

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2013～2017

課題番号：25106006

研究課題名（和文）高圧・高温プロセスを利用した新しい構造 機能相関の探求

研究課題名（英文）Exploration of co-relation between structure and function for the materials obtained under high pressure and high temperature process

研究代表者

谷口 尚（Taniguchi, Takashi）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：80354413

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 90,500,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究は、理論班、超微細構造解析班との連携のもと超高压合成、高压下その場観察、常圧下・外場制御高温焼結技術を駆使した機能材料開発を進めた。ダイヤモンドと立方晶窒化ホウ素ヘテロ接合界面、C12A7系の新たなイオン伝導特性、新規窒化物系硬質材料合成、TiO₂高压相による光触媒活性、高品位ZrO₂セラミックス創製等において成果が得られた。

更に、高压下で安定な高密度相の常圧下での安定性を高压下その場観察実験と理論予測などにより評価した。ABO₃構造酸化物の脱圧時に得られる緩和構造を体系的に整理し、ウルツ鉱型窒化ホウ素の凍結機構を、回収試料の超微細構造観察（HAADF-STEM）により明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to obtain high quality functionalized materials by realizing insights obtained by theoretical study and ultimate analysis. The experimental scheme is based on the high pressure and high temperature process, in-situ observation under high pressure and flush-sintering at ambient pressure.

By cooperating with the researchers in theoretical and ultimate structural analysis field, we tried to figure out key factors to control superior properties in functionalized materials such as wideband gap materials, ion conductor, fluorescence materials, hard materials and heat resistive ceramics. Other major concern in this study is to realize the stability of compressed oxide and nitride ceramics under high pressure with respect to their structural phase transformations. Structural relaxation of ABO₃ type oxide compounds from the high pressure phase were clarified. Unique metastable character of wrtztite boron nitride was clarified by ultimate ADF-STEM study.

研究分野：高压材料科学

キーワード：高压合成 ナノ構造情報 機能性セラミックス 硬質材料 外場焼結プロセス

1. 研究開始当初の背景

本研究領域「ナノ構造情報のフロンティア開拓-材料科学の新展開」では、材料特性に決定的な役割を担う、結晶の表面、界面、点欠陥等に局在した特徴的な原子配列や電子状態に関する“ナノ構造情報”を計算科学(及び機械学習)と先端評価技術、先端材料創製技術に展開することを目的としている。これは材料特性の発現を担う機能元素の制御を理論予測、構造解析、材料創製の三位一体の編成で推し進めた先達の研究実績を更に拡充するものである。研究開始当初の背景としての特徴は、情報学を導入する計算科学の進歩を先端構造解析と材料創製研究に結びつけた点にある。

本研究は、先端材料創製技術にナノ構造情報を適用し、新物質・機能材料を創製する位置づけで、特に超高压合成、高压下その場観察、常圧下、外場制御高温焼結技術に特化した研究を目指した。

研究実施の環境としては、ナノ構造情報を帰還した高压下の物質・材料合成プロセスにおいて、先進的な高压合成技術と、ナノ構造情報を抽出、制御する為の高度な不純物制御技術が基盤となる。本研究では旧無機材質研究所時代より受け継がれてきた世界トップレベルの超高压力技術(ベルト型高压装置による 2GPa/3000 ~ 10GPa/2000 における高压合成と、レーザー加熱 DAC による 100GPa/2000 領域迄の高压下その場観察(X線回折、ラマン分光測定))技術、SPS 焼結を始めとする外場制御焼結技術を研究の基盤とした。

2. 研究の目的

高压・高温プロセスを利用した新しい構造-機能相関の探求を目的とした。

圧力は温度、組成と共に物質の状態を支配する基本的なパラメーターであり、高密度相の実現、臨界状態を超えた反応場の実現、化学反応の促進等が可能である。本課題では、これまでに整備してきた大型プレスを用いた物質合成とダイヤモンドアンビルセル(DAC)による高压下その場観察を基盤とした高压技術とナノ構造情報を融合した新機能の発現、制御技術の確立を目指した。新機能発現の基盤となる高压結晶構造、界面等の構築を目指し、領域内の理論的解析チームと微構造解析チームとの密接な連携を目指した。

高压技術展開の中核としては、高压下でのみ安定な準安定相を凍結する要因(添加元素、固溶体組成、応力解放時の動力学等)を新たに解明し、常圧下に凍結が困難とされてきた各種高压相の安定化の成功例を導くことを目的とした。また、特定の物質では高压下で配位数増加による大きな密度変化の他に、配位多面体の骨格変化による緩やかな密度変化もある。二次元層状もしくは一次元トンネル構造の高压下での結晶化学的知見は、固体イオニクス材料等の設計指針を提供し得る。

更に結晶構造のみならず、ナノ構造情報を多結晶体粒界の微小領域の制御にも適用し、アルミナ等をはじめとする耐環境セラミックスの高機能化を目指した。

3. 研究の方法

高压合成、電場等の外場制御焼結等で高品位結晶、焼結体、界面構造を創製し、理論予測と先端的な STEM 観察等を中心とした微細構造解析との連携により、その基本特性の更なる高度化、現象の理解、新機能の探索を目指した。

高压結晶化学に於いては、高压下で出現しやすい結晶構造は単純酸化物等ではある程度類推が可能であるが、複酸化物や高次な組成の化合物はでは例外も多く、体系化は未完である。最近の圧力領域の拡大から、高压構造の構造情報も増大しており、情報学的に精査した高压下構造変化の体系化は重要である。

構造-機能相関のデータマイニングの為に系統的に集積・整理すべきナノ構造情報として高压下のイオン半径の重要性に着目した。

物質合成・探索研究において、イオン半径は古来基礎的な設計指針であり、高压合成においてもその重要性は認識されてきた。しかしながら、膨大な物質群の各構成元素について高压下のイオン半径を系統的に導く作業は多くの困難が予想され、これまで未踏であった。高压合成による新機能探索研究における理論、構造解析班とのこれまでの連携に加えて、統計学を専門とする研究者との連携により、計算により収束した安定構造の内部座標から、高压下のイオン半径を導くことに取り組んだ。

4. 研究成果

高压・高温、外場制御等の合成環境を駆使して新高密度相や準安定相の合成と評価を行い、新たな機能発現を目指した。理論班、解析班との連携により半導体、イオン導電体、硬質材料、高品位セラミックス創製において、下記の成果を得た。また、高压安定相・準安定相の凍結手法の開発を構造解析班と連携して進めるとともに、理論班との連携により高压下のイオン半径を系統的に整理した。

(1) 窒化物ハイドギャップ半導体結晶の機能発現

窒化アルミニウム、窒化ホウ素結晶中へのサイズミスフィットの大きなドーピングによる新たな機能発現を理論計算、先端的 STEM 解析技術との連携によって進め、複合欠陥形成とサイズミスフィットの度合いに応じた配位環境の安定性を明らかにした。

高压合成した立方晶窒化ホウ素(cBN)と

ダイヤモンド単結晶の接合結晶の界面構造を理論的、実験的に検証した。HAADF・STEM法による接合界面評価では両結晶の格子不整合に起因する周期的な積層欠陥、(111)ダイヤモンド表面層にはcBNのホウ素原子が初期に結合することが明示され、第一原理計算による予測とも一致した。

(2) 新規透明酸化物導電体探索

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)結晶におけるCaサイトへのSrの固溶挙動を、包接されるイオンのサイズ・密度差による高圧下での構造安定性の観点で理論と高圧合成実験から検証した。高温高圧下・還元雰囲気により常圧下ではC12A7結晶中を拡散できない大きさのイオン種も高圧下直接合成によりケージ内に導入できることが見出された。

構造と機能相関検証の観点から、高圧合成した物質($\text{AE}_2\text{NaWO}_{5.5}$ AE=Ca, Sr, Ba)の体積弾性率(BM)を第一原理計算から求め、BMと全導電率の活性化エネルギー(E_a)の相関を検証した。更にNaをKで置換した($\text{AE}_2\text{KaWO}_{5.5}$ AE=Ca, Sr)を高圧合成し、 $\text{Ca}_2\text{NaWO}_{5.5}$ と $\text{Ca}_2\text{KaWO}_{5.5}$ 等の同系物質で比較した場合、格子定数が大きい物質、即ち隙間の空間が広い物質の方が高いイオン伝導性を示すことが確認された。

(3) 硬質材料探索

NaCl型、WC型Ta₅N₆およびTa₅N₆を高圧合成し、ダイヤモンドアンビルセルを用いた放射光X線回折実験により体積弾性率を決定した。体積弾性率(K₀)はそれぞれ、WC型:351 GPa, NaCl型:295 GPa, ε-TaN:318 GPa, Ta₅N₆:286 GPaとなった。c軸方向にプリズム型六配位の連結構造を持つWC型及びε-TaNが大きな体積弾性率を示し、線圧縮率もc軸方向に圧縮されにくい。タンタル窒化物における構造と体積弾性率の相関を礎に、高硬度の微粒タングステンカーバイド型超硬質窒化タンタル焼結体を合成した。更に、窒化タンタルと炭化タンタル固溶体等に成分系を拡張した。

(4) TiO₂光触媒

領域研究内の共通物質の一つであるTiO₂の高圧相に関して、理論班、合成班(触媒化学)との議論を経て、α-PbO₂型TiO₂(数十nm程度の微粒子)を合成し、anatase型、rutile型TiO₂よりも2倍程度高い光触媒活性を示すことを見出した(特許出願)。

(5) 外場(応力場・電場)制御プロセス

適切な電場印加に伴い、通常よりも低温で且つごく短時間で焼結緻密化が完了す

るflash-sinteringプロセスの発現に成功し、緻密化過程ならびに微細組織形成過程と電磁場エネルギー・点欠陥生成反応との相関を理論、解析班との連携により評価・解析した。これにより相変態による劣化を起こさない新たな耐環境正方晶ジルコニアセラミックスの開発に成功した。電場等の外場制御焼結等で新規な焼結体界面構造を創製し、先端的なEELS分析等を中心とした微細構造解析を実施した。特に外場・高温下での機能元素と点欠陥生成および物質輸送に関して新たな知見の獲得、機能発現、モデル化等がなされた。常圧・高温下における化学組成、雰囲気および応力場・電場制御焼結技術を複合的に組み合わせた粒界ナノ領域の制御プロセスにおいて、様々な金属酸化物における緻密化挙動と電気伝導率に関するデータを総括的に評価解析した。その結果、粒界における欠陥準位の生成が電場制御下での物質輸送に深く関連しており、それゆえ電気伝導率ないしバンドギャップを記述子とした粒界ナノ構造制御によって焼結緻密化挙動のコントロールが可能であった。これはナノ構造情報を駆使したプロセスとして期待される。

(6) 高圧高密度相凍結

強誘電体合成を視野に据えた、A₂+B₄+O₃組成の高圧合成ニオブ酸リチウム(LN)相の安定性に関する系統的研究においては、ほぼ同等のトレランスファクターを有する元素組み合わせである、ZnSnO₃とCdPbO₃の高圧下構造をその場観察したところ、ZnSnO₃はLN相が高圧下で安定であり、CdPbO₃は、高圧下でペロブスカイト(PV)構造が約2GPaで安定となり、減圧過程でLN相に緩和した。

III-V属のワイドギャップ半導体として興味深いウルツ鉱型窒化ホウ素(wBN)は熱力学的準安定相であるが、室温で無拡散転移により転換した後、一気圧下で回収が可能である。この準安定相凍結機構を明らかにするため、予め合成した高純度六方晶窒化ホウ素単結晶から転換したwBNの微細構造をHAADF・STEM法により明らかにした。準安定高密度相凍結におけるInversion Domain Boundary生成の効果が示唆される。

高圧環境下におけるナノ構造情報の活用を目指し、記述子となるイオン半径の高圧への拡張を進めた。網羅的な第一原理計算により算出した1000個以上の結合長の圧力依存性に統計的処理を施すことで、イオン半径の圧力依存性を求めた。更に、高圧下に出現する新奇な価数・配位数を持つイオンへの対応のために、機

械 学習によるイオン半径のモデル化に展開した。これらの指針を活用し、陽イオン半径を変化させた BaSiO₃ 類似物質で、同様の相転移の存在および凍結可能性について、計算科学による出現圧力およびバンドギャップの予測等により連携研究を進めた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 41 件) (全て査読有り)

1. F. Kawamura, H. Yusa, T. Taniguchi, Synthesis of hexagonal phases of WN and W_{2.25}N₃ by high-pressure metathesis reaction, **101**, 949-956 (2018). [10.1111/jace.15235](https://doi.org/10.1111/jace.15235)
2. M. Miyakawa, K. Kobayashi and T. Taniguchi, High-pressure synthesis of a 12CaO·7Al₂O₃·12SrO·7Al₂O₃ solid solution, J. Am. Ceram. Soc. **100**, 1285-1289 (2017). [10.1111/jace.14743](https://doi.org/10.1111/jace.14743)
3. H. Yoshida, P. Biswas, R. Johnson, M.K. Mohan, Flash-sintering of magnesium aluminate spinel (MgAl₂O₄) ceramics, J. Am. Ceram. Soc., **100** 554 (2017). [10.1111/jace.14616](https://doi.org/10.1111/jace.14616)
4. H. Hiramatsu, H. Yusa, R. Igarashi, Y. Ohishi, T. Kamiya, and H. Hosono, An exceptionally narrow band-gap (~4 eV) silicate predicted in the cubic perovskite structure: BaSiO₃, Inorg. Chem. **56**, 10535-10542 (2017). [10.1021/acs.inorgchem.7b01510](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01510)
5. C. Chen, Z. Wang, N. Shibata, T. Taniguchi and Y. Ikuhara “Misfit accommodation mechanism at the heterointerface between diamond and cubic boron nitride” Nature Commun. **6**, 6327 (2015). [10.1038/ncomms7327](https://doi.org/10.1038/ncomms7327)
6. M. Miyakawa and T. Taniguchi “Homogeneous heating of a sample space by a modified heating assembly in a belt-type high-pressure apparatus” Review of Sci. Instrum., **86**, 101 (2015). [10.1063/1.4906818](https://doi.org/10.1063/1.4906818)
7. R. Ishikawa R. Mishra A.R. Lupini, S.D. Findlay, T. Taniguchi, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook, “Direct Observation of Dopant Atom Diffusion in a Bulk Semiconductor Crystal Enhanced by a Large Size Mismatch” Phys. Rev. Lett., **113**, (2014). [10.1103/physrevlett.113.155501](https://doi.org/10.1103/physrevlett.113.155501)
8. H. Yusa, F. Kawamura, T. Taniguchi, N. Hirao, Y. Ohishi, T. Kikegawa, High-pressure synthesis and compressive behavior of tantalum nitrides, J. Appl. Phys., **115**, 103520 (2014). [10.1063/1.4867986](https://doi.org/10.1063/1.4867986)
9. H. Yoshida, Y. Sakka, T. Yamamoto, J.-M. Lebrun, R. Raj, Densification behavior and microstructural development in undoped yttria prepared by flash-sintering, J. Eur. Ceram. Soc., **34** 991 (2014). [10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.031](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.031)
10. H. Murata, Y. Kataoka, T. Kawamoto, I. Tanaka and T. Taniguchi, Photocatalytic activity of α-PbO₂-type TiO₂, Phys. Stat. Solidi RRL, **8**, 822-826 (2014). [10.1002/pssr.201409343](https://doi.org/10.1002/pssr.201409343)

〔学会発表〕(計 20 件)

1. T. Taniguchi ” High pressure synthesis of cubic and hexagonal boron nitride single crystals and their impurity control” Int. Workshop UV Mater & Devices 2017 (IWUMD2017), 2017/11/14. (招待講演)
2. 谷口 尚 ” 高圧・高温プロセスによる窒化物系高密度相の機能探索” 日本金属学会 2017 年秋季大会 札幌 2017/09/06. (招待講演)
3. T. Taniguchi, “Synthesis hexagonal Boron High pressure synthesis of polymorphic phase of Boron Nitride” MRS spring meeting, 2017/04/17. (招待講演)
4. T. Taniguchi, “Synthesis of high purity hBN and other 2D single crystals”, Graphene week, 2016/06/13. (招待講演)
5. T. Taniguchi, “High pressure synthesis of boron nitride polymorphic phases and their applications”, Thermec 2016, 2016/05/30. (招待講演)
6. 谷口 尚 “ダイヤモンド、cBN 等の硬質材料・ワイドギャップ材料の高圧合成・不純物制御”, 日本材料学会 学術講演会 2015/05/23 (招待講演)
7. T. Taniguchi, “Impurity control in high pressure synthesis; Realization of promising potentials of of superhard material of cubic boron nitride”, 1st. Int. Forum on the Advanced Materials Processing Kumamoto University, 2015/03/06 (招待講演)
8. 谷口 尚 ” 高圧・高温プロセスを利用した窒化物系高密度相合成と新機能探索 日本金属学会 2014 年秋季大会 名古屋 9/24-26(2014). (招待講演)

9. T.Taniguchi, "Impurity control of 2D-/3D- Boron Nitride crystals and their functionalization", ISNT2014, 2014/08/31.(招待講演)
10. T.Taniguchi, "High pressure synthesis of BN and BCN crystals and their functionalization", IUCR2014, 2014/08/05. (招待講演)

〔図書〕(計 1 件)

H.Yusa. Structural relaxation of oxide compounds from the high-pressure phase. Nanoinformatics, Springer. (2018) 259-277
10.1007/978-981-10-7617-6_12

〔産業財産権〕

出願状況 (計 3 件)

名称: α -PbO₂ 型結晶 TiO₂ 微粒子、その製造方法及び α -PbO₂ 型結晶 TiO₂ 微粒子含有粉末

発明者: 村田秀信 谷口 尚
権利者: 物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 特願 2014-148672
出願年月日: 2014/7/22
国内外の別: 国内

名称: 窒化レニウムを含有する硬質材料、その製造方法およびそれを用いた切削工具

発明者: 遊佐齊、川村史朗、谷口尚
権利者: 物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 特願 2017-194126
出願年月日: 2017/10/4
国内外の別: 国内

名称: 六方晶系 6 H 型バリウムゲルマニウム酸化物、および、その製造方法

発明者: 遊佐齊、宮川 仁
権利者: 物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 特願 2018-076475
出願年月日: 2018/04/12
国内外の別: 国内

名称: 立方晶系または六方晶系窒化ホウ素を製造する方法

発明者: 谷口 尚、渡邊賢司
権利者: 物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 特願 2018-016071
出願年月日: 2018/02/01
国内外の別: 国内

取得状況 (計 1 件)

名称: 高圧相 WC 型 TaN 焼結体及びその製造方法

明者: 遊佐齊、川村史朗、谷口 尚
権利者: 物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 特願 2014-172122
出願年月日: 2014/8/27
国内外の別: 国内

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷口 尚 (Taniguchi Takashi)
物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー
研究者番号: 80354413

(2) 研究分担者

遊佐 齊 (Yusa Hitoshi)
物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主席研究員
研究者番号: 10343865

(3) 研究分担者

宮川 仁 (Miyakawa Masashi)
物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員
研究者番号: 40552667

(4) 研究分担者

吉田 英弘 (Yoshida Hidehiro)
物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員
研究者番号: 80313021

(5) 研究分担者

村田 秀信 (Murata Hidenobu)
横浜市立大学・国際総合科学部 (八景キャンパス)・助教
研究者番号: 30726287