

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14395

研究課題名(和文) ベルト型高圧装置による超高温発生技術の開発と新規固溶体の創製

研究課題名(英文) Development of high temperature control technique using belt type high pressure apparatus and application for new materials synthesis

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) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：ベルト型高圧装置による高圧下、3000 以上での合成実験技術の開発を目的とした。高圧下での安定な高温制御の鍵は、適切な発熱体と断熱部材の設計となる。円筒形状の黒鉛発熱体の周囲を六方晶窒化ホウ素成形体で保持し、2.5万気圧領域で3000 程度の高圧合成環境を獲得した。これにより遷移金属ダイカルコゲナイド結晶の融液からの単結晶成長、黒鉛、hBN中への高温下で異種元素の固相拡散による新たな特性探索を行った。3000 領域の測温は熱電対による2300 までの測温を試料内複数箇所で行い、電力からの外挿で評価した。今後、参照となる高純度金属の融解挙動評価のための試料容器の探索、最適化が重要な課題である。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is a development of high temperature control technique above 3000 by using belt type high pressure apparatus. The key issue to stabilize high temperature is optimization of design of furnace and thermal insulator in high pressure cell assembly. By using graphite tube furnace with hexagonal boron nitride (hBN) thermal insulator, high temperature experiments near 3000 can be carried out. Single crystals growth of transition metal di-chalcogenide by slow cooling from its molten state near 2600 was carried out. High temperature solid state diffusion process of carbon into hBN and boron into carbon were also studied. Optimization of capsule design for melting study of standard metal sample for temperature calibration is important for the future study.

研究分野：超高圧力材料科学

キーワード：ベルト型高圧装置 高温発生 高圧合成

1. 研究開始当初の背景

提案者らはこれまで 8GPa、2500 領域までの圧力、温度発生による合成研究を行ってきたが、更に高温下での合成環境を獲得することができれば、新規の固溶体合成、高温融体相からの結晶成長、高温下での元素の拡散による新たな機能付与など、過去になし得なかった合成環境の充実が可能になる。10GPa 以下の圧力領域では黒鉛がヒーターとして用いられ、その融点近傍迄 (2GPa で 4000 程度) の使用が理論上可能である。しかし、実際には高圧容器内での熱遮蔽の為に断熱部材の最適化は容易ではなく、更に、熱電対で測定可能な温度の上限は 2500 となる (W-Re 系熱電対)。

もしも高圧下で 3000 以上の高温領域における合成実験が可能になれば、新規固溶体、高温下での拡散による異種元素のドーピング、高温融液から徐冷による高融点物質の単結晶成長など、様々な挑戦が可能となる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、物質・材料合成用のベルト型高圧発生装置の高圧下において、3500 迄の定常的な温度発生領域を拡大し、新たな機能の発現、制御に向けた新物質・材料の合成環境の更なる拡張に挑むことにある。物質・材料合成向けベルト型高圧発生装置の温度発生限界は発熱体の安定性とこれを実現するための断熱部材の構成により支配される。更に、本研究で目指す 3000 以上の高温環境では熱電対による直接的な温度測定は適用できず、2500 付近までの測温値を投入電力の制御により外挿することになる。適切な断熱部材構成を実現すると共に、発熱体外周部の中・低温部に配した熱電対による温度変化と、

発熱体自体の電気抵抗変化の観測による温度制御手法を確立し、2GPa、3500 迄の高圧・高温合成環境における、新物質・材料探索のための新たな土俵を切り開く。

3. 研究の方法

始めに高温発生用試料構成による温度制御精度の評価を行う。具体的には発熱体の内外に配した熱電対による測温値と投入電力との相関関係を多数蓄積し、3000 領域での外挿値の誤差を評価する。更に高圧下での融解曲線が既知の物質の加熱実験を行い、回収試料の観察(形状変化)からその融解挙動を確認する。この際、当該物質の融解曲線データには(特に高温では)、相当の誤差を含むことを勘案し(多くは ± 50 程度)、複数の高融点物質を評価、比較することで本研究による 3000 領域での温度制御の妥当性を吟味する。獲得した合成環境を逐次物質・材料合成研究に展開し、新規固溶体、高融点物質の融液からの徐冷法による単結晶成長実験を行う。回収試料の電気抵抗特性や発光特性等の評価を中心として進め、絶縁体への半導体特性付与、新たなカラーセンターの探索などを行う。

4. 研究成果

黒鉛発熱体周囲を六方晶窒化ホウ素(hBN)と酸化マグネシウム製断熱部材で保持する複合化により、2800 以上の比較的長時間の定常的な高温実験を行った。更に高温での発生では同様の試料構成において測温方法の工夫を進めた。

高温下での合成実験では徐冷法による遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)単結晶の融液からの結晶成長を行った。円筒形状の黒鉛発熱体内部の試料カプセルは hBN スリー

ブを用い、内部に TMD 結晶粉末を充填し圧力 4 万気圧、2300 から室温まで 48 時間かけて徐冷することにより融液からの結晶成長を行った。5mm 程度の多結晶インゴットが回収され、個別の単結晶ドメインサイズでは 1mm 程度の良質結晶が得られた。剥離転写法により同結晶の単層膜を作成して光物性、キャリア移動度等を評価した (MoS₂, MoSe₂, WS₂ 等)。更に高温領域の実験では、2 万気圧、3400 領域で六方晶窒化ホウ素(hBN)単結晶への炭素ドーピング、黒鉛結晶へのホウ素ドーピング実験を行った。SIMS 分析により 1000ppm 以上の炭素、ホウ素がそれぞれ hBN 及び黒鉛単結晶へドープされたことを確かめると共に、hBN の発光特性 (450nm 近傍の炭素由来の高輝度発光) と黒鉛の電気的特性の大きな変化 (グラフェンとしての移動度の減少) が見出された。

高温発生では投入電力からの推定により 3000 の発生実験を行った。測温方法の工夫として、発熱体内部と外部の 2 カ所に熱電対を設置し、内部の熱電対が 2300 付近で融解して断線した後も外部の熱電対により発熱体の定常的な加熱状態(定常的な発熱)を観測することで、投入電力からの外挿値による温度評価(3000 領域)の妥当性を担保した。しかしながら設置部位の変動による中心部分の温度の定量的な評価は困難であった。高融点金属の既知の融解挙動を参照するなど、温度評価の為に工夫が必要であるが、幾つかの試みにおいて、対象金属試料がカプセルと反応し合金化するなど、融解挙動の正しい評価の困難に遭遇した。

今後更に最適な試料構成を確立し、高圧下、3500 以上の定常的な高温発生という未踏領域へのブレークスルーを本研究により得られた知見を元に成し遂げたい。

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 3 件)

1. S.Dubey, S.Lisi, G.Nayak, F.Herziger, Van-Dung Nguyen, T.Le Quang, V.Cherkez, C.Gonzalez, Y.J.Dappe, K.Watanabe,T.Taniguchi, L.Magaud, P.Mallet, Jean-Y.Veuillen, R.Arenal, L.Marty, J.Renard, N.Bendiab, J.Coraux, V.Bouchiat, "Weakly Trapped, Charged, and Free Excitons in Single-Layer MoS₂ in the Presence of Defects, Strain, and Charged Impurities", ACS NANO, **4**,112069,(2017).10.1021/acsnano.7b05520 (査読有り)
2. M. Miyakawa, K. Kobayashi, T. Taniguchi, "High-pressure synthesis of a 12CaO7Al₂O₃ solid solution", J.Am.Ceram.Soc.,**100**,1285(2017). 10.1111/jace.14743 (査読有り)
3. M.Deura, K. Kutsukake , Y. Ohno , I. Yonenaga, T.Taniguchi, "Mechanical Properties of Cubic-BN(111) Bulk Single Crystals Evaluated by Nanoindentation", Phy.Stat.Solidi,B, **6**, 1700473 (2017). 10.1002/pssb.201700473 (査読有り)

[学会発表](計 6 件)

- 1 . 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", 日本金属学会秋期シンポジウム, 札幌 2017/09/06

(2017). (招待講演)

- 2 . T.Taniguchi,” High pressure synthesis of polymorphic phase of Boron Nitride; Impurity control and new functionalization”, Joint AIRAPT 26 & ACHPR 8, 北京 (2017/08/19(2017). (招待講演)
- 3 . T.Taniguchi,” Synthesis hexagonal Boron High pressure synthesis of polymorphic phase of Boron Nitride”, MRS Spring Meeting, Phenix, 2017/04/17 (2017). (招待講演)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔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