

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19760018

研究課題名（和文） 12 回対称性を持つタンタル-テルル系準結晶の高温高圧合成

研究課題名（英文） High-pressure and high-temperature synthesis of Ta-Te alloy

研究代表者

齋藤 寛之 (SAITOH HIROYUKI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・任期付研究員

研究者番号：20373243

研究成果の概要：

長距離秩序を持つ Ta-Te 系の準結晶が実現されれば世界で初めての長距離準周期秩序をもつ 12 回対称準結晶の合成となる。良質な長距離準周期秩序を持つ Ta-Te 準結晶の高温高圧合成条件の探索を行った。その結果、いずれの合成条件でも TaTe₂ が安定化し、準結晶組成の Ta_{1.6}Te は合成されなかった。熱力学的安定条件下では長距離秩序を持つ準結晶相が安定に存在しない可能性を示す結果となった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,800,000	0	1,800,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	390,000	3,490,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：結晶成長

1. 研究開始当初の背景

Ta-Te 系は、これまで報告のある正 12 回クラスタを持つ系の中で唯一の安定相である。正 12 角形クラスタをもつ系としては、これまで Cr-Ni, Ni-V-Si, Bi-Mn, Ta-Te の 4 つの系が報告されているが、Ta-Te 系以外は急冷法などにより実現する準安定相である。

Ta-Te 系の合成法は、これまで濃度勾配下での拡散反応を利用した合成法と通常の高圧合成法の 2 種類が報告されている。前者は板状 Ta

を TaT₂ 粉末に埋め込み 1077°C で加熱し、濃度勾配下の拡散反応で Ta_{1.63}Te₁₂ 回対称クラスタ相を合成する方法である。試料の電子線回折パターンは 12 回対称を示しているが、回折点は散漫である。また試料中には変調構造やアモルファス構造も形成されている。一方 Conrad らは TaTe₂ と Ta 混合物を出発物質として、Ta-Te の熱力学的安定領域より高温である 1500°C で正 12 角形クラスタを含む相を合成することに成功している。濃度勾配法に比べるとシャープな電子線回折像が得られている。Ta-Te 不安定領域で

あるにもかかわらず、より高温で熱処理した方がより秩序化した正 12 角形クラスター相が得られている。

これまで合成の報告のある Ta-Te 系は正 12 角形クラスターのランダムタイリングのみであり、長距離準結晶秩序を持つ 12 回対称準結晶は実現していない。Conrad らのグループによって得られた Ta-Te 試料の高分解能透過電顕像では、12 個のスポットからなる正 12 角形クラスターが準周期的に分布している様子を見ることができる。これらの正十二角形の中心を結び正方形と正三角形のタイリングを描くことができる。明らかにこのタイリングは長距離秩序を持つ準周期構造ではなく、ランダムタイリングである。またこの試料中には通常の結晶相の周期構造を持つ微結晶領域も含まれている。この微小結晶領域を含むランダムタイリングパターンは Joseph と Elser の成長モデルを用い計算されたランダムタイリングパターンと良く一致している。Joseph と Elser は成長アルゴリズム中で原子の拡散を粉末粒子の表面だけに限定している。この実験結果とモデル計算の一致は、Conrad らの合成法においても、TaTe₂ の分解反応が起きることで Te が気化し、気相-固相間反応で Ta-Te 正 12 角形クラスターからなるランダムタイリングが生成されていることを示している。Te が Ta 内部まで拡散できるような高温で、固相-固相反応により準結晶を合成する必要があるが、Te はさらに気化しやすくなってしまふ。

2. 研究の目的

超高压を加えることで Ta-Te 分解による Te の気化を抑制し、常圧では不可能であった高い温度領域で固相-固相反応を起こさせることにより、世界で初めて長距離準周期秩序を持つ Ta-Te 系 12 回対称準結晶を育成することを本研究の目的とした。筆者は高温で分解する窒化ガリウムに超高压を加えることで分解を抑制し安定に加熱し、単結晶の育成に成功している。また窒化ガリウムと窒化アルミニウムを出発物質として 6.0 GPa の超高压下で熱処理することで、固相-固相反応により窒化ガリウム-窒化アルミニウム半導体合金を合成することにも成功した。これらの高温高压合成法はいずれも、高い蒸気圧を示す窒素の気化を数 GPa の超高压を加えることで抑制し、1000°C~2500°C という非常に高い温度領域で安定に結晶成長・合成を行うという技術にもとづく物である。筆者が開発してきたこれらの高温高压合成技術は長距離準周期秩序を持つ Ta-Te 準結晶合成に必要なとされる条件を満たすことができる最も有効な手段である。また合成条件の探索の上で得られる TaTe₂ をふくむ Ta-Te 系の温度-圧力-組成反応図の決定は、それ単体で基礎物理データの蓄積と Ta-Te 系 12 回対称準結晶相の安定性に関する知見をあたえる

成果となる。準結晶合成が成功しなかった場合には 12 回対称準結晶相の安定性を議論する。

3. 研究の方法

Ta-Te 系の温度-圧力-組成反応図の作成を行った。この Ta-Te 系の相図を理解することは準結晶の合成条件を決定する上で必須である。反応図は、既に正 12 角形クラスターの形成が報告されている Ta₁₆Te 組成および TaTe₂ 組成付近について、10 GPa, 2500 °C までの温度圧力領域で決定を行った。高温高压発生はキュービクマルチアンビルプレスを用いた。Ta と Te の混合粉末を試料容器に封入し、直接加熱用のグラフィイトヒータにセットし、これらをパイロフライト圧力媒体に組み込んだ高温高压セルを用いた。試料容器は高压実験で標準的に用いられる窒化ホウ素以外に、酸化物カプセル、NaCl カプセル、金属カプセルをテストし、混合粉末の反応の違いを比較した。原料の Ta は窒化ホウ素中のホウ素と反応し TaB を形成することが分かった。また試料と金属カプセルの反応が見受けられたため、最終的に試料容器は NaCl を用いることに決定した。

相転移、化学反応、融解などの振る舞いは SPring-8 の放射光を用いた高温高压その場観察実験により観測を行った。実験は原子力機構の専用ビームラインである BL14B1 に設置された 180ton 超高压発生装置を用いた。相関係の決定はエネルギー分散型の X 線粉末回折法により行った。また高温高压下で粒成長した Ta 単体はこの方式では観察することができないため、X 線透過率の高い立方晶窒化ホウ素を圧力発生用のピストンとして使い、2 次元検出器であるイメージングプレートと組み合わせた、角度分散型のその場観察システムを構築し、高温高压反応図の精密化も行った。

4. 研究成果

Ta, Te 混合粉末の高温高压下での反応と相安定性を 10.0 GPa, 2000°C までの温度圧力領域で、放射光その場観察により調べた。仕込み組成 Ta:Te=1.6:1, 4.2 GPa で加熱した際に得られたエネルギー分散型 X 線回折測定のプロファイルを図 1 に示す。混合粉末は室温での加圧では反応せず Ta と Te が単体で存在する。加熱を行うと室温から 300 °C まではそのまま Ta と Te の混合粉末からの回折パターンが得られる。さらに加熱するとまず Te 単体の構造相転移がおこる。その後ほぼ Te 単体の融点付近の温度で Ta と Te が反応し TaTe₂ が生成する。このとき余剰な Ta は未反応な単体 Ta 金属として存在する。さらに加熱をしても未反応の Ta は残存し、およそ 1700°C で TaTe₂ とともに融解した。今回実験を行

った 10.0 GPa までの圧力領域では、いずれのも余剰 Ta が未反応で残存し、 $Ta_{1.6}Te$ 組成の合金が形成されることは無かった。融解した試料は急冷された後、徐冷され常温常圧下に回収された。回収試料は放射光その場観察で得られた情報と一致し $TaTe_2$ と Ta の混合物であった。

以上のようにして 7.5 GPa, 2000°C までの温度領域で Ta-Te 系の高温高压反応図を決定した。得られた Ta:Te=1.6:1 組成の反応図を図 2 に示す。高温高压下で Ta と Te の混合粉末は、Te 単体の融点近傍までは未反応であるが、Te 融点以上の高温で $TaTe_2$ を形成する。余剰な Ta が存在する場合は Ta 単体として $TaTe_2$ と共存する。さらに温度を上げて Te は単体で存在し 1700 °C 付近で混合物が溶解する。この振る舞いは $TaTe_2$ 組成でも同様であった。Ta-Te 系の温度圧力反応図はこれまでに報告はなく、本結果は基礎物理データの蓄積という観点からも重要である。

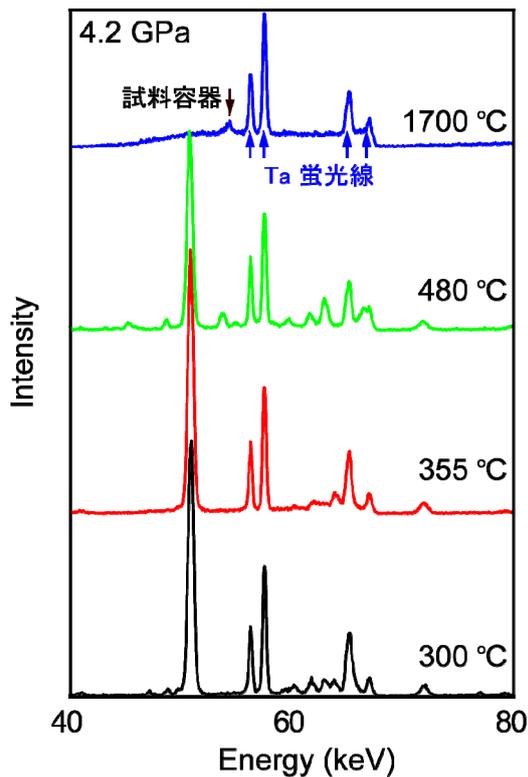


図 1. 4.2 GPa で Ta:Te=1.6:1 混合粉末を加熱したときの、放射光その場観察 X 線回折プロファイルの変化

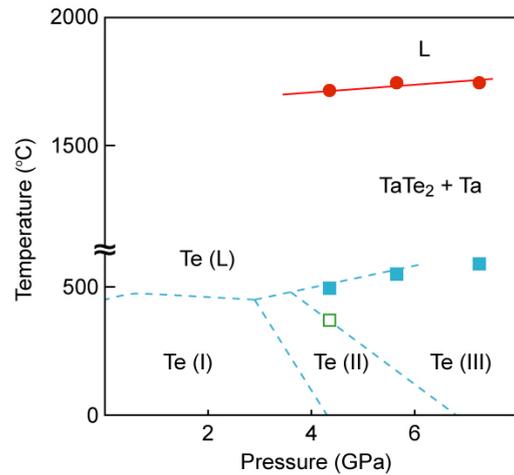


図 2. 放射光その場観察実験により決定された Ta:Te=1.6:1 混合粉末の高温高压反応図 赤丸、青四角、緑四角は、それぞれ試料の融解、 $TaTe_2$ の生成、Te 単体の構造相転移が確認された温度圧力条件。過去に報告されている Te 単体の高温高压相図を併せて点線で示す。

放射光その場観察実験より得られた Ta-Te 系反応図をもとに、オフラインで準結晶合成の温度-圧力-組成、準結晶成長条件の詳細な探索をおこなった。得られた相図の情報から、探索を行う圧力を 6 GPa と 9 GPa に限定した。出発物質と、合成を行う温度までの昇温時間や、保持時間、冷却時間など準結晶成長パラメータを詳細に変化させ、長距離準周期秩序を持つ Ta-Te 準結晶の合成条件の探索を行った。その結果、いずれの合成条件でも $TaTe_2$ が安定化し、準結晶組成の $TaTe_{1.6}$ は合成されなかった。常温常圧下に回収された試料の一例を図 3 に示す。熱力学的安定条件下では長距離秩序を持つ準結晶相が安定に存在しない可能性を示す結果となった。

Ta-Te 系の反応図を精密化するために角度分散型の放射光その場観察実験システムの構築を行った。システムの模式図を図 4 に示す。試料の反応や相転移を迅速に観察するために、集光ビームを入射 X 線として用いた。得られた 10 GPa, 800 °C での Ta:Te=1.6:1 混合粉末の回折パターンを図 5 に示す。従来のエネルギー分散法による放射光その場観察では確認できなかった Ta の高温高压下での粒成長の様子を観察することに成功し、 $TaTe_2$ と Ta の混合物が高压下における加熱でも混合試料の融解まで反応せずに分離している様子を直接観察することに成功した。

今回開発された角度分散型その場観察システム

ムはこれまでのエネルギー分散型システムでは観察が難しかった、高温高圧下での結晶成長の情報を得ることが可能になるため、他の系での高温高圧合成研究にも応用できると期待される。

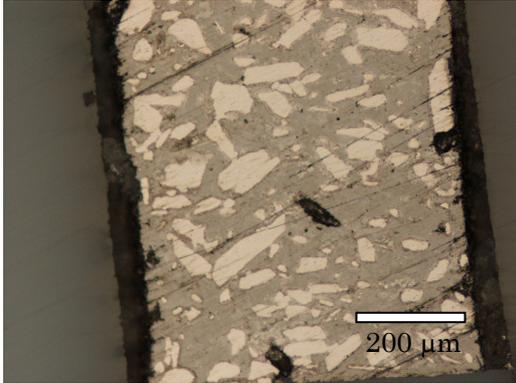


図3. 常温常圧下に回収された試料の研磨断面顕微鏡写真。明るいグレーの部分が未反応のTa単体。濃いグレーの部分は混合粉末が反応して生成したTaTe₂合金

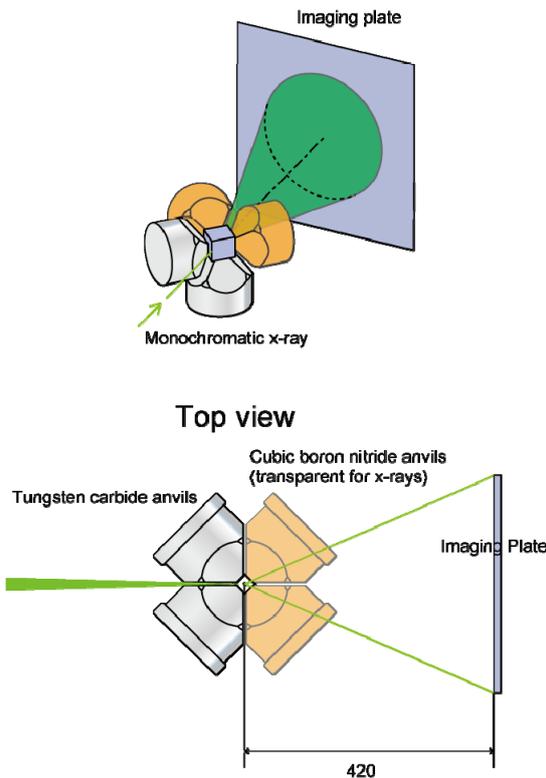


図4. 角度分散型その場観察システムの模式図。試料からの回折線がX線透過率の高い立方晶窒化ホウ素のピストンを透過し、2次元検出器であるイメージングプレートに回折パターンが記録される。

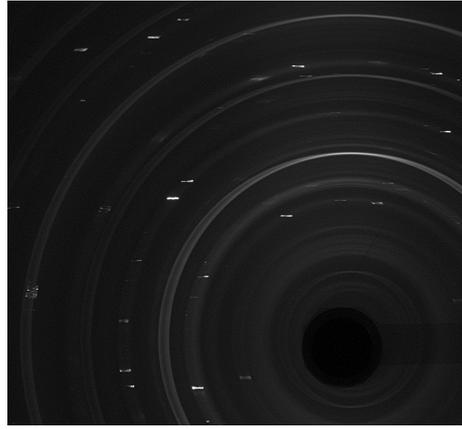


図5. 10 GPa, 800 °CでのTa:Te=1.6:1混合粉末の回折パターン 集光点を試料位置に設定しているため回折点は横方向に広がっている。リング上に現れている回折図形はTaTe₂から、スポット(短い横線)状に現れている回折点は粒成長したTa単体による。

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)

[学会発表](計2件)

- (1) 齋藤寛之、綿貫徹、青木勝敏、Ta-Te系合金の高温高圧合成、日本物理学会第62回年次大会、2007年9月24日、札幌
- (2) 岡島由佳、米田安宏、齋藤寛之、二澤宏司、山本雅貴、後藤俊治、BL14B1におけるサジタル集光II、日本放射光学会年会、2009年1月11日、東京

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
齋藤 寛之 (SAITOH HIROYUKI)
独立行政法人 日本原子力研究開発機構
量子ビーム応用研究部門・任期付研究員
研究者番号:20373243
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし