

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560844

研究課題名(和文) 超高温高圧を利用した新しい機能性ダイヤモンドの創成と探索

研究課題名(英文) Synthesis and search of a new functional diamond using ultra-high pressure and temperature synthesis method.

研究代表者

後藤 弘匡 (GOTOU, Hirotada)

東京大学・物性研究所・技術専門職員

研究者番号：50596004

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：従来よりも高い圧力を試料に加える超高温高圧合成法を用いて、不純物元素をドーブした新しいダイヤモンドの合成を行った。Liをドーブする場合はLi-GICを出発物質にすることが、Mgドーブの場合は触媒がそれぞれ必要であったが、両元素がドーブされたダイヤモンドを合成する事ができた。また放射光その場観察実験により、Mgドーブダイヤモンドの生成メカニズムについて研究も進めた。

研究成果の概要(英文)：In this study, impurity-doped diamonds were synthesized using high pressure and temperature synthesis method with pressure higher than that employed conventionally. Li- and Mg- doped diamonds were successfully prepared; however, to synthesize Li-doped diamond, Li-GIC (Graphite intercalation compound) is need as a starting material, while the synthesis of the Mg-doped diamond requires the use of a catalyst. In addition, the formation mechanism of Mg-doped diamond was investigated by in-situ X-ray diffraction experiment.

研究分野：無機材料

キーワード：高温高圧合成 ダイヤモンド 不純物 ドーブ

### 1. 研究開始当初の背景

近年、次世代の電気デバイス材としてダイヤモンドに高い期待が寄せられている。ダイヤモンドは、不純物、例えばホウ素をドーピングすると、その添加量を増加させるにしたがって絶縁体→半導体→導体とその電気的性質が変化し、また、低温下においては超伝導体になる。このようなダイヤモンドの電気的特性とダイヤモンド自身が持つ優れた材料強度や絶縁破壊電界、あるいは、大きな熱伝導率といった特性が組み合わせられる事でダイヤモンド半導体は、耐久性や冷却性に極めて優れた、高温・高出力に対応した電気デバイス製品の開発に応用できると考えられる。

現在、ダイヤモンドにホウ素をドーピングする事で p 型を、リンや窒素をドーピングする事で n 型半導体を作製し、これらをデバイス材として応用しようとする研究が行われている。しかし、これらの不純物ドーピングダイヤモンドは、そのアクセプタ、あるいは、ドナー準位が深すぎ、かつ、室温での電気抵抗も高いため、未だ実用化に至っていない。その他、不純物をドーピングした事例としては、Al, Ga, Be をイオン注入法でダイヤモンドの表面部分にドーピングした例がわずかにあるだけである。合成に成功した事例が少ない理由の一つは、不純物ドーピングダイヤモンドを作製する時に使用されている CVD 法や従来から行われている高温高压合成法では、原子半径が大きく異なる元素をダイヤモンド中にドーピングするのが難しいからである。

### 2. 研究の目的

本研究では、従来の高温高压合成法よりも更に高い圧力を試料に加える事によって、原子半径の異なる元素をドーピングした新しい機能性ダイヤモンドを創成する事を目的としている。

### 3. 研究の方法

原料としてサンプルカプセルに封入したグラファイト(意図的に不純物を混ぜたもの)を超高温高压力下において直接ダイヤモンドに変換する事により、不純物ドーピングダイヤモンドの合成を行う。試料に加える圧力と温度は 20GPa (20 万気圧) 以上、1500°C 前後とする。上記圧力と温度を実現するために、(1) 高温高压力を安定して発生させる事ができる高温高压力発生装置の開発を進める。(2) 開発した装置を利用して、上記圧力と温度条件において不純物ドーピングダイヤモンドの合成実験を進めて行く。必要に応じて装置の改良も平行して進める。

### 4. 研究成果

最初に比較的容易に高温高压力を発生させる事ができるアンビルアセンブリの開発を行った。高压力発生方式は、対向アンビル式とマルチアンビル二段押し式の二つのタイプを採用し、これらを必要に応じて使い分

けた。対向アンビル型装置に関しては、ブリッジマン型とドリッカマー型の良いところを合わせた新しい装置を考案した。従来型の対向アンビル装置は、比較的安価であるが試料容積が小さい事が問題で、またドリッカマー型装置はブリッジマン型より高温高压力を発生できるが、高温高压時の安定性に問題があった。著者らは、アンビル先端形状、ガasket形状と材質、キャップ形状を改良することで、極めて安定した高温高压力を発生させながら、さらに試料容積を増大させる事に成功した(\*1)。

続いて、不純物ドーピングダイヤモンドの合成に取り組んだ。最初に取り組んだのは、Li ドーピングダイヤモンドの合成である。合成に先立ち取り組んだのは、Li を空気から遮断し、かつ、高温高压力下において Li を安定に封止する技術を開発する事である。Li は空気中の水分と極めて反応しやすいため、この技術開発なくしては Li ドーピングダイヤモンド合成はあり得ないと言っても良い。Li を封止するた

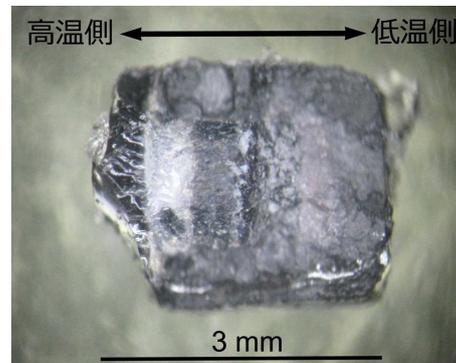


図 1: 回収試料の断面写真の例。

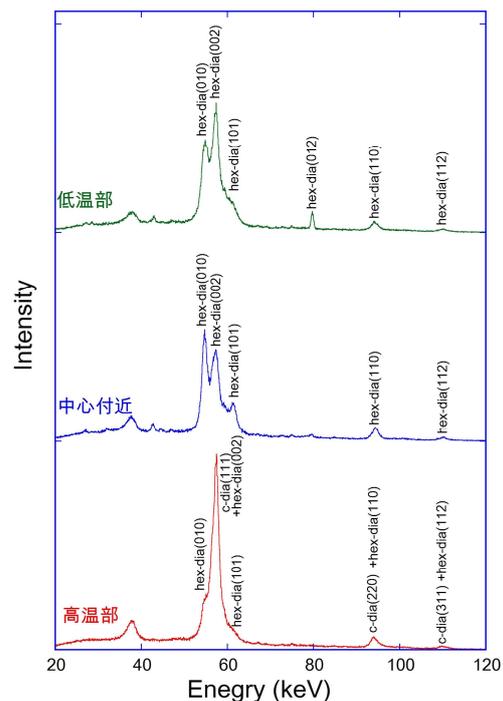


図 2: 回収試料の X 線回折パターン例の例。

めの方法やカプセル材としては様々なものを試した。特筆すべき点としては、サンプルカプセル材としてグラファイトを使ってサンプルを封入する方法がもっとも有効である事を見いだした事である(\*2)。

合成の際の原料(以下では出発物質と呼ぶ)としては、Li がグラファイトの層間に規則的に挿入された Li-GIC を用いた。この物質に対して 23GPa、1400°C~2000°C程度の高圧高温を加えてダイヤモンドへの直接変換を行った。図1に、サンプルカプセル内に温度勾配が付くように工夫した高圧セルを使って合成実験を行った後に回収された試料の断面写真を示す。高温側が白色で低温側がやや灰色になっている。図2にX線回折パターンを示す。白い部分は大部分が立方晶ダイヤモンドで、灰色部分は六方晶ダイヤモンドである事が分かる。回収されたダイヤモンドの格子定数を人工ダイヤモンドや過去の文献と比較したところ、六方晶ダイヤモンドはC軸方向に約1%伸びている事が分かった。その他、ラマン分光分析からもラマンピークが有意にシフトしており、格子が伸びている事が分かった。現時点では均一な大きな結晶を得ることができていないため、正確なLiのドーパ量を測定できていない。研究期間は終了したが、現在、均一な試料を作るべく、実験条件の最適化を進めると同時に、他の共同研究者の力を借りてLiの正確な定量を行うべく準備を進めているところである。

次にMgドーパダイヤモンドの合成に取りかかった。Liドーパダイヤモンドと同様な高圧高温直接変換法を用い、様々な合成条件や出発物質を使ってダイヤモンドの合成を試みたが、うまく合成できなかつた。合成圧力と温度が23GPa前後、1500°C~2000°Cの範囲では、炭化マグネシウムが安定であり、ここから容易にはダイヤモンドに変換されなかつた。そこで直接変換ではなく、出発試料に触媒となる第三の物質を混ぜる事でダイヤモンドの合成を試みた。その結果、Mgがわずかにドーパされたダイヤモンドの合成に成功した。出発物質はCNT(カーボンナノチューブ)、Mg粉末、触媒としてPtを混合したものとした。合成条件は、23GPa-1500°C~2000°Cとした。

図3に回収試料の断面の反射電子像を示す。赤い枠内の部分がサンプルである。回収試料に対してX線回折とラマン分光分析を行った結果、サンプル上下の矢印で示された黒い三日月形の部分は立方晶ダイヤモンド、中心の斑な白い部分は、Pt-Mg-C合金である事が分かった。図4に、ダイヤモンドにMgがドーパされているかを確認するためEDSによる定性分析を行った結果を示す。図から、強いCのピークと弱いMgのピークが存在している事が分かる。定量分析を行った結果、最大で約0.22wt%程度のMgが入っている事が分かった。ただ、この方法ではまだ綺麗で均一なダイヤモンド多結晶体が得られていない。研究

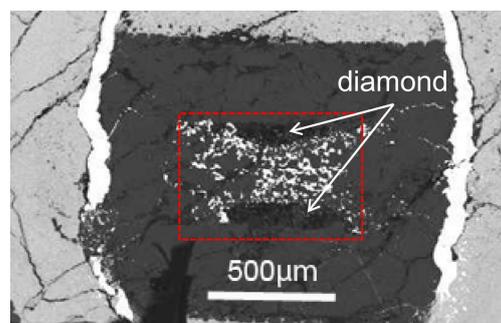


図3：回収試料の断面写真。

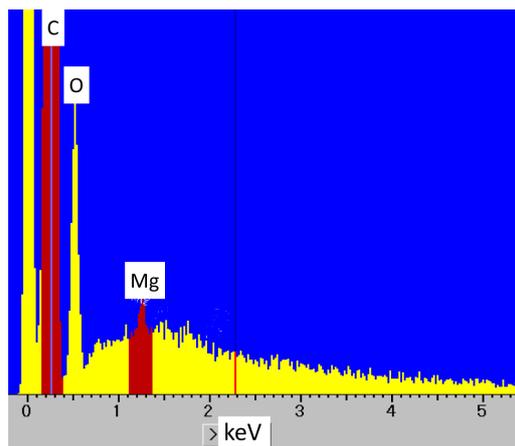


図4：EDSによるダイヤモンド部の定性分析結果。

期間は終わったが、現在も実験条件などの見直しを行っており、きれいな結晶を得て、最終的には物性測定を行うべく研究を続けている。

(\*1) この技術や装置は、今回の研究のみならず、他の対向アンビル型装置の開発や、半導体の高圧高温相転移のその場観察などにも応用されるなど他方面にも役立っている。これらの成果は国内外の学会等で発表されている。

(\*2) 本研究のような超高温高圧力条件下においては、グラファイトは水のみならず、水素もある程度まで封じる事を見いだした。この知見を元に高圧高温下で水や水素を積極的に発生させて試料と反応させ、例えば高圧高温下の熔融水素化鉄の振る舞いを調べたり、中性子線を使った試料中の水や水素量を測定する実験等にも応用されている。これら成果は国内外の学会で発表され、一部は論文としても公表されている。

上記(\*1), (\*2)の様に本研究課題を通して得られた知見は、本研究課題以外の方面にも応用され、研究成果が上がっている。この点で、本研究は学術の振興に広く貢献できた、と考えている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者、連携研究者(研

究協力者)には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- [1] H. Gotou, T. Yagi, R. Iizuka, A. Suzuki, Application of x-ray radiography to study the segregation process of iron from silicate under high pressure and high temperature, High Pressure Research 35, 130-138 (2015). (査読有)
- [2] R. Iizuka, T. Yagi, K. Komatsu, H. Gotou, T. Tsuchiya, K. Kusaba, H. Kagi, Crystal structure of the high-pressure phase of calcium hydroxide, portlandite: In situ powder and single-crystal X-ray diffraction study, American Mineralogist 98, 1421-1428 (2013). (査読有)
- [3] T. Kuwabara, M. Isobe, H. Gotou, T. Yagi, D. Nishio-Hamane, Y. Ueda, Synthesis, structure and electro-magnetic properties of manganese hollandite,  $KxMn_8O_{16}$ , Journal of the Physical Society of Japan 81, 104701-1~104701-5 (2012). (査読有)
- [4] R. Iizuka, T. Yagi, H. Gotou, K. Komatsu, H. Kagi, An opposed-anvil-type apparatus with an optical window and a wide-angle aperture for neutron diffraction, High Pressure Research 32, 430-441 (2012). (査読有)

他 6 件(いずれも査読有)。

[学会発表] (計 8 件)

- [1] 後藤弘匡, Pt 触媒を用いたダイヤモンド合成の試み, 物構研サイエンスフェスタ, 2015. 3. 17, つくば国際会議場(茨城県・つくば市)。
- [2] 後藤弘匡, 八木健彦, 飯塚理子, 中性子実験用の新型ジャケット付きアンビルとそれを用いた 6-6 式高温高压実験技術の開発, 第 55 回高压討論会, 2014. 11. 23, 徳島大学(徳島県・徳島市)。
- [3] 後藤弘匡, 八木健彦, 安部武志, 新名亨, 入船徹男, Li ドープダイヤモンドの高温高压合成, 第 54 回高压討論会 2013. 11. 15, 朱鷺メッセ 新潟コンベンションセンター(新潟県・新潟市)。
- [4] H. Goto, T. Yagi, A. Shinozaki, T. Kikegata, Development of high-pressure and high-temperature experimental techniques for in-situ X-ray observation using a modified simple opposed anvil apparatus, 56th European High Pressure Research Group International Meeting, 2013. 9. 3, Queen Mary University of London (London, United Kingdom)。
- [5] 後藤弘匡, 試料容積が大きく取れる新し

い対向アンビルを用いた高温高压実験技術の開発, 第一回物構研サイエンスフェスタ 2013. 3. 14, つくば国際会議場(茨城県・つくば市)。

- [6] H. Gotou, T. Yagi, T. Koizumi, R. Iizuka, K. Komatsu, In-situ X-ray observation of ZnS under high pressure and high temperature using newly designed opposed anvil apparatus, 50th European High Pressure Research Group International Meeting, 2012. 9. 18, Porto Palace Hotel (Thessaloniki, Greece)。

(他 2 件)

## 6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
後藤 弘匡 (GOTOU, Hirotsada) ・東京大学物性研究所・技術専門職員。  
研究者番号 : 50596004。
- (2) 研究分担者 ( )  
研究者番号 :
- (3) 連携研究者  
・浜根 大輔 (Hamane, Daisuke) ・東京大学物性研究所・技術職員。  
研究者番号 : 20579073。  
・磯部 正彦 (Isobe, Masahiko) ・マックスプランク物理学研究所(ドイツ) ・研究員。  
研究者番号 : 70396919。
- (4) 研究協力者  
・飯塚理子 (Iizuka, Riko) ・愛媛大学 ・日本学術振興会 特別研究員。  
研究者番号 : 80632413。