

令和 5 年 6 月 18 日現在

機関番号：84502

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18656

研究課題名（和文）快削性ボロン添加ダイヤモンドの開発

研究課題名（英文）Development of machinable boron-doped diamond

研究代表者

辻野 典秀（Tsujino, Noriyoshi）

公益財団法人高輝度光科学研究センター・回折・散乱推進室・テニユアトラック研究員

研究者番号：20633093

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：川井式高圧発生装置を用いた地球下部マントル以深の圧力条件でのマントル物質の融解実験を安定して行えるヒーター材を開発するため、本研究では高融点かつ半導体特性を持つボロン添加ダイヤモンド（BDD）の快削性のある焼結体の合成方法の確立を行った。本研究により得られたBDD焼結体はNC加工機等の切削工具により微細加工が可能であることが確認されるとともに、下部マントル圧力条件下で3000 K以上の高温発生が達成可能であること、圧力の発生効率に大きな影響を与えないことが確認された。また、テストとして、25万気圧でのフォルステライト組成の融解実験を実施し、その融解が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球内部を含むこれまでの地球の進化を紐解くことは、我々が住む地球の環境が今後どのように変化するかを知る上で重要な手掛かりとなる。本研究では、地球形成初期に起きたとされる大規模熔融状態であった地球が冷却とともにどのように進化してきたのかを実験的に明らかにするための基盤を形成するものである。また、本研究では、半導体ダイヤモンドを真空または大気圧下で化学反応（原子拡散）によって合成できることを示しており、新規の材料開発の面においても非常に大きい意義を持つものである。

研究成果の概要（英文）：In order to stably perform melting experiments of mantle materials under high-pressure conditions deeper than the Earth's lower mantle using a Kawai-type multi-anvil press, we developed a method for synthesizing machinable sintered aggregates of boron-doped diamond (BDD), which has a high melting point and semiconducting properties. It was confirmed that the BDD sintered aggregates obtained in this study can be finely processed by cutting tools such as NC processing machines, and it is possible to generate a high temperature of 3000 K under the lower mantle pressure condition. It is also confirmed that the BDD heater does not greatly affect the efficiency of pressure generation. As a test, melting experiments of forsterite were carried out at 25 GPa, corresponding to the top of the lower mantle, and the partial molten part was observed in the recovered samples.

研究分野：高圧実験岩石学

キーワード：ボロン添加ダイヤモンド 快削性 高温高圧 融解実験 地球マントル

1. 研究開始当初の背景

惑星形成に伴う衝突・合体により熔融状態にあった地球初期を含む地球内部進化モデルを正確に理解するために多くの融解実験が行われてきた。川井式高压発生装置(KMA)では当時の最高圧力条件に近い35万気圧までの融解実験が報告されている[1]。しかし、その後の融解実験の圧力上限は拡大されていない。そのため、40万気圧を超える地球深部条件の融解実験は、主に超高温発生が可能なレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル(LHDAC)によって行われている。しかしながら、LHDACでは試料サイズは<数~数十μmサイズと小さい上に、レーザーによる局所加熱のため試料内で大きな温度勾配が発生する。また、元素や相間でレーザー光の吸収率の違いがあり、極めて大きな温度不均質が生じる。この温度勾配・不均質のため、マントル物質のソリダス温度や固液相間の分配係数など、研究者間によって大きく結果が異なり、信頼できる統一的結果が得られていない。この問題を解決するためにも、mmサイズの大容量試料体積を持ち、均質な加熱が可能なKMAを用いた融解実験を安定して実行できる環境を整えることは重要である。

KMAを用いた発生圧力は二段目アンビルとして使用される超合金(WC)および焼結ダイヤモンド(SD)の素材開発及びKMAの実験技術の向上がなされることで、室温下でWCでは65万気圧に、SDでは120万気圧に達している(e.g., [2], [3])。その一方で、高温発生技術は停滞している。その要因として現在使用されているヒーター材の限界がある。現在までKMAで最も安定的に高温発生が可能なヒーター材として半導体のグラファイトが用いられている。しかしながら、グラファイトは5万気圧以上で絶縁体であるダイヤモンドに相転移するためにマントル深部条件下ではヒーター材として使用できない。次に有望なヒーター材は同じく半導体であるCa添加LaCrO₃であるが現在この素材の生産は終了し、代替品であるSr添加LaCrO₃では2300Kを超える安定した加熱が困難である。均質な加熱ができる半導体だけでなく、高融点金属(Re等)もヒーター材として使用されるが、高温条件ほど局所的な異常発熱が起きやすくなり、融解実験を行うための安定した高温発生が困難になる。そこで、本研究では、ボロン添加ダイヤモンド(BDD)が高融点かつ温度上昇と共に電気抵抗が低くなるような半導体特性を持つことに注目した。高压力条件下でも現在のマントル温度を優に超える高温でのマントル鉱物の融解実験を行えるようにするため、新たなヒーター材として加熱の安定性と形状加工の際の快削性とを兼ね揃えたBDD焼結技術を確立すること重要である。

2. 研究の目的

本研究では、BDDが高融点かつ温度上昇と共に電気抵抗が低くなるような半導体特性を持つことに注目する。これまでBDDのヒーター材としての適用が行われてきたが、先行研究[4]によって高压下で合成されたBDDは緻密な多結晶体であるため、任意の形状に加工することが難しく、一般に普及していない。図1に示すようにダイヤモンド中のボロンの拡散[5]は、真空下でのダイヤモンドのグラファイトへの相転移速度[6]に比較して数桁早い。つまり真空下のダイヤモンドとボロンの高温反応によりBDDの合成が可能であることを示している。そこで、ボロンの拡散速度と相転移速度の差を利用して、本研究では新たなヒーター材として加熱の安定性と快削性とを兼ね揃えたBDD焼結技術を確立することを目的とする。これにより、下部マントル以深に相当する圧力条件下でのマントル物質の融解実験の安定した実施が可能になることが期待される。

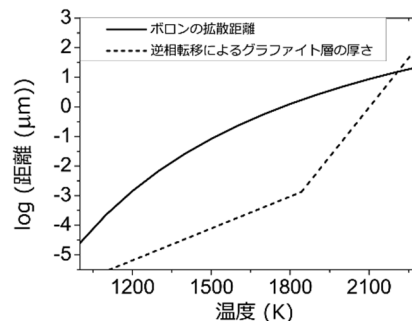
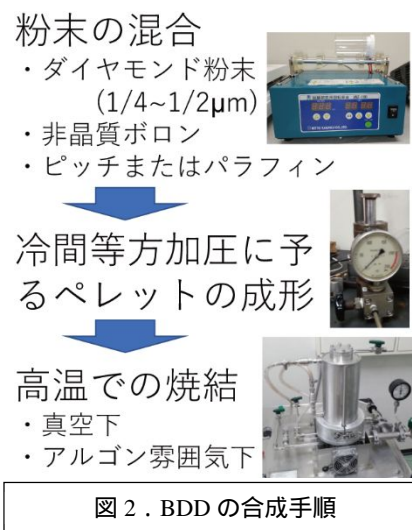


図1. 1hの加熱によるダイヤモンド中のボロンの拡散距離とダイヤモンドから逆相転移により形成されるグラファイト層の厚さ

3. 研究の方法

3-1. ボロン添加ダイヤモンド焼結体の合成

出発物質には、1/4~1/2 μmのダイヤモンド粉末と非晶質ボロン粉末を使用した。また、焼結の補助剤としてピッチまたはパラフィンを使用した。これらダイヤモンド粉末・非晶質ボロン粉末・ピッチまたはパラフィンをポットミル回転台によって均質に混合した。この際に、ダイヤモンド粉末の粒度・非晶質ボロン・焼結補助剤の混合比を変えることで、BDDの抵抗値の制御・加工性の向上の最適化を行った。粉末混合後には、水を圧媒体として用いた冷間当方加圧法で150-200MPaでペレットに成型し、超高温炉で真空またはAr雰囲気条件下、1200-1400°Cの温度範囲で焼成することにより焼結させた(図2)。本手法を用いる



ことにより、一定の空隙を持つ BDD 焼結体が焼結された。この BDD 焼結体はダイヤモンドコートドリル・エンドミルを装着した NC 加工機または旋盤・ボール盤を用いて円筒形のヒーター形状に加工した。

3 - 2 . 川井式高圧発生装置によるボロン添加ダイヤモンドヒーターを用いた高圧実験

BDD ヒーターの性能評価は高圧力を発生可能かつ内熱式ヒーターを用いる川井式高圧発生装置を用いて行った。高温の発生試験は、岡山大学・惑星物質研究所に設置されている川井式高圧発生装置(UHP-5000)を用いて行い、その圧力条件は下部マントル圧力条件に相当する約 25 万気圧である。主に八面体圧媒体の一辺の大きさは 7 mm、二段目アンビルのアンビル先端部の長さ(TEL)は 2.5 mm のものを使用した。ヒーターの外径・内径・高さはそれぞれ 1.1 mm、0.7 mm、2.1 mm である。熱電対はヒーター中心部に設置した。単純な高温発生試験では、ヒーター内は高融点を持つ MgO を配置し、マントル鉱物の融解試験にはグラファイト容器に覆われたフォルステライト単結晶を MgO とともにヒーター内部に配置した。

圧力発生効率へのボロン添加ダイヤモンドヒーターの影響を明らかにするため、同じ川井式高圧発生装置及び同様のセルで、ヒーター材のみを変えた実験を行った。ヒーター材として、BDD と放射光施設でのその場観察実験によく使われる $TiB_2 + h\text{-BN}$ コンポジット材の 2 種類を用いた。実験は高輝度放射光施設 Spring-8・BL04B1 に設置されている川井式高圧発生装置(SPEED-Mk.II)を用いて行った。八面体圧媒体の一辺の大きさは 5 mm、TEL は 1.5 mm のものを使用した。圧力の測定は、Spring-8・BL04B1 の単色 X 線(~60 keV)および CCD 検出器を用いて試料中心に配置した Au の X 線回折パターンを取得し、その体積と温度から圧力を決定した。圧力の測定は、まず目的荷重まで加圧をした後に昇温し、降温しながら測定を行った。また、一回の実験で複数の目的荷重を設定し、加圧と加熱を繰り返すことで、幅広い高温高圧条件下での圧力発生効率試験を行った。二つのヒーター材を用いた実験において、正確な比較を行うため、荷重や発生温度は同じ条件に設定した。

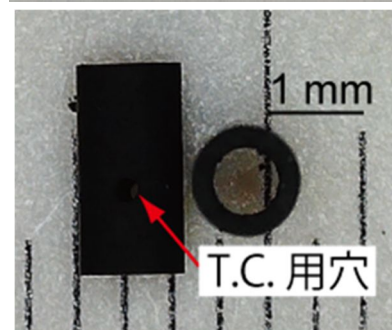


図 3 .(A)焼結直後のボロン添加ダイヤモンド焼結体 .(B)ヒーター形状に加工後の BDD 焼結体

4 . 研究成果

4 - 1 . ボロン添加ダイヤモンド焼結体とその加工性

図 3 は (A) 真空条件で焼結された BDD 焼結体及び (B) NC 加工機を使用して円筒形に精密加工された BDD ヒーターを示す。これらの図 3 から明らかなように、本研究手法によって焼結された BDD 焼結体は、肉厚が 0.2 mm と非常に肉薄な円筒状への加工が可能であることが確認された。このことは加工可能な BDD 焼結体の合成が達成されたことを示している。特に、加工性の向上には焼結補助剤であるピッチまたはパラフィンを質量比で 5% 程度加えることで大きく向上することが明らかとなった。これらの BDD 焼結体は、焼結前は絶縁体であるにもかかわらず、焼結後は半導体特性を示すことが確認されたことから、焼結時において、ダイヤモンド粉末はボロンと反応することで、半導体ダイヤモンドへと変化していることが明らかとなった。

4 - 2 . 高温発生試験結果と融解実験

本研究では、BDD 焼結体の合成及びその加熱パフォーマンスを最適化するため、ダイヤモンド粉末の粒径・非晶質ボロンの量を変化させて、ヒーター材としての高温発生試験を行った。高温発生試験の結果、ボロンの添加量を変化させることによって、その抵抗値が大きく変わり、ボロンの添加量が多いほどに抵抗値は小さくなることが明らかとなった。また、ヒーター抵抗の振る舞いは、高温ほどその抵抗値が小さくなる半導体的な振る舞いを示すが、高ボロン添加量(~3%)及び高温条件では、昇温とともに抵抗が上昇する金属的な振る舞いを示すことが明らかとなった。さらに、本研究課題での最大発生温度は>3000 K であり、下部マントル圧力条件でのマントル物質の融解実験が可能であると考えられる。

加熱時のヒーターの振る舞いとしては、最初の昇温時は図 4 が示すように、抵抗値が昇温とともに上下に変動する現象が常に観察された。これは、昇温に伴う空隙の減少、微量のグラファイトのダイヤモンドか、ボロンの再拡散による均質化によって説明できると考えられる。この

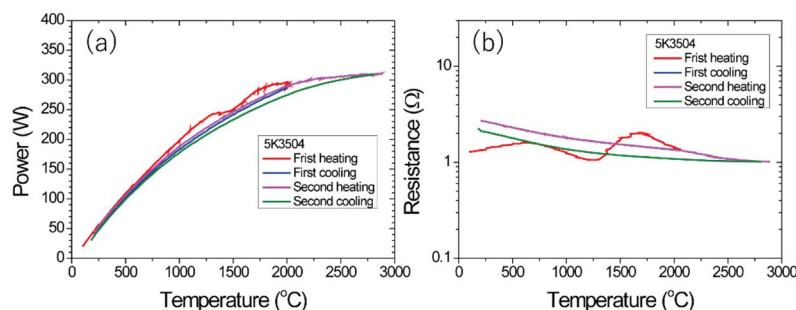


図 4 . ボロンを 1% 添加したボロン添加ダイヤモンドヒーターの温度と抵抗の関係

様な不安定な抵抗の振る舞いは、安定した加熱には適しておらず、本 BDD 焼結体の要改善点であると考えられる。この問題を改善するためには、微量のグラファイトを洗い流すなどの方法が考えられる。本研究課題で合成した BDD ヒーターでは、降温時は抵抗・温度発生効率ともに非常に安定しており、半導体的な抵抗の振る舞いを示した。また、再加熱時には直前の降温時と同じ抵抗値・温度発生効率を示すなど、2 回目以降の加熱では非常に安定な振る舞いを示した。より高温条件では緩やかにヒーター抵抗値の減少が観察されるなど、最高温次第で降温時の抵抗値が変化することが明らかとなった。この原因としては、ダイヤモンド中へのボロンの再拡散による均質化が考えられる。

本研究では、下部マントル最上部圧力条件 (25 万気圧) でのフォルステライト (Mg_2SiO_4) 組成の融解実験も試みた。その結果、図 5 に示すように、試料部において固相と熔融部が共存した回収試料が得られた。このことから、本 BDD ヒーターを用いて、高圧下での融解実験が可能であることが明らかになったとともに、ヒーターはその形を保持していることから、安定した融解実験が可能であることが示された。

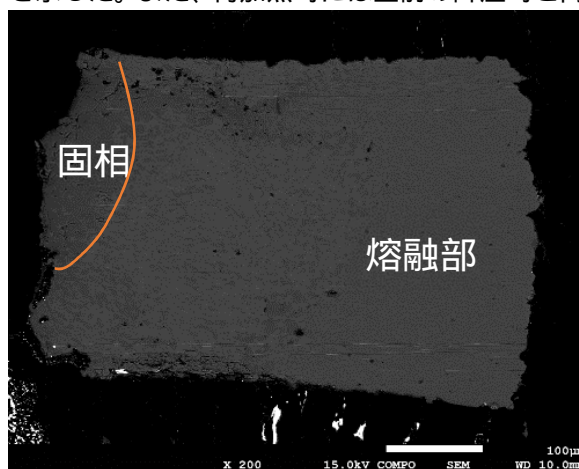


図 5 . フォルステライト組成の融解実験回収試料の反射電子像 .

4 - 3 . 圧力発生効率

図 6 は高圧発生性能試験の結果を示したものである。ダイヤモンドは非常に硬いため、高圧発生への影響が懸念されたが、図 6 が示すように、高輝度放射光を用いたその場観察実験において、高圧条件下でよく使用される TiB_2+h -BN コンポジットヒーターと同等の圧力発生を示すことが明らかとなった。このことは、超高圧実験を行う上で非常に重要なことである。さらに、 TiB_2+h -BN コンポジットヒーターに比べて、炭素とボロンで構成された BDD は X 線に対し透明であり、明瞭な資料のラジオグラフィ像の取得が可能であり、かつ、立方晶のため回折線の数も少なく、またその強度も非常に弱いことが明らかとなった。このことから BDD ヒーターは高輝度放射光を用いたその場観察実験にも有用であることが明らかとなった。

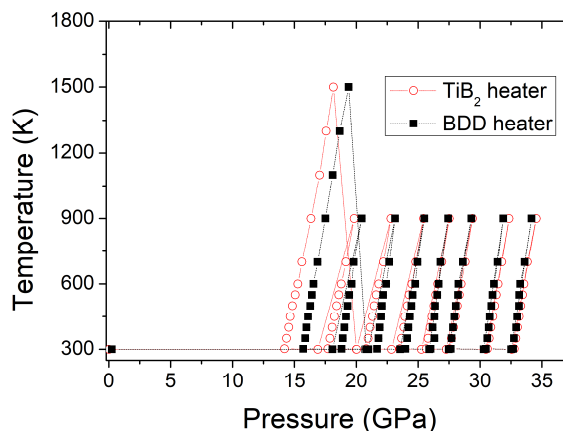


図 6 . ボロン添加ダイヤモンドヒーター(黒四角)及び TiB_2+h BN コンポジットヒーターを使用した圧力発生効率試験結果

< 引用文献 >

- [1] E. Ito, A. Kubo, T. Katsura, and M. J. Walter (2004), Melting experiments of mantle materials under lower mantle conditions with implications for magma ocean differentiation, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 143–144, 397–406
- [2] T. Ishii, D. Yamazaki, N. Tsujino, F. Xu, Z. Liu, T. Kawazoe, T. Yamamoto, D. Druzhbin, L. Wang, Y. Higo, Y. Tange, T. Yoshino, and T. Katsura (2017), Pressure generation to 65 GPa in a Kawai-type multi-anvil apparatus with tungsten carbide anvils, *High Press. Res.*, 37, 507–515
- [3] D. Yamazaki, E. Ito, T. Yoshino, N. Tsujino, A. Yoneda, H. Gomi, J. Vazhakuttiyakama, M. Sakurai, Y. Zhang, Y. Higo, and Y. Tange, (2019) High-pressure generation in the Kawai-type multi-anvil apparatus equipped with tungsten-carbide anvils and sintered-diamond anvils, and X-ray observation on $CaSnO_3$ and $(Mg,Fe)SiO_3$, *CR Geosci.*, 351, 253–259
- [4] L. Xie, A. Yoneda, T. Yoshino, D. Yamazaki, N. Tsujino, Y. Higo, Y. Tange, T. Irifune, T. Shimei, and E. Ito, (2017) Synthesis of boron-doped diamond and its application as a heating material in a multi-anvil high-pressure apparatus. *Rev. Sci. Instrum.*, 88, 093904
- [5] T. Sung, G. Popovici, M.A. Prelas, and E.G. Wilson (1996) Boron diffusion coefficient in diamond, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 416, 467–470
- [6] Yu. V. Butenko, V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, V. N. Kolomiichuk, S. V. Stankus, R. A. Khairulin, and B. Segall (2000) Kinetics of the graphitization of dispersed diamonds at “low” temperatures. *J. Appl. Phys.* 88, 4380

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tsuji no Noriyoshi, Yamazaki Daisuke, Nishihara Yu, Yoshino Takashi, Higo Yuji, Tange Yoshinori	4. 巻 8
2. 論文標題 Viscosity of bridgmanite determined by in situ stress and strain measurements in uniaxial deformation experiments	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eabm1821
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.abm1821	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Xu F., Yamazaki D., Hunt S. A., Tsujino N., Higo Y., Tange Y., Ohara K., Dobson D. P.	4. 巻 127
2. 論文標題 Deformation of Post Spinel Under the Lower Mantle Conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Geophysical Research: Solid Earth	6. 最初と最後の頁 e2021JB023586
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1029/2021JB023586	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Liu Chao, Yoshino Takashi, Yamazaki Daisuke, Tsujino Noriyoshi, Gomi Hitoshi, Sakurai Moe, Zhang Youyue, Wang Ran, Guan Longli, Lau Kayan, Tange Yoshinori, Higo Yuji	4. 巻 42
2. 論文標題 Exploration of the best reference material on anelastic measurement by cyclic loading under high pressure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 High Pressure Research	6. 最初と最後の頁 14~28
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/08957959.2021.2013834	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kenta Oka, Shigehiko Tateno, Yasuhiro Kuwayama, Kei Hirose, Yoichi Nakajima, Koiihiro Umemoto, Noriyoshi Tsujino, and Saori I. Kawaguchi	4. 巻 in press
2. 論文標題 A cotunnite-type new high-pressure phase of Fe2S	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 American Mineralogist	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2138/am-2022-7959	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Noriyoshi Tsujino, Daisuke Yamazaki, Yu Nishihara
2. 発表標題 In-situ Stress-strain Measurement of Bridgmanite in Uniaxial Deformation Experiments
3. 学会等名 10th Asian Conference on High Pressure Research (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辻野典秀, 山崎大輔
2. 発表標題 高压実験に基づくブリッジマナイトの変形機構領域図
3. 学会等名 第62回高压討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辻野典秀
2. 発表標題 ブリッジマナイトの変形機構図
3. 学会等名 第8回愛媛大学先進超高压科学研究拠点シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山崎 大輔 (Yamazaki Daisuke) (90346693)	岡山大学・惑星物質研究所・准教授 (15301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------