒化ホウ素単結晶およびそれを用いた紫外線発光素子

発明者：渡邊賢司、谷口 尚

権利者：岸輝雄

種類：特願

番号：2009-064552

出願年月日：2009/03/17

国内外の別：国内