

ベルト型高圧装置における温度制御と 硬質材料開発への応用

谷口 尚

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 物質・材料研究機構

(受取日:2022年12月24日,受理日:2023年1月5日)

Temperature Control for Belt Type High Pressure Apparatus and Application for Development of Hard Materials

Takashi Taniguchi

International Center for Materials Nanoarchitectonics(MANA), National Institute for Materials Science (NIMS)

(Received Dec. 24, 2022; Accepted Jan. 5, 2023)

Based on the generation of high pressure up to 10 GPa by using belt-type high pressure (HP) apparatus, technological development in the control of high temperatures (HT) up to 3200 °C was introduced. As a heat treatment effect under HP-HT up to about 3200 °C in the 2.5 GPa region, the two-dimensional turbostratic layer structure boroncarbon-nitride (BCN) was well crystalized into a-b and a-a' stacked form was obtained. Heat treatment of high purity hexagonal boron nitride (hBN) with graphite above 2000 °C, carbon-doped hBN crystals with new color center were obtained. As an example of material synthesis by solid-phase reaction under HP, the thermophysical properties of cubic BN crystals, which are super-hard materials, were controlled. In terms of temperature dependence of thermal conductivity, concentration to boron (B) isotope of ¹⁰B or ¹¹B increased nearly twice that of the natural isotope cBN, and a value close to that of diamond was obtained. Since these HP synthesis environments are single-shot batch processing, it is relatively easy to grasp the contamination components of the reaction control by sealing volatile components during synthesis, etc. are possible.

Keywords: belt-type high pressure apparatus, boron nitride crystals, boron isotope control

1. はじめに

物質・材料の状態を支配する,組成,圧力,温度を自在 に操ることにより,材料科学分野における既存の材料性能 の高度化,新機能の開拓と制御に向けた新たなブレークス ルーを生み出すことが期待できる。物質の状態に及ぼす圧 力の効果は,物質を構成している原子間距離を変化させ, 物質の諸性質,化学反応性,生体応答・反応性に大きな影 響を与えるなど,熱力学,物性物理学,計算物質科学等の 基礎科学にとどまらない。これら圧力効果の研究は材料科 学,化学工学はもとより,食品科学,応用生物化学等を包 含した広い学際的学問分野の基礎をなしている。近年にお いては,制御可能な圧力と温度領域の拡大に伴って,強相 関電子系,地球深部,新物質・新機能性材料,食品,超臨 界流体,超高速流体等への圧力効果の研究が著しい発展を 遂げている。 上記の取り組みを高圧力科学技術として位置づけた場合, その前提となるのは圧力制御とともに,温度を如何にして 精密に制御できるか,制御が可能な温度領域を如何にして 拡張できるか等,高圧下の熱制御技術の高度化が鍵となる。

すなわち,材料科学として物質合成の研究に着目すれば, 結晶の安定性は圧力と温度に支配され,同一の結晶組成に おいても,その熱力学的な安定性により圧力・温度環境に 応じた多様な形態をとる。我々の立つ,地球表面からその 内部に向けて,その環境は高圧力,高温度状態に変化し, 地球中心部分ではおよそ360万気圧,6000℃程度と推定さ れている。宝石として有名なダイヤモンドは炭素の高圧多 形の一種類であり,表から100~200 km程度の高圧環境に おいて生成したと推定されている。Fig.1 に炭素の多形とな る黒鉛とダイヤモンドの圧力ー温度相図を示す。一気圧下 では黒鉛が安定相であるが,例えば6GPa(1GPa=1万気 圧)、1400 ℃領域ではダイヤモンドの方が熱力学的に安定となる。¹⁾ このような天然の高圧,高温環境を実験室で再現することにより,所望の物質の高密度相,高圧相の合成を制御された環境下で人工的に進めることが出来る。

本報では,高圧力の発生を基礎とした上で,高温度の発 生と制御における技術開発について紹介し,高温・高圧下 における固体反応に着目した材料合成研究の例と硬質材料 の単結晶の熱物性の制御に取り組んだ例を紹介する。



Fig.1 High Pressure-High Temperature (HPHT) phase diagram of carbon.

2. ベルト型高圧装置

ベルト型高圧装置の概略断面図を Fig.2 に示す。円筒形 状のシリンダー内の試料を上下に配置した対向型のアンビ ルで加圧する構成となっている。2) ベルト型高圧装置の コンセプトは発明者の T.Hall が米, GE 社に在籍時に考案 し、これにより人工ダイヤモンド合成の先駆的な研究が進 められてきた。3) 通常のペレット成形などで馴染みのある ピストンシリンダー型の金型は,高圧発生部材(超硬合金: タングステンカーバイド)の破壊により2 GPa 以上の圧力 発生は困難である。Hall は図に示すようにアンビルとシ リンダーの形状に曲率を持たせて対向させることにより, 6 GPa 以上での加圧下でアンビル表面に作用する荷重を分 散させることでアンビルの破壊の回避に成功した。また, シリンダーコアは大型のシリンダーケース内に加圧充填さ れることでシリンダー内部に予加圧状態を実現し、試料加 圧時の引っ張り応力に耐えて、やはり6 GPa 以上の高圧合 成環境の確保を達成している。試料はシリンダー内部でパ イロフィライト等の圧力伝達物質(固体ガスケット)に囲 まれ、試料中心部に発生する超高圧力はガスケット内をそ の末端部まで緩やかに緩和される。安定な圧力発生が可能 となった上で、材料合成では高温度の制御が重要となる。 Fig.2 の中央部に円筒状の黒鉛ヒーターが配置されており, その中に試料容器が充填される。高圧実験の特徴は毎回シ リンダー内で試料を内包した高圧セルを加圧して高圧・高 温を発生するため、当該高圧セルは一度きりで交換する。 黒鉛ヒーターへの電力は上下アンビルを電極として投入さ れるが、その際にアンビル面の加熱を防ぐ目的で鋼製の リングを電極として、その内側には酸化ジルコニウム(ZrO2) 等円板を断熱材として配している。

試料部の温度はシリンダーとアンビル間を充填している 固体圧力媒体(パイロフィライトなど)中から試料部まで 熱電対を挿入して測定する。所定の圧力下で投入電力に対 する温度を校正することで,以降の高圧・高温実験は投入 電力を制御することで温度の管理を行う。そこで重要なの



Fig.2 Sectioned view of belt-type high pressure apparatus.

が、圧力に対する発生温度の再現性であり、そのためには 黒鉛ヒーターの加圧下における変形の度合いが一定に保た れる必要がある。圧力媒体,黒鉛発熱体自身をはじめとし た高圧セルを構成するすべての部材の寸法精度の管理が重 要であり、その善し悪しが高圧合成実験の再現性に直結す る。Fig.2 で示されるように、ベルト型高圧装置のシリン ダーは中央部が内側に向けて膨らんだ形状をしている。こ れはより高い圧力を発生するために必須の形状であるが, シリンダーの内側がストレートのいわゆるピストンシリン ダー型高圧装置と比較すると試料中央部,ひいては黒鉛 ヒーター部位の変形が大きくなる。高圧を発生させながら, 如何にして試料部の変形を抑制して安定した高温を発生す るかは圧力媒体の材質とともに、圧力の発生効率にも大き く依存する。NIMS におけるベルト型高圧装置による高温, 高圧実験では、通常の試料構成で 7.7 万気圧 (ビスマスの 相転移点)において 2400 ℃程度までの高温実験が定常的に 可能となっている。3)

通常のダイヤモンド合成で必要なのは6 GPa 程度である が、より高品位のダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素 (cBN) 焼結体の合成と供に、新たな物質探索研究を意図した場合 には、更なる圧力・温度の発生限界の拡張が重要になる。 10 GPa 以上の圧力領域の場合、装置設計・試料構成の最適 化と供に、使用するヒーター材料の開発が重要課題となる。 通常の高圧高温実験で用いられる黒鉛ヒーターは、10 GPa 領域ではダイヤモンドに転換するために使用できない。 NIMS の赤石らは試行錯誤の結果、TiC-ダイヤモンドの複 合焼結体による発熱体を開発し、この問題を解決した。³⁾ Fig.3 に TiC-ダイヤモンド発熱体を用いた高圧セル構成の 概略図 (左図) と 10 GPa 領域における温度発生効率(右図) を示す。⁵⁾ 2000 ℃以上までの安定な加熱が実現できている。 今後は 12~15 GPa 領域に至る圧力と高温度の発生が当面 の課題となっている。

一方, 圧力発生領域の拡充と共に, 高圧下で如何にして 制御可能な温度領域を高温度まで拡大するかも技術的な大 きな課題である。高圧下での安定な高温の発生は発熱体か らの効果的な断熱を如何にして図るかにつきるが, 相応の 試料容積を確保しつつ, 高温を安定に発生するための試料 の構成の試行錯誤を要した。3000 ℃以上の高温処理に際し, 高温度発生のための高圧セルの改良を行った例を Fig.4 に 示す。試料カプセル及び黒鉛ヒーター外周部に脱酸素処理 を施した hBN スリーブを配し, その外周部を ZrO2 スリー ブにより断熱した。温度の校正は 2200 ℃まで W-W・Re 熱



Fig.3 High pressure cell assembly for 10Ga region (left) and relationship between applied electric power and temperature (right).



Fig.4 High pressure cell assembly for 3000°C region (left) and relationship between applied electric power and temperature (right). (1)-(3): variation of design for cell assemblies. (3 out): temperature measured outside of furnace.

電対で測温し、これより高温度領域は投入電力による外挿 値を用いざるを得ない定常的な発熱体の電気抵抗変化が維 持できるような試料構成を前提としたところ、現在は 2.5 GPaの圧力領域ながら、推定温度 3200 ℃程度までの加熱が なされていると考えている。

高温・高圧下における固体反応

3.1 BCN 固溶体への熱処理効果

ダイヤモンドと cBN の固溶体が合成可能か?この問い に対して過去に様々なアプローチがなされてきた。佐々木 らは,800℃での熱 CVD 法により,BCl₃と CH₃CN を出発 物質として BCN (BCN, BC₂N, BC4N 等)系薄膜を合成し た。⁶ 得られた薄膜試料を窒素気流中 2000 ℃で処理し,黒 鉛型乱層構造を有する BCN 系の出発試料を高温/高圧処理 し,その相変化が検討された。その結果,① BC₂N は高圧, 高温度下では C(ダイヤモンド)と cBN に相分離すること,⁷⁰ ② 限られた合成条件(より高い圧力下,比較的低温度での 反応,あるいは衝撃圧縮)において格子の拡散を抑制した 場合にのみ、ダイヤモンド型の BC₂N 固溶体が非平衡状態 ながら凍結できること^{7,8)} などが明らかにされてきた。

それでは、低密度相の黒鉛と六方晶窒化ホウ素(hBN)の固溶体、或いは六方晶ダイヤモンド等として知られる高密度の準安定相であるウルツ鉱型 BCN 系結晶の合成は可能であろうか?

Fig.5 (左) に CVD 法により得られた BC₂N 試料(上段) と窒素気流中,2000 ℃で処理した試料(下段)の X 線回折 図形(XRD)を示す。BC₂N 試料は 800 ℃で合成後に 2 次 元乱層構造を呈しており,窒素中,2000 ℃まで加熱しても 結晶性の大きな進行は見られない。窒化ホウ素は常圧下で は 2400 ℃付近で分解する。BC₂N の高温度下での安定性評 価は未踏であり,3200 ℃までの結晶性の改善,相安定性を 明らかにするために, 前項で述べた 2.5 GPa, 3200 ℃領域で の高圧、高温処理を行った。常圧と高圧下で高温処理した 試料の XRD 回折図形を Fig.5 (右) に示す (Fig.5 (右 a) は Fig.5 (左下段) と同じ試料)。2.5 GPa, 3200 ℃領域での 処理(約2分間程度)により, c 軸では(004)反射は先鋭化 するがピークは分離せずにhBN(004)と黒鉛(004)の中間の 回折値が観測され、a-b 面については黒鉛型と hBN 型の構 造を示唆する回折線が得られた(Fig.5(b))。このことは BC₂Nの低密度相は黒鉛とhBNに相分離せずに結晶化が進 行する事を示唆している。黒鉛と hBN はともに 2 次元層状 構造を有するが,積層関係が前者は炭素の六角格子が1層 周期ごとにずれて積層する a-b 型(黒鉛型), 後者は B-N の 六角格子の積層が重なり、BとNが交互に積層する a-a'型 (hBN型) である。初期の乱層構造を呈する BC2N は高圧 高温度下で結晶化が進むが, a-b型と a-a'型として2種類に 分離するとの考察が若槻らによりなされている。9 この高 結晶化した試料を 10 GPa, 1450 ℃, 15 分間処理・回収し た。Fig.5(c)の 43°付近の X 線ピークはウルツ鉱型に該当 し、同相が常圧下に回収されている可能性が示唆された。 黒鉛型と hBN 型 BC₂N の単相の合成, ウルツ鉱型 BC₂N の 組成の検証、凍結メカニズムの解明は今後の課題である。



Fig.5 X-ray diffraction (XRD) profiles of BC₂N. Left upper: starting material, Left lower: annealed at 2000 °C at 1 atm, Right (a): annealed at 2000 °C at 1 atm; (b): treated at 2.5 GPa and 3200 °C for 2 minutes; (c): treated at 10 GPa and 1450 °C for 15 minutes.

3.2 hBN 単結晶への炭素の固相拡散

六方晶窒化ホウ素(hBN)は断熱材,耐熱材(るつぼ), 摺動材などとして焼結体,或いは粉末としての産業応用が なされてきた。しかし単結晶の合成,評価研究の例は些少 であり,種々の評価に適する良質結晶が得られた例はなく, とりわけバンド端近傍の電子励起状態等に着目した研究は なされていなかった。hBN は高温度下では分解するため, バルク単結晶を得るためには溶媒への溶解-再析出による, いわゆるフラックス法よる結晶成長が必要である。4万気 E,1600℃領域でバリウム系溶媒を用いて合成した hBN単 結晶は無色で透明度が高く,Fig.6 に示す高輝度の深紫外線 発光が観測される。¹⁰ 観測された波長 215 nm の高輝度発 光は高純度 hBN のみから得られるバンド端発光であり,そ



Fig.6 Band edge Cathode luminescence (CL) spectrum of hBN at room temperature.

の挙動は残留する不純物や歪み等の影響を受けやすい。

高純度 hBN 結晶を黒鉛炉中 2000 ℃で熱処理すると炭素 が hBN 中に固相拡散し, 1019 cm-3 オーダーの炭素ドーピン グがなされる。この炭素がドープされた hBN 結晶のバンド 端発光は消失し, Fig.7 に示す CL スペクトルを呈する。 この 350 nm 近傍の発光と共に、可視光領域でも新たなカ ラーセンター(不純物起源の発光)が観測されており、そ の一部は単一光子発光源としての挙動を呈している。11) こ れらの欠陥を起源とする hBN からの発光はダイヤモンド 中の NV-センターと同様に欠陥周辺のスピンとの相互作用 が興味深い。NVセンターとはダイヤモンド中の窒素不純 物と炭素空孔からなる複合欠陥で、電子スピン状態を室温 の発光挙動から観測できるため、現在量子センサーとして の機能が注目されている。これら先行するダイヤモンドの NV-センターのコンセプトを 2 次元系原子層で制御するこ とによる新たな量子センシング機能の開拓の場として, hBN のカラーセンターの研究が現在活性化している。12)



Fig.7 CL spectrum of C-doped hBN at room temperature.

3.3 高圧,高温下固相反応による新規固溶体の創製

炭化物である炭化ケイ素 (SiC) と窒化物である窒化アル ミニウム (AIN) はそれぞれ多様な結晶構造 (多形) を有す るが,その安定相として2Hのウルツ鉱型が知られている。 両者の結晶粒子を 1:1 のモル比で混合して,7.7 GPa, 2600 ℃までの高圧・高温処理を行った。Fig.8 に出発試料と 回収試料の走査型電子顕微鏡写真とのX線回折図形を示す。 処理前の出発試料の粒子径は SiC と AIN は大きく異なる が,7.7 GPa,2600 ℃で両者のウルツ鉱型の固溶体が得られ ている。上記,SiC-AIN 固溶体合成は既に知られているが, 異種試料の組み合わせによる固溶体の高圧合成例として紹 介した。



Fig.8 Scanning electron microscope (SEM) images of HP-HT treated SiC-AlN powder mixture (Left) and their XRD profiles (Right). SEM image: (a) starting material, (b) 7.7 GPa, 2450 °C, 20 min. (c) 7.7 GPa, 2600 °C, 20 min. XRD profile: (upper) starting material, (lower) 7.7 GPa, 2600 °C, 20 min. •: SiC, \blacktriangle : AlN.

本節では 10 GPa, 2600 ℃までの圧力発生領域の拡大と, 2.5 GPa 領域での 3200 ℃程度までの高温度発生領域の拡大 とこれらを用いた固体反応の例を紹介した。これらの高圧 合成環境は単発のバッチ処理なので、反応系のコンタミ成 分の把握は比較的容易である。様々な物質系の組み合わせ による試行錯誤、合成時の揮発成分の封止による反応制御 などが可能となる。更なる圧力、温度の拡張とともに、10 GPa での 3000 ℃領域への拡張は、発熱体と圧力発生部材等 のさらなる改良(高温下での圧力封止特性と圧力媒体の断 熱特性など)が必要である。

高圧合成による結晶の熱物性制御の取り組み 窒化ホウ素単結晶の同位体制御

本節では,高圧下での固相反応による材料合成研究の例 として,硬質材料の単結晶の熱物性の制御への取り組みを 紹介する。

cBN はダイヤモンドに次ぐ硬度を有すると同時に,ダイ ヤモンドよりも鉄系金属に対して化学的に安定なため,鉄 鋼材料の切削加工に欠かせない材料としての産業応用が進 んでいる。機械加工工具の特性として重要な要素には,そ の硬度,化学的安定性とともに,熱伝導度があげられる。 工具と金属の切削界面で発生する高温度は工具部材の劣化 を引き起こすため,切削工具部材自身の熱伝導率を向上す ることが重要となる。

結晶の熱物性の一つである熱伝導率を支配する要因の一 つに結晶中のフォノン散乱の制御が挙げられる。通常は高 純度化による不純物の低減が有用であるが,異種元素の排 除に加えて,構成元素中の異種同位体もフォノン散乱に大 きな影響を及ぼす。本節では, cBN 結晶中のホウ素及び窒 素同位体濃縮効果について述べる。ホウ素の同位体は¹⁰B と¹¹B が2:8 の割合であり,更には軽元素であるために, ¹⁰B 或いは¹¹B に濃縮した際の熱伝導率の向上における同 位体濃縮効果が大きいと予想される。

入手可能なホウ素或いは窒素それぞれの同位体を濃縮し

たホウ化物と窒素化合物により BN 結晶の合成を目指す上 で、高圧下の複分解反応プロセスに着目した。複分解反応 とは AB + CD \rightarrow AD + BC で表せる発熱反応であり、通常 はアニオン種として窒素、ハロゲン種により新規窒化物の 探索等が行われている。今回、入手可能なホウ素同位体濃 縮した NaBH4 と、窒素同位体を濃縮した NH4CI 試薬を原 料として以下の反応を検証した。

NaⁿBH₄ + NH₄Cl \rightarrow ⁿBN+NaCl + 4H₂ (n = 10 or 11) NaBH₄ + ^mNH₄Cl \rightarrow B^mN+NaC l+4H₂ (m = 14 or 15)

モリブデン製試料容器を用い,5 GPa,1500 ℃,30 min の 複分解反応で得た cBN 粒子の洗浄後の光学顕微鏡写真を Fig.9 (左),X線回折図形を Fig.9 (右) に示す。



Fig.9 Optical photograph of cBN crystals (Left) and XRD profile of recovered sample treated at 5 GPa and 1500 °C for 30 min (Right).

今回の複分解反応プロセスと類似の転換経路として、過 去に hBN を原料として、アンモニウム塩を触媒とした cBN の合成が報告されている。この際、得られる cBN 粒子径は 1 µm以下であったが、今回は数 100 µm オーダーの結晶が 得られた。Fig.10 に示す、得られた結晶のラマンシフトは 同位体濃縮に応じて天然ホウ素同位体試料と比較して変化 しており、格子振動の非調和性への同位体効果が見られて いる。c¹⁰BN と c¹¹BN のラマンスペクトルの半値幅は従来 の触媒法による hBN 単結晶 (天然同位体) とほぼ同様で、 今回得られた試料の結晶性は従来のものと遜色はない。複 分解反応において、原料のホウ素同位体濃縮試薬の混合比 を調整することで、hBN 中のホウ素同位体濃縮試薬の混合比 より定量したが、得られた結晶の同位体の濃縮度はほぼ原 料試薬の純度と同等であった。



Fig.10 Raman spectra of isotope controlled cBN crystals.



Fig.11 Boron isotope effect on thermal conductivity of cBN, Bas, BP crystals.



Fig.12 Temperature dependence of thermal conductivity of boron isotope enriched cBN.

同位体濃縮による BN 単結晶の熱伝導度は、テキサス大、 MIT などとの共同研究により評価した。¹³⁾サーモリフレク タンス法による評価で、cBN との比較のため、BAs、BP の ホウ素同位体濃縮結晶の物性との比較も行った。各試料の 熱伝導率とホウ素同位体濃縮度との関係を Fig.11 に示す。 cBN は BAs、BP を比較しても熱伝導率において際立った 大きな同位体効果が見られた。この同位体効果の違いは 15 族元素の質量効果が考察されている。

Fig.12に示す熱伝導度の温度依存性では¹⁰B あるいは¹¹B に濃縮することにより天然同位体 cBN の 2 倍近くの増加 が見られ、ダイヤモンドに近い値が得られている。

5. おわりに

ベルト型高圧装置における温度制御と硬質材料開発への応用研究について,筆者らによる取り組みを紹介した。 現状での高圧,高温合成,処理は上述した通り,2.5~7.7 GPa 領域において 3200 ℃程度までの定常加熱処理が可能と なっている。当該処理はベルト型高圧装置による定常加熱 であり,大電流の直接通電による瞬間的な高温の発生やダ イヤモンドアンビルセルによる加圧下でのレーザー加熱 と比較して,到達が可能な温度と圧力は低圧力,低温度側 に位置するが,温度の安定性(長時間),精度,試料体積の 面で利点があると捉えている。

謝 辞

ここで紹介した研究内容は多くの方々との共同研究によ るものです。旧無機材質研究所当時よりベルト型高圧装置 の開発,利用技術の革新を進めてこられた福長脩(元無機 材研総合研究官),山岡信夫(元 NIMS 総合研究官),赤石 實(同),神田久生(同)各博士らに謝意を表します。BN 結晶光物性研究は渡邊賢司博士(NIMS),ホウ素同位体濃 縮結晶の熱物性評価はテキサス大学 Shi 教授らとの共同研 究によるものです。

文 献

- F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf Jr., *Nature* 176, 51-55 (1955).
- 2) 福長脩, New Diamond 79, 8-13 (2005).
- 3) 山岡信夫他, 圧力技術 30, 143-147 (1992).
- 赤石實, 菅家康, 谷口尚, 高圧力の科学と技術 13,358-364, (2003).
- 5) T. Taniguchi, M. Akaishi, Y. Kanke, and S. Yamaoka, *Rev. Sci. Instrum.* **75**,1959-1962 (2004).
- 6) T. Sasaki, et.al., Chem. Mater. 5, 695-699 (1993).
- 7) S. Nakano, et.al., Chem. Mater. 6, 2246-2251 (1994).
- Y. Kakudate, et.al, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 14, 1447-1450 (1994).
- 9) 若槻雅男 他,高圧討論会講演要旨集,第 42 回 2B03, 2B04,第 43 回 1A12,第 44 回 2P27,第 45 回 3B12,第 46 回 3C09.
- 10) T. Taniguchi and K. Watanabe, J. Cryst. Growth **303**, 525-529 (2007).
- M. Koperski, T. Taniguchi, et.al., PNAS 117, 13214-13219 (2020).
- 12) P. Huang, T. Taniguchi, et.al., Phys. Rev. B. 106, 14107-1-10 (2022).
- 13) K. Chen, T. Taniguchi, et.al., Science 367, 555-559 (2020).



谷口 尚 Taniguchi Takashi E-mail: taniguchi.takashi@nims.go.jp