

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 4月29日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23654189

研究課題名（和文）

導電性硼素添加ダイヤモンドの合成法の確立とその材料開発および高圧実験への応用

研究課題名（英文）Synthesis of boron-doped diamond and its applications to material development and high pressure experiments

研究代表者

山崎 大輔（YAMAZAKI DAISUKE）

岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授

研究者番号：90346693

研究成果の概要（和文）：微粒グラファイト粉末とホウ素粉末の混合体を攪拌し CIP 処理を施し、ホウ素添加ダイヤモンド多結晶体の高圧合成を行った。合成物は、通常のダイヤモンド多結晶体と異なり、ホウ素を添加することにより導電性を獲得している。そのため、合成物のワイヤー放電加工機による加工が可能であるが確認できた。これは通常のダイヤモンド焼結体に比較して、有利な点である。また、加工したホウ素添加ダイヤモンド多結晶体を用いた高圧実験を行い、発熱材として十分機能することを検証した。

研究成果の概要（英文）：We conducted high pressure and temperature experiments to synthesize the conductorial polycrystalline born-doped diamond and to test the performance of boron-doped diamond as heating materials. As a result, pre-synthesized boron-doped diamond works well as heating materials at high pressure. Because of conductivity, an electric discharge machining is useful for born-doped diamond.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：高圧地球科学

科研費の分科・細目：地球科学・岩石鉱物鉱床学

キーワード：高圧合成・ダイヤモンド・導電性・加工性

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは地球上で最も高硬度な物質である。それ故、工業的に、あるいは研究上、非常に重要な役目を担ってきている。近

年、高圧実験によりグラファイトから直接ダイヤモンドに変換する手法が開発され、方位異方性のない高硬度微細多結晶ダイヤモンドが開発されている。この微細多結晶体ダ

ダイヤモンドは、単結晶ダイヤモンドに比べ、大型化が可能なことと、異方性がないことから新たな物質として注目されている。

一方、ダイヤモンドに硼素を添加することによって、導電性を獲得することが報告されている。導電性を有することにより、放電加工が可能になり、微細加工が容易に行えることが期待される。

従って、両者の特長を併せ持つ導電性多結晶ダイヤモンドの合成法の確立は、電子部品の端子や加工ツールなどの工業用途として、あるいは、高圧実験における新たなヒーター材としての利用という観点から、非常に重要な材料開発と考えられる。

2. 研究の目的

導電性多結晶ダイヤモンドの高圧合成に関して、その出発物質となる硼素含有グラファイト材には、過去、二通りの材料が用いられている。グラファイト粉末と硼素粉末を機械混合し、CIP(cold isostatic pressing) 加工のみ施した材料と、HIP(hot isostatic pressing)加工を施した材料である。CIPによる成形では、粉体の結合が十分でなく機械加工が困難である。また、HIPにより焼結された製品では、硼素成分が偏在し、局所的に B_4C が形成されている。 B_4C の偏在は電気特性に影響を与える。

そこで、本研究では、ダイヤモンド化以前のグラファイトの段階である程度の成形（機械加工）が可能な均質に硼素を含有したグラファイトブロックの作製を行う。そして、このブロックを用いての導電性ダイヤモンドへの高圧実験合成方法による直接変換、さらに、材料の評価（電気特性と加工性）を行う。特に、電気特性の評価においては、高圧実験でのヒーター材としての有用性を確認する。

3. 研究の方法

まず、均質に硼素を含有したグラファイトブロックの作製に関して、以下の2種類の方法を試みた。第一に、製品として入手したグラファイトブロックにボロンを浸透させる方法である。通常、工業的に製造されるグラファイトブロックは、コークスを原材料として、これにピッチを混合し、成形・焼成される。最終の焼成段階では、グラファイト粒子同士の焼結と、ピッチの蒸発散逸が起こる。散逸段階で、散逸のための開空隙が形成される。一般的な製品では、空隙率は10%程度である。この空隙に、硼素を定着させることを試みた。硼素が溶け込んだ水溶液中にグラファイトブロックを設置し、低真空状態にすることによって、硼素水溶液を含浸させた。第二の方法としては、機械的な混合による手法である。グラファイトと硼素の微粉末を攪拌し、ピッチを混合し、焼結を行った。工場における製造では約 $2000^{\circ}C$ で焼成を行うが、今回は還元雰囲気中 $1000-1200^{\circ}C$ で加熱処理を施した。この場合の硼素含有量は、3-5 wt%である。

次に、硼素を含有したグラファイトブロックを機械加工し、高圧実験に適する形状にした。高圧実験においては、硼素添加グラファイトブロックに直接通電し加熱する手法と、別途ヒーター材を用いて加熱する手法を用いた。後者の実験では、高圧合成終了後、試料を回収し、走査型電子顕微鏡による試料観察、およびX線回折による相の同定を行った。また、ワイヤー放電加工機による加工性の検証を行うとともに、この放電加工した試料を、再度、高圧実験セルに組み込み、発熱材としての機能の検証を行った。なお、高圧実験には川井型マルチアンビル装置を用い、圧力 $8-30\text{ GPa}$ の範囲で行った。

4. 研究成果

開間隙を利用した硼素の定着方法において

は、水溶液濃度が低いこと、間隙幅が小さいことにより十分な量の硼素を定着させることには至らなかった。一方、グラファイトと硼素の粉末混合体にピッチを添加した焼結方法においては、還元雰囲気下での1000°Cの加熱処理により、機械加工が可能な焼結体を得ることができた。ピッチを添加しない場合には十分な焼結を得ることができないことから、ピッチの果たす役割は重要であると言える。

次に高圧実験による加熱試験および硼素添加ダイヤモンドの合成に関する結果について述べる。硼素が添加されたグラファイトを加熱材として高圧実験（圧力、8-30 GPa）したとき、過去の研究でも報告されているように、加熱の初期段階でのヒーター挙動の不安定性がみられた。しかしながら、加熱の後期段階になると安定した挙動を示すようになり、これは、グラファイトからのダイヤモンドへの相転移が終了し、相転移に伴うヒーター特性の不安定性が解消したことを示していると考えられる。一方、別途ヒーター材を用いて加熱する材料合成実験は、12-13 GPa、2100°Cで行った。回収試料の観察から、粒径が10 μ m以下の導電性多結晶体であることを確認した。

上記の回収試料に関して、加工性を確認するために、ワイヤー放電加工機による加工を試みた。加工条件が十分に最適化されていないことから、同種の被加工物、例えばコバルトバインダーの焼結ダイヤモンドに比べて、難加工であつが、最終的に目的の形状（径5mm、厚さ0.5mmの円盤形状）に加工できた。

また、この加工物を用いて、再度、ヒーター材試験として高圧高温実験を12 GPaで行った。この実験では、加熱の初期段階においてもヒーターの不安定を引き起こすことは無く、安定した高温発生が可能であった。

以上まとめると、グラファイトと硼素の粉末混合体にピッチを添加し、CIPによる成形を

施した後、還元雰囲気中で加熱処理することにより、機械加工が可能な硼素含有グラファイトブロックの作製が可能である。このブロックを発熱体として用いることによって、10 GPa以上の高圧実験での高温発生が可能であるが、あらかじめ、高圧高温処理によりダイヤモンド化させた材料を用いた方が、安定した加熱を行うことができる。また、ダイヤモンド化した材料、すなわち、硼素添加導電性多結晶ダイヤモンドは、放電加工機での加工が可能である。今後、出発材料の吟味や合成温度・時間の最適化をより詳細に行うことにより微細構造を制御することが可能となれば、より変化に富んだ特性を導電性ダイヤモンドに与えることが可能となると思われる。工業的な用途に広く応用され得る様々な特長を持つ材料となると思われる。

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）

〔雑誌論文〕（計 14 件）

1. H. Fei, C. Hegoda, D. Yamazaki, M. Wiedenbeck, H. Yurimoto, S. Shcheka, T. Katsura, High silicon self-diffusion coefficient in dry forsterite, Earth Planet. Sci. Lett., 査読有, 345-348, 95-103, 2012. doi.org/10.1016/j.epsl.2012.06.044
2. Shimojuku, A., Yoshino, T., Yamazaki, D., Okudaira, T., Electrical conductivity of fluid-bearing quartzite under lower crustal conditions, Phys. Earth Planet. Inter., 査読有, 198-199, 1-8, 2012. doi.org/10.1016/j.pepi.2012.03.007
3. Yoshino, T., Shimojuku, A., Shan, S., Guo, X., Yamazaki, D., Ito, E., Higo, Y., Funakoshi, K., Effect of temperature, pressure and iron content on the electrical conductivity of olivine and its high-pressure polymorphs, J. Geophys. Res., 査読有, 117, B08205, 2012. DOI:

- 10.1029/2011JB008774
4. D. Yamazaki, E. Ito, T. Yoshino, A. Yoneda, X. Guo, B. Zhang, W. Sun, A. Shimojuku, N. Tsujino, T. Kunimoto, Y. Higo, K. Funakoshi, P-V-T equation of state for ϵ -iron up to 80 GPa and 1900 K using the Kawai-type high pressure apparatus equipped with sintered diamond anvils, *Geophys. Res. Lett.*, 査読有, 39, L20308, 2012. doi:10.1029/2012GL053540. 2012
 5. Matsui, M., Ito, E., Yamazaki, D., Yoshino, T., Guo, X., Shan, S., Higo, Y., Funakoshi, K., Static compression of $(\text{Mg}_{0.83}\text{Fe}_{0.17})\text{O}$ and $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$ ferropericlyase up to 58 GPa at 300, 700, and 1100 K., *Am. Mineral.*, 査読有, 97, 176-183, 2012. doi: 10.2138/am.2012.3937
 6. Zhai, S., Xue, W., Yamazaki, D., Shan, S., Ito, E., Tomioka, N., Shimojuku, A., Funakoshi, K., Compressibility of strontium orthophosphate $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ at high pressure, *Phys. Chem. Minerals*, 査読有, 38, 357-361, 2011. DOI 10.1007/s00269-010-0409-9
 7. Yoshino, T., Ito, E., Katsura, T., Yamazaki, D., Shan, S., Guo, X., Nishi, M., Higo, Y., Funakoshi, K., Effect of iron content on electrical conductivity of ferropericlyase with implications for the spin transition pressure, *J. Geophys. Res.*, 査読有, 116, B04202, 2011. DOI: 10.1029/2010JB007801
 8. Xu, J, Ito, E., Yamazaki, D., Guo, X., Wu, X., Synthesis and crystal chemical characterization of the pyrochlore type $\text{MgZrSi}_2\text{O}_7$, *Materials Chemistry and Physics*, 査読有, 128, 410-412, 2011. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.03.017
 9. Sougawa, M., Sumiya, T., Takarabe, K., Mori, Y., Okada, T., Gotou, H., Yagi, T., Yamazaki, D., Tomioka, N., Katsura, T., Kariyazaki, H., Sueoka, K., Kunitsugu, S., Crystal Structure of a New Carbon-Nitride-Related Material $\text{C}_2\text{N}_2(\text{CH}_2)$, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, 50, 95503, 2011. DOI: 10.1143/JJAP.50.095503
 10. A. Shatskiy, T. Katsura, K.D. Litasov, A.V. Shcherbakova, Y.M. Borzdov, D. Yamazaki, A. Yoneda, E. Ohtani, E. Ito, High pressure generation using scaled-up Kawai-cell, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 査読有, 189, 92-108, 2011. doi:10.1016/j.pepi.2011.08.001
 11. Xu, J., Yamazaki, D., Katsura, T., Wu, X., Remmert, P., Yurimoto, H., Chakraborty, S., Silicon and magnesium diffusion in a single crystal of MgSiO_3 perovskite, *J. Geophys. Res.*, 査読有, 116, B12205, 2011. DOI: 10.1029/2011JB008444
- [学会発表] (計 5 件)
1. D. Yamazaki, P-V-T equation of state for ϵ -iron up to 80 GPa and 1900 K using the Kawai-type high pressure apparatus equipped with sintered diamond anvils, AGU Fall Meeting, 2012 年 12 月 5 日, サンフランシスコ (米国)
 2. 山崎大輔, hcp-iron の P-V-T 状態方程式, 第 53 回高圧討論会, 2012 年 11 月 8 日, 大阪大学 (大阪)
 3. 山崎大輔, 六方晶鉄の圧力-温度-体積の状態方程式, 地球惑星関連合同大会, 2012 年 5 月 20 日, 幕張メッセ (千葉)
 4. 山崎大輔, 焼結ダイヤモンドアンビルを組み込んだ川井型高圧発生装置の圧力発生と地球構成物質の弾性, 第 52 回高圧討論会 2011 年 11 月 10 日, 沖縄基督教短大 (那覇)
 5. 山崎大輔, Interconnected ferro-periclyase in the subducting slab at the top of lower mantle, 地球惑星関連合同大会, 2011 年 5 月 25 日, 幕張メッセ (千葉)

〔その他〕
ホームページ等
http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~hacto/top_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 大輔 (YAMAZAKI DAISUKE)
岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授
研究者番号：90346693

(2) 研究分担者

米田 明 (YONEDA AKIRA)
岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授
研究者番号：10262841
丹下 慶範 (TANGE YOSHINORI)
愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・助教
研究者番号：70543164