

超高压力発生技術の開発と利用に関する研究

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

2000

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第111号

目 次

要旨

1. 研究概要及び構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究グループの構成員	1
1. 4 研究会	2
1. 5 執筆担当	2
2. 10GPa 領域のベルト型高压合成装置の開発に関する研究	3
2. 1 はじめに	3
2. 2 10GPa 領域の圧力発生実験	4
2. 3 10GPa 領域での高温発生	6
3. ダイヤモンドの超高压合成に関する研究	10
3. 1 流体相触媒を用いたダイヤモンド合成	10
3. 2 ダイヤモンド焼結体	13
3. 3 ダイヤモンド関連物質の合成研究	15
4. 高压下温度差法を用いた立方晶窒化ホウ素(cBN)単結晶の育成	17
4. 1 はじめに	17
4. 2 自然核発生による結晶成長	17
4. 3 おわりに	20
5. DAC/レーザー装置に関する技術開発と材料合成研究	23
5. 1 緒言	23
5. 2 圧力・温度分光測定光学系の開発	23
5. 3 数値シミュレーションによる試料室の温度分布解析	24
5. 4 BN の融解とナノチューブの生成実験	25
5. 5 超臨界窒素流体を利用した窒化物の反応合成実験	26
5. 6 まとめと展望	27
6. 衝撃超高压力に関する研究	29
6. 1 はじめに	29
6. 2 衝撃超高压力発生法の開発	29
6. 3 衝撃圧縮状態物質の状態計測法の開発	31
6. 4 状態方程式の決定と相転移	34

6. 5	まとめと今後の展望	37
7.	超高压下の物質状態に関する研究	39
7. 1	元素の超高压 X 線回折実験	39
7. 2	高压下の物質の熱力学的研究とその測定法の開発	45
8.	残された問題点と将来展望	47
9.	研究成果	49
9. 1	発表論文	49
9. 2	試料提供	57
9. 3	特許出願	57
9. 4	受賞・表彰	57

要 旨

超高压カステーションでは設立以来、世界トップレベルの超高压力発生及びその利用技術の高度化を目指して、大容量超高压力発生システムの開発と利用に関する研究及び超高压力発生とその場観察技術の開発を目的に静的及び動的超高压力装置開発を継続して行ってきた。前者は大容量試料空間に10GPaを越える超高压力を発生させ、同圧力条件下で新高硬度物質の合成と材料開発を目的とする装置である。後者は静的超高压装置のダイヤモンドアンビルセル(以下 DAC)/レーザー装置及び二段式軽ガス銃及びレーザー銃からなる動的超高压装置を対象とし、サブテラパスカルからテラパスカル領域の超高压力発生とその場観察技術の開発を目的としている。本報告は、第5期、1995年から1999年までの5年間の研究成果をまとめたものである。

大容量超高压力発生システムの開発では、内径32mm (FB30H)と内径44mm (FB40H)のベルト型超高压力装置の発生圧力を10GPa以上まで高めるための研究を行った。室温条件下で11mmの試料長さを用いて12GPa以上の超高压発生に成功するとともに、10GPa領域高温高压合成実験に必要な技術開発を行った。これらの装置の利用に関する研究では、ダイヤモンド単結晶・焼結体、立方晶窒化ホウ素単結晶等の超高压合成及び特性評価研究を行った。天然ダイヤモンドの成因解明研究に重要な寄与をされると考えられるC-O-H流体相触媒を用いたダイヤモンド合成法を確立する等たいへん興味ある研究結果が得られた。

超高压力発生及びその場観察技術に関する研究では、

DAC用高压ガス充填装置を整備し、優れた静水圧性を持つヘリウムをDACの圧力媒体に使用できるようにした。高压力下での金属元素の構造相転移と結合様式の変化をDACと放射光を用いた角度分散型高压粉末X線回折実験により研究し、セシウム第5相の結晶構造を高分解能X線回折パターンをもとに決定する等長年未解決の課題を解決する研究成果が得られた。再現性の良い高温高压実験を行うために、DAC/レーザー装置の圧力温度計測システムを確立した。同装置を使用し、臨界状態の窒素流体と元素の反応を利用した高密度物質の探索・合成を行い、各種窒化物の合成はもとより、BNナノチューブの合成にも成功した。

二段式軽ガス銃の駆動ガスに水素を使用した実験法の確立及び飛翔体の高速化を進め、18mmφの飛翔体を使用して、6.55km/secの速度を実現するとともに、衝撃圧縮状態の温度計測技術の確立及び物質の状態方程式を決定するシステムを確立した。このシステムを利用し、SiC、TiC単結晶、NaAlSi₂O₆焼結体等の状態方程式を決定した。テラパスカル領域の衝撃圧力発生を目的にレーザーガンを導入し、その立ち上げを行うとともに、微小飛翔体の加速実験を行った。火薬銃を用いて、衝撃状態にある物質の振動構造をその場観察するためのレーザーラマン分光装置を立ち上げるとともに、ベンゼン及びその置換体等の振動ラマンスペクトルをその場観察した。また、火薬銃を用いて、Si₃N₄の回収実験を行い、立方晶Si₃N₄の大量合成法を確立する等たいへん優れた研究結果が得られた。

Abstract

To further strengthen our high pressure technique and to generate the highest pressure in the world, High Pressure Station has been continuously carrying out development of large volume high pressure apparatus and development of static and dynamic ultra-high pressure apparatuses and these in-situ measurement techniques. The former is the development of a belt-type high pressure apparatus to realize pressures above 10 GPa with large sample volume for material synthesis. The latter is aiming the development of DAC/laser, two stage light gas gun and laser driven gun apparatuses to generate the pressures for the sub-tera pascal to tera pascal region. In this report are summarized the experimental results obtained in the 5th period from 1995 to 1999.

In the development of large volume high pressure apparatus, two kinds of belt-type high pressure apparatuses were used for the generation of pressure above 10 GPa. The pressure above 12 GPa at room temperature is successfully generated with sample length of 11 mm. High pressure techniques for a routine HP & HT experiment in the 10 GPa region were also developed. Several interesting experimental results such as synthesis of diamond using the catalyst of C-O-H fluids, which was thought to be an important contribution for the genesis of natural diamond.

A high pressure gas loading system has been

constructed for the DAC, which offers a way to use gas media like He as a hydrostatic pressure medium. Structural change of elemental metals such as Cs(V) under high pressure has been investigated with the angle-dispersive powder x-ray diffraction method. To perform a reproducible HP & HT experiments using DAC/laser apparatus, measurement system for high pressure and high temperature was developed. Several interesting materials such as nano-tube of BN were successfully synthesized using reaction between elements and super critical fluid of N₂ under HP & HT conditions.

High pressure techniques for a two stage light gas gun using hydrogen as the drive gas was developed for the determination of equation of state of materials. Impact velocity 6.55 km/sec was realized using the gun. To generate higher pressures in the TPa region, a laser driven shock wave generator was designed and installed, which was used for some preliminary experiments such as accelerating a small flyer made of thin metal foil. To investigate vibrational structural change of sample under shock loading using powder gun, laser Raman spectroscopy system was constructed and used for measurement of Raman spectra such as benzene. Some interesting materials such as cubic Si₃N₄ was successfully synthesized using the powder gun.

第1章 研究概要及び構成

1.1 はじめに

超高压カステーション(以下、HPSと略称する)は、昭和52年に超高压力下での材料合成及び物性研究を推進するため、それに適した超高压実験システムを開発すること、開発した実験システムを用いて関連研究グループと共同で上記研究を行うことの2点を目的に発足した。HPSでは発足以来この目的に沿って、装置開発と超高压下の材質研究とを一体化させて研究を行ってきた。その研究成果は昭和55年に第1報(無機材質研究所報告書25号)、昭和60年に第2報(同44号)、平成2年に第3報(同63号)、平成7年に第4報(同84号)が出版された。本報告は第5報であり、平成7年度から平成11年度までの第5期、5年間の研究成果を取りまとめたものである。

尚、平成5年度から科学技術振興調整費によるCOE育成プロジェクトが発足し、当研究所もその対象機関の一つに選ばれた。COE育成プロジェクトとは、当研究所の超高压、超高温、超微細の3領域をCOE育成領域に指定し、10年計画で世界の指導的研究機関にまで育成しようとするものである。平成5年度から5年間にわたってHPSを中核とする超高压領域は、振興調整費充当領域に指定され、COE育成プロジェクトの中心を担うこととなった。本報告の前半3年間は、COE育成プロジェクトのもと後半2年間はCOE育成プロジェクト第II期のもとに遂行された。

1.2 研究概要

大容量超高压力発生システムの開発と利用に関する研究と超高压力発生及びその場観察技術に関する研究を平成7年度から平成11年度末まで過去5年間にわたり行った。前者は大容量試料空間に10GPaまでの超高压を発生させ、同圧力条件下で新高硬度材料の合成を主たる目的とする装置であり、後者は比較的小さな試料空間に~400GPaまでの超高压を発生させて、超高压下の構造相転移や新高密度物質の探索・合成を主たる研究対象とするものである。

大容量超高压力発生システムの開発に関する研究では、既設のFB30H及びFB40H型ベルト型超高压装置の発生圧力を10GPa以上まで高めるための研究を行い、室温条件下で12GPa以上の超高压を発生可能とすると

ともに、10GPa領域の高圧高温合成実験に必要な技術開発を行った。同装置の利用に関する研究では、ダイヤモンドの単結晶・焼結体、立方晶窒化ホウ素単結晶等の超高压合成及び特性評価研究を行った。天然ダイヤモンドの成因解明に重要な寄与すると考えられるC-O-H流体相触媒を用いたダイヤモンド合成法を確立する等大変興味ある研究成果が得られた。

超高压力発生及びその場観察技術に関する研究では、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)用高压ガス充填装置、レーザー銃、衝撃圧縮下のラマン分光装置等を新たに導入整備した。既設のDAC/レーザー加熱装置の圧力温度測定システムの確立及び二段式軽ガス銃の圧力領域の拡大・利用技術の確立等も行った。これらの装置の利用に関する研究では、窒素流体と元素の反応を利用した高密度物質の探索・合成、金属元素の圧力誘起構造相転移、衝撃圧縮下の各種物質の状態方程式の決定、高密度非晶質氷の熱力学特性解明、衝撃圧縮下のラマンスペクトルの測定等に関する研究を行った。ポリアモルフィズム、第二臨界点などの基礎的な物理化学の新概念の確立に寄与する研究成果、セシウム第5相の結晶構造決定、立方晶Si₃N₄の大量合成法の確立等大変優れた研究成果を挙げる事ができた。

1.3 研究グループの構成員

総合研究官

山岡 信夫(昭和62年5月~平成11年3月)

赤石 實(平成11年4月~現在)

主任研究官

赤石 實(平成3年4月~平成11年3月)

関根 利守(平成6年4月~現在)

三島 修(昭和62年7月~平成11年3月)

竹村 謙一(昭和63年7月~現在)

谷口 尚(平成元年2月~現在)

遊佐 斉(平成6年4月~現在)

小林 敬道(平成7年2月~現在)

客員研究官

福長 脩(昭和62年7月~現在)

下村 理(平成5年4月~現在)

近藤 建一(平成6年3月~8年3月)

山口 和夫(平成8年4月~10年3月)

青木 尊之 (平成10年5月～現在)

1. 4 研究会
高圧力研究会

開催年月日	題 目
H 8 年 2 月 22 日	圧力パラメーターは材料科学にどの ように寄与するか 立方晶窒化ホウ素：魅惑的な材料
H 8 年 3 月 29 日	ESRF における X 線光学系について
H 9 年 1 月 10 日	レーザーと物質の相互作用・高圧下 での物質合成とスペクトルスコピー
H10年 7 月 1 日	衝撃圧縮中の歪み状態のフラッシュ X 線回折による計測

1. 5 執筆担当

第 1 章：赤石 實

第 2 章：2. 1, 2. 2 山岡 信夫, 2. 3 赤石 實

第 3 章：赤石 實

第 4 章：谷口 尚

第 5 章：遊佐 斉

第 6 章：6. 1, 6. 2, 6. 4, 6. 5 関根 利守, 6. 3
小林 敬道

第 7 章：7. 1 竹村 謙一, 7. 2 三島 修

第 8 章：赤石 實

第2章 10GPa領域のベルト型高压合成装置の開発に関する研究

2.1 はじめに

ベルト型超高压発生装置は大容量の試料空間をもち、通常、6 GPa, 1600°C領域においてダイヤモンド等の材料合成に利用される。超高压力ステーションでは、過去10年以上にわたり、ベルト型装置の圧力-温度領域の拡大を目的に開発研究を行ってきた^{1,2)}。その結果、シリンダー口径32mmのFB30H型装置を開発し、8 GPa, 2500°C領域まで拡大することができた。我々は更に10GPa領域を目指してベルト装置の開発研究を続けた。本報告はそれに関するものである。

ベルト型装置は、シリンダーと上下一対のアンビルから成り立つ。両者とも超高压力を直接受けるコア部とそれを保護する複数の締め付けリングで構成される。上下アンビルにプレス荷重を与え、これをシリンダーコアの中心部に集中させ超高压を発生させる。中心部には、Fig.2.1.1に示すように各種の部品で構成された試料集合体が装填される。その中心に置かれた試料は、食塩の圧力媒体を通して加圧され、内蔵するヒーターにより加熱される。

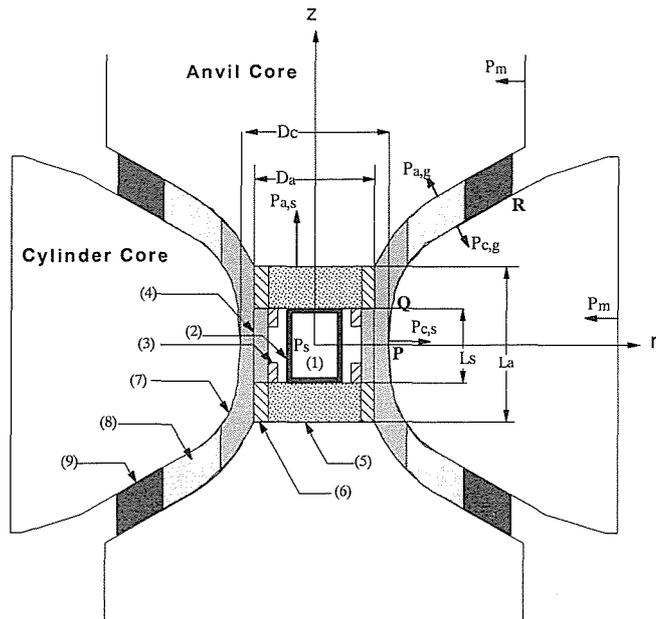


Fig.2.1.1 Center part of FB30H apparatus where (1) NaCl pressure medium, (2) graphite heater, (3) steel ring, (4) pyrophyllite sleeve, (5) zirconia plate, (6) steel ring for electrode, (7) pyrophyllite inner gasket, (8) powder compact outer gasket and (9) rubber ring.

ベルト型装置では、Fig.2.1.1に示す試料部長さ L_s とシリンダー口径 D_c の比 L_s/D_c と装置を破壊に至らせる最高圧力とは密接に関連し、 L_s/D_c が小さいほどより高い圧力まで破壊に耐えることができる。8 GPa領域のベルト装置は、この関係を利用して開発された。10GPa領域のベルト装置の開発に当たっても、これを指導原理とした。即ち、10GPaを安定に発生させるには L_s/D_c をどこまで小さくしなければならないか、そのときの問題点は何か、そもそも L_s/D_c を小さくする方法が10 GPa領域の装置開発に適用できるのか、等の問題を考えながら開発研究を行った。

装置開発は、有限要素法による応力計算を併用して行った³⁾。有限要素法による応力計算結果の一例を Fig. 2.1.2に示す。これは、FB30Hシリンダーコアの内壁中央部に生じる周方向応力と発生圧力の関係で、加圧前は圧入により4.6GPaの周方向圧縮応力が与えられていたのが、圧力発生とともにこれが解放され減少してい

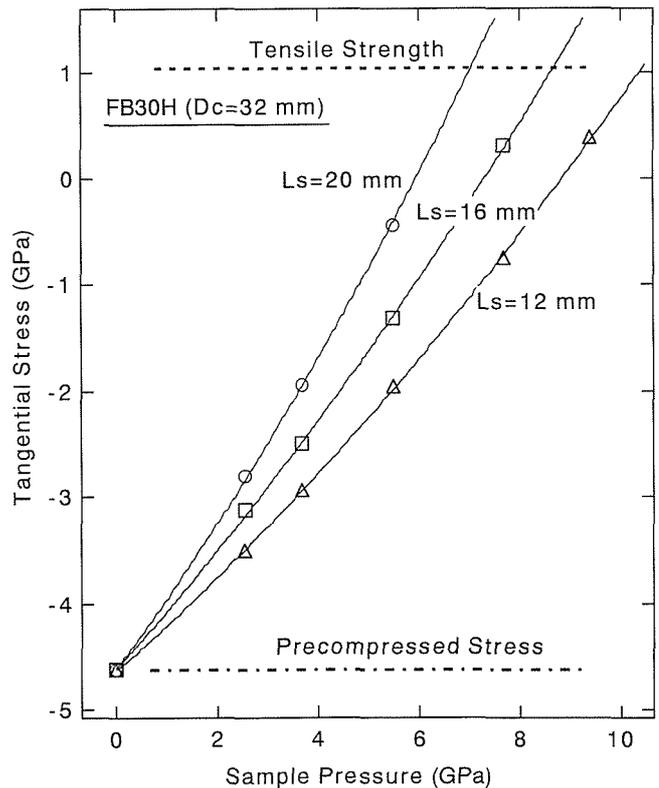


Fig.2.1.2 FEM calculation of tangential stresses at the center of inner wall of cylinder core of FB30H apparatus with the variation of sample length L_s .

くのが分かる。ついに、予加圧縮応力はなくなり、コア材料の引張り破断強度 σ_T に達する。図から明らかのように、試料長さ L_s が長いほど、より低い圧力で σ_T に至る。周方向応力が σ_T に達する圧力を計算上の発生可能圧力とすると、 L_s が 20mm, 16mm, 12mm と小さくなるにつれて、これは 7.0GPa, 8.6GPa, 10.5GPa と増大する。この結果は、今回の装置開発の理論的根拠を与えるものである。

研究は、まず、8 GPa 領域での特性が良くわかっていいる FB30H 装置で行い、次いで、シリンダー口径 44mm の FB40H 装置²⁾で行った。FB30H, FB40H 装置の主要設計値を Table 2.1.1 に示す。また、10GPa, 2000°C 領域になると従来の黒鉛ヒーターはダイヤモンド化して使えなくなるので、黒鉛に代わるヒーター材料を開発しなければならない。これについても研究を行った。

Table 2.1.1 Basic parameters of FB30H and FB40H apparatus

	FB30H	FB40H
anvil top diameter: D_a (mm)	26	36
cylinder bore diameter: D_c (mm)	32	44
length between anvils: L_a (mm)	34	48
precompressed stress at cylinder inner wall: σ_0 (GPa)	4.6	4.3
gasket diameter x thickness (mm)	65 x 9	90 x 12

2. 2 10GPa 領域の圧力発生実験

2. 2. 1 FB30H 型装置による圧力発生

圧力発生実験は、圧力定点物質 (Bi: 2.55, 7.7GPa, Tl: 3.68GPa, Ba: 5.5, 12.3GPa, Sn: 9.4GPa)⁴⁾ を圧力媒体中心部におき、試料長さ $L_s=12$ mm で行った。その結果、Sn 点の 9.4GPa を確認した。Table 2.2.1 に、最高圧力まで加圧したときのプレス荷重、プレスストローク (=アンビル間の圧縮量)、加圧後の試料長さの減少量を、 $L_s=16, 20$ mm の場合とともに示す。

Fig.2.2.1 に、発生圧力 P_s とプレス荷重 F の関係を実線で示す。 $L_s=12$ mm の場合は、少ない荷重でより高い圧力が発生したのが分かる。シリンダーコアにとってはプレス荷重が少ないほど周方向応力は小さくなり、Fig.2.1.2 で示した発生圧力と応力の関係がほぼ実現していると考えられる。アンビルについては以下のように考えることができる。アンビルに作用するプレス荷重 F は、アンビル先端面に作用する力 F_a と斜面部に作用する力 F_g に振り分けることができる。 F_a は試料部を、

Table 2.2.1 Results of pressure generation in FB30H apparatus

L_s (mm)	L_s/D_c	Max. Pressure (GPa)	Press Load (ton)	Press Stroke (mm)	Decrease of Sample Length (mm)
12	0.38	9.4	1313	11.34	3.8 (32%)
16	0.50	7.7	1011	9.95	3.5 (22%)
20	0.63	5.5	715	9.09	3.5 (18%)

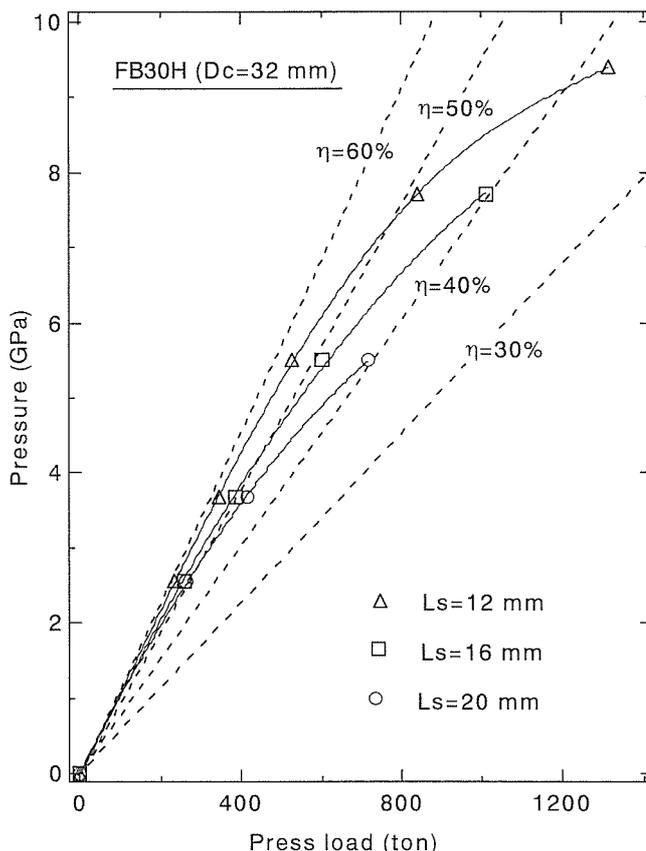


Fig.2.2.1 Relation between sample pressure and press load with the variation of sample length L_s in FB30H apparatus, where dotted lines show the pressure generation efficiency.

F_g はガスケット部を圧縮するのに使われるから、

$$\eta = F_a / F$$

は試料部の加圧に使われるプレス荷重の割合を表し、圧力発生効率とすることができる。 $P_{a,s}$ をアンビル先端面に作用する平均面圧とすると、

$$F_a = \pi P_{a,s} D_a^2 / 4$$

となる。ここで、図の点線は、 $P_s = P_{a,s}$ としたときの等 η 直線である。これから、見かけ上、 $L_s=12$ mm の場合、圧力発生効率が大きくなるのがわかる。ただ、実際は径方向に圧力分布が生じ、 $P_{a,s}/P_s$ は 1 より小さくなる。その結果、 F_a が減少し、 F_g の割合が増す。この

ことは、先端面の $|\sigma_z|$ の減少と $|\sigma_r|$ や $|\sigma_\theta|$ の増大をもたらし、アンビルコアの破壊を防ぐ働きをされると考えられる。

プレスストロークと発生圧力の関係を見てみる。Fig. 2.2.2 に、発生圧力と加圧前の試料長さ L_s で規格化された相対ストロークの関係を、 $L_s=16, 20\text{mm}$ の場合とともに示す。ストロークは、圧力発生に寄与する圧力媒体の圧縮だけでなく、径方向への流動やジルコニヤ板の圧縮などを加算した量である。 $L_s=12\text{mm}$ で相対ストロークが1.0近くまで増大するのは、後者の割合が増すからである。また、ストロークは3 GPa 程度までは傾きが大きく、その後ほぼ一定になり、8 GPa 以上で再び傾きが大きくなっている。圧力が低いときは圧力媒体に含まれる気孔の圧縮や径方向の流動がストロークを大きくし、8 GPa 以上ではジルコニヤ板の座屈により再びストロークが増大すると考えられる。また、加圧後の試料長さの減少は30%を超え、 $L_s=16, 20\text{mm}$ の場合に比べて大きくなった。これも径方向の流動に起因する。

2. 2. 2 FB40H 型装置による圧力発生

FB30H 装置で行ったと同様に、圧力定点物質を圧力

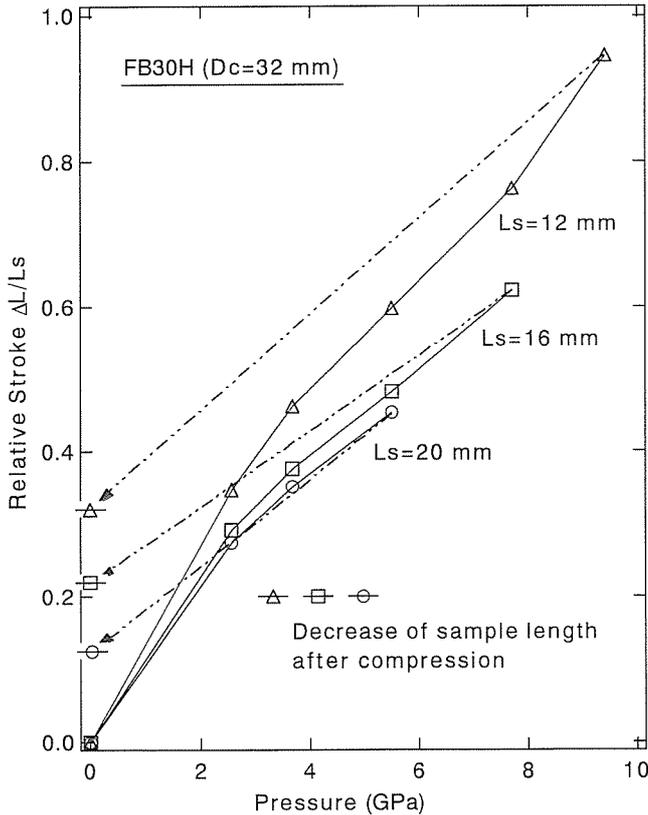


Fig.2.2.2 Relation between relative stroke and sample pressure with the variation of sample length L_s in FB30H apparatus.

媒体中心部におき、試料長さ L_s を31, 23, 16, 11mm と変化させて行った。これらは、 L_s/D_c で見積ると、FB30H 装置の $L_s=22, 16, 12, 8\text{mm}$ に相当する。その結果、 $L_s=16\text{mm}$ で Sn 点を確認し、更に $L_s=11\text{mm}$ で high Ba 点の12.3GPa を確認したが、直後にアンビルが破壊した。実験結果を Table 2.2.2 に示す。

Fig.2.2.3 に発生圧力とプレス荷重の関係を、圧力発生効率とともに示す。また、Fig.2.2.4 に発生圧力と相対ストロークの関係を示す。両図から、 L_s を小さくしたときに見られる現象は基本的に FB30H 装置で見られたのと同じであり、 L_s を小さくすることにより10GPa 領域の圧力発生が可能であることが確かめられた。更

Table 2.2.2 Results of pressure generation in FB40H apparatus

L_s (mm)	L_s/D_c	Max. Pressure (GPa)	Press Load (ton)	Press Stroke (mm)	Decrease of Sample Length (mm)
11	0.25	12.3	3098	17.89	-----
16	0.36	9.4	2703	16.18	3.8 (24%)
23	0.52	7.7	2397	15.19	4.8 (21%)
31	0.70	5.5	1867	13.78	3.5 (11%)

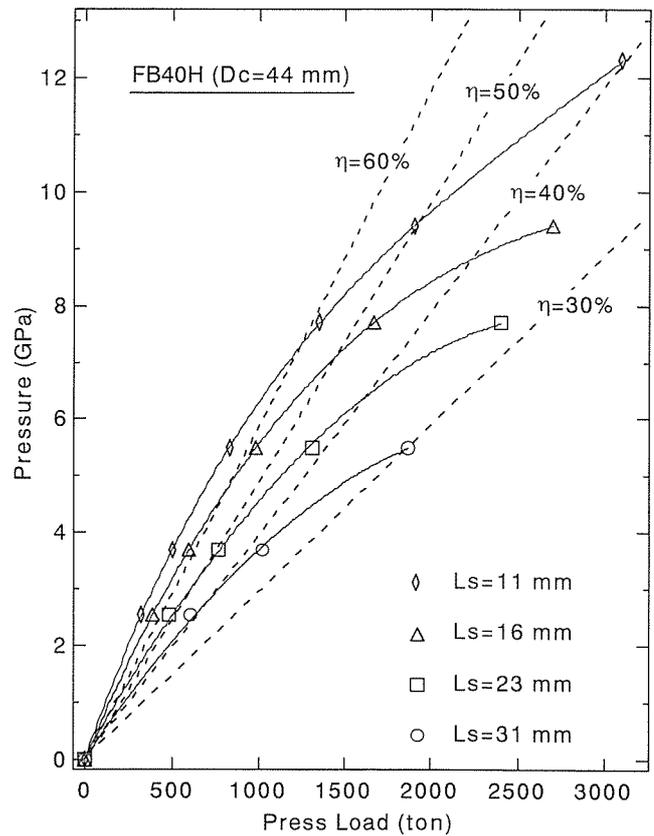


Fig.2.2.3 Relation between sample pressure and press load with the variation of sample length L_s in FB40H apparatus, where dotted lines show the pressure generation efficiency.

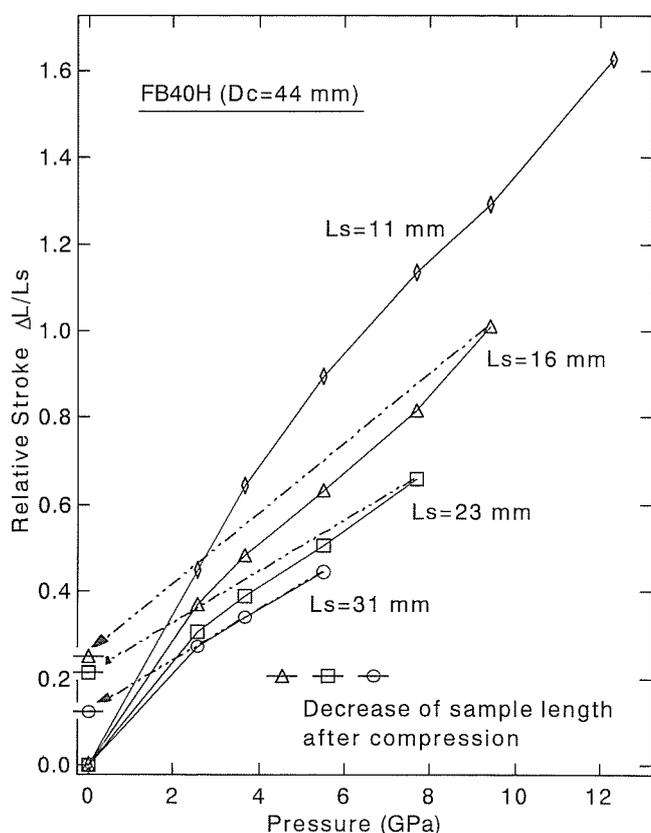


Fig.2.2.4 Relation between relative stroke and sample pressure with the variation of sample length L_s in FB40H apparatus.

に、 L_s/D_c をパラメータとしたとき、圧力発生効率や相対ストロークの関係はFB30H装置で見られた関係とほぼ同じであることが確かめられた。このことは、一定の L_s を確保して10GPa以上の超高压を発生させるには、 D_c を大きくすることが必要であることを示している。

2. 2. 3 今後の問題点

本研究により、 $L_s/D_c=0.36$ でSn点(9.4GPa)、 $L_s/D_c=0.25$ でhigh Ba点(12.3GPa)が確認され、 L_s/D_c を小さくすることにより、発生圧力を10GPa領域まで高められることが実証された。逆に、今回の研究から、10GPa領域のの圧力発生に関して、以下のような問題点が明らかになった。

我々は、材料合成のため $L_s=16\text{mm}$ の試料長さを確保できる装置の開発を目標とした。これを、12GPaの圧力発生に必要な $L_s/D_c=0.25$ の条件で実現するには、 $D_c=64\text{mm}$ のシリンダー口径をもつ高压容器が必要となる。更に圧力を上げようとする、口径は更に大きくならざるを得ない。当然、それには限界があり、 $L_s=16\text{mm}$ を確保することは実際上不可能になる。 L_s が小さくなくても径方向の圧力空間は十分あるので、今後

は、これを合成空間として利用することを考えるべきであろう。

高压容器の大型化は、コストの上昇だけでなく、コア材料の強度低下という問題を伴う。コアに使われるWC/Co系超硬合金は粉末冶金で作られる。このため、大型化するほど異常粒成長など材料に不均質が生じ、これが破壊の起点となり材料強度が低下する。実際、今回の研究でも、このことがFB30H装置からFB40H装置にサイズアップするときに一番大きな問題となった。

一方、現状から見てコア材料には超硬合金を使う以外ない。できるだけ高い材料強度をもつ超硬合金の開発が望まれるが、限度がある。結局、与えられた材料の強度を超えないように圧力発生を行わなければならない。 L_s/D_c を小さくすることは最も有効な方法であるが、それを補足する形で、シリンダーコアにおいては、圧力媒体の外側に適当な圧力隔壁を設け、シリンダー内壁に作用する面圧を下げる必要がある。この目的で、我々はFig.2.1.1に示すように、圧力媒体とガスケットの間にスティールリングやパイロフィライトスリーブを配置して効果を上げている。アンビルコアにおいては、先端面圧を下げるのが最も重要である。現在、圧力媒体とアンビル先端面の上にジルコニヤ板を配しているが、これは、径方向についた試料部の圧力分布を平均化しアンビル面に伝えるという重要な役割を果たしている。しかし、今回の実験から、試料圧力が8GPa以上になるとジルコニヤ板に座屈が起こりはじめることが分かった。少なくとも圧力媒体と直接接触する部分は、もっと圧縮強度の大きい材料、例えばアルミナなど使う必要がある。

参考文献

- 1) 超高压力技術に関する研究(第3報)無機材質研究所研究報告書第63号, pp.5-22(1990)
- 2) 超高压力技術に関する研究(第4報)無機材質研究所研究報告書第84号, pp.5-12(1995)
- 3) 超高压力技術に関する研究(第2報)無機材質研究所研究報告書第44号, pp.5-38(1985)
- 4) V.E.Bean, et al., Physica & 140B, 52 (1986)

2. 3 10GPa領域での高温発生

前節で記載したように、FB40Hベルト型高压装置を用い、室温条件下で10GPa以上の超高压発生を確認できたので、 $L_s=23\text{mm}$ 試料を使用し、7.7GPaの条件で

高温発生を行い、高压高温実験を定常的に行えることを確認した。その後、10GPa 領域の高压高温実験を目的に高温発生を行い、9 GPa の条件では、容易に2000°C以上の温度を発生することができた。しかしながら、9.4GPa の条件では、ヒーター材料の黒鉛が一部ダイヤモンドに変換するため、1800°C以上の高温発生をすることができなかった。ここでは、ベルト型超高压装置の高温条件下での圧力検定を目的にスティショバイトの合成実験を行った。また、黒鉛に代わるヒーター材料を探索するため、TiC 及び TiC 系複合材料を用いて、円筒状ヒーターを自作し高温発生を試みた。

2. 3. 1 高温実験：スティショバイトの合成

ベルト型超高压合成装置の圧力決定を室温条件下で、各種元素の圧力誘起の相転移を利用して決定している。温度は、予め熱電対を用いて温度を測定し、電力対温度の関係性を求めて、この関係から推定している。このように決定した圧力と温度が、異なるタイプの超高压装置で決定した値と大きく異なるかどうかを検証することは、異なる装置で得られたデータを比較検討するためには必要不可欠である。スティショバイトを合成実験に選んだ理由は、多くの研究者がこの物質を高温での圧力補正に使用していること、その場観察実験によるコーサイト⇒スティショバイトの相平衡線が数多く報告されていること、大容量高压装置を使用しスティショバイトの大量合成法を確立すれば、これらの合成物を使用し、正確な熱力学データが得られることなどである。

FB40H 型ベルト装置を使用し、W 5 %Re-W26%Re 熱電対を用いて電力対温度の関係性を求めた。出発試料には、SiO₂粉末（レアメタリック、純度99.99%）を使用した。同粉末を外径 6 mm の Pt カプセルに充填し、

カプセルを機械的にシールした。同カプセルを Fig.2.3.1 に示す試料構成を用いて、9 GPa, 1050°Cの条件で 1 hr 処理した。処理後の試料 X 線回折図形を測定した結果、SiO₂は完全にスティショバイトに変換していた。同一圧力条件下で、更に高温の1110°Cの条件で、1 hr 処理した。処理後の試料は、Fig.2.3.2 に示すように、コーサイトとスティショバイトが共存した混合物であった。

放射光を用いた X 線その場観察により、Zhang ら¹⁾により決定されたコーサイト⇒スティショバイト相平衡線は、下記の関係で表される。

$$P(\text{GPa}) = 6.1(4) + 0.0026(2) T(^{\circ}\text{C})$$

この関係式から、9 GPa における平衡温度は、1110°Cである。この温度よりも低温側ではスティショバイトが安定で、高温側では、コーサイトが安定相である。我々の実験結果と彼等の実験結果を比較すると、スティショバイト安定条件ではスティショバイトの単相が生成し、平衡線上の 9 GPa, 1100°Cでは、コーサイト、

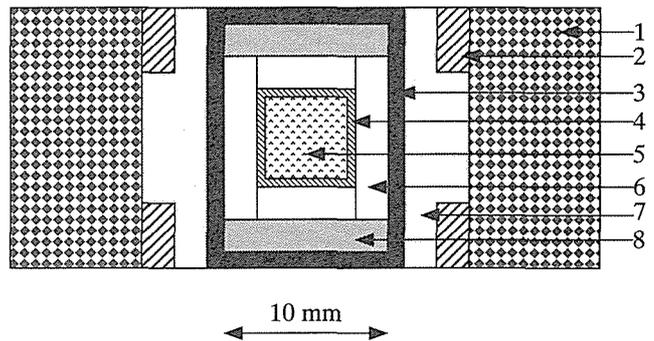


Fig.2.3.1 Sample assembly for synthesis of stishovite where 1: pyrophyllite sleeve, 2: steel ring, 3: graphite heater, 4: Pt capsule, 5: SiO₂ powder, 6: NaCl, 7: NaCl-10 wt% ZrO₂, and 8: NaCl-20 wt%ZrO₂.

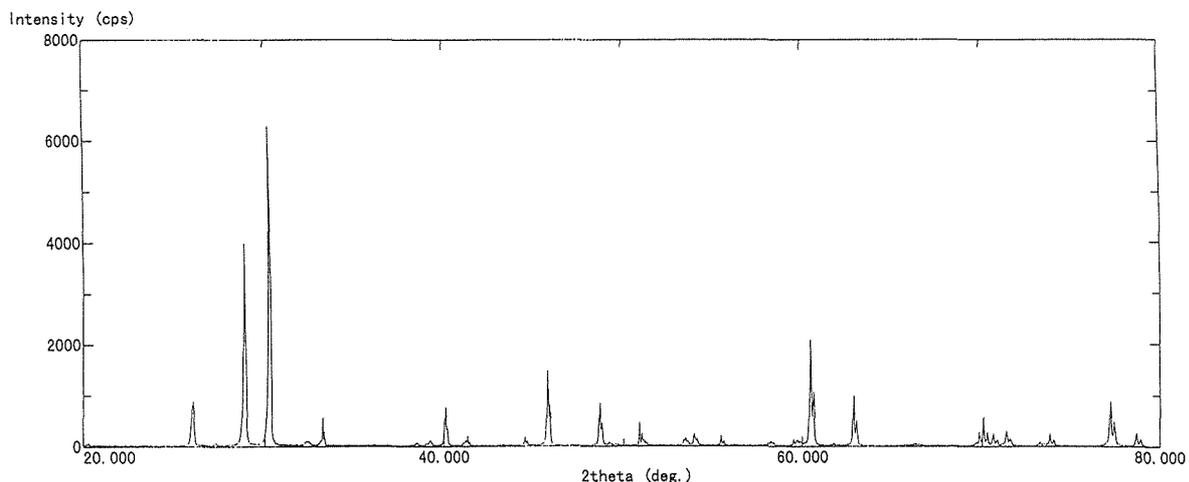


Fig.2.3.2 X-ray diffraction pattern of SiO₂ sample obtained at 9 GPa and 1110°C for 1 hr, which was assigned to coesite and stishovite.

スティショバイトの混合相が確認された。

上記の実験結果から、我々の圧力、温度の決定法に基づき得られた結果と彼等の実験結果は非常に良く一致していた。熱電対の違いによる効果等の問題はあっても、現在の試料構成を用いて得られた実験結果は、高温下での圧力補正を積極的に行う必要がないことを示している。一回に合成可能なスティショバイト量は、0.3grであるが、更に大きい外径のPtカプセルを使用することも可能であり、出発物質を変えること等により、0.5gr程度のスティショバイトは合成可能である。今後、外部との共同研究により、スティショバイトの正確な熱力学データを取得するための研究へ貢献可能となるであろう。

2.3.2 10GPa領域のヒーター材料の開発²⁾

ベルト型高圧装置を用いた高温発熱に黒鉛ヒーターを以前から使用し、9 GPa、2000°C以上の条件で安定な高圧高温実験を行ってきたが、9 GPaよりも高い圧力では黒鉛をヒーター材料に使用することは難しい。一方、多面体アンビル装置を用いて、数多くの研究者は、10GPaをはるかに越える圧力条件下で、Re、Ta等の金属箔、ランタンクロマイト、カーバイド・ダイヤモンド系複合体等をヒーター材料に使用して、2000°C以上の高温発熱を行っている。我々もこれらの材料をベルト型高圧装置に使用することを試みたが、ベルト型装置の試料空間が多面体アンビル装置に比較し非常に大きいため、試料変形も大きいことや電気比抵抗が非常に高いこと等から、金属箔やランタンクロマイトは使用困難であるとの結論に到達した。高融点物質の中から物理的・化学的に安定な物質で、電気比抵抗の高い物質等の観点から、ヒーター材料としてTiC粉末を選択した。TiC成形体の比抵抗を高くする目的で、TaC、

ダイヤモンド粉末を添加した複合粉末成形体もヒーター材料に使用した。本節では、成形体の作製方法、温度発生結果、問題点とその対策について記載する。

平均粒径0.55 μm のTiC粉末100grに離型剤、結合剤を添加混合後、水分量を調節し、粉碎・篩い分けした。篩い分け後、粉末成形型を使用し、10mm ϕ x8.2mm ϕ x13mm hの円筒状成形体を作製した。成形体に加工可能程度の強度を付与するため、980~990°C、1hr真空中仮焼した。幾何学形状からの仮焼後のTiCヒーターの密度は、3 gr/cm³であった。上記TiC粉末にダイヤモンド(0-1 μm)及びTaC(サブミクロン)を5 wt%添加混合粉末を調整し、同様な方法でTiC複合体ヒーターを作製した。これらのヒーターをFig.2.3.3に示す試料構成を用いて、FB30Hベルト型超高压合成装置を使用し、9 GPaの圧力条件で0.25及び0.5mm ϕ のW5%Re-W26%Re熱電対を用いて温度測定した。

仮焼後の成形体は、外径、内径とも0.2mm収縮していた。Fig.2.3.3に示すZrO₂製ヒーター外周部スリーブ材の代わりにMgOを使用すると、3.4kWの電力投入時の発生温度が1145°Cと低かった。しかし、ZrO₂の場合、3回の実験で、1630~1645°Cと温度発生効率が格段と向上した。ヒーター外周部には、熱絶縁性の高いZrO₂スリーブを用いることが極めて重要である。電力対発生温度の関係は、2.4kW(990°C)までは直線的に変化するが、2.6kW(1080°C)~3.6kW(1822°C)の範囲では、投入電力に対し、発生温度効率が良くなったが、3.6kW投入後、数分後過電流により温度コントローラーが停止した。TiC粒子の異常粒成長によって、ヒーターの電気比抵抗が急激に低下したためと考えられる。また、3.6kWの電力投入時の電流値が1425アンペアと相当高いこと、我々の所有するトランスの最大電流値

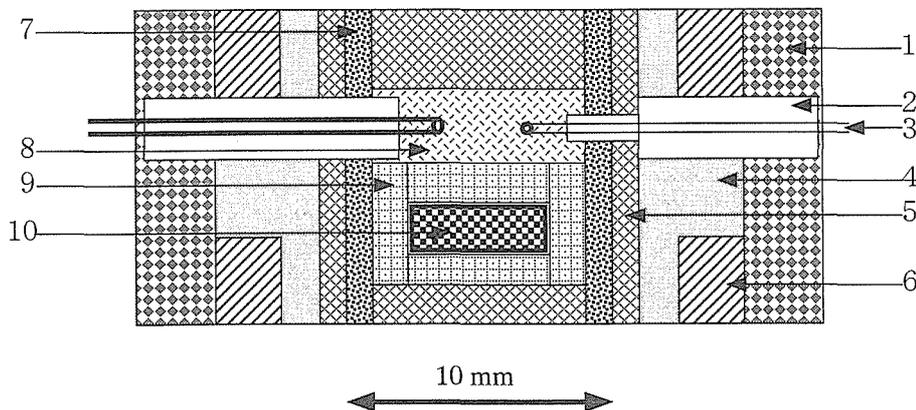


Fig.2.3.3 Sample assembly for temperature measurement using the cylindrical heater made of TiC where 1: pyrophyllite sleeve, 2: alumina tube, 3: W5%Re-W26%Re thermocouple, 4: NaCl-20 wt%ZrO₂, 5: semisintered ZrO₂, 6: steel ring, 7: TiC, 8: hBN-20 wt%ZrO₂, 9: semisintered MgO, and 10: sample.

が2000アンペアであることを考慮すると、ヒーター材料の抵抗値を上げることが必要である。

上記目的のために、ダイヤモンド及びTaC添加TiC複合体ヒーターを作製した。これらのヒーターを用いて温度測定を行った。その結果、同一投入電力(2.6kW)における電流値を前記TiCヒーターと比較すると、ダイヤモンド添加系の場合100アンペア以上電流値を下げることもできると共に、発生温度は460°C高くすることができたが、2.8kW電力投入時に電流降下が起こったので実験を停止した。TaC添加系の場合、途中電流降下が認められたものの2100°C以上の温度を発生することができた。

TiC-5wt%TaC複合体ヒーターを使用し、9GPaの条件で2100°C以上の温度発生に成功したが、途中電流値の降下が認められたので、直ぐにこのヒーター材料を使用して、定常的な実験を行うことはできない。今

後、電流降下の理由の解明を行い、組成等を考慮してTiC系複合体ヒーターを開発して行きたい。

円筒状ヒーターの場合、その形状に起因して、その試作がたいへん難しい。試作の容易さ、組成選択の自由度に基づく抵抗値の制御の容易さ等円盤状ディスクヒーターは多くの利点を見出すことができる。今後、第3章記載のTiC-ダイヤモンド複合焼結体のヒーター材料への応用を含めて、10GPa以上の圧力領域で使用可能なヒーター材料を開発して行く予定である。

参考文献

- 1) J. Zhang, B. Li, W. Utsumi and R. C. Liebermann, Phys. Chem. Minerals, 23, 1-10 (1996).
- 2) 赤石 實, 山田 裕久, クリスマン ジュサラ, 山岡 信夫, 第39回高圧討論会講演要旨集, pp.64, 1998年11月.

第3章 ダイヤモンドの超高压合成に関する研究

3.1 流体相触媒を用いたダイヤモンド合成

3.1.1 はじめに

1955年にG.E.社の研究者が、世界初めてのダイヤモンドの高压合成に成功した。彼等の成功理由として、以下の二つの要因が考えられる。①再現性良くダイヤモンド合成可能な超高压合成装置を開発したこと、②Fe, Co, Ni等の金属元素触媒を発見したことである。彼等の研究成果は学術的にたいへん優れているばかりでなく、現在彼等の開発した方法を用いてダイヤモンド微結晶、大型単結晶、多結晶体が世界中で大量生産され、各種産業分野で不可欠な基盤材料として利用されている。

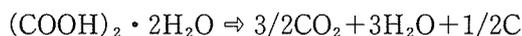
しかしながら、天然ダイヤモンドが生成したと考えられている上部マントルには、彼等の発見した触媒金属¹⁾は単体では存在しない。ダイヤモンドが炭素の同素体であることが明らかとなって以来、多くの人々が天然ダイヤモンドの成因解明を目的に、ダイヤモンド単結晶中の包有物を調べてきた。その結果、硫化物をはじめ種々の珪酸塩鉱物等がダイヤモンドの生成環境に共存していた包有物 (syngenetic inclusion) であると報告されている^{2,3)}。これらの物質以外にCO₂, H₂O, CH₄, H₂等の流体相の存在が1970年代から報告されている^{4,5)}。しかしながら、これらの物質共存下でのダイヤモンドの高压合成成功はいまだほとんど報告されていない。

我々は、前報において、地球深部に普遍的に存在する炭酸塩等の無機塩がダイヤモンド合成触媒となることを明らかにした⁶⁾。これらの無機塩の中からダイヤモンド焼結に有効な焼結助剤を探索した結果、アルカリ土類金属の炭酸塩がダイヤモンド焼結に有効であることが明らかとなった⁷⁾。無機塩を助剤とするダイヤモンド焼結体の耐熱性を調べたところ、その耐熱性は従来の触媒金属を助剤とする焼結体に比較し、500°C以上も高いことが明らかとなった⁸⁾。

天然ダイヤモンドの成因解明及び新しいダイヤモンド焼結助剤探索を目的に、従来から天然ダイヤモンド単結晶中に存在することが報告されているCO₂-H₂O系流体相、C-O-H流体相がダイヤモンド合成触媒として機能するかどうか探索することにした。

3.1.2 実験方法

流体相触媒を探索するためには、流体相をカプセルに封入する技術を確立することが不可欠である。また、カプセル材がダイヤモンド合成触媒として機能しないことやその融点が高いことも必要な条件である。この目的にあったカプセル材料として、Mo金属が考えられる。Moを用いてMoダブルカプセルを作製し、実験に使用した。C-O-H流体相が黒鉛からのダイヤモンド合成触媒となるかどうか調べるためには、高压高温条件下で流体相を生成させる物質を出発物質に使用することが必要である。このため、C, O, Hからなる有機物の中から100°C近傍でも安定な物質として、シュウ酸二水和物、(COOH)₂・2H₂Oを出発物質に使用することとした。シュウ酸二水和物は、高压高温条件下で下記の分解反応により、主にCO₂とH₂OからなるC-O-H流体相を形成することが予想される。



シュウ酸二水和物 (和光純薬, 試薬特級) 粉末を黒鉛カプセルに充填し、黒鉛の蓋をした。その後黒鉛カプセルをMo内カプセルに充填し、内カプセルをMo外カプセルに装填してダブルカプセルを完成させた。このカプセルを含めた試料構成をFig.3.1.1に示す。図に

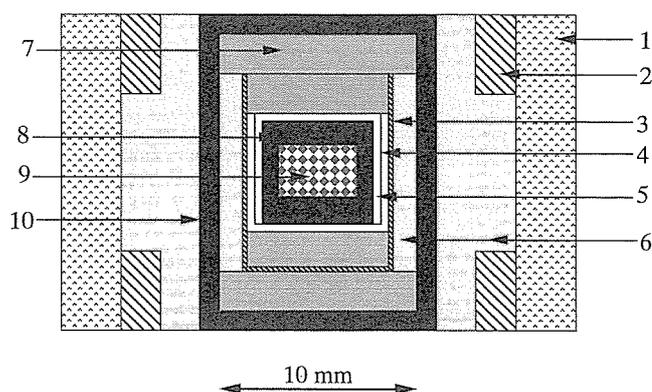


Fig.3.1.1 Sample assembly for synthesis of diamond using C-O-H fluids, where 1: pyrophyllite sleeve, 2: steel ring, 3: Ta foil capsule, 4: outer Mo capsule, 5: inner Mo capsule, 6: NaCl-10 wt%ZrO₂, 7: NaCl-20 wt%ZrO₂, 8: graphite capsule, 9: oxalic acid dihydrate and 10: graphite heater.

示す試料構成を用いて、7.7GPa, 1400~2000°Cの条件で0.5~360時間処理した。処理後試料を Mo カプセルから回収し、回収試料から Mo 及び黒鉛を除去するため、必要に応じて熱王水及び熱濃硫酸-濃硝酸で処理した。回収試料は、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM), 粉末 X 線回折計及びラマン分光計を用いて調べた。低温条件の実験には、Pt カプセルを使用し、高压高温処理前後のカプセル重量変化のないことを確認して、流体相の組成をマススペクトルメーターを装備した流体相分析装置で分析した。

3. 1. 3 実験結果と討論

7.7GPa, 2000°C, 0.5hr 処理試料の X 線回折図形から、黒鉛は全く検出されず全てダイヤモンドに変換していた。30 μ m 以下の {111} の良く発達したダイヤモンド結晶が SEM 観察により確認された。既に明らかのようにカプセル材料に用いた Mo はダイヤモンド合成触媒としては全く機能しないこと及び上記圧力、温度条件では、黒鉛のみからはダイヤモンドは合成できないことから、シュウ酸二水和物の分解により生成したと考えられる C-O-H 流体が黒鉛からダイヤモンドへの相転移の合成触媒として機能したのは明らかである⁹⁾。

7.7GPa におけるダイヤモンドの生成下限温度を調べるために、1800°Cの条件で0.5及び2 hr 処理した。処理試料の光学顕微鏡及び SEM 観察の結果、0.5hr 処理試料には全くダイヤモンドの生成は認められなかったが、2 hr 処理試料には八面体のダイヤモンド結晶がシュウ酸二水和物を充填した黒鉛カプセルの内周面に確認された。Mo カプセルに接した黒鉛部分及びその近傍には全くダイヤモンド結晶は認められなかった。C-O-H 流体相が黒鉛からダイヤモンド変換に合成触媒として機能していることを支持する結果である。さらに低い温度の1700°Cと1600°Cの条件で、各々 2 hr 及び 9 hr 処理したが、何れもダイヤモンドの生成は認められなかった。更に保持時間を長くし、各々 5 hr 及び24hr 処理した結果、何れも黒鉛カプセルの内周面に八面体形状のダイヤモンド結晶を明確に確認することができた。これらの実験結果は、ダイヤモンドの結晶化には取り分け核生成段階にある程度の時間が必要であること、その時間は温度の低下と共に指数関数的に増加することを示唆している。

一層低温でのダイヤモンド合成を目的に、1400°Cと1500°Cの条件で長時間の実験を試みた。1500°Cの条件で、試料を48hr 及び88hr 処理した。88hr 処理試料では黒鉛は完全にダイヤモンドに変換していたが、48hr 処

理試料にはダイヤモンドの生成は全く認められなかったが、再結晶黒鉛が確認された。前者の X 線回折図形には、ダイヤモンドの回折線と共に Mo カプセルが酸化されて生成した少量の MoO₂の回折線が確認された。更に低温の1400°Cの条件で360hr 処理した。回収試料の X 線回折図形からダイヤモンド、黒鉛及び MoO₂が確認された。ダイヤモンド結晶の大きさは10 μ m と小さくなるものの、比較的低温の条件でも八面体の結晶が明確に確認された。

ダイヤモンドと共に MoO₂の存在が確認されたので、その触媒作用を調べるため、MoO₂粉末を黒鉛カプセルに充填し、Mo ダブルカプセルを用いて、7.7GPa, 2000°Cの条件で0.5hr 処理した。処理試料には、ダイヤモンドも再結晶黒鉛も確認できなかった。この実験結果から、MoO₂がダイヤモンド合成触媒として機能しないことは明らかである。黒鉛-C-O-H 流体相系からのダイヤモンド生成を一層明確にするため、Pt カプセルに試料を封入し、7.7GPa, 1500°Cの条件で、88hr 処理した。処理試料の一部を WC-Co 合金製の乳鉢を用いて粉末にした。Fig.3.1.2 に示す X 線回折図形から明らかのように、黒鉛は完全にダイヤモンドに変換し、小さな Pt 及び WC の回折線も確認された。これらは、カプセル材料及び乳鉢と乳棒からの不純物混入であると考えられる。合成ダイヤモンドの形態を明らかにするため、回収試料の一部を酸処理せずに SEM 観察した。Fig.3.1.3 に示す二次電子像 (SEI) から明らかのように、ダイヤモンド結晶は何れも {111} 結晶面の良く発達した八面体形状をしていた。Pt はダイヤモンド合成触媒となることは既に報告されているが、その最低合成温度は1900°Cと高温条件であるため、1500°Cと低い温度条件では Pt は触媒として機能しない。これらの実験結果から、ダイヤモンドはシュウ酸二水和物から分解生成し

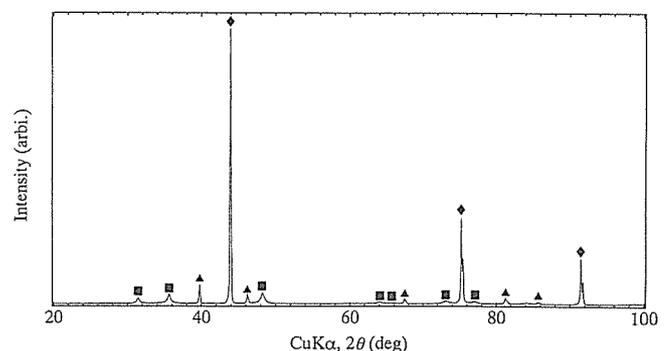


Fig.3.1.2 X-ray diffraction pattern of as-synthesized sample using a Pt sealed capsule at 7.7 GPa and 1500°C for 88 hr, where \blacklozenge : diamond, \blacktriangle : Pt, \blacksquare : tungsten carbide⁹⁾.

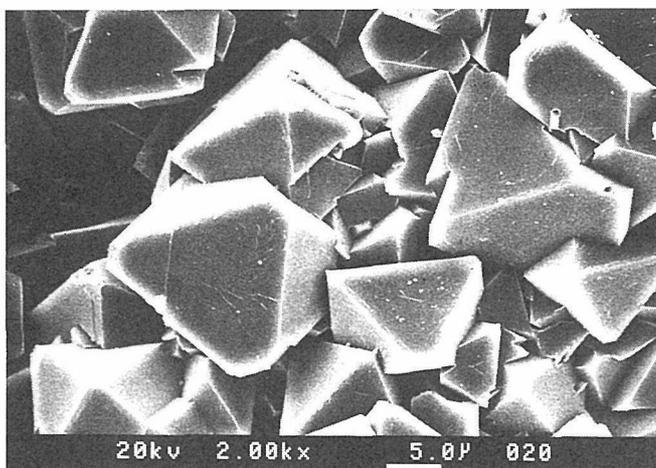


Fig.3.1.3 SEM photograph of as-synthesized diamond crystals obtained from the same sample as that shown in Fig.3.1.2.

た C-O-H 流体—黒鉛から結晶化したと結論することができる。

シュウ酸二水和物, $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ から分解生成すると考えられる C-O-H 流体相の組成を明らかにするため, Pt カプセルに試料を封入後所定の条件で高压高温処理したカプセル中の流体相を四重極質量分析計で分析した。このため, 黒鉛とシュウ酸二水和物粉末を各々20mg を秤量後, Pt カプセルに封入して, 7.7GPa, 1500°Cの条件で24hr 処理した。処理前後のカプセル重量に変化のないことを確認してから, カプセルに真空中で穴をあけて, 中の流体相を分析した。Fig.3.1.4 に示すように, 流体相は CO_2 と H_2O から構成されていた。シュウ酸二水和物は高压高温条件下で分解し, C-O-H 流体を形成する。黒鉛—シュウ酸二水和物系からのダイヤモンド合成は, 形成された C-O-H 流体に黒鉛が溶解し, 炭素で過飽和となった流体からダイヤモンドと析出すると推定される。

前記のように, 黒鉛—C-O-H 流体相から合成したダイヤモンド結晶は何れも {111} 結晶面の発達した八面体形状をし, それらの形態は天然ダイヤモンド結晶とほとんど同じである¹⁰⁾。さらにその合成温度は1400°Cと天然ダイヤモンドの包有物から推定された温度とほとんど同等である。これらの結果は, 天然ダイヤモンドの一部は C-O-H 流体相から結晶化したものであることを強く示唆している。

3. 1. 4 今後の問題点

シュウ酸二水和物を例に C-O-H 流体相からのダイヤモンド合成を紹介したが, この有機酸のみならずマロン酸, シュウ酸無水物¹¹⁾等の数多くの有機酸からのダイ

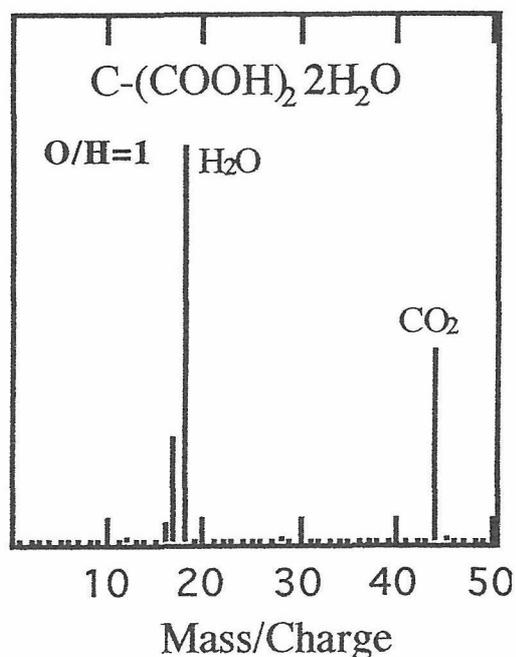


Fig.3.1.4 Mass spectrum of the released fluid from graphite-oxalic acid dihydrate system treated at 7.7 GPa and 1500°C for 24 hr, where background air is subtracted. All the small peaks without notation are fragments of H_2O and CO_2 .

ヤモンド合成に成功している。今後, C-O-H 流体相触媒からのダイヤモンド合成のメカニズムを明らかにするため, 出発物質の O/H 比, 生成流体相の組成とダイヤモンド合成の可否を明らかにすることが必要である。今回の実験では, 黒鉛を炭素出発物質として使用したが, 天然ダイヤモンドの成因解明するためには, 出発物質の炭素の種類を検討, 同炭素の同位体比と合成ダイヤモンドのそれらの比較も必要である。

我々が十年以上に発見した数多くの無機塩触媒に加えて, 流体相触媒を新たにダイヤモンド合成触媒に加えることができた。天然ダイヤモンド結晶の非常に多くから硫化物が発見されているが, いまだに誰も硫化物を用いてダイヤモンド合成に成功していない。天然ダイヤモンドの生成環境に硫化物が存在することは明らかであるので, それらは本質的にダイヤモンドの生成と関係しているかどうか解明することも今後の研究課題の一つである。

参考文献

- 1) H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf, Jr., Nature, 184, 1094 (1959).
- 2) H. O. Meyer, Am. Miner., 70, 344 (1985).

- 3) H. O. Meyer, in P. H. Nixon (Ed.), *Mantle Xenoliths*, Wiley, Chichester, UK, 1987, p.502.
- 4) C. E. Melton and A. A. Giardini, *Am. Miner.*, 59, 775 (1974).
- 5) C. E. Melton and A. A. Giardini, *Nature*, 263, 309 (1976).
- 6) M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, *J. Crystal Growth*, 104, 578 (1990).
- 7) M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, *J. Hard Mater.*, 3, 75 (1992).
- 8) M. Akaishi, S. Yamaoka, F. Ueda and T. Ohashi, *Diamond Relat. Mater.*, 5, 2 (1996).
- 9) M. Akaishi and S. Yamaoka, *J. Crystal Growth*, 209, 999 (2000).
- 10) I. Sunagawa, in I. Sunagawa (Ed.), *Material science of the Earth's Interior*, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, Japan, 1984, p.303.
- 11) M. D. Shaji Kumar, M. Akaishi and S. Yamaoka, *J. Crystal Growth* (in press).

3. 2 ダイヤモンド焼結体

3. 2. 1 はじめに

市販のダイヤモンド焼結体はたいへん優れた高硬度材料であるが、焼結体中に残存する10vol%程度のCo焼結助剤が、焼結体の耐熱性を低下させている。このため、耐熱性に優れたダイヤモンド焼結体の開発が望まれる。このような観点から我々は、炭酸塩を助剤とするダイヤモンド焼結体を開発し、その耐熱性が市販の焼結体に対し、500°C以上も優れていることを示した¹⁾。しかしながら、この耐熱性焼結体の合成条件は7.7GPa, 2000°C以上とたいへん厳しい条件である。もっと低圧条件下で耐熱性ダイヤモンド複合体は合成できないものだろうかと考えTiC-ダイヤモンド系複合体の合成を試みた。この複合体は、10GPa領域でのヒーター材料としての応用が期待される。

炭酸塩を助剤とするダイヤモンド焼結体はたいへん優れた切削性能を示すことを既に報告しているが、出発ダイヤモンドの粒径は5-10 μ m以上に限定される。その理由は溶融炭酸塩の粘性が高いため、ダイヤモンド粒子間に溶浸することが難しいからである。微細粒子からなるダイヤモンド焼結体は、線引きダイス、精密加工用工具等その需要は広い分野に渡る。溶融炭酸塩の粘性を低下させることができれば、溶融塩はダイヤモンド粒子間に容易に溶浸し、溶融塩がダイヤモンド焼結体の焼結助剤として機能して、微粒ダイヤモンド焼結体の合成が可能となる。

3. 2. 2 ダイヤモンド複合体²⁾

市販のダイヤモンド複合体として、SiC-ダイヤモンド複合体が良く知られているが、その製法に起因して、少量の金属が複合体に残存する。その金属が複合体の高温での強度を低下させる要因となる。高温での強度低下を避けるためには、高融点出発物質を用いた固相反応を利用した複合体合成が望まれる。このため、TiC(平均粒径1.5 μ m)及びTiC_{0.6}(平均粒径1.2 μ m)粉末とダイヤモンド粉末(2-4 μ m)を出発物質に使用した。TiC及びTiC_{0.6}に対し同じ重量のダイヤモンド粉末を添加し、これらの混合粉末を調製した。これらの混合粉末を内径32mmのベルト型超高压合成装置を用いて、6.5GPa, 1600~1900°C, 30minの条件で処理した。処理後の試料をダイヤモンドホイールで研削し、研削後の試料を粉末X線回折計, 光学顕微鏡, SEM及びビッカース硬度計(荷重: 49N)を用いて調べた。また、複合体の耐熱性を評価するため、複合体を真空中900~1500°Cの条件で処理した。処理後の試料をクラックの導入、ダイヤモンドの黒鉛化、硬度の変化の有無等を調べ、耐熱性を評価した。

TiC-ダイヤモンド及びTiC_{0.6}-ダイヤモンド混合粉末を6.5GPa, 1600°Cの条件で処理した。処理後の試料を研削した結果、両試料とも研削抵抗は低く、未焼結であった。更に高温の1800°Cの条件で処理した所、TiC-ダイヤモンド混合粉末試料の研削抵抗は、1600°C処理試料とほとんど同じで、高くなかった。一方、TiC_{0.6}-ダイヤモンド試料は、1600°C処理試料と違って、研削抵抗は高くなった。両試料の研削抵抗の違いは炭化物中の炭素含有量の違いに起因すると考えられる。TiC_{0.6}-ダイヤモンド混合粉末の焼結挙動を調べることは、研削抵抗の高くなる理由を明らかにすることはたいへん興味深い。

上記観点から、6.5GPaの圧力で1600, 1800, 1900°C処理した試料をX線回折計, SEM, ビッカース硬度計を用いて調べた。Fig.3.2.1に1800°C処理試料のX線回折図形を示す。この図から明らかのように、黒鉛の回折線は全く認められず、ダイヤモンド, TiC及び弱いTaの回折線が確認された。Taは粉末試料に使用したカプセル材料である。詳細は原著論文²⁾に記載してあるので割愛するが、1600°C処理試料の炭化物中の炭素は増えているがTiC_{0.7}と定比組成にはなっていない。一方、1800°C以上の温度で処理した試料は、何れも定比組成のTiCに変化していた。

TiC_{0.6}-ダイヤモンド混合粉末を出発試料に使用し、研削抵抗の高いTiC-ダイヤモンド複合体を6.5GPa,

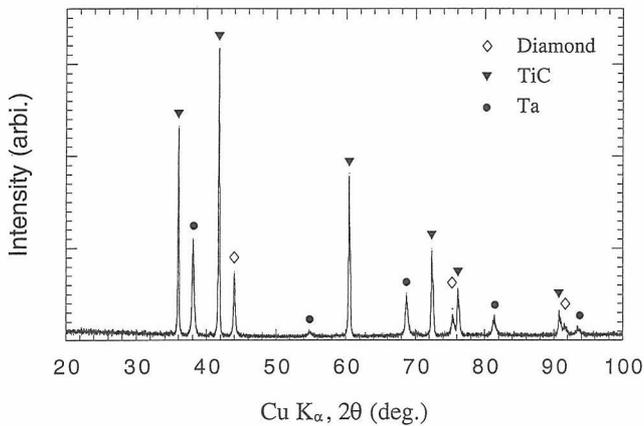


Fig.3.2.1 X-ray diffraction pattern of a composite synthesized from diamond-TiC_{0.6} powder mixture at 6.5 GPa and 1800°C²⁾.

1800°C以上の温度で合成することができた。得られた複合体は、異常粒成長の全く認められない巨視的に均質な試料である。この試料の微視的組織を明らかにするため、複合体破面をSEM観察した。Fig.3.2.2に破面の二次電子像(SEI)を示す。図から明らかなように、均質かつ緻密で、粒内破壊に特徴的な組織を持っている複合体である。複合体の粒子径はサブミクロンから約5 μmの範囲に分布している。TiCの分布状態を明らかにするため、複合体研削面の反射電子像(BEI)を観察した。明るい部分がTiCに相当し、その他の少し暗い部分がダイヤモンドに相当する。Fig.3.2.3から明らかなように、TiCは複合体内に均質に分布している。この均質な複合体のビッカース硬度を測定した結果、45 GPa ± 3 GPaと比較的高硬度であった。この高硬度複合体の熱的安定性がどの程度であるたいへん興味深い。

複合体の熱的安定性を評価するため、真空中、900~1500°Cの条件で30min処理した。処理後の試料の重量、硬度、結晶相及びクラックの有無を調べて耐熱性を評価した。実験条件下では、重量変化は全く認められなかった。900~1400°Cの条件下では、熱処理試料にクラックの導入は無く、硬度及び結晶相にも全く変化は見られなかった。複合体の劣化条件を明らかにするため、更に高温の1500°Cの条件で処理した。処理試料のX線回折図形から、非常に弱くブロードな黒鉛(002)の回折線が確認されるとともに、複合体の硬度は40GPaに低下した。しかしながら、クラックの導入は全く認められなかった。

上記記載のように、TiC_{0.6}粉末を添加物に使用し、均質かつ高硬度のTiC-ダイヤモンド複合体を合成することができた。この複合体は従来の複合体と比較しても、その耐熱性はたいへん優れたものである。今後、この

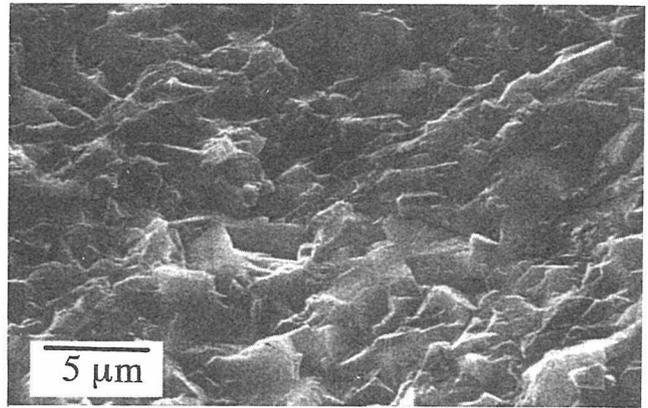


Fig.3.2.2 SEM photograph of the fractured surface of a composite synthesized from diamond-TiC_{0.6} powder mixture at 6.5 GPa and 1800°C²⁾.

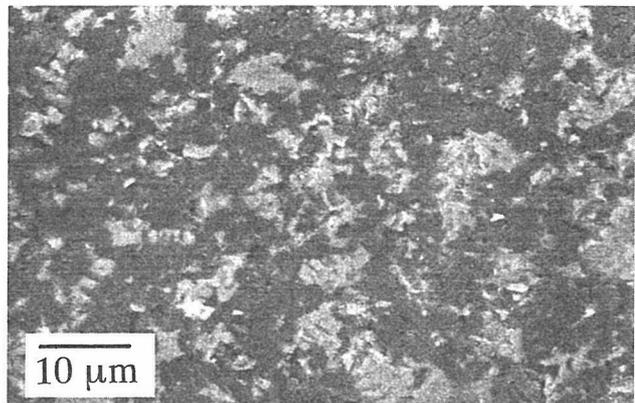


Fig.3.2.3 BEI photograph of the ground surface of a composite synthesized from diamond-TiC_{0.6} powder mixture at 6.5 GPa and 1800°C²⁾. Lighter areas correspond to TiC, and darker areas correspond to diamond.

複合体及び複合体の組成を変えることにより、複合体の電気抵抗を制御して、10GPa以上の圧力条件下の円盤状ヒーター材料に使用して行く予定である。

3. 2. 3 微粒ダイヤモンド焼結体

アルカリ土類金属の炭酸塩を焼結助剤に使用し、耐熱性ダイヤモンド焼結体が合成可能であることを前報に報告した。しかしながら、出発ダイヤモンドの粒径は、5-10 μm以上と中粒以上に限定され、熔融炭酸塩の粘性を低下させない限り、微粒ダイヤモンド焼結体の合成は難しい。熔融炭酸塩の粘性を低下させるためには、熔融塩にH₂O、CO₂等の揮発性成分を添加することにより、熔融炭酸塩の融点は降下する。その結果、例えば2000°Cにおける揮発性成分添加熔融炭酸塩の粘性は、無添加炭酸塩と比較し、低下すると予想される。

微粒ダイヤモンド焼結体合成に有効な焼結助剤を探

索するための予備実験として、水添加 MgCO_3 を合成触媒に使用し、ダイヤモンド合成実験を行うとともに、水を添加 MgCO_3 の融解挙動を調べた³⁾。黒鉛カプセルに MgCO_3 粉末を充填し、この粉末に0.1-1.0モルの水を添加後、黒鉛の蓋をした。このカプセルを Mo ダブルカプセルを用いて、7.7GPa, 1700-2000°Cの条件で処理した。処理後の試料を種々な方法で調べて、ダイヤモンドの生成の有無を確認した。 MgCO_3 に1モルの水を添加した系について、簡単に実験結果を記載する。1800°C, 30minの条件でも黒鉛は部分的にダイヤモンドに変換し、2hrの条件では黒鉛は完全にダイヤモンドに変換した。さらに低温の1700°Cの条件でも保持時間を10hrにするとダイヤモンドの生成を確認することができた。無添加 MgCO_3 を触媒とするダイヤモンドの生成下限温度は、2000°Cであった、この下限温度に比較し、水添加 MgCO_3 の生成下限温度は300°C程低くなった。この生成下限温度で MgCO_3 が溶融状態にあることも確認された。

ダイヤモンド粒子間に直接結合を持つ焼結体を合成するためには、その焼結条件でダイヤモンド粒子間に焼結助剤が溶浸可能であること及び溶浸した助剤がダイヤモンド合成触媒として機能することが必要条件である。微粒ダイヤモンド焼結体の合成が困難であった理由は、焼結助剤の粘性が高いため、ダイヤモンド粒子間に助剤が溶浸しないことである。前記記載のように、水添加 MgCO_3 は、その融点が無添加系に比較し300°C以上も低下し、ダイヤモンドの生成下限温度を下げることに有効に機能する。そこで、水添加 MgCO_3 を焼結助剤に使用し、無添加系におけるダイヤモンド焼結条件で微粒ダイヤモンド焼結体を合成すれば、微粒ダイヤモンド焼結体の合成も可能となることが期待される。

MgCO_3 粉末に0.1-0.3モルの水を添加し、この粉末上に粒径2-4 μm の天然ダイヤモンド粉末を積層した試料を Mo ダブルカプセルを用いて、7.7GPa, 2200°Cの条件で30min処理した。処理後の試料を研削後、種々の方法で調べた結果、異常粒成長の全く認められない均質かつ高硬度焼結体を合成することができた⁴⁾。焼結体を切削工具に加工し、切削テストを行った。その結果、市販のダイヤモンド焼結体(粒径:2-4 μm)工具に比較し、たいへん優れた切削性能を示すことも明らかとなった。

3. 2. 4 今後の問題点

金属を焼結助剤とする市販のダイヤモンド焼結体の

粒径は2-4 μm 以上である。ダイヤモンド粒子が簡単に粒成長するため、サブミクロンの粒子サイズからなるダイヤモンド焼結体の合成は、金属助剤を使用する限り難しい。最近、我々はこの課題に取り組み、サブミクロンの粒子径からなるダイヤモンド焼結体の合成可能であるとの実験結果を得ている。焼結体の特性評価や焼結条件の検討は今後の課題である。残された研究課題の中で最も重要なものは、ダイヤモンド粒子間に直接結合を持つ、透光性ダイヤモンド焼結体の合成である。さらには、天然に産出する高純度ダイヤモンド多結晶体の成因の解明、これらと同様な多結晶体の合成法の確立等も残された研究課題である。

参考文献

- 1) M. Akaishi, S. Yamaoka, F. Ueda and T. Ohashi, *Diamond Relat. Mater.*, 5, 2 (1996).
- 2) S. M. Hong, M. Akaishi and S. Yamaoka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2497(1999).
- 3) 鈴木 敏弘, 赤石 實, 山岡 信夫, 第39回高压討論会要旨集, p. 134, 1998年11月.
- 4) M. Akaishi, in *Proceedings of the 5th NIRIM International Symposium on advanced Materials (ISAM'98)*, ed. by M. Kamo et al., (International Communications Specialists, Tokyo, 1998) pp.43-46.

3. 3 ダイヤモンド関連物質の合成研究

ダイヤモンドが物質の中で最も硬い物質であることは、現在までの所揺るぎない事実である。1989年ダイヤモンドよりも硬い可能性のある物質として、計算科学の大家であるCohenらにより、 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 提案された¹⁾。その後、Teterら²⁾の計算結果が公表され、 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ よりもcubic- C_3N_4 の方がダイヤモンドより硬い可能性があることが明らかにされた。彼等の計算結果を契機に数多くの研究者が、ダイヤモンドよりも硬い物質合成を目指して研究に取り組んできたが、未だに誰も成功していない。しかしながら、昨年cubic- Si_3N_4 がDAC/レーザー装置を用いて合成された³⁾。第6章に簡単に記載してあるが、HPSでこの物質の大量合成に成功している。これらの実験結果から、cubic- C_3N_4 の合成もあながち夢ではないと考えられる。

我々もC-N系高硬度物質の合成を目指した研究を過去3年間行ったきた。その研究を簡単に紹介する。グラファイト様 C_3N_4 を合成することができないので、CとNからなる有機物を出発物質に用いて、C-N系物質

の高圧合成を7.7GPa, ~1000°Cの条件でベルト型超高压合成装置を用いて行った。出発物質として、テトラシアノエチレンを用いた。Au カプセルにこの物質を充填し、上記条件で処理した。処理前後の重量変化を測定すると、ほとんどの場合、化合物中の窒素に相当する量の重量減少が観測された。重量減少の認められた試料は、結晶性の悪い黒鉛と同等で、たいへん軟らかいものであった。数多くの試みをした結果、最近重量変化のない試料を合成することが可能となった。300, 500, 750, 1000°Cと温度を変えて、1 hr 処理した。1000°C 処理試料を除き、他の試料には全く重量変化は認められなかった。ガラス板を用いスクラッチテストを行った所、500及び750°C処理試料はガラス板に明瞭なスクラッチをつけることができたが、300°C処理試料は軟らかく全くキズをつけることができなかった。500°C処理試料の窒素含有量を測定した所、出発物質の窒素含有量と同じであった。しかしながら、この物質は非晶質であり、現在までの所結晶質の C-N 系物質は合成されていない。今後、この物質を種々の方法で評価してい

く予定である。

前記記載のように、有機物を出発物質に使用し、7.7 GPa, 500°Cの条件でガラスにキズをつけることが可能な C-N 系物質を合成することができた。今後、さらに高い圧力条件下で有機物を処理し、結晶性の C-N 系物質の合成を目指した研究を継続する予定である。この有機物のみならず、ヘキサクロルベンゼンとアジ化物に代表されるような反応を利用した、C-N 系物質の高圧合成も行う予定である。また、ベルト型超高压合成装置では発生圧力が十分ではない場合、予めベルト型装置で合成した C-N 系物質を DAC/レーザー装置を用いて、窒素流体中で広範囲な圧力、温度条件で処理することも検討している。

参考文献

- 1) A. Y. Liu and M. L. Cohen, Science, 245, 841 (1989).
- 2) D. M. Teter and R. J. Hemley, Science, 271, 53 (1996).
- 3) A. Zerr et al., Nature, 400, 340 (1999).

第4章 高压下温度差法を用いた立方晶窒化ホウ素(cBN)単結晶の育成

4.1 はじめに

物質中最大のバンドギャップを有し、p,n,両半導体化¹⁾、両者の接合²⁾が可能であるなど立方晶窒化ホウ素(cBN)は次世代の半導体材料として期待されているが、これら半導体材料への応用研究に向けての基礎的な物性を明らかにするための高品位単結晶の合成技術の進展は滞っているのが現状である。cBNの良質単結晶を得るための何らかのブレイクスルーが期待されて久しいが、ダイヤモンドの結晶育成研究³⁾と比較してcBNの結晶育成では幾つかの点で克服すべき問題がある。

ひとつには元来種子となるべき大型で良質の結晶が存在しないため、cBN結晶育成研究において種子結晶上での成長プロセスを追跡するなどの結晶成長様式の基本的な理解が進んでいない。そこでダイヤモンドを種子結晶とした場合の結晶育成を行い、ダイヤモンドの結晶成長の場合との比較を行った。ダイヤモンドはcBNとの結晶格子のミスフィットが1.35%であり、高压下でヘテロエピタキシャル成長が可能であることが知られている⁴⁾。3 mm程度のダイヤモンド単結晶(111)と(100)面にcBN単結晶を育成し、それぞれの成長様式やその品質の評価を行い、cBN結晶成長の特徴を明らかにした。この結果、自然核発生を伴わない育成条件では成長速度はダイヤモンドの場合と比較して数百から千倍程度遅く、その成長の律速過程は育成結晶表面の反応にあることが示唆された。育成した結晶については各結晶面((100)と(111)面)の最表面構造やその化学的安定性を評価した。これらの詳細については別の報告を参照されたい⁵⁻¹⁰⁾。

一方、種子結晶を使用しない自然核発生により比較的早い成長速度で2 mm程度の単結晶の育成が可能である。この手法は再現性に問題があり、不明な点が多いが、上述の種子結晶上での育成速度に限界があるため大型の結晶を得るための現実的な方法としては有効な手法である^{5,6)}。

本稿では次節以降に自然核発生による育成例を簡単に延べ、合成した結晶中から幾つかの結晶について半導体特性を評価した結果について紹介する。

cBN単結晶育成研究の動機付けとしてこの結晶の広いバンドギャップを利用した半導体材料への展開があることを冒頭に述べた。しかしこれまでに得られてい

る結晶はこの様な応用研究への展開を進め得る段階に無く、むしろその結晶性や基本的な特性について詳細な評価を進める段階にある。一連の評価手法の中で、半導体特性は結晶の性状を把握する上で有力な評価基準であり、現状で得られている結晶の水準や問題点を整理、把握する上で有効である。

4.2 自然核発生による結晶成長

4.2.1 背景

ダイヤモンドの結晶成長の場合でも当てはまるが、育成温度が高いと成長速度は稼げるが、多核発生や双晶等により得られる結晶の質は劣悪化する。しかしながら自然核発生を抑えた種子結晶上の成長でカラット級の大型cBN単結晶を育成することは現状の成長速度⁵⁻⁸⁾(ダイヤモンドの数百分の一)は現実的ではない。

一方cBNでは温度差法に於いて多くの自然核発生を伴い粗大化した結晶の塊が得られる場合と、比較的少ない自然核発生で、2~3 mm以上の比較的良質な単結晶が得られることがある。自然核発生により良質な結晶を得るためには、隣接粒子間の相互の干渉を抑えて自由な成長空間を確保するために核形成密度を制御すること、そして更に適当な成長速度を確保する必要がある。ダイヤモンドの自然核発生は溶媒が原料の黒鉛中を浸透する膜成長法が知られているが、その際に核発生密度が高いと、成長した結晶相互間の干渉により結晶の質が著しく低下する。また温度差法においても高温で育成した場合には種子結晶上で多核発生が起これば結晶の質は低下する。これに対して温度差法により種子結晶を用いない自然核発生で結晶を育成することはダイヤモンドの場合では見られない現象であり、ホウ窒化物系溶媒によるcBN結晶育成において見出される特徴といえる。

4.2.2 実験

高压育成実験はベルト型高压装置FB60Hを使用した。高压セルに組み込まれた円筒状黒鉛発熱体内部の中心から上下方向に熱が逃げるために中心の高温部から上下方向に温度差が生じ、これが高压下の結晶成長の駆動力となる。発熱体内のMo容器の中に各種溶媒を充填し、中央の高温側にBN原料(hBN, cBN)を配

置する。原料と溶媒のどちらを上にするかは溶媒と cBN の比重差により決定する。試料構成の詳細については別の報告を参照されたい⁵⁻⁸⁾。これまでに、Li, Ca, Sr, Ba 等のホウ窒化物を用いたが、これら溶媒の合成とその取り扱い（試料容器への組み込み等）は全て乾燥窒素雰囲気下で行った。また、半導体結晶を得ることを意図したドナー、アクセプターとして知られている Be, S, Si 等の添加は、溶媒にこれらを0.5-3 wt%程度混合することにより行った。実験は5.5GPa, 1500-1700°Cで1~100時間の育成条件で行った。育成終了後に急冷脱圧し、Mo 試料容器を常圧下に取り出した後、これを熱王水に溶解して内部に育成した cBN 結晶を回収した。

4. 2. 3 育成した結晶の評価

自然核発生により得られた結晶の例を Fig.4.2.1 に示す。辺長 2 mm を越える結晶では一部亀裂が内在することが多いが、これ以下では良質の結晶が比較的早い成長速度（ダイヤモンドの場合の数十分の一程度）で得られている。この結晶は溶媒中の低温度側で3次元的に成長している。自然核発生により成長した結晶の中で、1 mm □の領域に亀裂や欠陥（目視による）を含まない結晶に電極を形成して半導体特性（ホール効果）を評価した。電極を形成した試料の例を Fig.4.2.2 に示す。電極には Ti を電子ビーム蒸着し、更に銀ペーストと金線により電極の取り出しを行い van der Paw 法により測定を行った。測定の詳細は別の報告を参照されたい¹¹⁾。試料はほう窒化リチウムを触媒として自然核発生により合成したもので、電極を形成したのは(100)面であり、不純物の意図的なドーピングを施していないものと、硫黄(S)を添加したものである。試料のホール測定により得られた電気伝導度、キャリア濃度の温

度依存性をそれぞれ Fig.4.2.3 と Fig.4.2.4 に示す。S を添加した場合には電気抵抗値が相対的に低減し($10^6 \rightarrow 10^4 \Omega \text{cm}$ 程度)、ホール起電力より明確に n 型半導性の判定がなされた。これまでに S 添加により n 型への半導体化の可能性が指摘されてきたが¹⁾、ホール効果測定による判定は今回初めて成されたことになる。

一方、電気抵抗は高いが、S を添加しない試料に於いても n 型の特性が測定された。室温から500°C迄のキャリア濃度の変化から得られる活性化エネルギーは S を添加した試料で0.32eV、無添加試料で0.47eV である。キャリア濃度は室温で S の添加により 10^{12} から 10^{15}cm^{-3} まで増加した。S 添加と無添加試料の移動度の温度依存性を Fig.4.2.5 に示す。500K における移動度はそれぞれ4と $30 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり、室温から700K にかけて上昇傾向を示した。

cBN 単結晶のホール移動度が初めて測定されたことになるが、その値は小さく、正の温度依存性を示した。

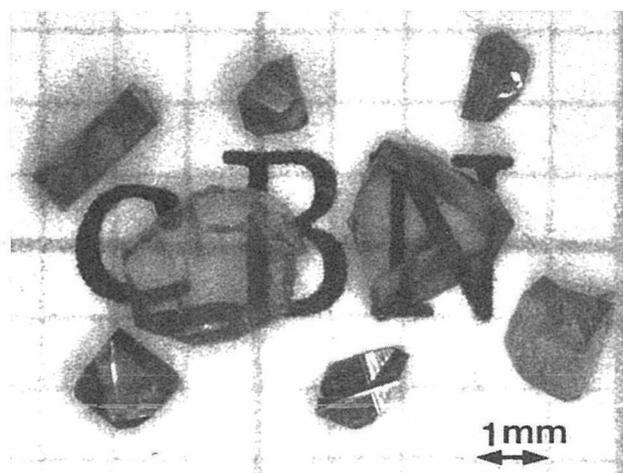


Fig.4.2.1 cBN single crystals grown by spontaneous nucleation.

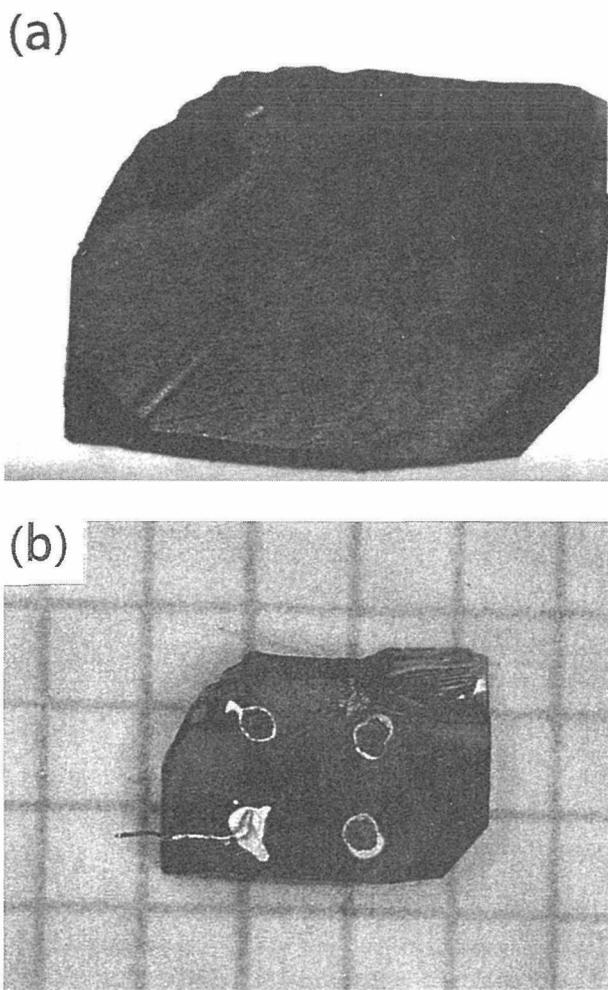


Fig.4.2.2 Optical photograph of cBN single crystal for Hall measurement. Growing condition: 5.5GPa,1600°C, 44hr, S doped. Solvent: Li_3BN_2 (a): transmitted light view, (b): foramation of Ti electrodes.

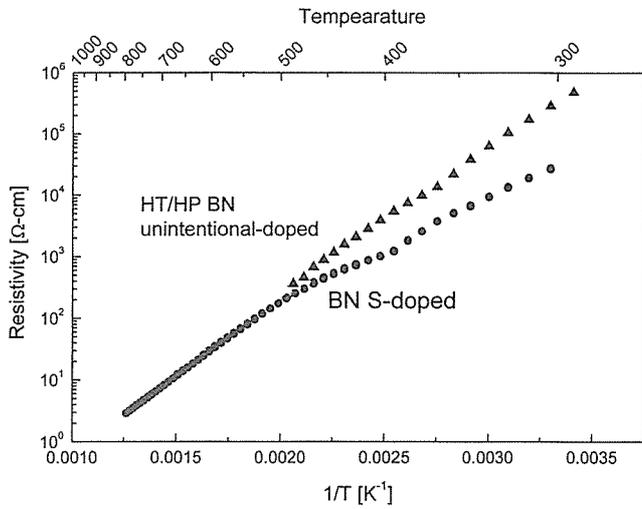


Fig.4.2.3 Electrical resistivity of cBN single crystals as a function of temperature. ● S doped crystal, ▲ un-intentional doped crystal.

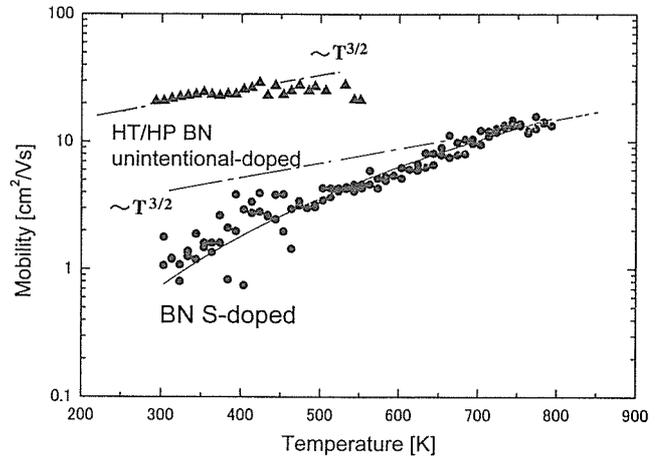


Fig.4.2.5 Hall Mobility μ of cBN single crystals as a function of temperature. ● S doped crystal, ▲ un-intentional doped crystal.

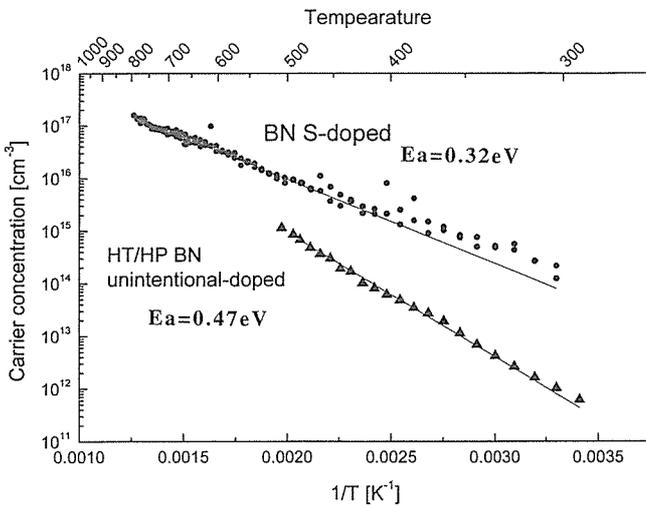


Fig.4.2.4 Carrier concentration of cBN single crystals as a function of temperature. ● S doped crystal, ▲ un-intentional doped crystal.

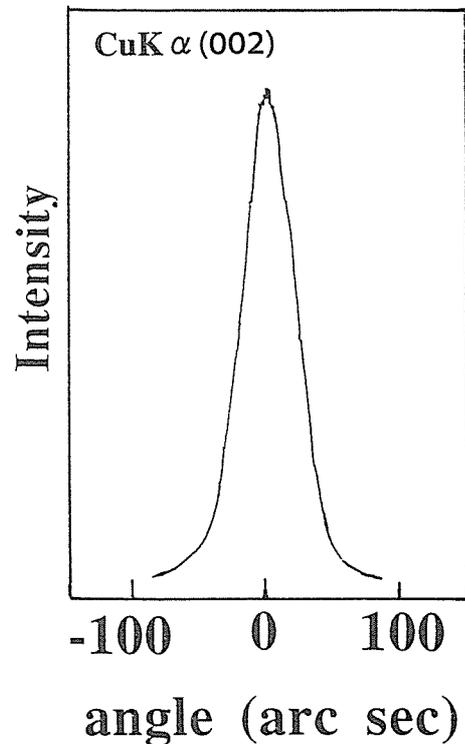


Fig.4.2.6 X-ray rocking curve of S doped cBN single crystal.

良質の IIb 型天然および気相合成ダイヤモンド(ホウ素添加 p 型半導体) では移動度はそれぞれ室温で1600と1000 cm^2/Vs 程度との報告がある¹²⁾。この移動度は加熱に伴い減少するが、この際結晶中の音響フォノンの熱活性による散乱の影響を受けていると考えられている^{11,12)}。これに対して、結晶の構造的不完全性や不純物の影響により、低い移動度と正の温度依存性を示す特性が報告されている。これらはキャリアが結晶中でイオン化した不純物による散乱の影響を受けているとして理解されており、その温度依存性は $T^{3/2}$ に比例する^{11,12)}。この場合には移動度がキャリア濃度の影響を受けることが知られている。今回の測定では、Fig.4.2.5 に示すように S 無添加試料の室温近傍の移動度の温度特

性は $T^{3/2}$ に比例する傾向が見られ、S を添加することによりキャリア濃度は増加し、移動度は減少するという結果となった。このように今回観測された cBN 単結晶の低い移動度とその温度依存性の原因は、結晶構造の不完全性や結晶中に含まれる不純物による影響を受けていると考えられる。

今回ホール効果を測定した S 添加試料の結晶性を評価するために 2 結晶 X 線回折(CuK α)による(002)面のロッキングカーブの半値幅を測定した。Fig.4.2.6 に測

定結果を示すように、半値幅は $\text{FWHM}=49\text{arcsec}$ 程度であった。cBN 単結晶を X 線ロッキングカーブにより評価した例はこれまでになく、測定された値に対する明確な判断の基準がない。今回得られた値は報告されている Ib 型の合成ダイヤモンド単結晶(窒素濃度200 ppm 程度)を若干上回る程度の値である¹³⁾。観測される半値幅は試料中の内部歪みにより広がり示すため、これが低い試料ほど内部の歪みは少ないことになる(IIa 型合成ダイヤモンドでは $\text{FWHM}=6\text{arcsec}$)。ダイヤモンドの場合には窒素の存在により半値幅が増加すると共にプロファイルの高角度側に構造が出現すると報告がある。同じ結晶の中央部分(半導体特性を評価した部分)で観測されるラマンスペクトルの半値幅は 3.0cm^{-1} 程度(TO モード)であり、今回測定に用いた S 添加 cBN 単結晶は、その品質に於いて改善の余地はあるものの、半導体特性を評価する上で妨げとなるような顕著な構造的欠陥(巨視的な亀裂、内包物など)は含んでいないと考えている。とりわけ cBN 結晶では仮に内在する欠陥により B-N 間に sp^2 結合を形成しても、これは絶縁性であるため、bulk の半導体特性を助長するとは考えにくい。そこで、上述したような特性(低い移動度と正の温度依存性)、あるいは S を添加しなくとも n 型の電気伝導性を示した要因は主として内在する意図しない不純物の影響を受けているものと考えられる。

cBN 結晶はダイヤモンドと同様に本来は無色透明の筈であるが、ほう窒化リチウムを触媒として合成すると赤橙色を示す。色の原因は不明であるが、これまでの認識では溶媒であるリチウム以外に酸素が主要な不純物として存在すると見られている¹⁴⁾。結晶の育成環境である高圧反応容器内部において酸素等の不純物の混入を避けることは極めて難しく、ダイヤモンド中に窒素が容易に取り込まれるように、cBN 中には酸素が取り込まれ易い。Wentorf の cBN の半導体化に関する最初の論文でもこの点が既に指摘されているが⁶⁾、cBN 中の酸素は n 型の特性発現に寄与している可能性が高い。このため現在のところ意図的に S のようなドナーを添加しなくとも反応系内の不純物酸素により n 型半導体結晶が得られたと考えられる。酸素がドナーレベルを形成していると考えれば、その予想される不純物濃度は数百 ppm のオーダーであり¹⁴⁾、これは良好な特性を得るための添加量よりもかなり大きいことが予想される。上述した測定された低い移動度とその温度依存性はドナーである酸素のヘビードープにより引き起こされた不純物イオン散乱の影響を受けている可能性が高

い。詳細について明らかにするためには標準試料の作製、SIMS 分析等を始めとする不純物濃度の定量的評価、試料の光学的特性の評価を行う必要がある。幾つかの試料について行ったカソードルミネッセンス(CL)観察によると、これまでに報告されていない短波長領域(230~250nm)での CL 発光が見られている¹⁵⁾。欠陥構造との関連など、明らかにすべき今後の課題である。

尚、今回電極として電子ビーム蒸着した Ti を用いた。p 型半導性 cBN 多結晶へのオーミックコンタクト形成には Ti の蒸着が有効であったが¹⁶⁾、今回の n 型単結晶に対するこの妥当性は十分に吟味する必要がある。n 型 cBN 結晶への適当な電極形成手法の確立は今後の重要な課題である。

一方、p 型、n 型の半導体特性を発現するために、cBN 結晶に上で述べた S の他にも Be, Si, 等の添加が知られている。しかしこれら添加物により、得られる結晶のモルフォロジーや色調は変化し、更に結晶中へのドーピングの不均質性を示唆する色の濃淡が見られる点が問題視されている¹⁴⁾¹⁶⁾。これに対して今回合成した S 添加の結晶では、結晶の色は赤みを帯びるが、その添加量に応じたモルフォロジーの変化や光学顕微鏡で見られる色調の不均質性は認められなかった。しかし育成した cBN 結晶の各成長セクターに応じたより詳細な不純物分布の評価は、ダイヤモンド中における窒素の解析等に習って今後進める必要があろう。

これに対してほう窒化バリウム触媒を用いてほぼ無色透明の cBN 単結晶が得られた^{5,7)}。同じ反応容器の中で同時に赤橙色の cBN 結晶も生成しており、この無色結晶の生成機構は不明であるが、ラマンスペクトルの半値幅(TO モード)は 2.5cm^{-1} 程度と、これまで得られている cBN 結晶の中では最も小さい。このように cBN の結晶中に含まれる不純物に応じた整理は今後の課題であり、その為には合成条件に応じた結晶の色調の変化をきちんと把握することが重要であろう。IIa 型ダイヤモンドのような高純度で無色透明の cBN 単結晶の合成条件というのは現在まで確立されていない。

4.3 おわりに

大型で良質の単結晶を得る上では自然核発生を抑えて十分な成長速度を確保することが本質的に重要であるが、この当たり前のことが、高圧下の cBN 結晶育成の場合には難しい。ダイヤモンドと cBN の結晶成長の大きな差はその律速過程に基づく成長速度の差にあると考えられるが、先に述べたように、自然核発生

を起こさせない条件に規定した場合の cBN 結晶の成長速度はダイヤモンドの数百から千分の一程度である。ダイヤモンドのようにカラット級の良質単結晶の合成を目指すとするればこのような成長速度は現実的ではない。

これに対して温度差法のもとで実験の再現性は劣るが自然核発生により 2~3 mm 程度の結晶が得られ、幾つかの試料についてホール効果、移動度等の半導体特性の評価がはじめて可能となった。

この際の成長速度はダイヤモンドと比較して1/20程度にまで向上している。この背景には高温側で自然核発生を抑制しつつ、成長速度を確保できた要因があり、ダイヤモンドでは見られない特徴といえる。このプロセスの詳細は明らかでなく実験の再現性にも問題があるが、cBN の育成に於いては自然核発生を伴わない種子結晶上のみでの成長の領域（成長速度は極めて遅い）と、多核発生による骸晶化となる成長の領域の間に少ない核発生で良質の成長を促す成長速度を維持できる領域が存在し、この領域が育成時の P-T 条件の揺らぎ、溶媒の純度により影響を受けやすいものと考えている。特に後者の育成溶媒の純度の効果を明瞭にすることが重要であり、これを制御するためには育成溶媒の調整プロセスにおいて酸素と水分に対する一層の管理が重要になることが最近の実験結果より定性的ながら明らかになりつつある。

尚、育成した結晶の半導体特性の評価結果より、結晶中の不純物制御の問題が再認識された。高压合成プロセスの中での不純物制御は容易ではないが、cBN 結晶の半導体材料としての可能性を引き出す上では、最も重要な点である。ダイヤモンドに対して cBN は化合物であるが故に、p,n 両半導体特性が比較的容易に発現できる。しかしその制御は不純物と共に B-N 化学量論比のずれを考慮する必要があり、容易ではない。合成した cBN 結晶中の不純物、欠陥等の評価結果と育成条件との正確な対応付けや、そのフィードバック（高純度化への指向）は今後の課題である。また本質的な問題として B-N 量論比の評価方法の確立が将来に向けての重要な課題であろう。

謝辞

本研究を進めるに当たり無機材質研究所の以下の方々のご協力を戴きました。研究全般に渡り終始貴重なご助言、ご協力を山岡信夫特別研究官（前、本ステーション総合研究官）に戴きました。結晶成長及び面方位の評価、光学特性評価、CL 観察等について有益な

ご助言、ご協力を先端センターの神田久生総合研究官に戴きました。cBN の結晶成長と評価に関して三島修独立研究官（前、本ステーション主任研究官）にご助言を戴きました。また RHEED, LEED 測定を始めとする表面構造の解析は同センター安藤寿浩主任研究官を始めとする CREST チームに、RHEED とオージェ分光測定、ラマン分光測定はそれぞれ同センター小泉聡、渡辺賢司両主任研究官、第 8 研究グループ中野智志主任研究官により行われました。試料のホール測定等の半導体特性評価は同センター寺地徳之科学技術特別研究員により行われました。X 線ロッキングカーブによる結晶性の評価は第12研究グループ田中高穂総合研究官により行われました。FB60H 高压合成装置の運用に際して大沢俊一氏（前、本ステーション技官）のご協力を戴きました。

紙面をお借りして以上の共同研究者の方々に感謝いたします。

References

- 1) R. H. Wentorf Jr., J. Chem. Phys., 36, 1990 (1962).
- 2) O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka, and O. Fukunaga, Science, 238, 181 (1987)., 三島修, 日本結晶成長学会誌, 16, 126 (1989).
- 3) 例えば 佐藤周一, 角谷 均, 高压力の科学と技術, 2, 305 (1993).
- 4) H. Sei, M. Akaishi, H. Kanda, T. Ohsawa and S. Yamaoka, in New Diamond Science and Technology, ed. R. Messier et.al., (MRS.Proc., Pittsburgh, PA 1991), pp. 1057.
- 5) 谷口 尚, 日本結晶成長学会誌, 25, 141 (1998).
- 6) 谷口 尚, 高压力の科学と技術, 8 171 (1998).
- 7) 谷口 尚, New Diamond, 56, 2 (2000).
- 8) T. Taniguchi and S. Yamaoka, Rev.High Press.Sci.and Tech., 7, 980 (1998).
- 9) T. Taniguchi and S. Yamaoka, in Polycrystalline Thin Films, ed.by Yalisov et.al., (MRS. Proc., Pittsburgh, 1997) p379.
- 10) 例えば 蒲生西谷美香, 坂口 勲, 羅 健平, 菊池優子, 谷口 尚, 安藤寿浩, New Diamond, 51, 17 (1998)., K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, T. Taniguchi, and T. Ando, Phys. Rev. B, 57, 7266 (1998).
- 11) 無機材質研究所報告書第104号
- 12) in "Diamond : Electronic Properties and Applications" edited by L. S. Pan and D.R.Kania, Kluwer Academic

- Pub., London, 1995) p.247.
- 13) 佐藤周一, 角谷 均, 高圧力の科学と技術, 4, 308 (1995).
- 14) 無機材質研究所報告書第78号
- 15) 神田久夫, 私信
- 16) T. Taniguchi, T. Osawa, O. Mishima and S. Yamaoka, Diamond and Related Materials, 2,1473(1993).

第5章 DAC/レーザー装置に関する技術開発と材料合成研究

5.1 緒言

前報告¹⁾で紹介したとおり、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル装置^{2,3)} (Fig.5.1.1) (以下、DAC/レーザー装置と略す)は、小さい試料容積ながら静的な圧力温度の発生領域が他の方法に比べて圧倒的に広いという特徴を持つ。実験中の温度・圧力も非接触に分光を用いて測定することが可能である。しかしながら、その一方で温度圧力勾配が試料中に生じることは必然であり、温度・圧力測定系の設計開発は、再現性の良い実験をおこなう上で非常に重要な位置を占める。本報告では、まず、開発をおこなった圧力・温度測定光学系ならびに測定方法の詳細を紹介する。また、差分法による数値シミュレーションから予測される試料室内の温度分布の計算結果について述べる。

合成装置としてDAC/レーザー装置を考えた場合、高温高压下で液体や超臨界流体を完全に封じ込める特徴を持つことが挙げられ、試料室は閉鎖系の多種多様な反応の場を提供することができる。本報告では、主に超臨界窒素流体に注目し、高压窒素雰囲気下で窒化ホウ素を融解急冷させた結果、生成したBN組成のナノチューブについて、その合成方法を述べる。また、その超臨界窒素流体を合成の反応源として用い、III族元素のホウ素、ガリウム、アルミニウムとの直接反応により、各々の窒化物の合成に成功した結果を報告する。

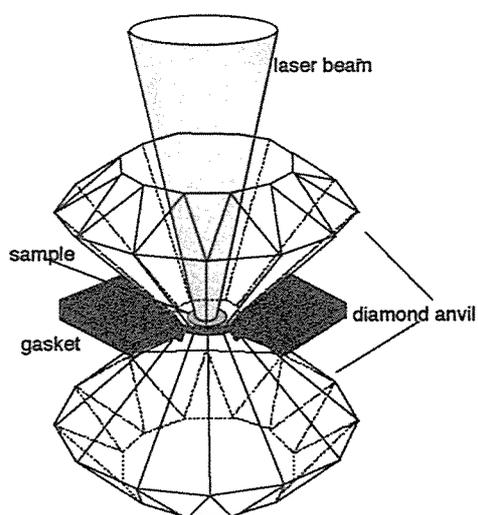


Fig.5.1.1 Laser-heated diamond anvil cell.

5.2 圧力・温度分光測定光学系の開発

DAC/レーザー装置において、圧力測定はルビーの蛍光線が圧力の増加に伴いほぼリニアにシフトする(0.36 nm/GPa)⁴⁾ことを利用しておこなわれる。しかしながら、ルビーの蛍光線は温度の上昇においても長波長側にシフトしていく(0.72nm/100K)。よって、ルビーを加熱領域から離して配置したり、温度効果の小さな圧力スケール(Sm: YAGの蛍光線)⁵⁾を用いるなどの工夫もおこなっている。また、温度は400~800nmの広い波長範囲の輻射を検出し、ウィーン輻射測から決定される⁶⁾。このように温度・圧力の決定において異なる波長分解能が必要なことから、加熱中に同時に測定を可能にする必要があることから、光学系に2台の独立した分光器を配置した。分光器に入射するまでの光路をFig. 5.2.1に示す。レーザー加熱中に圧力を測定するため、試料を固定したままアルゴンレーザーを駆動しルビーに照射する必要がある。よって、レーザービームの位置と分光器への入射位置を微動位置決め装置により連動させるよう設計した。温度測定は広い波長範囲を一度に測定するため、色収差の問題が生じる。屈折率には本来的に波長依存性があり、レンズを使う限りはこの影響を避けることはできない。本光学系では、反射光学系を使用することによって解決した。また、後に詳しく述べるように、加熱領域は均一ではなく温度分

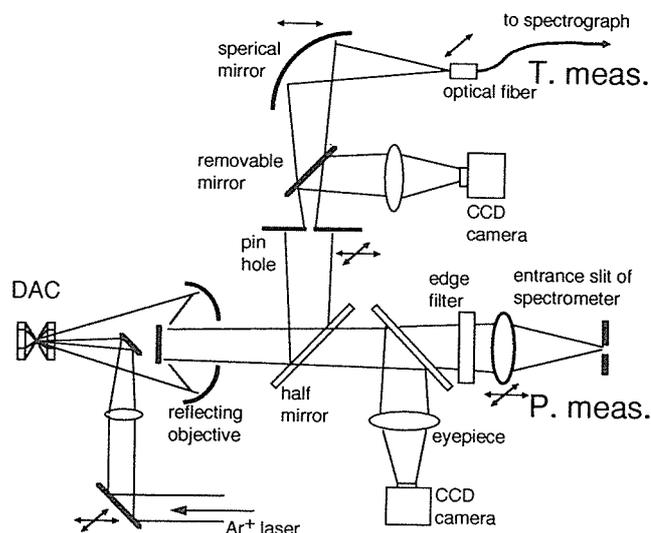


Fig.5.2.1 Optical system for pressure and temperature measurements in a DAC.

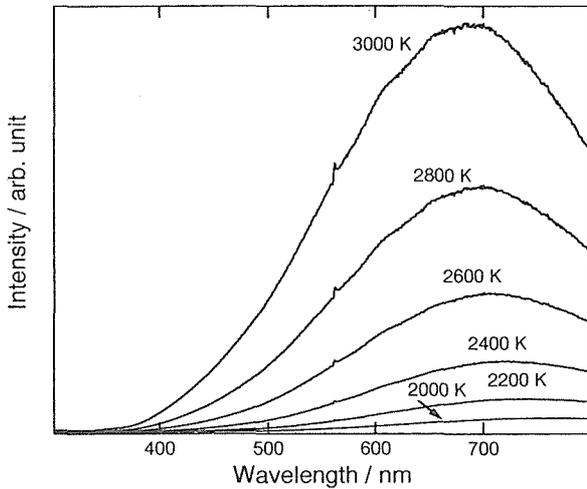


Fig.5.2.2 Radiation spectra from the sample in a laser-heated DAC.

布が見られる。正確に温度を測定するためには、加熱領域の中の任意の小さな領域からの光を観察する必要がある。それゆえ、コンフォーカルな光学系により、像の一部をピンホールによりサンプリングするような光学系を作成した。Fig.5.2.2 に本光学系により測定された温度の輻射スペクトルを示す。なお、光学系は NIST 規格でトレーサビリティが確認されているタングステンランプにより校正している。

5.3 数値シミュレーションによる試料室の温度分布解析

DAC/レーザー装置による実験は高圧下で非常に高い温度を発生することができる。しかし、その反面、試料の半径方向と深さ方向の両方に急峻な温度勾配を生じることが知られている。これは、レーザー加熱が試料を局部的に加熱する方法であるということと、アンビルであるダイヤモンドが非常に大きな熱伝導率を持つということに起因している。そこで、数値計算により試料室内の温度分布を見積もり、ならびに、レーザー遮断時の冷却速度についても同様に計算をおこなったので報告する⁷⁾。

計算は差分法をもちいておこない、対称性を考慮したのち DAC を236のセルに分割しておこなった。初期状態から出発して、全てのセルの温度の時間変化がなくなるまで、時間ステップごとに計算して温度分布を求めた。その後、内部発熱をすべて零にして、冷却速度を計算した。なお、時間ステップの計算には、クランクニコルソンの方法を使用した⁸⁾。計算で変化させたパラメータは、上下のアンビル間のギャップ、レーザービームの径、レーザー出力、試料（熱伝導率、比

熱、密度)である。

試料の半径方向と深さ方向の温度分布の計算結果の例を Fig.5.3.1 に示す。これらは、レーザービーム径が $100\mu\text{m}$ アンビルギャップが 15, 25, $45\mu\text{m}$ の場合について計算した結果である。試料はプラチナを想定した場合である。これによると、試料とアンビル面の間に非常に大きな温度勾配が存在するが、一方、試料の片面から加熱したのにもかかわらず、試料内部の温度勾配は小さいことがわかる。また、半径方向の温度分布はガウシアン分布をとり、その中心温度はアンビルギャップに強く依存していることがわかる。また、図には示していないがレーザービーム径を Nd: YAG レーザーのように $10\mu\text{m}$ 程度に集光した場合、温度勾配はより急峻になる結果が得られ、小さな出力でアンビル面の温度上昇を抑えた状態で高温の発生を実現できることがわかった。また、冷却スピードは $10\sim 100\text{K}/\mu\text{sec}$ と

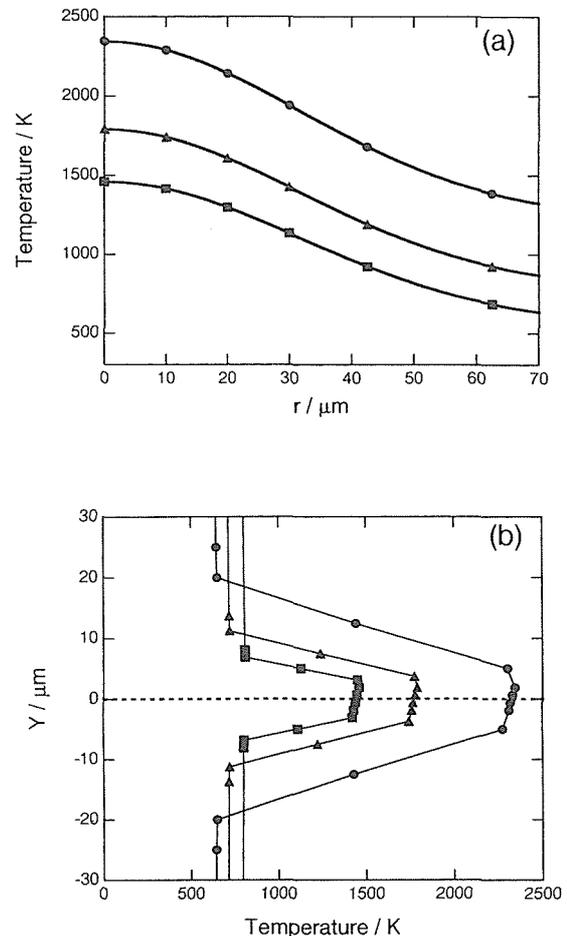


Fig.5.3.1 Calculated temperature distributions in a platinum sample heated by a laser. (a) Radial distributions of temperature at the sample surface. Circles, triangles, and squares correspond to the anvil gap of 45, 25, and $15\mu\text{m}$, respectively. (b) The temperature distributions along the Y axis.

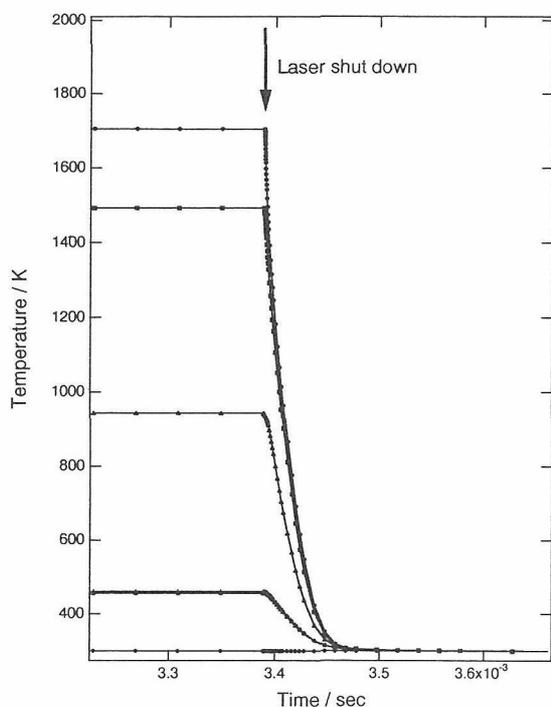


Fig.5.3.2 Calculated cooling speeds of laser-heated sample in a DAC.

非常に速く (Fig.5.3.2), DAC/レーザー装置が準安定な高温高压相の凍結実験に有効であることを示しているといえる。

5.4 BNの融解とナノチューブの生成実験

カーボンナノチューブはその特徴ある形状から、その発見当初⁹⁾から注目されており構造材やナノデバイスなどへの応用が期待されている。我々は、DAC/レーザー装置を使って超臨界流体窒素中でcBNを融解、再析出することによりBNの組成を持つナノチューブの生成に成功した^{10,11)}。

出発試料はBN-LiH系で合成された単結晶のcBNで10 μ m程度の厚みの試料を圧力媒体の窒素と共に低温でDACに封入した。その後10GPaまでの圧力下でCO₂レーザーを使用して加熱をおこなった。レーザーのビーム径は約100 μ m、温度は約5000Kで、加熱時間は数秒から十数秒であり、レーザーを遮断することにより急冷された。Fig.5.4.1に実験中の写真を示す。減圧回収後、高分解能走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) で観察したところ、加熱部位が針状およびフレック状に変化していることがわかった。この部分を透過型分析電子顕微鏡および電子線エネルギー損失スペクトル分析 (EELS) を用いて、組成分析ならびに構造の観察をおこなった。

Fig.5.4.2 に典型的なBNナノチューブとそのEELS

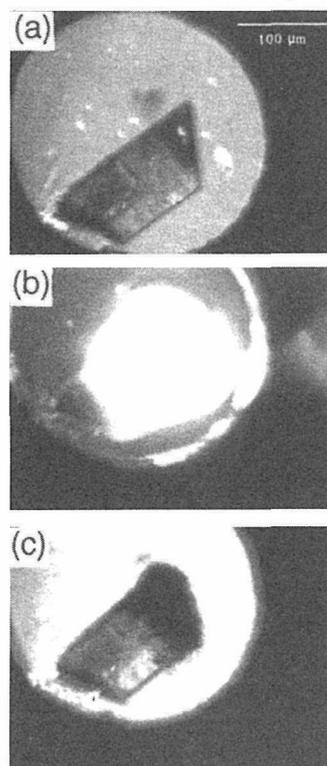


Fig.5.4.1 (a) Photomicrograph of cubic boron nitride at 8.4 GPa in a DAC with a transmitted light before laser heating. (b) The sample irradiated by a CO₂ laser. (c) The sample after heating. The heated area change into fine particles.

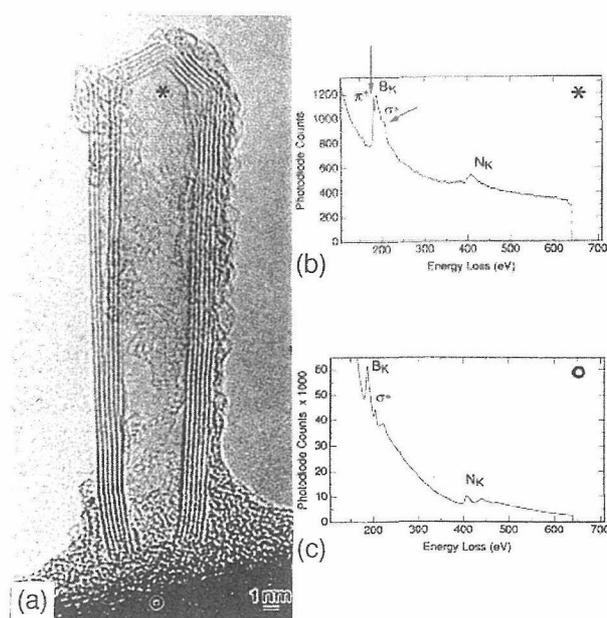


Fig.5.4.2 HRTEM image of representative polygonal nanotube in the laser-heated BN at a nitrogen pressure of 10.1 GPa and typical core electron K-shell EELS spectra from the nanotube area (b) and the base of nanotube (c).

パターンを示す。得られたナノチューブは3~8の殻をもち、中央部は中空である。先端部分は閉じてその角度は 85° ~ 130° と多様である。ナノチューブのEELSパターンによると、ナノチューブの結合は π^* および σ^* の双方を持っていることからhBN的なものと考えられる。また、組成をBおよびNの各々の強度比から見積もったところ、ほぼB/N~1であることがわかる。また、ナノチューブ基部は π^* 結合が欠落しており、cBNであることを示す。つまり、これはナノチューブがcBN上に成長していることを示している。カーボンナノチューブは真空中での放電による気相成長により生成されるが、本研究におけるBNナノチューブでは超臨界流体への溶解および急冷による再析出の過程を経ている。このように、真空(超低压)と超高压という全く異なった環境で類似のモルフォロジーを持つものが生成されることは非常に興味深いことであるといえよう。

5.5 超臨界窒素流体を利用した窒化物の反応合成実験

5.5.1 はじめに

気体を臨界温度をこえた温度で圧縮すると、液体にはならず超臨界状態となる。一般に超臨界状態は、気相と液相の区別がない状態といわれ、その状態にある超臨界流体は、化学的親和性のある物質を溶解することから、これを利用して、物質の分離・抽質などに利用されている。また、高温の超臨界流体は、気相的な活発な分子運動と、その一方で液相的な密度の高さを兼ねあわせるという、反応においてきわめて活性な場を提供すると考えられる。しかしながら、気体に高压をかけて超臨界状態にすることは、高压容器の強度やシールといった技術的な問題があり、必ずしも容易ではない。DAC/レーザー装置は、超高温の高压下で超臨界流体を確実に封入することができる。これらの流体は加圧すると容易に固化するが、数10GPa以上の領域において、レーザーを照射することにより、高压下で 3000°C 以上もの超高温の超臨界状態を実現することが可能である。本研究では、このようにして得られる窒素の超臨界流体を反応源として、ホウ素、ガリウム、アルミニウムといったIII族の元素から各窒化物の合成を試みたので報告する¹²⁾。

5.5.2 窒化ホウ素の合成

立方晶窒化ホウ素の合成は高压下では LiCaBN_2 等¹³⁾の融剤を使用する方法が一般的であるが、DAC/レーザー装置を用いると、ホウ素と窒素のみから合成するこ

とが可能である。この場合、窒素は低温でDAC中に封入する。Fig.5.5.1に示されるセルの試料構成によると、ホウ素の量に比べて窒素は過剰に供給されることになる(試料容積の80%程度)。約15GPaにおいて、 CO_2 レーザーを照射するとホウ素は激しく加熱される。その温度は2500Kに達し、同時に、ホウ素を取り巻く窒素が流体化し反応に寄与する。反応の進行は、レーザー照射部分が透明化してゆくことにより確認できる(Fig.5.5.2)。反応時間は非常に速く、十数秒で試料全体が透明化する。反応前後において、試料の外形は大きくは変わらず、反応後、平板状の立方晶窒化ホウ素の試料が回収できる。Fig.5.5.3に出発試料のホウ素と回収試料の立方晶窒化ホウ素のFE-SEM写真を比較する。窒化ホウ素の粒径は、反応前のホウ素と比べ大きくは変化せず、かつ表面の形状も平坦さを保持している。また、粒径が比較的均等かつ緻密であることも注目される。このことから、流体化した窒素は、ホウ素の粒間より浸透、反応し溶解過程を経ることなく窒化ホウ素を形成すると考えられる。立方晶窒化ホウ素は、 CO_2 レーザーの波長($10.6\mu\text{m}$)とほぼ一致したフォノンモード(TOモード、約 1000cm^{-1})を持つ¹⁴⁾。そのため、表面

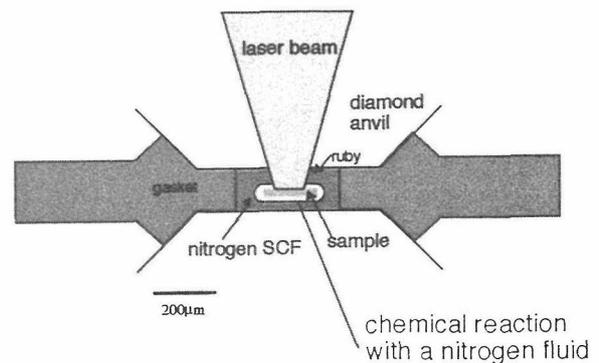


Fig.5.5.1 Sample assembly of the laser heated DAC.

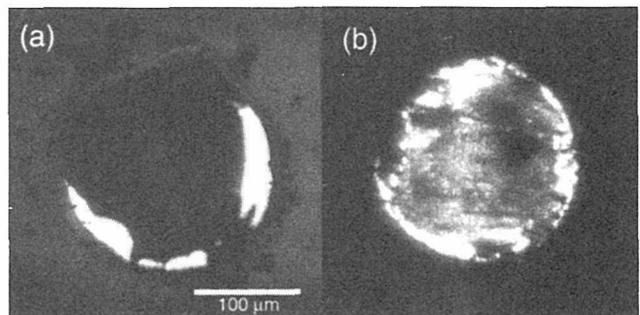


Fig.5.5.2 (a) Photomicrograph of a boron sample at 15 GPa in a DAC before heating. (b) The sample after heating with a CO_2 laser. Graphite changes into a transparent phase.

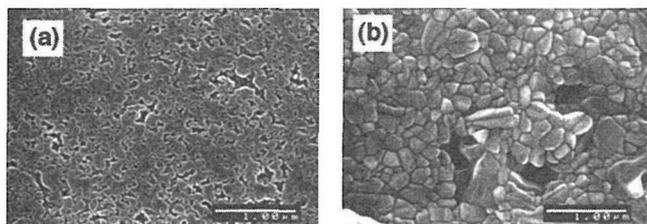


Fig.5.5.3 Comparison of the surface of the samples. (a) Boron as a starting sample. (b) After the reaction with nitrogen, the boron changes into a sintered cubic BN.

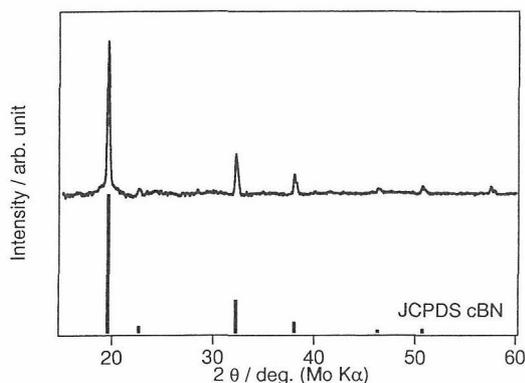


Fig.5.5.4 X-ray diffraction pattern of the quenched product from the reaction of boron with nitrogen. Peaks can be assigned to the cubic BN phase.

から形成する立方晶窒化ホウ素は、レーザー光をより吸収する方向に働き、温度は上昇する。その結果、反応は促進し、ホウ素全体がすみやかに窒化ホウ素に変換すると考えられる。また、X線回折パターン(Fig.5.5.4)には立方晶窒化ホウ素以外のピークは出現せず、得られる試料が均一な相であることを示している。また、オージェ電子分光による組成分析の結果、B/N比はおおよそ1を示し、このように窒素の供給が過剰な環境下で窒素に富む相¹⁵⁾の出現はないことが検証された。

5.5.3 窒化ガリウムの合成

ガリウムは、CO₂レーザーの波長を反射してしまうので、Nd:YLFレーザーを加熱源として使用した。ホウ素と異なりガリウムは融点が低く、室温付近で融解する。しかしながら、1000K程度の温度では反応は進まず、窒素流体の中で金属ガリウムが単に融解するのが観察された。14GPaの圧力下では2000K付近から反応が進み、透明な窒化ガリウム(ウルツァイト型)が生成する。このことからガリウムの融解と反応には相関はなく、ある温度を境に反応が進むことがわかる。Fig.5.5.5に回収した窒化ガリウムのFE-SEM像を示す。先に示した窒化ホウ素の場合と比べ、結晶成長形態が異なる

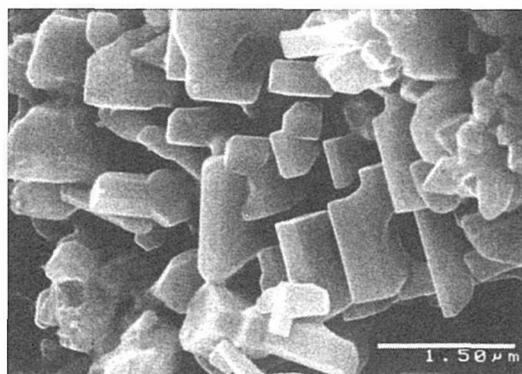


Fig.5.5.5 FE-SEM photograph of the GaN crystals produced by the reaction of gallium with nitrogen.

ることが明瞭に観察される。結晶外形は六角柱あるいは平板状のものが多く結晶面もスムーズである。これらは窒化ガリウムの反応生成過程において、ガリウムが一度窒素流体中に溶解した後、再析出していることを示していると思われる。これは、前述の窒化ホウ素が、ほとんどホウ素の溶解を経ないで反応することと対照的であるといえ、超臨界窒素流体への溶解度が、元素によって大幅に異なることを示しているといえる。

5.5.4 窒化アルミニウムの合成

窒化アルミニウムに関しては、Nd:YLFレーザーで加熱中、非常に激しい発熱反応が生じた。そのため、10GPaの圧力で温度は数秒で3000K以上に達し、コントロールは困難となった。窒化アルミニウムの場合も窒化ガリウムと同様、その結晶成長パターン(Fig.5.5.6)から、溶解析出過程を経て反応するものと考えられる。わずか数秒間の反応で、このような規則正しい成長パターンが形成することは、流体中での核形成および原子の挙動が非常に速いことを示しているといえる。また、顕微ラマンスペクトル(Fig.5.5.7)は結晶粒が小さいにも関わらず、シャープなピーク形状を示しており、結晶性が良いことを表している。また、窒化アルミニウムは窒化ガリウムと同様の結晶成長過程を経ている。よって、出発試料を混合物にすれば、この手法によりGaAlN等の混晶の生成が可能であるかもしれない。

5.6 まとめと展望

高温高压超臨界流体への物質の溶解および反応に関する研究は、それほど多いとはいえず、特に無機化合物合成への応用例は少ない。高压合成に関して、超臨界流体を経由すれば、反応経路の選択の幅が広がる利点がある。立方晶窒化ホウ素の例をその典型とするよ

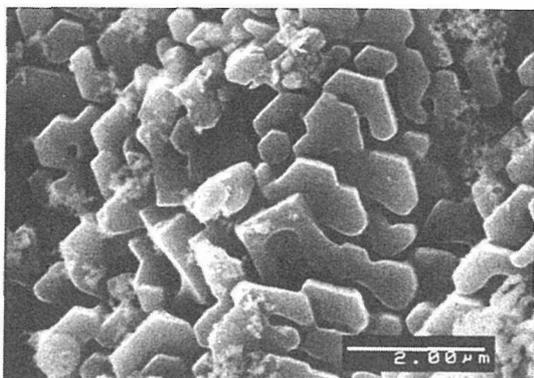


Fig.5.5.6 FE-SEM photograph of the AlN crystals produced by the reaction of aluminum with nitrogen

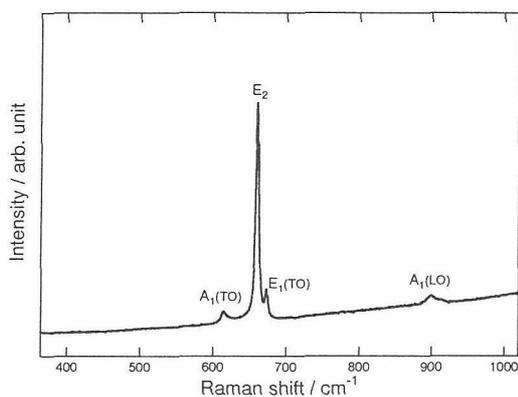


Fig.5.5.7 Raman spectra of the AlN crystals.

うに、低圧相を経ずに元素間から直接高圧相を生成するといった、いわば、離れ業的な合成も可能となる。また、BNナノチューブの合成に見られるように、非常に高温の超臨界流体中では、気相成長で合成されるような物質の合成も可能である。この合成法により得られる試料の量はきわめて少ないが、微小試料の解析技術と組み合わせることにより、DAC/レーザー装置が多岐にわたる、活性な反応の場を、ミクロの合成装置として提供することは疑いない。今後は、さらに光反応を含めた DAC/レーザー装置の更なる技術を培い、

広い意味での高圧光化学反応実験を指向して行きたい。

参考文献

- 1) 無機材質研究所研究報告書第84号 67-71 (1995).
- 2) 遊佐斉, 竹村謙一, ニューダイヤモンド 39, 2 (1995).
- 3) H. Yusa, K. Takemura, Y. Matsui, H. Morishima, and K. Watanabe, Appl. Phys. Lett. 72, 1843 (1998)
- 4) H.K.Mao, J. Xu, and P. M. Bell, J. Geophys. Res. 91, 4673 (1986).
- 5) H. Yusa, and T. Yagi, J. Appl. Phys. 75, 1463 (1994).
- 6) 遊佐斉, 高圧力の科学と技術 8, 49 (1998)
- 7) H. Morishima and H. Yusa, J. Appl. Phys., 83 (1998) 4572.
- 8) W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, Numerical Recipes in C (Cambridge University Press, 1988).
- 9) S. Iijima, Nature. 354, 56 (1991)
- 10) D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, and H. Yusa, Appl. Phys. Lett., 69, 2045 (1996)
- 11) H. Yusa, M. Eremets, D. Golberg, K. Takemura, K. Kurashima, and Y. Bando, Rev. High Pressure Sci. Technol., 7, 1057 (1998)
- 12) H. Yusa, in proceedings of XVII AIRAPT Conference, edited by M. H. Manghnani, in press.
- 13) O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka and O. Fukunaga, Science 238, 181 (1987)
- 14) M. Eremets, M. Gauthier, A. Polian, J. C. Chervin, J. M. Besson, G. A. Dubitskij, and Ye. Ye. Semenova, Phys. Rev. B52, 8854 (1995)
- 15) C. S. Yoo, J. Akella, H. Cynn, and M. Nicol, Phys. Rev. B56, 140 (1997)

第6章 衝撃超高压力に関する研究

6.1 はじめに

衝撃波を利用した超高压力発生法は、慣性により粒子加速を行うことで高密度状態を実現するため、物質の機械的強度をはるかに越えた応力場を固体中に発生することが可能である。また、流体力学的な基礎で圧力が決定できるため物理量としての絶対的圧力が扱える。そのため衝撃圧縮で得られるデータは、静的圧縮状態の圧力を知るための較正用データとなっている。従って、衝撃圧縮法での超高压力の発生は、その物質科学への応用のみならず、基礎科学においても大変重要なものである。

衝撃波の発生は、種々な方法で行うことが可能であるが、ここでは高速に加速された平板の平面衝突によって発生する衝撃波を利用する。この時、超高压力の発生の観点からは、より高速で衝突させることより高密度な衝撃インピーダンスの大きい物質を衝突させることが重要なパラメータである。

本報告の期間である1995年4月から2000年3月までに新たに技術開発した衝撃圧縮装置は、二段目の駆動ガスに水素ガスを使用して飛翔体高速化をすすめた二段式軽ガス銃とパルスレーザーによる微小飛翔体の加速装置（レーザーガン）である。また衝撃圧縮状態解析用装置としてはラマン分光測定、衝撃温度計測、および衝撃圧縮状態式決定用光学システムなどが主なものである。従来からの一段式火薬銃を用いた回収実験法による相転移、化学反応、衝撃変成などの研究についても行った。これらの研究結果および開発情況につ

いて報告する。

6.2 衝撃超高压力発生法の開発

二段式軽ガス銃の装置自体については、1995年版の報告書¹⁾の中でヘリウムを駆動ガスとして使用した場合の結果について既に報告してある。その後、2段目の駆動ガスとして水素を使用することで飛翔体速度の高速化をすすめた。また衝撃圧縮状態式を決定する計測システム、つまり衝撃波速度と粒子速度の同時計測や発光スペクトルから衝撃温度の計測などを確立した。更に、二段式軽ガス銃での飛翔体速度の限界を越える領域での超高压力発生技術の開発のために、パルスレーザーによるプラズマ加速（レーザーガン）についての微小飛翔体の速度について検討を進めた。

6.2.1 二段式軽ガス銃

2段目の駆動ガスはピストンの急速な移動によって断熱圧縮されるので、ピストンの移動位置の関数としてガス圧は決まる。この時の温度上昇は装置の発射管の内面の磨耗や材料の水素脆性に影響を及ぼすので、考慮する必要がある。

実際の実験では、Fig.6.2.1 に示されているように低速度（約4 km/s まで）はHeを使用し、それ以上の速度を得るためには水素を駆動ガスに使用している。同一の火薬量、ピストン重量、初期水素圧、第2ダイヤフラム厚さの場合でも、飛翔体重量が軽くなれば速度は速くなり、重くなれば速度は遅くなるのがわかる。

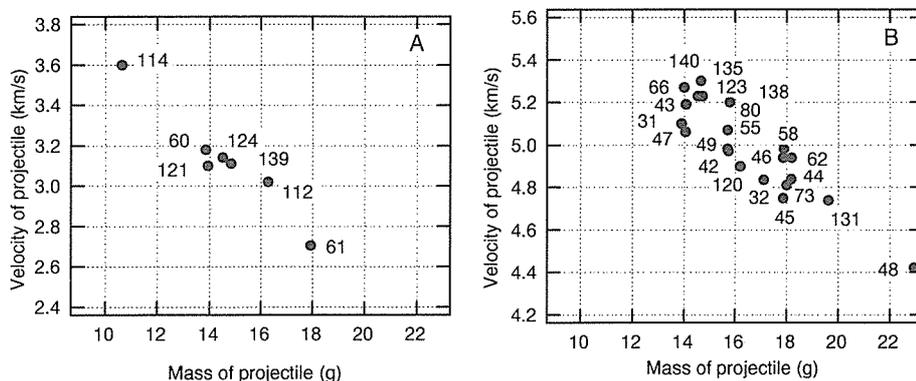


Fig.6.2.1 Relationships between mass and velocity of projectile with driving gas of He (A) and H₂ (B). (A) initial gas pressure of 0.15 MPa, mass of piston 2.3 kg, and mass of propellant 140g. (B) initial gas pressure of 0.7 MPa, mass of piston 3.9 kg and mass of propellant 300g.

また全く同一条件での速度のばらつきは、水素使用の時約3%であることがわかる。水素使用で、現在速度が計測され実験に成功しているのは発射管内径18mmの場合で6.55km/秒である。通常の実験では、発射管内径は25mmに設定してある。

水素使用時の安全対策としては、(i)衝突チャンバー内の電気系統（ピン用高電圧）は衝突後直ちに切断する機能を作動させる、(ii)二段式軽ガス銃の速度計測の連続X線発生器へは、窒素ガスを流して、X線用の窓が破壊された時でも水素ガスが高周波電源と接触しない。(iii)二段式軽ガス銃発射後チャンバーの計測用窓に穴があいても、流入する空気量より急速に窒素ガスをチャンバーにパージし水素の爆発限界に達しないようにする。(iv)二段式軽ガス銃の上部の電気系統は防爆型を採用し、それが出来ないものは、水素使用時は主電源を切断する。(v)天床及び漏れが想定される部分に水素ガス検出器を設置し、検出器が作動したら自動的に強制ファンがまわり水素ガスを急速に上部に引き上げる。(vi)発射後は、カメラモニターで安全を確認してから観測室から実験室に入室する。火薬と水素ガスを同時に使用するため、十分な安全を確保するよう細心の注意をしている。発射マニュアル作りには、リバモア国立研究所での二段式軽ガス銃発射マニュアル等を参考にした。

6.2.2 レーザーガン

パルスレーザーを金属箔膜に照射しその金属は一部プラズマ化し、それは自由膨張する。この時適当な厚みの金属膜が残っているとこの膨張プラズマによって加速される。この加速された金属箔の高速衝突によ

って衝撃波を発生させるものである。この時金属箔には衝撃波が発生し衝撃圧縮を受けるが、試料ターゲットは常温常圧の状態のままであり、初期状態が既知として決定される。直接レーザーを試料ターゲットに照射しても衝撃波を発生させることも可能だがこの場合には、試料の初期状態が変化し、圧縮状態を解析するのに複雑さが増すので、高速衝突による衝撃波の発生を採用する。基本的な構成は、Fig.6.2.2に示されるようにテーブルトップ型のオッシレーターと複数の増幅器からなる²⁾。ビームのなめらかな空間的プロファイルや時間的プロファイルを得るためにシーダー光を入れ、真空スペシャルフィルターを通す。真空チャンバーの外に、集合レンズを設け最大64mmのビームをターゲット上で直径1mm程度に焦る。レーザーは、100ピコ秒から10ナノ秒のパルス幅(FWHM)をもち、出力は最大で100Jのパルスとなる。出力は増幅器の数やキャパシターへの充電圧を変化させることで、応範囲に連続的に変えることができる。

加速される金属箔の速度の時間変化をレーザー干渉計(VISAR)³⁾を用いて計測し、そのモニターはストリークカメラでの流し撮りに基づき高時間分解で速度に変換する。この計測システムはFig.6.2.3に示されている。このシステムで使用する連続光のレーザーは、波長532nmで最大出力5Wである。このレーザーはファイバーを通して金属箔の反対側を照らし、加速され動きだすとそのレーザー波長が速度の関数として変化することを利用して計測する⁴⁾。具体的には、90°位相のずれた2つの干渉縞をつくり、その変化の差から加速度の増減を決める。また干渉縞の観測は、それぞれビームスプリッターで2分割し位相差180°の2つの信号の差をと

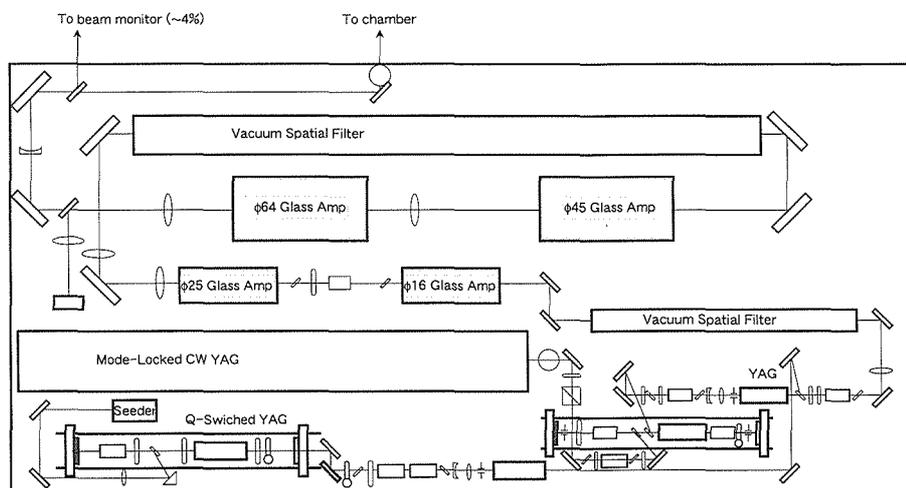


Fig.6.2.2 NIRIM pulse laser equipment for generation of strong shock waves.

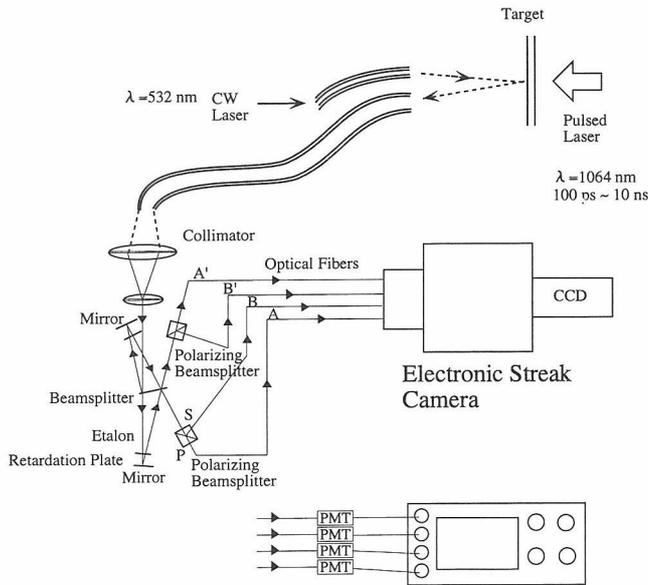


Fig.6.2.3 Laser velocimeter with electronic streak camera and PMT/oscilloscope.

ることでノイズの影響を最小限にすると同時に信号の強さを2倍にし、微弱な信号変化を読み取るように工夫がされている。また速度と干涉縞の関係は、光路差をつくることで時間差をつくり干涉縞をつくるため、幾つかのあらかじめ決まった厚みのエタロンを用意しておくことで干涉縞1個当りに相当する速度が決定できる。この光路差に相当する時間が光学系の立上がり時間に相当することになる。詳細については Hemsing (1979)⁵⁾を参照されたい。この測定法による誤差については、干涉縞1~2個の測定条件で測定速度誤差が1~2%程度の範囲である (Barker, 1999)⁶⁾。実験結果の一例が Fig.6.2.4 に示されている。測定条件に依存するが、50p 秒の時間分解が実現できる。

レーザーと金属箔との相互作用および発生プラズマによる微小飛翔体の加速について流体力学的な一次元計算機コード MULTI7⁷⁾によるシミュレーションを行い最適パラメータの選択や実験結果との比較を行った²⁾。熱力学的データや状態式量は SESAME Table⁸⁾を使用した。Al 金属箔については、比較的良い一致を示すことが明らかになった。

6.3 衝撃圧縮状態物質の状態計測法の開発

6.3.1 レーザー分光法による衝撃圧縮状態のその場観察

高压下で生成された高压相などの中には常圧では安定に存在できず低压相に戻ってしまうものがしばしばある。このことは圧縮時間が非常に短く (ナノ秒~マイクロ秒) 急激な圧力上昇を伴う衝撃圧縮の場合特に

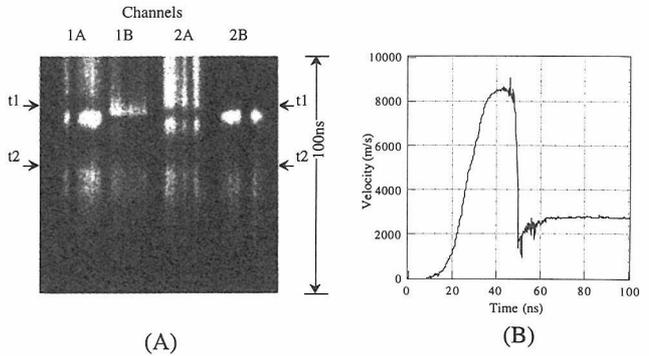


Fig.6.2.4 (A) A streak record of 4-channel signals from VISAR with VPF=5.801 km/s/fringe. Al flyer starts to move at t1 and impacts on the glass at t2. (B) Calculated velocity profile from the record (A).

重要で、衝撃圧縮過程において存在する不安定な非平衡状態や反応中間体などをその場観察で調べることは衝撃誘起現象の機構を理解する上で重要である。静的圧縮の場合その場観察が比較的容易であるのに対して衝撃圧縮 (動的圧縮) の場合は技術的に大変困難である。これまでの報告で種々のレーザー分光法が衝撃圧縮状態のその場観察に適応できることは示されているが⁹⁾、低衝撃圧において2~3のグループによる優れた実験¹⁰⁻¹¹⁾はあるものの、衝撃圧縮に関する研究においてレーザー分光法を用いた局所的その場観察は始まったばかりだと言える。

本研究では衝撃圧縮状態にある物質の構造、特に振動構造及び電子構造をその場観察するためにシングルパルスレーザーラマン (及び蛍光) 分光装置の立ち上げ及び火薬銃と組み合わせての実験を行った。試料は比較的ラマン強度の強いベンゼン及びそのモノ置換体であるニトロベンゼンとヨウ化ベンゼンを用い、振動ラマンスペクトルのその場観察を行った。

レーザー分光装置の概略図を Fig.6.3.1 に示す。励起光は YAG の倍波 (532nm, 8 ns) を用いた。トリガーピンを用いて YAG レーザーを同期させ衝撃波が試料を通過し終る直前に試料にレーザーパルス照射し、散乱光を集光した後、光ファイバーで分光器に導入した。このときノッチフィルター (N.F.) で励起光を除去した。分光器で分散された光をイメージインテンシファイヤー (I.I.) で増幅し CCD カメラでスペクトルを撮影した。

飛翔体 (Projectile) の加速には一段式火薬銃 (口径 30mm) を用い、重さ 40g あまりの飛翔体を最高 2 km/s 程度まで加速しターゲットに平面衝突させた。フライヤー及びドライバプレートにはアルミニウム板を

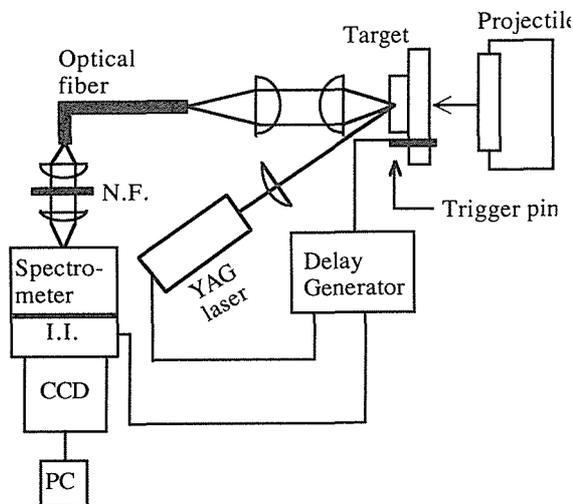


Fig.6.3.1 Schematic diagram of single-pulse laser Raman system for shock compression experiment.

用い、最高圧約7.5GPaの範囲で実験を行った。試料としてベンゼン(密度0.875g/cm³), ニトロベンゼン(1.20g/cm³), ヨウ化ベンゼン(1.83g/cm³)を用いた。いずれのスペクトルにも2本の強いラマン線が存在する。いずれの試料も常温常圧で液体であるが加圧すると簡単に固化する。液体の衝撃圧縮では温度も非常に高くなるので圧縮状態においても用いた試料はいずれも液体状態を保っていると考えられる。

Fig.6.3.2に典型的なラマンスペクトルを示した。単パルス実験であるためS/N比はあまり良いとは言えないがそれぞれ2本の最強線については問題なく観測することができた。いずれのラマン線も圧縮下で高波数側にシフトしていることがわかる。強い分子間相互作用など特別な場合を除けば、加圧下において一般に伸縮振動モードの振動数は増加する。これは圧力下において分子は周りから押さえ付けられ結合距離が短くなるため見かけ上分子内の結合の力の定数が大きくなり振動数が増加するわけである。

いくつかの衝撃圧においてラマンスペクトルを測定しラマン線のシフト量を衝撃圧に対してプロットした図をFig.6.3.3に示した。ヨウ化ベンゼンを選んだ理由は密度の違いが高圧下の振動スペクトルに及ぼす影響を見るためであったがベンゼンのシフト量とほぼ等しく密度の影響はほとんどないと考えられる。Fig.6.3.3において最も特徴的なのはニトロベンゼンのシフト量が他の試料のシフト量に比べ小さいことである。特にNO₂ stretchingモードのシフト量は極端に小さい。ニトロベンゼンは他の試料とは異なり強い極性があり分子間相互作用が強い。強い分子間相互作用の存在がニトロベンゼンのシフト量の大きさに深く関わっていると考

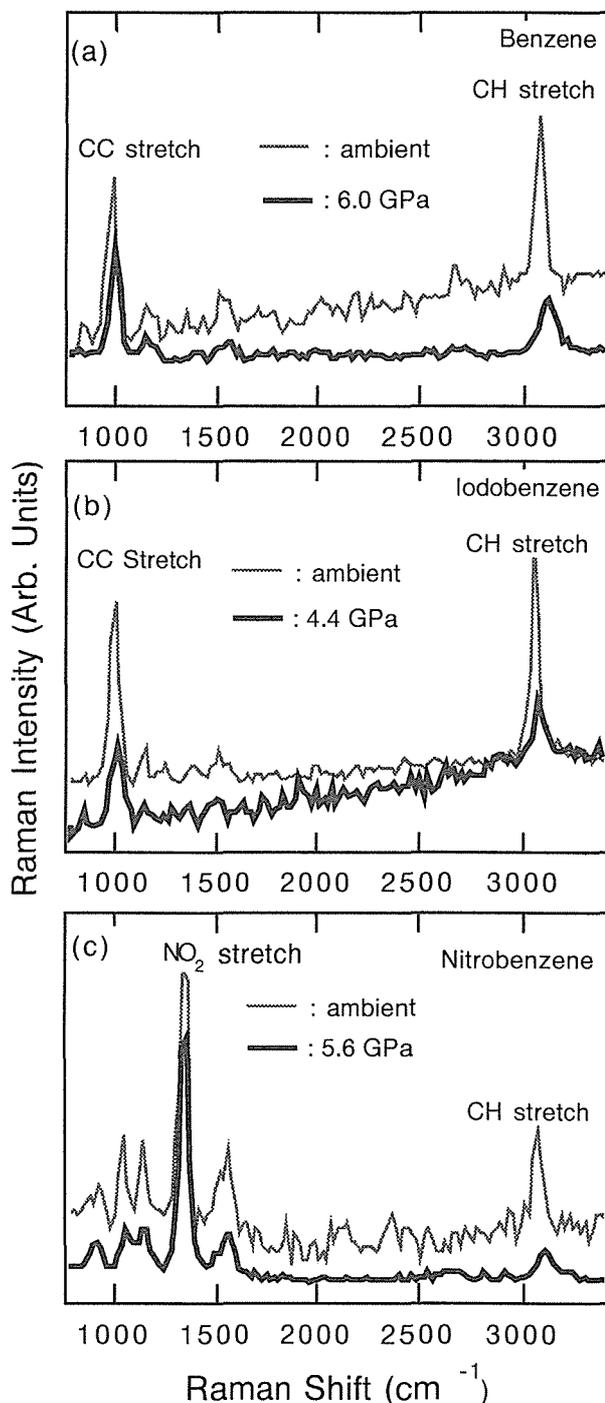


Fig.6.3.2 Raman spectra of benzene, iodobenzene and nitrobenzene. All spectra were taken with a single laser pulse (532 nm, 8 ns, ~20 mJ) as an excitation light source.

られる。ニトロベンゼンの強い分子間相互作用はニトロ基の付加によりもたらされた性質であり、そのためニトロ基の振動数の変化にその影響がより強く現われていると考えられる。

静的圧縮実験において強い水素結合を持つ物質の特定のラマン線(水素結合に関与する振動モード)が加圧下で低波数側にシフトすることが知られており¹²⁾, 今回の結果も同様の機構が関与していると考えられる。

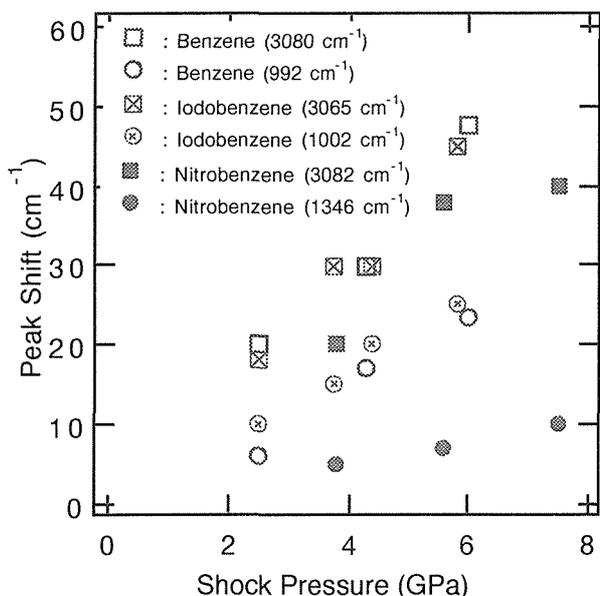


Fig.6.3.3 Pressure dependent Raman peak shifts of 6 vibrational modes. The uncertainties in the peak shifts are about ± 5 cm⁻¹.

また、今回の結果は試料がごく一般の有機溶媒であるため、圧力の見積もりが難しい衝撃圧縮実験（レーザーショックなど）の圧力スタンダードデータとして利用することができる。

6. 3. 2 熱放射スペクトルによる衝撃温度の測定

衝撃圧力は比較的精度良く決定できるのに対し衝撃温度を精度良く決定することは難しい。通常、計算により衝撃温度を推定するが高温高压での熱力学的情報が不十分なため精度が良いとは言えない。従って、実験的に衝撃温度を測定することが必要であり、それにより高温高压での熱力学的情報、状態方程式などを求めることができると共に高温高压での物質の相転移などを調べる有効な手段となる。高温の物質は激しく熱放射する。放射スペクトルは黒体放射（灰色体放射）とほぼ一致すると考えられるため衝撃圧縮状態にある高温物質の放射スペクトルを測定し黒体放射スペクトルと比較することにより衝撃温度（色温度）を求めることができる¹³⁾。

本研究では発光スペクトル測定装置を製作し二段式軽ガス銃に取り付け衝撃圧縮状態にあるソーダライムガラスの熱放射スペクトルを測定した¹⁴⁾。製作した発光スペクトル測定装置は平均的な衝撃温度を測るためのOMA (Optical Multichannel Analyzer)と衝撃温度の時間変化を見るための4チャンネル光電子増倍管(PMT)からなる。

装置の概略図を Fig.6.3.4 に示す。それぞれの PMT

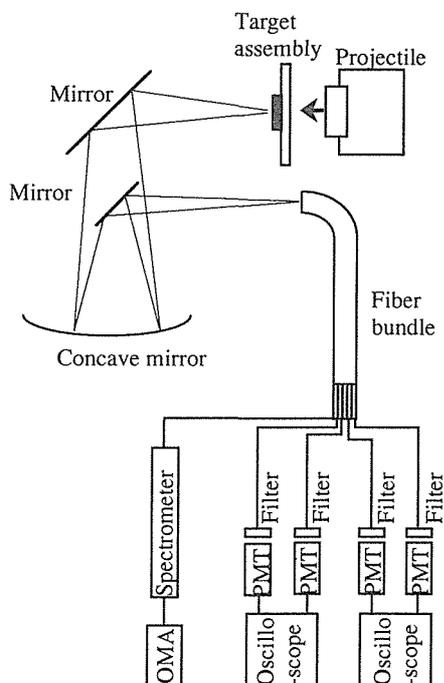


Fig.6.3.4 Schematic diagram of fiber-coupled optical pyrometer.

の入口にバンドパスフィルター(400nm, 500nm, 600nm, 800nm)を置き、4 波長での発光強度の時間変化を測定する。OMA は512個のフォトダイオードからなり約450 nm の波長領域(可視)での測定が可能で、指定した時間間隔内の発光の積分強度を波長に対して記録する。いずれの場合も標準ランプを用いて発光強度のキャリブレーションを行った。飛翔体の加速は二段式軽ガス銃を用いて行った。衝撃圧は飛翔体速度を測定しインピーダンスマッチ法により求めた。試料は厚さ約 3 mm のソーダライムガラスを用い試料表面の中心約 1 cm²からの発光を観測した。

Fig.6.3.5 に種々の衝撃圧での OMA スペクトルを示す。実線はスペクトルと良く一致するように選んだ Plank 関数(灰色体放射関数)である。スペクトルのピーク位置が衝撃圧と共に低波長側に移行するのがわかる。つまり、衝撃が強い程衝撃圧縮状態にある試料の温度も高くなることを示している(スペクトルから推定される衝撃温度を図中の括弧の中に示した)。Fig.6.3.6 には PMT データをキャリブレーションして得られた絶対放射強度から計算した衝撃温度と放射率の時間変化を示した。衝撃波が試料内を伝搬する間(0.35 μ s~0.6 μ s), 熱放射光強度はほぼ一定であることがわかり、その結果衝撃温度もほぼ一定になっている(Fig.6.3.6)。PMT データから求めた衝撃温度は OMA スペクトルから得られた衝撃温度と実験誤差内で一致する。TABLE 1 に実験結果をまとめて示した。

今回のソーダライムガラスの実験ではすべての衝撃

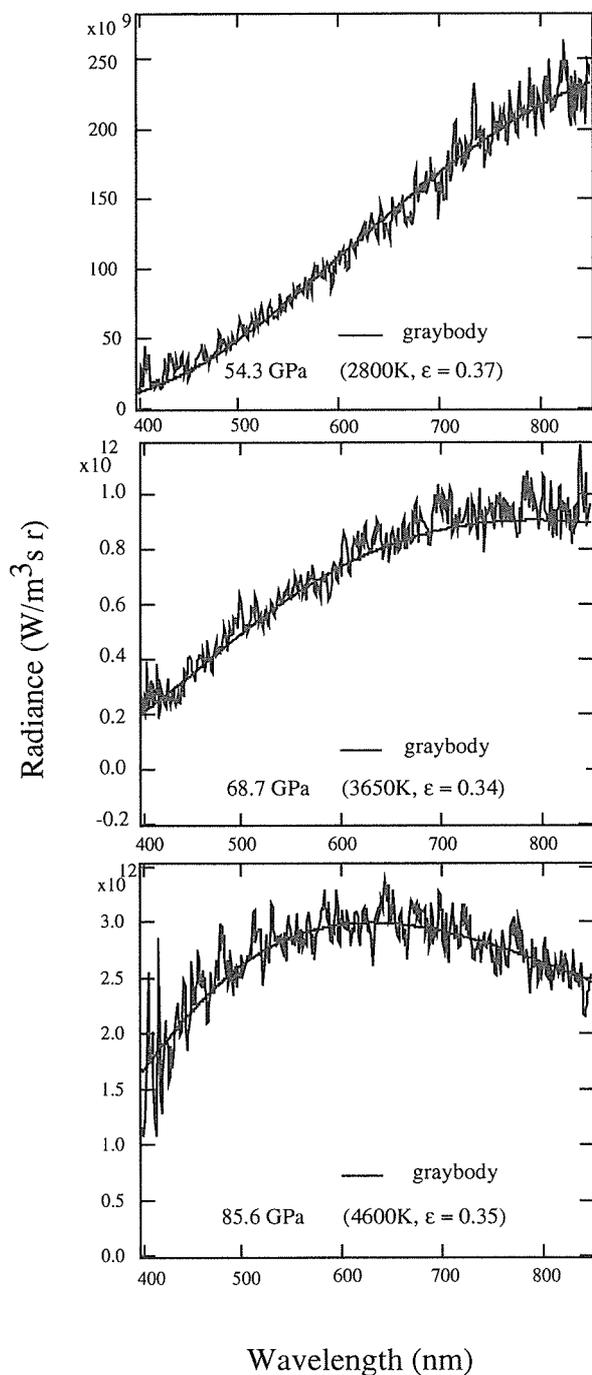


Fig.6.3.5 Radiation spectra at various shock pressures recorded by OMA. Solid curves are the Plank functions with appropriate temperatures and emissivities chosen to fit the spectra.

温度において灰色体輻射関数と良く合うスペクトルが得られた。衝撃圧縮固体からの発光は灰色体輻射関数では近似できない複雑なスペクトル形を示す場合がしばしばある¹⁵⁾。これは不均一変型した固体が熱放射以外の局所的発光をすることが原因となっている場合が多く、そのような場合は衝撃温度を精度良く求めることはできない。ソーダライムガラスの場合融点が低いので本実験での衝撃温度範囲においてはすでに融解して

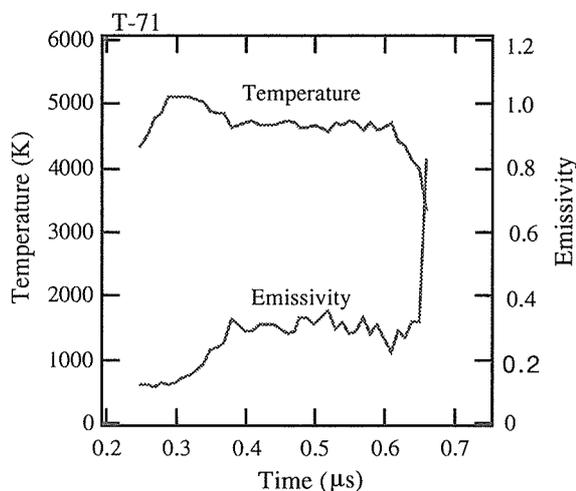


Fig.6.3.6 Time-resolved shock temperatures and emissivities calculated from the PMT data.

おり上記のような問題は生じなかったと考えられる。本研究で用いたような光学温度計で低い衝撃温度を測定することは一般に難しいが、融解状態（あるいは液体）のように不均一変型が起きにくい場合には比較的低温衝撃温度の測定も精度良くできると考えられる。

6. 4 状態方程式の決定と相転移

6. 4. 1 状態方程式の決定

二段式軽ガス銃を使用したセラミックス物質の超高压下での物質の状態方程式の計測法について最初に述べる。衝撃圧縮状態の記述には、運動量、質量、エネルギーの3つの保存則から次の3つの式が成り立つ。

$$P_H - P_0 = \rho_0 (U_s - u_0) (u_p - u_0) \quad (1)$$

$$\rho_H = \rho_0 (U_s - u_0) / (U_s - u_p) \quad (2)$$

$$E_H - E_0 = 1/2 (P_H + P_0) (1/\rho_0 - 1/\rho_H) \quad (3)$$

これらは Rankine-Hugoniot 関係式として知られている。この中で衝撃波速度 U_s と粒子速度 u_p を同時に測定し、圧力 P と密度 ρ を決定する。この圧力と密度（又はその逆数の比体積）を各実験で求めることで物質の衝撃圧縮が決定される。この曲線が不連続性を示すと体積変化のある相転移の存在を示す。また衝撃波速度と粒子速度のプロットからこの相転移に対応する不連続の変化が認められる。その検出のためには、第一波の衝撃波のみならず、遅い後からくる衝撃波速度と粒子速度の組合わせを計測する必要がある。ここでは平面鏡と傾斜鏡を組合わせた方法で、衝撃波の到着で鏡面が破壊されることを利用し、この様子をストリークカメラで連続的に記録することで計測した。これは傾斜

Table 1 Soda-lime glass Hugoniot data.

Run No.	Impact velocity (km/s)	u_s (km/s)	u_p (km/s)	Density (g/cm ³)	Pressure (GPa)	Temperature (K)	Emissivity
T-45 (SUS)	4.75(1)	6.95(7)	3.53(1)	5.12(7)	61.8(5)	3300(200)	0.37(12)
T-47 (SUS)	5.06(1)	7.30(5)	3.73(1)	5.16(5)	68.7(4)	3650(150)	0.34(11)
T-55 (W)	5.07(1)	8.21(10)	4.19(1)	5.15(8)	86.7(9)	4550(200)	0.18(5)
T-57 (W)	4.92(1)	7.97(9)	4.08(1)	5.16(7)	81.9(8)	4500(200)	0.23(7)
T-62 (W)	4.94(1)	7.98(9)	4.10(1)	5.18(7)	82.4(8)	4450(200)	0.37(11)
T-64 (SUS)	4.40(1)	6.55(20)	3.29(2)	5.06(19)	54.3(13)	2800(100)	0.37(9)
T-66 (SUS)	5.27(1)	7.54(9)	3.87(1)	5.18(8)	73.6(7)	4150(200)	0.20(7)
T-71 (SUS)	5.76(1)	8.10(8)	4.19(1)	5.22(7)	85.6(7)	4600(200)	0.35(9)
T-73 (SUS)	4.81(1)	7.01(7)	3.57(1)	5.13(7)	63.0(5)	3100(100)	0.67(20)
T-78 (W)	5.74(1)	9.26(10)	4.68(1)	5.09(7)	109.1(10)	5700(300)	0.48(18)

鏡法と呼ばれる方法である。

本研究期間中にこのようにして計測された物質は、SiC (α 型と β 型)^{16,17)}, TiC 単結晶¹⁸⁾, NaAlSi₂O₆ 焼結体¹⁹⁾, ZnS 焼結体²⁰⁾, AlN 焼結体²¹⁾ などである。本報告書では、SiC についてのみその実験結果を述べる。衝撃波速度と粒子速度との関係と圧力と体積の関係がそれぞれ Fig.6.4.1 と Fig.6.4.2 に示されている。

これらの結果から粒子速度約 4.5 km/s までは弾性波と塑性波が観測される。かなり大きい弾性波速度 (12.0 - 12.5 km/s) を持ちまたユゴニオ弾性限界の圧力は 20 GPa とかなり大きな値を示す。圧力が増大し、粒子速度が 3.8 km/s 以上になると 3 波構造を示し、高压相への相転移があることを示す。しかし 160 GPa までの圧力では高压相だけの 1 相にならない。

SiC の高压誘起相については、衝撃圧縮だけの結果からは決定されないが、ダイヤモンドアンビルセルでの室温での圧縮結果²²⁾ やコンピュータシミュレーションによる理論的考察²³⁾ などから NaCl 型構造であると推定される。もし NaCl 型の SiC が高压誘起されるとするとこの構造の中で炭素もケイ素も 6 配位をとることになり大変興味ある結果を示していることになる。この結果は、ダイヤモンドの高压相を推定することに役立つ。また Si-C 系で考えると Si や SiC での高压誘起相の類推として炭素の高压相も数 TPa 領域で 6 配位をとると期待される。この 6 配位炭素については、NaCl 型炭化物中の炭素のモル体積を圧力の関数として見積ることによって圧縮曲線を描き、体積弾性率を見積ると、ダイヤモンドのそれより相当大きな値が期待される²⁴⁾。今後、実験的検討を進めてその値を決定することは大きな課題の一つである。

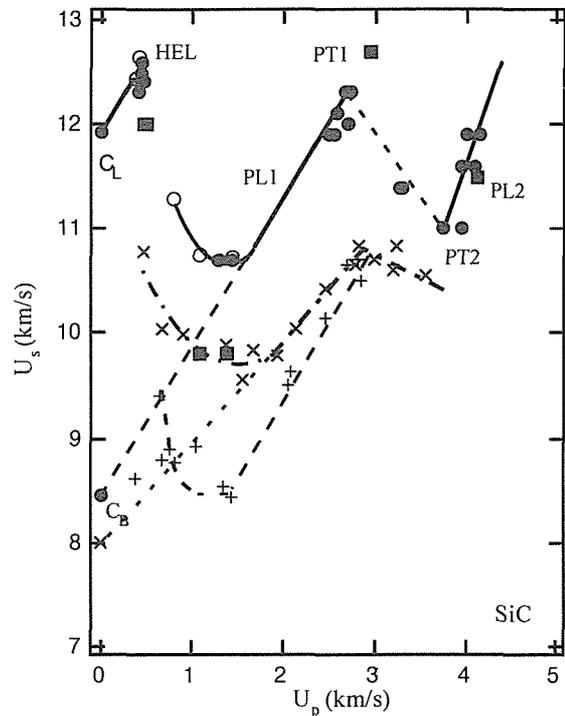


Fig.6.4.1 Shock velocity (U_s) versus particle velocity (u_p) of the shock compressed SiC. Solid curve PL1 is in the field of compression of 4-fold-coordinated SiC and solid line PL2 is in the field of 6-fold-coordinated SiC. The values of longitudinal and bulk sound velocities, CL and CB, are calculated from the elastic modulus and the bulk modulus, respectively.

6. 4. 2 相転移

衝撃圧縮下で誘起される相転移について、状態方程式の決定を通して検出することが出来るが、高压誘起相が 1 気圧下に凍結できるかどうかは、その物質の利用・応用の点で大変重要である。このためには衝撃試料回収実験が有効である。この方法は、衝撃波による

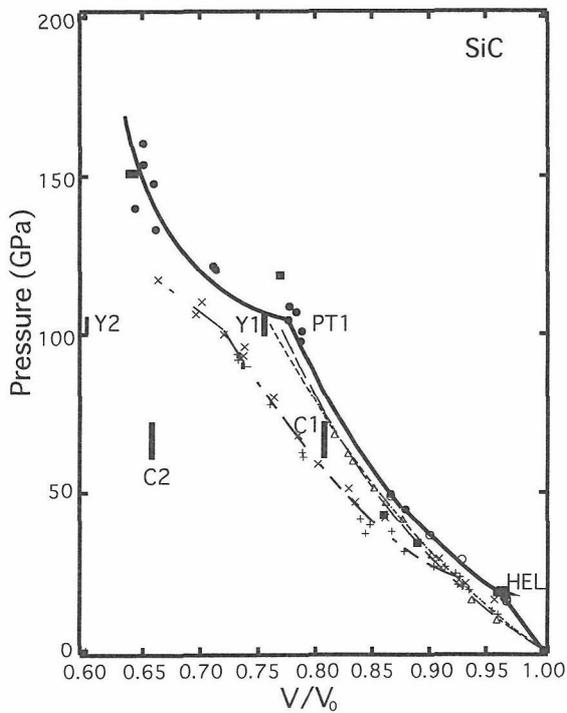


Fig.6.4.2 Compression curves of SiC. Solid curve is Hugoniot for the present study (solid circles, see Fig.6.4.2), compared with the previous studies. For static compression data, broken curve and dot-broken curve are shown and Y1 and Y2 bars indicate a transition from 3C SiC to rock salt structure. C1 and C2 bars indicate *ab initio* pseudo-potential calculation results.

圧縮を受けた試料を破損することなく回収し、回収試料を衝撃前の試料と比較することで衝撃の効果を調べるものである。

本期間中に、扱った物質は、BN および BN 先駆体²⁵⁻²⁷⁾、カーボンナノチューブおよびカーボンナノ粒子²⁸⁾、SiC²⁹⁾、および Si₃N₄ などに関するものである。

カーボンナノチューブに関しては、大量合成法が確立し比較的大量の試料が入手可能になった。実験に使用した試料は、カーボンナノチューブとナノ粒子の混合物である。この試料を銅粉と混合し、95重量%銅粉混合物とした。これを試料回収容器につめ、加圧成形し密度5.80g/cm³にした。容器はステンレス製で、この容器をターゲットとしてステンレス製飛翔板を速度1.99 km/秒で衝突させ、衝撃波を発生させた。この時の衝撃圧力は、インピーダンスマッチ法で算出し47.5GPaであった。回収したナノチューブは、Fig.6.4.3 に示されているように3つの点で変化していた。第一はチューブの何層かの外皮がカール状にまき上がり破壊された。この物質は非晶質である。第二は、チューブの中心のコア部分は、明瞭でなくなり、非晶質物質がつま

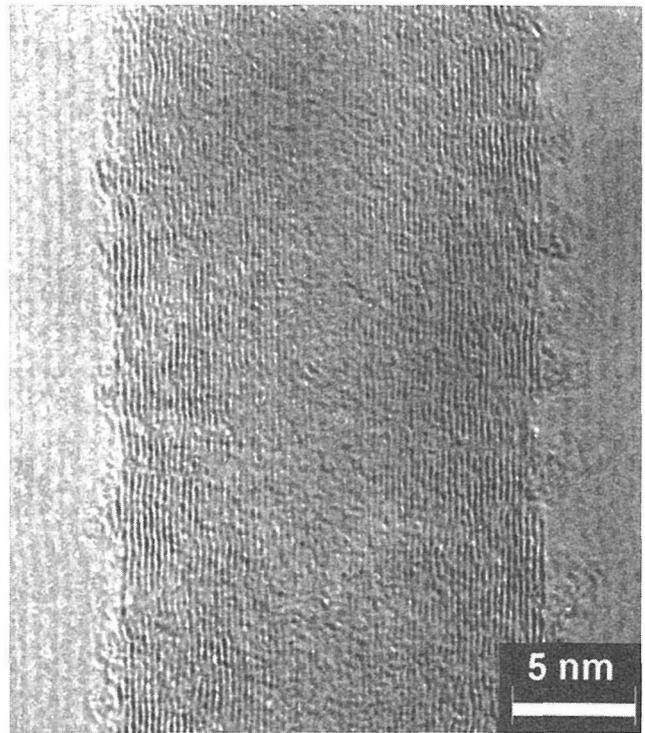


Fig.6.4.3 An HRTEM image of the post-shock carbon nanotube, exhibiting a few broken outer shells, imperfect graphitic layers within the walls and diffused core structure.

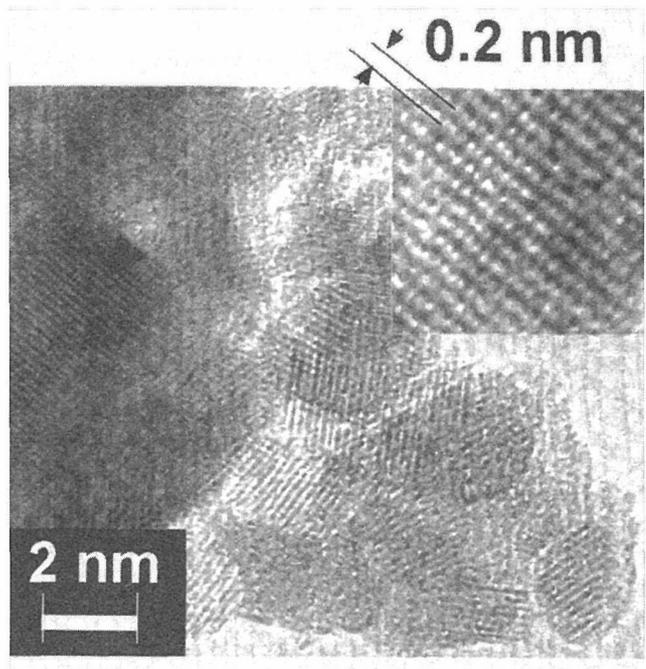


Fig.6.4.4 An HRTEM image showing nanocrystals of diamond in the post-shock sample, in which carbon polyhedral particles were absent after shock compression. The inset is a higher magnification of the region marked by the solid arrow.

ってくる。第3は、チューブの中間層に多数の欠陥が生じチューブ構造が局所的にこわれる。またナノ粒子では、ほとんどすべての粒子がダイヤモンドに転移していることが明らかになった (Fig.6.4.4)。これは C_{60} 球状分子性結晶が、衝撃圧縮でダイヤモンドに容易に転移した³⁰⁾ことと比較して、構造的にナノ粒子も、球ではないが、 sp^2 の結合からなる立体的構造をとっており、その結合は、 C_{60} 分子に近いものと考えれば類似性が成立つものとして考えられる。

最近、窒化ケイ素も20GPa以上で相転移を起こし高压相のスピネル構造が衝撃回収実験で凍結可能であることが判明した。

6.5 まとめと今後の展望

本研究期間中には、二段式軽ガス銃の駆動ガスに水素を使用した実験法の確立および飛翔体の高速化を進めると同時に、平行してレーザーガンの立ち上げ及び微小飛翔体の加速実験それに衝撃回収実験法によるBN 高压相や Si_3N_4 高压相の合成などかなりの成果を上げることができた。特に二段式軽ガス銃では、物質の状態方程式を決定するシステムを確立し、種々のセラミックスに関して相転移を検出している。これは今後も継続して基礎的データの取得が必要である。レーザー衝撃実験については、その特長である短時間の圧縮時間を利用して、圧縮時の圧力効果だけでなく時間の効果を明らかにすることに興味を持たれる。また状態方程式の決定への応用も課題の1つであろう。衝撃波の化学的効果の解明は物質科学として最も重要であるので、その場観察を含めた手法で今後も進め、微視的なモデル化や計算機シミュレーションなどの検討も今後の課題であろう。

謝辞

本研究期間中に、リバモア国立研究所 W.J. Nellis 博士には二段式軽ガス銃の安全マニュアルについて、レーザーの照射による微小飛翔体の加速に関する流体力学的計算機シミュレーションについては、東工大原子炉工学研究所青木尊之助教授、および大学院生の加藤香氏、COE 研究員として田代優、朱耗秋、高澤栄一、行木啓記、STA フェローの山口亮、賀紅亮の各博士の寄与を記して感謝する。また共同研究を行った田中和夫、吉田正典、真下茂、中村智樹、中牟田義博、鈴木功、小暮敏博、留岡和重、三澤啓司の各氏にも感謝します。本研究期間はちょうど無機材質研究所 COE プロジェクトの期間とも重なり、また振興調整費総合研究「高密度

度パルス光の発生と先端的物質制御に関する研究」前期3年間にも重なる。これらの支援に対して感謝する。

参考文献

- 1) 関根利守, 無機材質研究所研究報告書第84号, 87 (1995)
- 2) 関根利守, 加藤香, 青木尊之, 小林敬道, 第40回高压討論会講演要旨集, p. 41 (1999).
- 3) L.M. Barker and R.E. Hollenbach, J. Appl. Phys. 43, 4669 (1972)および
- 4) H.L. He, T. Kobayashi, and T. Sekine, 第40回高压討論会, 講演要旨集, p. 42 (1999).
- 5) W.F. Hemsing, Rev. Sci. Instrum. 50, 73 (1979).
- 6) L.M. Barker, "Shock Compression of Condensed Matter -1999", p (AIP, , in press).
- 7) R. Ramis, R. Schmalz and J. Meyer-Ter-Vehn, Comp. Phys. Comm. 49, 475 (1988).
- 8) G.I. Kerley, Los Alamos Scientific Laboratory Report No. LA-4776, 1972.
- 9) D. S. Moore and S. C. Schmidt, "Shock Compression of Condensed Matter-1987", edited by S. C. SCHMIDT, N. C. HOLMES, p35 (Elsevier Science Publishers B. V., 1988).
- 10) J. M. Boteler and Y. M. Gupta, Phys. Rev. Lett. 71, 21, 3497 (1993).
- 11) D. D. Dlott, Ann. Rev. Phys. Chem. 50, 251 (1999).
- 12) A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, H. Mao and R. J. Hemley, Phys. Rev. Lett. 83, 10, 1998 (1998).
- 13) Mark B. Boslough and Thomas J. Ahrens, Rev. Sci. Instrum. 60 (12), 3711 (1989).
- 14) T. Kobayashi, T. Sekine, O. V. Fat'yanov, E. Takazawa and Y. Q. Zhu, J. Appl. Phys. 83 (3), 1711 (1998).
- 15) D. R. Schmitt and T. J. Ahrens, J. Geophys. Res. 94, 5851 (1989).
- 16) T. Sekine and T. Kobayashi, Phys. Rev. B55, 8034 (1997).
- 17) T. Sekine and T. Kobayashi, "Shock Compression of Condensed Matter-1997", p. 141 (AIP, 1998).
- 18) T. Sekine, O.V. Fat'yanov, T. Kobayashi, H. Ootani and I. Suzuki, "Proc. 21st. Int. Symp. Shock Waves", ed. by R.R. Boyce et al. (Parther Publ. Print., Canberra, 1997).
- 19) E. Takazawa, T. Sekine, T. Kobayashi, and Y. Zhu, J. Geophys. Res. 103, 12261 (1998).
- 20) M. Uchino, T. Mashimo, M. Kodama, T. Kobayashi, E. Takazawa, T. Sekine, Y. Noguchi, H. Hikosaka, K.

- Furuoka, Y. Syono, T. Kondo, and T. Yagi, *J. Phys. Chem. Solids.* 60, 827 (1999).
- 21) T. Mashimo, M. Uchino, A. Nakamura, T. Kobayashi, E. Takazawa, T. Sekine, Y. Noguchi, H. Hikosaka, K. Fukuoka, and Y. Syono, *J. Appl. Phys.* 86, 6710 (1999).
- 22) M. Yoshida et al., *Phys. Rev. B* 48, 10587 (1993).
- 23) K. Karch and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 53, 13400 (1996).
- 24) T. Sekine, *Appl. Phys. Lett.* 74, 350 (1999).
- 25) H. Nameki, T. Sekine, T. Kobayashi, O.V. Fat γ yanov, T. Sato and Tashiro, *J. Mat. Sci. Lett.* 15, 1492 (1996).
- 26) T. Kobayashi, S. Tashiro, T. Sekine, and T. Sato, *Chem. Mater.* 9, 233 (1997).
- 27) T. Sekine, T. Kobayashi, and H. Nameki, *J. Appl. Phys.* 81, 527 (1997).
- 28) Y.Q. Zhu, T. Sekine, T. Kobayashi, E. Takazawa, M. Terrones, and H. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* 287, 689 (1998).
- 29) Y.Q. Zhu, T. Sekine, T. Kobayashi, and E. Takazawa, *J. Mat. Sci.* 33, 5883 (1998).
- 30) T. Sekine, *Proc. Jap. Acad.* 68B, 95 (1992).

第7章 超高压下の物質状態に関する研究

7.1 元素の超高压X線回折実験

高压力下での金属元素の構造相転移と結合様式の変化を高压粉末X線回折実験により室温で研究した。実験は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設 BL-18C およびヨーロッパ放射光施設 (ESRF) ID9 において放射光, ダイヤモンドアンビルセル, イメージングプレートを組み合わせて行った。圧力はルビー蛍光法で決定した。高压力下で正確な結晶構造データを得るためには静水圧性の確保が重要である。そこで高压ガス充填装置を整備し, 静水圧性をもっともすぐれているヘリウムをダイヤモンドアンビルセルの圧力媒体として使用できるようにした。

7.1.1 カドミウム

前回の報告書¹⁾で, 亜鉛の hcp 構造の軸比 c/a が高压下で減少すること, その減少過程で軸比がちょうど $\sqrt{3}$ を通過する時, 軸比の体積依存性に変化がみられることを報告した。そしてこの軸比の異常の原因として, 亜鉛のフェルミ面の形状変化をともなう電子構造変化 (電子トポロジー転移) もしくは hcp 構造に普遍的な構造異常, のふたつの解釈を示した²⁾。そこで亜鉛と同じく軸比の大きな hcp 構造をもつカドミウムの高压下での構造変化を粉末X線回折実験によって調べた^{3,4)}。Fig.7.1.1 に174GPa までの回折パターンを示す。この圧力まで hcp 構造は安定であり, 亜鉛と同様に軸比は圧力とともに減少した。Fig.7.1.2 に軸比の圧力変化を亜鉛と比較して示す。カドミウムの軸比は約40GPa 付近で理想値1.633以下となり, 最高圧力では1.59近くまで減少した。軸比の変化を比体積の関数として示したのが Fig.7.1.3 である。ここで V_0 は常温常圧でのカドミウムの体積である。カドミウムでも亜鉛と同様に軸比がを通過するところでその体積依存性に折れ曲がりが見られることがわかる。この折れ曲がりに対応する圧力は12.5GPa であった。亜鉛, カドミウムともに同じ軸比で折れ曲がりができることは, この現象が電子トポロジー転移よりはむしろ hcp 構造に普遍的な構造異常と考えられることを暗示する。なぜならば亜鉛とカドミウムの電子トポロジー転移が同じ特殊な軸比で起きる必然性はないからである。しかしこのカドミウムの実験に続いて行った亜鉛のあたらしい実験で, この折

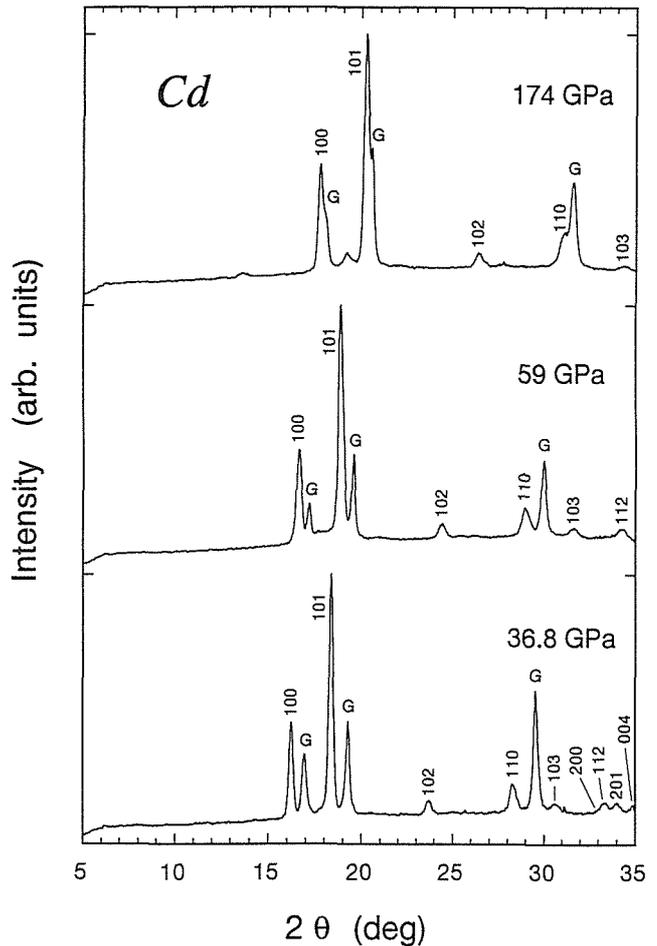


Fig.7.1.1 Powder x-ray diffraction patterns of Cd at high pressures. The x-ray energy was 18.00 keV. Diffraction peaks from the gasket material (Re) are labeled G.

れ曲がりには圧力媒体の固化に起因するらしいことが明らかになった。詳細は次の亜鉛の項で説明する。Fig.7.1.4 にはカドミウムの状態方程式を示す。体積弾性率とその圧力微分はそれぞれ $B_0 = 42(1)$ GPa, $B_0' = 6.5(2)$ と求められた。

7.1.2 亜鉛

亜鉛とカドミウムの hcp 構造の軸比 c/a が高压下で減少すること, その減少過程で軸比が $\sqrt{3}$ を通過する時, 軸比の体積依存性に変化がみられることが明らかとなった。この構造異常をより精密に調べるために静水圧性のよいヘリウムを圧力媒体として亜鉛の高压粉末X線回折実験を行った⁵⁾。Fig.7.1.5 に軸比の体積依存性を示す。白丸は以前, われわれがアルコールと水の混合

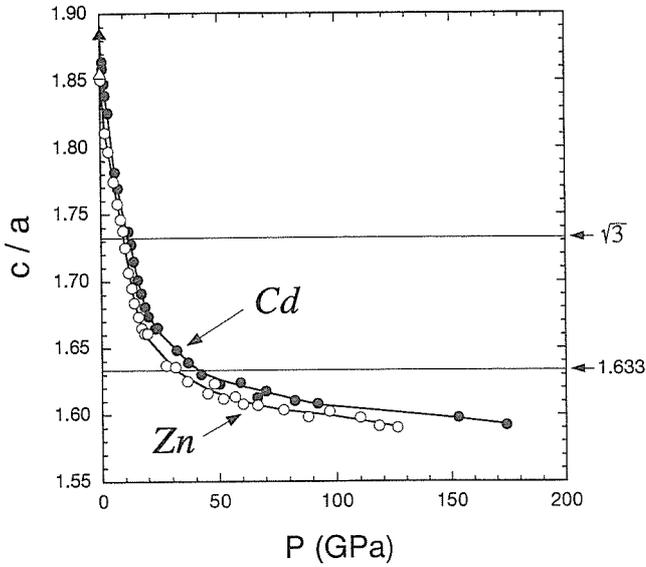


Fig.7.1.2 The change in the axial ratio of Zn and Cd as a function of pressure.

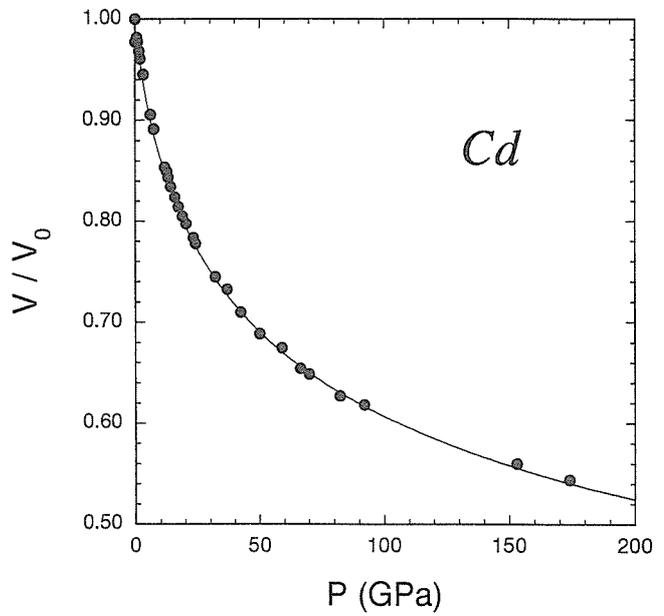


Fig.7.1.4 The pressure-volume relationship of Cd. The solid curve shows a fit with the Birch-Murnaghan equation of state with $B_0=42$ GPa and $B_0'=6.5$.

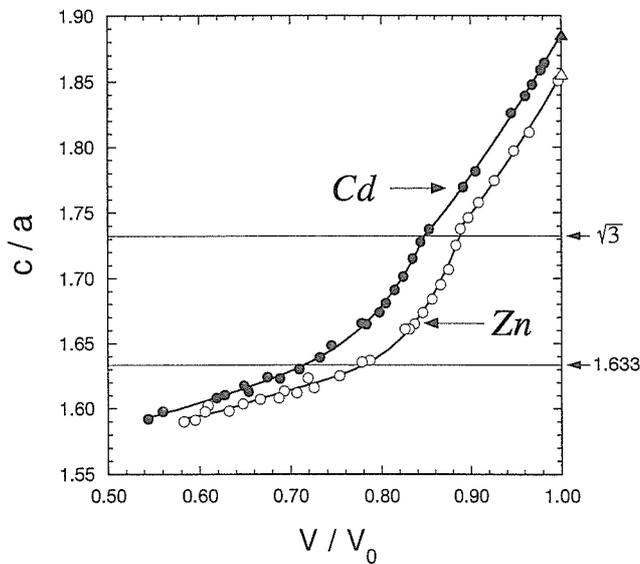


Fig.7.1.3 The change in the axial ratio of Zn and Cd as a function of the relative volume.

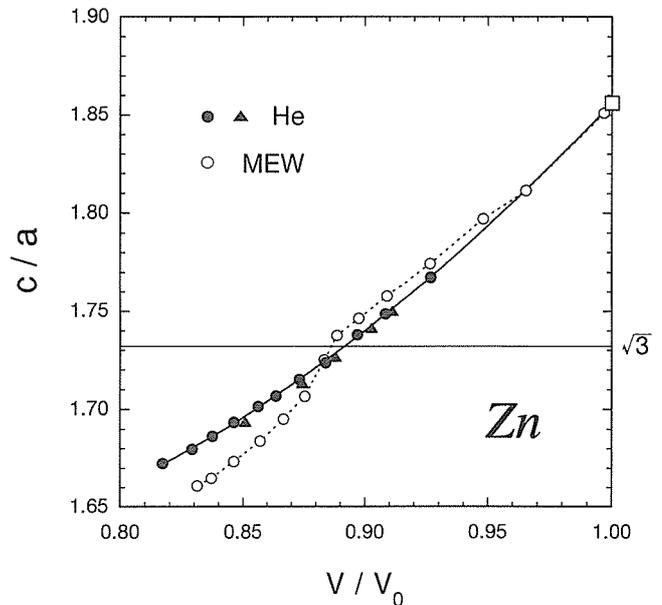


Fig.7.1.5 The change in the axial ratio of Zn as a function of the relative volume. The solid circles (triangles) show the data on increasing (decreasing) pressure with the He pressure medium. The open circles are the data on increasing pressure with the methanol-ethanol-water (MEW) pressure medium.

液を圧力媒体として行った結果である。一目瞭然のようにヘリウム圧力媒体では軸比の異常はいっさい観測されない。Fig.7.1.6 に今回のヘリウム媒体の実験と以前のアルコールと水の混合液圧力媒体の実験での面間隔 d 値の相対変化, およびそれから得られた a 軸, c 軸の圧力変化を示した。アルコールと水の混合圧力媒体の場合 (白丸) には約10GPa でいずれの d 値もわずかに増加している。増加の大きさは各指数で異なり, それから得られた a 軸の値は c 軸にくらべてより大きな増加を示すために, 軸比 c/a はこの圧力 (体積) で急に減少し, Fig.7.1.5 のような異常が現れている。

アルコールと水の混合液圧力媒体 (体積比でメタノール:エタノール:水=16:3:1) は約14.5GPa まで固化せず, 静水圧が保たれると報告されている⁶⁾。これが10GPa 付近に見られる亜鉛の軸比の異常は非静水

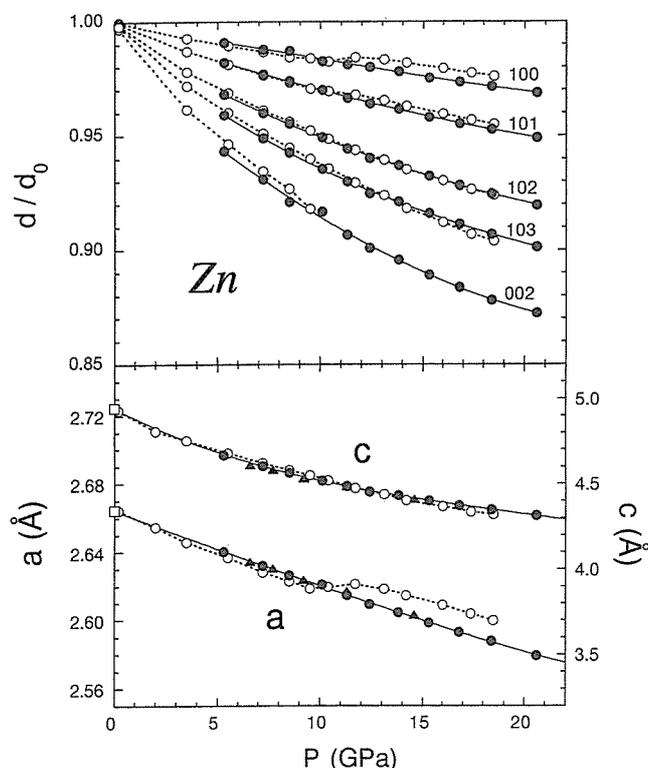


Fig.7.1.6 The change in the d spacings (top) and lattice parameters (bottom) of Zn under high pressure. The d spacings are normalized to the values at atmospheric pressure d_0 . The solid circles are with the He pressure medium, and the open circles are the data with the methanol-ethanol-water (MEW) pressure medium. Note the different scale for the a and c axes in the bottom panel.

圧性によるものではないとわれわれが考えた根拠であった。しかしながら Fig.7.1.6 の変化は圧力媒体の固化にともなう非静水圧性の発生として考えるとよく理解できる。Fig.7.1.7 にダイヤモンドセル中の試料を模式的に示す。圧力媒体が固化して非静水圧性が発生するとダイヤモンドアンビルの加圧方向（図中白矢印）に垂直な結晶格子面間隔（図中左側）は静水圧の場合よりも圧縮され、加圧軸にほぼ平行な結晶格子面間隔（図中右側）は逆にひろがる。現在われわれが行っている X 線回折実験では X 線は加圧軸と平行に入射するので、右側のような向きに在る格子面のみが回折条件を満足する。結果的に非静水圧環境で測定した面間隔は静水圧環境の場合よりも常に大きくなる。これが Fig.7.1.6 のアルコールと水の混合液圧力媒体での結果であろう。アルコールと水の混合圧力媒体は混合比がわずかにずれるだけで固化圧力が大きく変わる⁶⁾。以前のわれわれの実験ではそのようなことが起こっていたのかもしれない。またカドミウムの場合にはアルコールと水の混合比が理想的な比率に近く、亜鉛の場合よりも高压

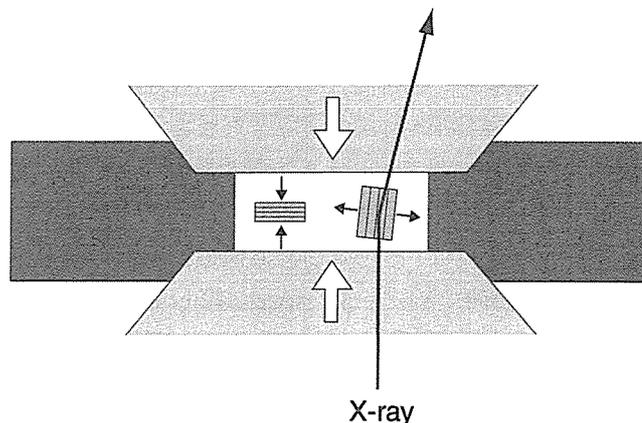


Fig.7.1.7 Deformation of a crystal compressed uniaxially in a diamond anvil cell. Lattice planes lying perpendicular to the compression axis (left) are more compressed compared with the hydrostatic case, whereas those lying parallel to the compression axis (right) are relatively expanded. Incident x rays are diffracted only by the planes lying nearly parallel to the compression axis in the present diffraction geometry.

(12.5GPa) まで静水圧が保たれたのであろう。さらにこの軸比の異常がちょうど $\sqrt{3}$ で起こったことは偶然としか考えられない。いずれにせよ亜鉛の軸比の異常は静水圧環境では存在しないことが明らかとなった。しかしながら、この結果はただちに亜鉛の電子トポロジー転移を否定することにはならない。電子トポロジー転移にともなう軸比の異常がひじょうに小さい可能性があること、また今回のように室温の実験では熱振動によって軸比の異常がかき消されてしまうこと、が考えられるからである。これらの可能性を調べるためには、今後、亜鉛およびカドミウムの低温高压精密 X 線回折実験を行う必要がある。

7. 1. 3 ガリウム

室温15GPa 以上に存在するガリウムの高压相 Ga (III) は体心正方晶 (bct) 構造をとる。最近 Schulte らは Ga の高压 X 線回折実験を68GPa まで行ない、bct 構造の軸比 c/a が圧力とともに連続的に減少し、60GPa で約1.43 となることを報告した⁷⁾。軸比が1.414($\sqrt{2}$)になれば bct 構造は fcc 構造となる。彼らは fcc-Ga が実現する圧力を約75GPa と推定している。Ga には価電子帯 ($4s^2 4p^1$) のすぐ下に 3d コアバンドがあり、計算物理学的にも興味ある物質である。高压下では sp バンドがひろがり 3d コアバンドと重なるため、価電子帯に 3d 内殻電子が混入し、コア電子の圧力イオン化と言われる現象が期待される⁸⁾。われわれは bct-fcc 構造相転移を探り圧力イオン化との関連を調べるために Ga の高压粉末 X 線回折

実験を室温150GPaまで行なった⁹⁾。Gaは圧力媒体なしでダイヤモンドセルで加圧した。Fig.7.1.8にbct軸比 c/a の圧力変化を示す。軸比が $\sqrt{2}$ となるfcc構造への転移圧力は、およそ120GPaと見積もられる。軸比の圧力変化は高压側でゆるやかになり、転移圧力はSchulteらの予測値とは大きく異なる。fcc構造へむけての軸比の変化は連続的であり、また転移に際して有意な体積変化もみられず、転移は2次のようにも見られるが、相転移理論からはbct-fcc間の構造相転移は1次でなければならないとされている¹⁰⁾。Fig.7.1.9に新井により行われたエネルギー計算の結果を示す⁹⁾。図はさまざまな体積でのbct-Gaの全エネルギーを軸比 c/a の関数として示している。低压(図中下)では軸比が $\sqrt{2}$ より大きなbct構造が最も低いエネルギーをもち、高压ではやがてエネルギーの最小値が $c/a=\sqrt{2}$ の谷間に落ち着くことがわかる。この計算結果から得た軸比の圧力変化がFig.7.1.8に白丸で示されている。温度の違いを考えれば計算と実験はよく一致している。

7. 1. 4 セシウム

セシウムは水素などのガス元素について圧縮されやすい元素であり、圧力の効果が顕著に観測される。セシウムは高压下で伝導電子の性格がs電子からd電子へ移り変わる圧力誘起s-d電子転移を起こす¹¹⁾。s-d電

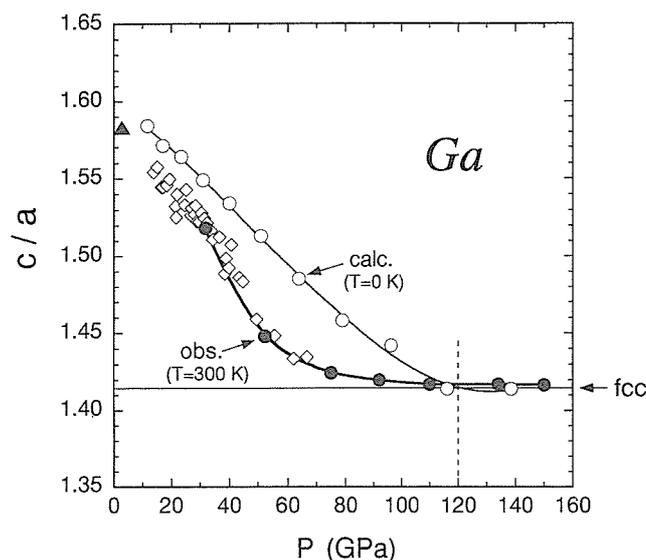


Fig.7.1.8 The change in the c/a axial ratio of bct-Ga(III) as a function of pressure. The solid circles indicate the present experimental result, and the open diamonds are the data by Schulte and Holzapfel (1997). The fcc-Ga is stabilized above 120 GPa. The open circles indicate the c/a ratios at $T=0$ K calculated with the FLAPW method by Arai (see text).

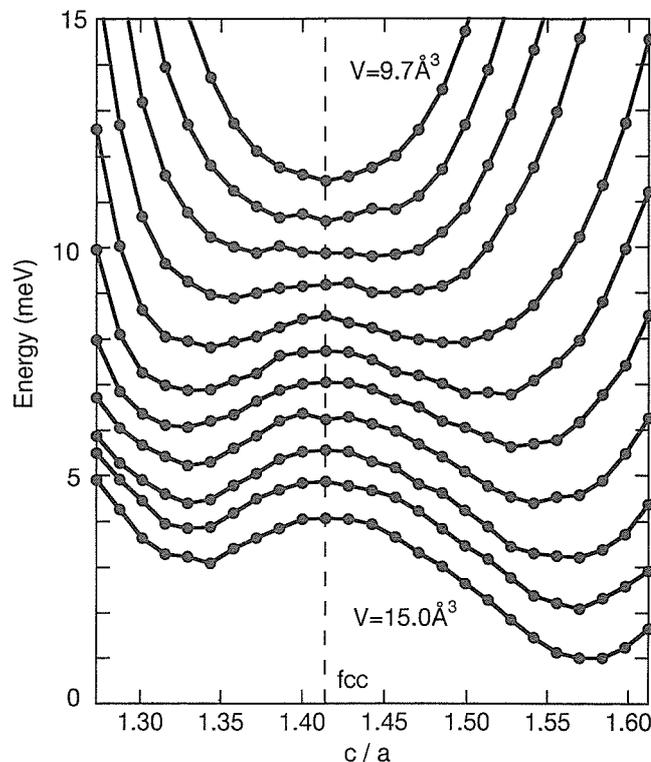


Fig.7.1.9 The total energy of bct-Ga as a function of the c/a ratio at different volumes calculated with the FLAPW method by Arai. For each curve, from top to bottom, the volume per atom is fixed to 9.7, 10.2, 10.7, 11.2, 11.7, 12.2, 12.7, 13.3, 13.8, 14.4, and 15.0 \AA^3 respectively. The dashed line indicates the position for the fcc structure. The curves are arbitrarily shifted in the vertical direction for clarity.

子転移にともなう電子構造変化に対応してセシウムの結晶構造は様々に変化する^{12,13,14)}。その中で10GPa以上であられるセシウム第5相はs-d電子転移がほぼ終了した状態に対応しており、以前の研究から約70GPaまで安定に存在することがわかってきた¹⁴⁾。セシウム第5相は複雑なX線回折パターンを与え、また各々の回折線はきれいなリングとはならずがちぎれた円弧の集まりとなる。以前の研究で3つの構造モデルが提唱されてはいるものの、確かな結晶構造は決定されていない¹³⁾。今回、新しい実験手法を組み合わせることで良質の回折パターンを測定し、セシウム第5相の結晶構造を明らかにした¹⁵⁾。実験の改良点は以下の3点である。

- (1) ベリリウム製の受け皿を使い回折リングを全周にわたって測定した。
- (2) 試料を中心としてダイヤモンドセルをゆっくり揺動させることで多くの結晶粒に回折を起こさせ、回折強度の統計をあげた。
- (3) ダイヤモンドセルを150°Cに加熱して試料のひずみを取り、分解能の高い回折パターンを得た。

Fig.7.1.10 に12GPa での回折パターンとそのリートベルト解析の結果を示す。結晶構造は斜方晶で空間群 Cmca, 単位格子には16個の原子を含む。Fig.7.1.11 に結晶構造を示す。この構造は正8面体を骨格とし、セシウムの原子位置には11配位をしているもの (Cs-1) と10配位をしているもの (Cs-2) の2種類がある。セシウム第4相は8配位構造¹²⁾, 70GPa 以上の第6相が12配位構造¹⁴⁾をとることを考えると、セシウム第5相は中間の配位をしているといえる。なおこのセシウム第5相と同じ結晶構造がシリコンの高圧相 (第6相) にも見られることがこの実験に続いて明らかとなった¹⁶⁾。シリコン第6相は金属状態にあるが、シリコンには s-d 電子転移が存在しないので、この結晶構造は s-d 電子転移には関係せず、むしろ高圧下の金属相に普遍的な高密度構造のひとつとして理解される。

7. 1. 5 高圧ガス充填装置の開発

ヘリウムは室温, 11.5GPa で結晶化するが¹⁷⁾, 固体状態においても十分やわらかいためにダイヤモンドアンビルセル (DAC) の圧力媒体として理想的な静水圧力環境を保つ¹⁸⁾。ヘリウムは広い波長範囲で透明であり, X線の散乱能も小さく, 光学実験やX線回折実験にもじゃまにならない。ヘリウムをDAC中に封入するには, 低温で液化する方法と, 室温で高圧ガスとして封入する方法のふたつがある。後者の方法による高圧ガス封入装置はすでに外国でよく使われている¹⁹⁾。しかし日本国内で製作・使用するには高圧ガス保安法による規制があり, これまで認可を受けたものは存在しなかった。今回われわれは, はじめて高圧ガス保安法の特認を受

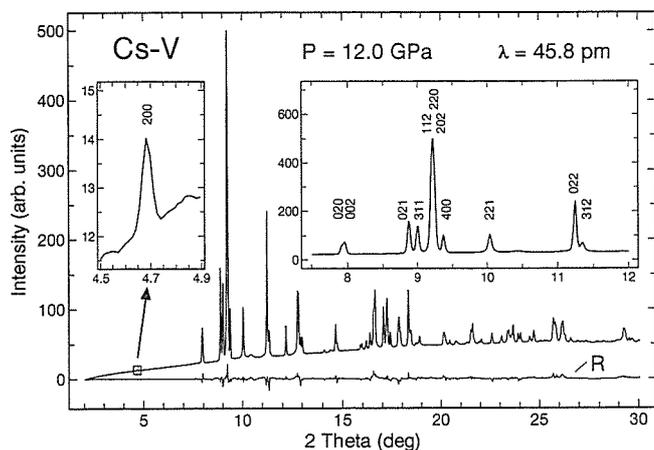


Fig.7.1.10 Powder x-ray diffraction pattern of Cs-V at 12 GPa. The inset show expanded portions of the data. The curve marked R represents the difference between data and the refined profile for the Cmca structure.

けた高圧ガス封入装置を製作した²⁰⁾。

Fig.7.1.12 に装置の概要を示す。ポンペから7-15MPaの圧力で供給されるガスは, エアー駆動の2段式ダイヤフラムコンプレッサー (Fluitron 社製) で最高196MPaまで昇圧されて高圧容器に導かれる。DACを取り付けた高圧容器はあらかじめ真空に引かれて封入ガスを待ちうけている。高圧ガスが容器を満たしたところで容器下部のシャフトを介してDACのグランドナットを回転しガasket内にガスを封じ込める。

Fig.7.1.13 に高圧容器を示す。高圧容器の材料には, 引張り強度と水素脆性を考慮してInconel718を選定した。容器の内径と高さは様々なDACに対応できるように十分大きくした (80mm ϕ x74mm^h)。この中にホルダーに取り付けたDACをセットする。高圧ガスのシールは, バイトンOリングに特殊形状のテフロンバックアップリングを組み合わせて行なっている。シャフトの回転部分にはガスもれを2次的にとめるためのVパッキンをつけている。封入ガスにはヘリウムだけでなく, ネオン, アルゴン, 水素, 窒素, 炭酸ガスおよびこれらの間の任意の混合ガスを選択できる。ガスの混合は小形のブースターで行なう。ブースターの一回の作動

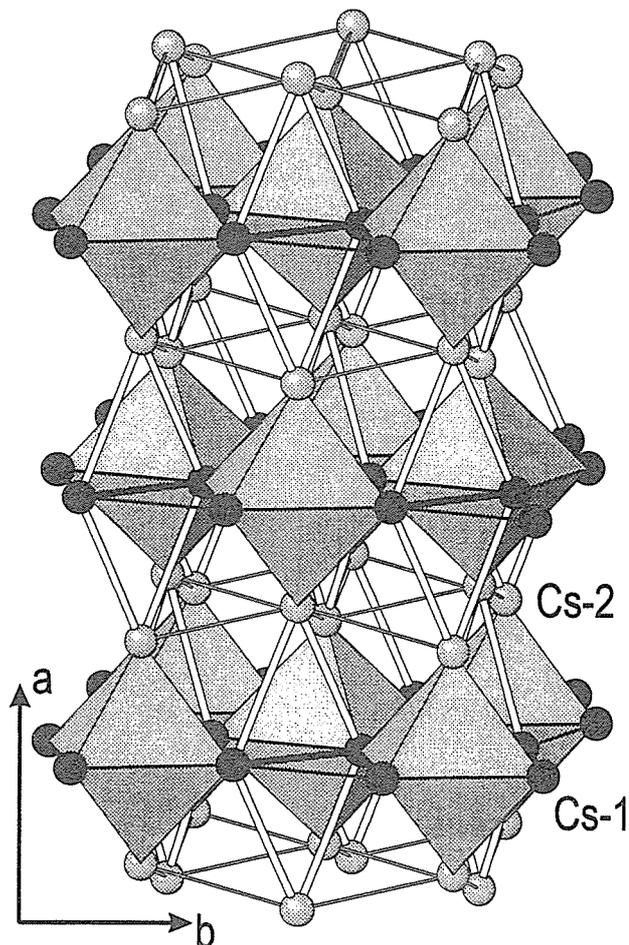


Fig.7.1.11 The crystal structure of Cs-V.

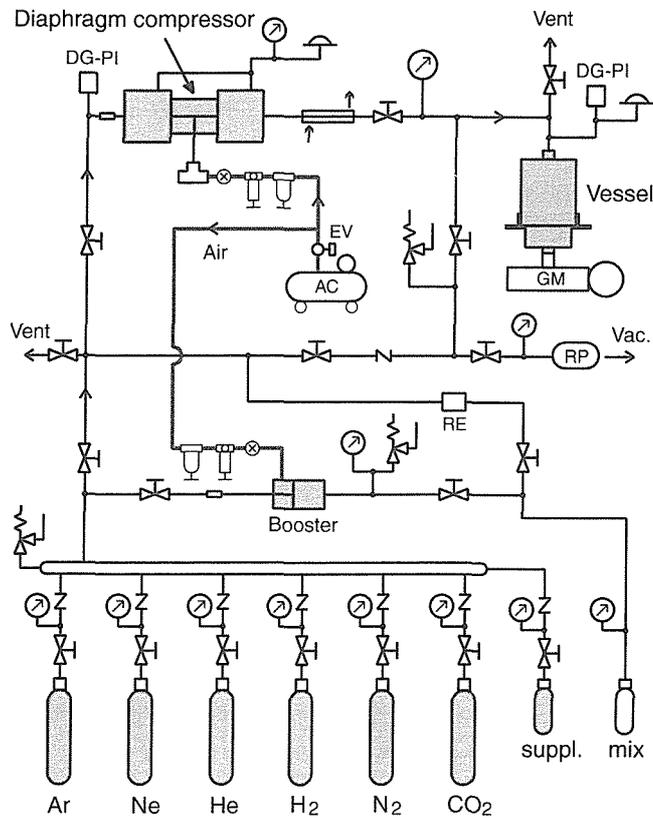


Fig.7.1.12 Schematic diagram of the the high-pressure gas-loading system. AC: air compressor; EV: electric valve; RP: rotary pump; GM: geared motor; RE: regulator; DG-PI: digital pressure indicator.

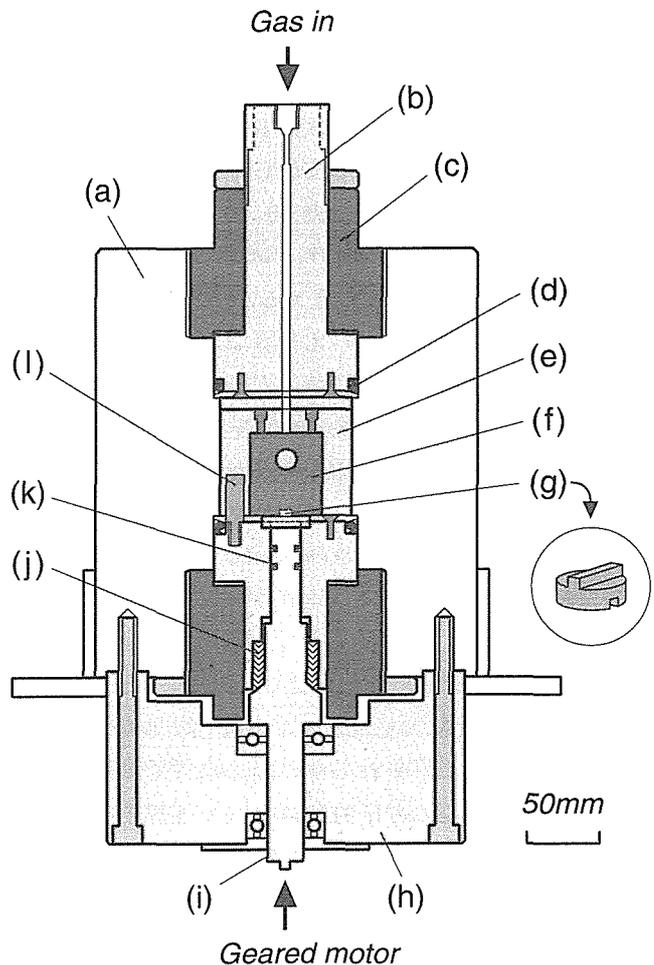


Fig.7.1.13 The high-pressure vessel: (a) body, (b) insert plug, (c) plug, (d) O-ring with a Teflon backup ring, (e) DAC holder, (f) DAC, (g) coupling, (h) bearing holder, (i) shaft, (j) V-packing, (k) O-ring with a Teflon backup ring, (l) knock pin. A DAC is set in the DAC holder, which is then placed inside the vessel. Two knock pins, only one of which is shown in the figure, prevent the rotation of the DAC holder. The shaft is connected to the grand nut of the DAC with the use of a sliding coupler, which absorbs slight off-centering of the grand nut against the shaft. The shaft is supported by radial and thrust bearings. By changing the DAC holder, the vessel can accommodate various type of DAC's.

によるガス置換量は決まっているので、必要なガスをすべて同一圧力に調整し、目的の組成に見合う回数だけ順番に空ポンペに送り込むことで混合ガスが調製される。現在までにヘリウム、アルゴン、水素、窒素について196MPa までの圧力でDAC への封入が問題なくできることを確認した。現在ヘリウムの静水圧性がどこまで高い圧力まで保たれるかを定量的に評価しており、その結果をもとに高精度高圧X線回折実験を継続していく予定である。

参考文献

- 1) 無機材質研究所研究報告書 第84号 (1995).
- 2) Takemura K., Phys. Rev. Lett., 75, 1807 (1995).
- 3) Takemura K., Phys.Rev. B 56, 5170(1997).
- 4) 竹村謙一, 固体物理, 32, 837(1997).
- 5) Takemura K., Phys. Rev. B 60, 6171 (1999).
- 6) I. Fujishiro, G. J. Piermarini, S. Block, and R. G. Munro, in High Pressure in Research and Industry (Proceedings of the 8th AIRAPT Conference Uppsala), edited by C. M. Backman, T. Johannisson, and L. Tegner (ISBN,

- Sweden, 1982) Vol. II, p. 608.
- 7) O. Schulte and W.B. Holzapfel, Phys. Rev. B 55, 8122 (1997).
- 8) 小林一昭, 計算工学会論文集, 1 (1996).
- 9) Takemura Kenichi, Kobayashi Kazuaki, and Arai Masao, Phys. Rev. B, 58, 2482 (1998).
- 10) P.W. Anderson and E.I. Blount, Phys. Rev. Lett., 14, 217 (1965).

- 11) D. Glotzel and A.K. McMahan, Phys. Rev. B, 20, 3210 (1979).
- 12) K. Takemura, S. Minomura, and O. Shimomura, Phys. Rev. Lett., 49, 1772 (1982).
- 13) K. Takemura and K. Syassen, Phys. Rev. B, 32, 2213 (1985).
- 14) K. Takemura, O. Shimomura, and H. Fujihisa, Phys. Rev. Lett., 66, 2014 (1991).
- 15) U. Schwarz, K. Takemura, M. Hanfland, and K. Syassen, Phys. Rev. Lett., 81, 2711 (1998).
- 16) M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen, and K. Takemura, Phys. Rev. Lett. 82, 1197 (1999).
- 17) J. M. Besson and J. P. Pinceaux, Science, 206, 1073 (1979).
- 18) P. M. Bell and H. K. Mao, Carnegie Inst. Washington Yearb. 80, 404 (1981).
- 19) R. L. Mills, D. H. Liebenberg, J. C. Bronson, and L. C. Schmidt, Rev. Sci. Instrum., 51, 891 (1980).
- 20) 竹村謙一, 他, 第39回高压討論会, 1998年11月.

7. 2 高压下の物質の熱力学的研究とその測定法の開発 一 高密度非晶質水の熱力学特性の解明一

高压下の新材料創製を目的に, ポリアモルフィズム現象を利用して新規のガラス/アモルファス材料を高压力下で作製するための基盤技術開発を行なった。特に, 水の液体/液体一次相転移とその臨界点の存在を調べる目的で, 氷の融解曲線を低温高压下で測定した。

低温の水には, 密度が20%以上異なる低密度の水と高密度の水の二状態が存在することが理論と実験から徐々に明らかになっている¹⁾。単純な物質が二つ以上のアモルファス状態を持つことをポリアモルフィズムと呼ぶが, 水のポリアモルフィズム(2状態)を考慮すれば, 水の4度C密度極大などの奇妙な性質を統一的に理解する展望が開ける。水のポリアモルフィズム理論の一つに第二臨界点仮説がある²⁾。この説によると, 通常の水は低密度と高密度の二つの水の状態が混じり合ったもので, 低温高压下で二つの液体に分離していくと考える。約500気圧, 230Kに液体/液体の臨界点が存在し, この点以下の温度で水は二状態に明瞭に分離し, これらの間で不連続的な一次相転移が起きる。臨界点以上の温度では二つの状態が融合し一つの連続的な液体状態になる。水の計算機シミュレーション結果はこの第二臨界点仮説を支持しているが^{2,3)}, 実際の水を使った実験では, 低温で水が結晶化して水の測定が困難で, 水の二つの状態への分離を示す直接的で確実

な実験的証拠がなかった。

そこで, 圧力と温度を制御して高压氷を作製し, その氷の融解曲線を高压低温下での測定し, 更に, その曲線から低温の水の熱力学的な性質を探ると, 水の液体/液体相転移とその臨界点の存在の有無を調べた。当所の研究で, 以下の様な結果を得た。

氷の結晶には構造が異なる多くの氷の相があるが, それらの氷を数ミクロンの微結晶にすると, 圧力温度を変えても, 別の結晶相へ転移しにくい。低温で, これらの微結晶氷はその融解線上で過冷却水の微小液滴に融けるが, さらに温度が低いと, 氷微結晶は融解線上で液体に融けた直後に, 別の結晶に瞬時に凍る。更に低温では, 氷はアモルファスの固体に壊れて固まる⁴⁾。この研究の過程で, 新種と思える2つの氷の結晶相(氷XIIIと氷XIV)を発見した。

この微結晶法で, いろいろな氷結晶相の準安定な融解曲線を低温まで求め, この曲線を利用して高压低温での水のギブスエネルギーを求めた。即ち, 融解線上で結晶と液体のギブスエネルギーが等しいことを利用し, 結晶のギブスエネルギーを求め, これから間接的に液体の水のエネルギーを推測する。求めた水のエネルギーから, 水に二つの状態があり, その間の一次相転移とその臨界点の存在を予想した⁵⁾。一方, 高压氷(氷IV)の融解曲線の傾きが, ギブスエネルギーから予想された水/水相転移線上で不連続に変わること(0.1 GPa, 215Kで発見し, これから水/水の一次相転移が存在する可能性が高いことを結論した⁵⁾。また, これらの結果が正しいことを, 重水を用いた同様な実験で再確認した。更に, 重水については, 臨界点より高温に位置する氷IIIの融解曲線の傾きがスムーズなこと(高温で液体状態は一樣で連続的なこと)と, 臨界点より低温に位置する氷IVの融解曲線の傾きが不連続なこと(低温で液体状態に不連続な変化のあること)から, この二つの融解曲線に挟まれた領域に, 重水の液体/液体の第二臨界点が存在することを示唆した⁶⁾。

これらの水と氷の研究は, 水, 氷, 相転移, 水素結合, 圧力をキーワードとする基礎研究である。一方で, 液体・ガラスの研究にも影響し, 「乱れた構造は連続的に変わる」という, 液体・ガラスの一般的な基礎概念が本研究結果などにより現在流動的になっている。すなわち, 結晶に種々の結晶構造があるように, 乱れたアモルファス構造にも異なる構造があることが知られ, 別種の液体状態がある可能性が高くなった。最近, 隣に二つの液体相があることが原子力研究所より報告されたが⁷⁾, 水についても同様のことが起きていると思わ

れる。更には、水の液体/液体の臨界点の存在を示唆する実験結果が得られた。この新しい臨界現象の本質を探るため、本実験研究と綿密に関連した基礎物理理論の構築がボストン大学を中心に進められている^{8,9)}。なぜ水に2つの状態とその臨界点があるのかに関する水分子間のポテンシャルの議論をまとめ、また、それまでの実験と理論の結果を総合して、ボストン大学のスタンレーとともに、短い総説を発表した¹⁰⁾。

一方、水溶液の構造と性質の理解は未だに甚だ不完全である。これは溶媒である水の理解が不十分なためだが、水のポリアモルフィズムという新概念を使えば水溶液の統一的な解釈が可能かも知れない。例えば、第二臨界点仮説が正しければ、電解質水溶液の冷却で、水溶液が低濃度低密度水と高濃度高密度水に相分離する可能性がある。水溶液の相分離（例えば、水と油の分離）は一般的な現象であるが、溶媒の水のポリアモルフィズムによる電解質水溶液の低温相分離は前例がない。逆に、電解質水溶液が低温で低濃度低密度水と高濃度高密度水に相分離すれば、二つの水の状態を予想する第二臨界点仮説の信憑性が増す。このように、水溶液の不均一性（相分離）は水のポリアモルフィズムと深く関連しており、この二つの関係を解明することは、バルク水、水溶液、ポリアモルフィズムを理解する上で重要である。

当所においては、LiCl 水溶液について、その微小液滴を急速に冷却してガラス状態を作り、そのOH ラマンスペクトルを測定した。その結果、水溶液のガラス状態は二つの異なるガラス状態が混じってできていることが示唆された¹¹⁾。これは、水のポリアモルフィズム

に起因した二つのガラスへの相分離として解釈できる。水溶液は水和構造・親水性・疎水性などの考え方で現在理解されているが、水溶液の溶媒の水が二状態からなるのであれば、水溶液は二つの水の状態への溶質の溶解として理解すべきかも知れない。

要約すれば、本研究成果は、ポリアモルフィズム、第二臨界点などの基礎的な物理化学の新概念の確立に寄与している。これらの概念が正しければ、水と同様の特異な性質を示すケイ酸塩の融液の理解などへの応用が期待される。過冷却水や低温水溶液の研究は、地球環境に重要な役割を果たす大気中の水滴の状態の理解にも役立つ。更に、アモルファス材料創製の新手法を探索する基礎となるほか、細胞、ゲル、粘土などの内部に存在する水の状態の理解が進むと考えられる。

- 1) P. G. Debenedetti, "Metastable liquids" (Princeton University Press, Princeton, 1996).
- 2) P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann and H. E. Stanley, *Nature* 360, 324 (1992).
- 3) S. Harrington et al., *Phys. Rev. Lett.* 78, 2409 (1997).
- 4) O. Mishima, *Nature* 384, 546 (1996).
- 5) O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* 392, 164 (1998).
- 6) O. Mishima, *Phys. Rev. Lett.* (submitted).
- 7) Y. Katayama et al., *Nature* 403, 170 (2000).
- 8) M. R. Sadr-Lahijany et al., *Phys. Rev. Lett.* 81, 4895 (1998).
- 9) M. Canpolat et al., *Chem. Phys. Lett.* 294, 9 (1998).
- 10) O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* 396, 329 (1998).
- 11) Y. Suzuki and O. Mishima, *Phys. Rev. Lett.* (submitted).

第8章 残された問題点と将来展望

大容量超高压合成装置の開発研究に関して、FB30H及びFB40H型ベルト装置の発生圧力を10GPa領域まで高めることを中心に行われた。その結果、9GPa、2000°C以上の超高压高温実験を試料長さ16mmを用いて、安定に行うことができるようになった。残された課題の一つは、同様な試料長さを用いて12GPaの圧力発生を行うことである。このためには、シリンダー口径64mmの超高压容器が必要となる。更なる超高压発生には、更に大きな口径の超高压容器の開発が必要となる。超高压容器の大型化は、コストの上昇だけでなく、コア材料の強度低下という問題を伴う。コアに使われるWC/Co系超硬合金は粉末冶金で作られる。このため、大型化するほど異常粒成長など材料に不均質が生じ、これが破壊の起点となり材料強度が低下する。これらの予想される問題を解決するためには、試料長さを短くし、シリンダー壁面にかかる圧力を低減させて一層の超高压発生に取り組むべきであろう。その際、シリンダーの径方向に十分な長さを持っているベルト型装置の特長を有効に活用し、現在使用している円筒状ヒーターを二枚の円盤状からなるヒーターに変えることにより、材料評価に必要な試料サイズを合成することが可能と考えられる。10GPa以上の超高压領域の超高压高温実験を行うためには、ヒーター材料の開発が不可決である。新規ヒーター材料を試作する点からも、円盤状ヒーターの方が有利である。

我々はより高い圧力、より高い温度発生を目指して大容量超高压合成装置の開発を行ってきたが、過去の研究を振り返ってみると、低圧高温条件下の研究例は非常に少ない。数GPaの条件下で、~3000°C領域の高温を発生可能な技術開発を行うことにより、新高硬度物質以外の新機能性物質を探索することが期待される。このための技術開発も今後の研究課題である。

DAC装置に静水圧性の良いHeガス圧力媒体を充填するため、超高压ガス充填装置を導入・整備した。その結果、静水圧条件下での正確な結晶構造データを取得可能となり、ZnやCdに認められた軸比の異常が、圧力媒体の非静水圧性に起因すること等が明らかとなった。Heの静水圧性がどこまで高い圧力まで保たれるか定量的に評価している。評価結果を踏まえて、金属元素を中心に高精度超高压X線回折実験を継続し、超高压相

の結晶構造の決定も今後の研究課題である。新規超高压相の探索、コアイオン化現象の存在の有無を確認するためには、発生圧力の拡大が不可決である。このため、アンビル形状の最適化、受け皿材料の変更、ガスケット材料の探索等が、今後の課題である。

DAC/レーザー装置は大変小さな試料ではあるが、100GPa以上の圧力、数千度の温度を同時発生でき、かつ超高压装置内の試料をその場観察できる。広範囲の条件での物質探索には大変有効な装置である。再現性の良い実験を行うためには、温度・圧力測定系の設計開発が必要である。本研究期間にこのための技術開発を行い、超高压超臨界流体と元素との反応により、各種窒化物の合成を行った。この合成法により得られる試料の量はきわめて少ないが、微小試料の解析技術と組み合わせることにより、DAC/レーザー装置が多岐にわたる、活性な反応の場を、マイクロの合成装置として提供することは疑いない。今後は、さらに光反応を含めたDAC/レーザー装置の更なる技術を培い、広い意味での超高压光化学反応実験を指向して行きたい。

本研究期間中には、二段式軽ガス銃の駆動ガスに水素を使用した実験法の確立および飛翔体の高速化を進めると同時に、平行してレーザーガンの立ち上げ及び微小飛翔体の加速実験、それに衝撃回収実験法によるBN超高压相やSi₃N₄超高压相の合成などかなりの成果を上げることができた。特に二段式軽ガス銃では、物質の状態方程式を決定するシステムを確立し、種々のセラミックスに関して相転移を検出している。これは今後も継続して基礎的データの取得が必要である。レーザー衝撃実験については、その特長である短時間の圧縮時間を利用して、圧縮時の圧力効果だけでなく時間の効果を明らかにすることに興味を持たれる。また状態方程式の決定への応用も課題の一つであろう。衝撃波の化学的効果の解明は物質科学として最も重要であるので、その場観察を含めた手法で今後も進め、微視的なモデル化や計算機シミュレーションなどの検討も今後の課題であろう。

HPSでは、従来より、開発した超高压装置を用いて超高压下の物質探索研究を行い、多くの研究成果を挙げてきた。第6期も装置開発と密接に関連させながら、二つの研究課題、即ち、新物質の探索と合成に関する

研究及び新高硬度物質や既存物質の材料化に関する研究に積極的に取り組み、創造的な研究成果を発信していく所存である。

前者については DAC/レーザー装置、二段式軽ガス銃及び開発途上にあるレーザーガンを用いて、10GPa～500GPa、室温～数千度以上の高範囲の圧力、温度条件で、単体元素はもちろんのこと、酸化物、硫化物、窒化物、炭化物等広く新高密度物質の探索・合成を行うつもりである。取り分け B-C-N-O 系軽元素からなる新高硬度物質の合成を目指して、化学反応を積極的に利用した合成法を開発する。

後者については、各種ベルト型超高压合成装置を用いて、ダイヤモンド、cBN、cSi₃N₄、B-C-N-O 系化合物を中心とした新規超硬質材料の開発研究を行う予定である。これらの物質以外にも新たに合成された新機能性物質、高压安定相等についても、材料的な観点から合成研究を行う。これらの研究は、10GPa 領域の高压高温実験が定常的に行えるようになったこと、それ以上の圧力条件での合成研究が可能となること、低压下高温の安定発生が可能となること等により、一層の発展・新しい展開が期待される。高度な超高压技術を駆使し実用化可能な高硬度材料を開発して行きたい。

第9章 研究成果

9.1 発表論文

○ 発表論文 (英語)

- H. Yusa, K. Takemura, Y. Matsui, H. Yamawaki, and K. Aoki, "Diamond synthesis in a laser-heated diamond anvil cell", in High Pressure Science and Technology ed. by W. A. Trzeciakowski, 1995, pp. 241.
- M. Akaogi, H. Yusa, K. Shiraishi, and T. Suzuki, "Thermodynamic properties of α -quartz, coesite, and stishovite and equilibrium phase relations at high pressures and temperatures", J. Geophys. Res. 100, 22337, (1995).
- S. Horiuchi, L. L. He, M. Onoda and M. Akaishi, "Monoclinic phase of boron nitride appearing during the hexagonal cubic phase transition at high pressure and high temperature", Appl. Phys. Lett., 68, 182-184 (1995).
- S. Horiuchi, L. L. He and M. Akaishi, "Semispiral Structure of Turbostratic Boron Nitride Formed under High Pressure and High Temperature", Jpn. J. Appl. Phys., 34, L1612-1625 (1995).
- Tsutomu Sawada, K. Takemura, Koji Shigematsu, Shin-ichi Yoda, and Kazunori Kawasaki, "Diffusion field around a dendrite growing under microgravity", Phys. Rev. E 51, R3834-R3837 (1995).
- Hiroshi Fujihisa, Yasuhiko Fujii, Kenichi Takemura, and Osamu Shimomura, "Structural aspects of dense solid halogens under high pressure studied by x-ray diffraction -- molecular dissociation and metallization", J. Phys. Chem. Solids, 56, 1439-1444 (1995).
- Takemura Kenichi, "Zn under pressure: a singularity in the hcp structure at $c/a = \sqrt{3}$ ", Phys. Rev. Lett., 75, 1807-1810 (1995).
- H. Fujihisa and K. Takemura, "Stability and the equation of state of α -manganese under ultrahigh pressure", Phys. Rev. B 52, 13257-13260 (1995).
- T. Nakamura, K. Tomeoka, T. Sekine and H. Takeda, "Impact-induced chondrule flattening in the Allende CV3 carbonaceous chondrite: shock-experiments", Meteoritics, 30, 344-347 (1995).
- T. Nakamura, N. Takaoka, K. Nagao and T. Sekine, "Shock effects on noble-gas abundance in the experimentally shocked Allende meteorite", Antarctic Meteorites XX, NIPR, 182-184 (1995).
- T. Sekine, "Shock velocity measurement of Mbar range using a two-stage light gas gun", Proc. 2nd Japan-China High Press Seminar, pp11-15 (1995).
- N. Hirata, K. Kurita and T. Sekine, "Shock experiments on silicate-metal-sulfide powder mixture: effect of low eutectic temperature of sulfide-metal system", in Proc. 28th ISAS Lunar and Planetary Symposium, Ed. by M. Shimizu and H. Mizutani, 44-47 (1995).
- M. Akaishi, S. Yamaoka, F. Ueda and T. Ohashi, "Synthesis of polycrystalline diamond compact with magnesium carbonate and its physical properties", Diamond and Related Mater., 5, 2-7 (1996).
- M. Akaishi and S. Yamaoka, "Physical and chemical properties of the heat resistant diamond compacts from diamond-magnesium carbonate system", Mater. Sci. and Eng., A209, 54-59 (1996).
- T. Ando, H. Haneda, M. Akaishi, Y. Sato and M. Kamo, "Oxygen impurities at the homoepitaxially grown diamond-substrate interface analyzed by secondary ion mass spectroscopy", Diamond and Related Mater., 5, 34-37 (1996).
- F. Ueda, T. Ohashi, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Cutting performance of sintered diamond with $MgCO_3$ as a sintering agent", Mater. Sci. and Eng., A209, 260-263 (1996).
- T. Sekine, M. Yoshida and K. A. Tanaka, "Laser accelerated impact shock waves and recovery experiments", in Advanced Materials '96, Eds. M. Akaishi et al., NIRIM, pp. 29-32 (1996).
- T. Nakamura, N. Takaoka, T. Sekine and K.

- Nagao, "Shock effect on the most primitive planetary bodies inferred from natural and experimentally shocked carbonaceous chondrites", in *Advanced Materials '96*, Eds. M. Akaishi et al., NIRIM, pp. 33-38 (1996).
- T. Kobayashi, S. Tashiro, T. Sekine and T. Sato, "Shock compression, turbostratic structure and high pressure phases", in *Advanced Materials '96*, Eds. M. Akaishi et al., NIRIM, pp 207-210 (1996).
- N. Hirata, K. Kurita and T. Sekine, "Shock effects on silicate-metal-sulfide powder mixture", in *Advanced Materials '96*, Eds. M. Akaishi et al., NIRIM, pp. 219-222 (1996).
- T. Sekine, S. Tashiro, T. Kobayashi and T. Matsumura, "The NIRIM two-stage light gas gun: performance test results", in *Shock Waves in Condensed Matter-1995*, eds. by S.C. Schimdt and W.C. Tao, AIP, pp.1201-1204(1996).
- H. Nameki, T. Sekine, T. Kobayashi, O. V. Fat'yanov, T. Sato and S. Tashiro, "Rapid quench formation of E-BN from shocked turbostratic BN precursors", *J. Mat. Sci. Lett.* 15, 1492-1494 (1996).
- D. P. Dobson, A. P. Jones, R. Rabe, T. Sekine, K. Kurita, T. Taniguchi, T. Kondo, T. Kato, O. Shimomura, and S. Urakawa., "In-situ measurement of viscosity and density of carbonate melts at high pressure", *Earth Planet Sci. Letts.*, 143, 207-215 (1996).
- O. Mishima, "Relationship between melting and amorphization of ice", *Nature* 384, 546 (1996).
- A. Agui, M. Fujisawa, Y. Tezuka, T. Ishii, O. Mishima, K. Era, A. Yagishita, E. Shigemasa and S. Shin, "Soft X-ray emission spectra and band structure in cubic boron nitride", *J. Elect Spect. Relat. Phenom.*, 79, 191 (1996).
- T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda, and K. Kawasaki, "Dynamic pressure control for solution growth and its microgravity application", *J. Crystal Growth*, 158, 328-335 (1996).
- H. Fujihisa, V.A. Sidorov, K. Takemura, H. Kanda, and S.M. Stishov, "Pressure dependence of the lattice constant of diamond: isotopic effect", *JETP Lett.* 63, 83-88 (1996).
- M. Eremets, K. Takemura, H. Yusa, D. Golberg, Y. Bando, and K. Kurashima, "Melting of cubic and hexagonal BN", in *Proceedings of the 3rd NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM '96)*, ed. by M. Akaishi et al., (International Communications Specialists, Tokyo, 1996) pp. 169-174.
- K. Takemura and H. Yusa, "Laser-heating experiments at NIRIM", in *Proceedings of the 3rd NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM '96)*, ed. by M. Akaishi et al., (International Communications Specialists, Tokyo, 1996) pp. 181-186.
- H. Yusa, K. Takemura, Y. Matsui, H. Yamawaki, and K. Aoki, "Direct conversion of graphite to diamond in a laser-heated DAC" in *Proceedings of the 3rd NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM '96)*, ed. by M. Akaishi et al., (International Communications Specialists, Tokyo, 1996) pp. 337-340.
- H. Yamawaki, M. Sakashita, K. Aoki, and K. Takemura, "Reversible phase transition between the metastable phases of tetracyanoethylene under high pressure", *Phys. Rev. B* 53, 11403-11407 (1996).
- H. Fujihisa and K. Takemura, "Equation of state of cobalt up to 79 GPa", *Phys. Rev. B* 54, 5-7 (1996).
- H. Yusa, K. Takemura, Y. Matsui, H. Yamawaki, and K. Aoki, "Diamond synthesis in a laser-heated diamond anvil cell", in *High Pressure Science and Technology (Proceedings of the Joint XV AIRAPT & XXXIII EHPRG International Conference, Warsaw, Poland, September 11-15, (1995)*, edited by W.A. Trzeciakowski, (World Scientific Pub., Singapore, 1996) pp. 241-243.
- Takemura Kenichi, "High-pressure x ray study of Zn" in *High Pressure Science and Technology (Proceedings of the Joint XV AIRAPT & XXXIII EHPRG International Conference, Warsaw, Poland, September 11-15, 1995)*, edited by W.A. Trzeciakowski, (World Scientific Pub., Singapore, 1996) pp. 748-750.
- D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, and H. Yusa, "Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure", *Appl. Phys.*

- Lett. 69, 2045-2047 (1996).
- H. Yusa, K. Takemura, Y. Matsui, H. Yamawaki, and K. Aoki, "Direct conversion of graphite to diamond in a laser heated DAC", in *Advanced Materials '96*, pp.337, (1996).
- S. Nakashima, H. Yamagishi, M. Takigawa, Y. Narita, H. Yusa, and K. Kawamura, "Development of high temperature IR emission/absorption microspectroscopy and its application to in-situ characterization of water in silicates, with future combination with DAC", in *Advanced Materials '96*, pp. 317, (1996).
- T. Taniguchi, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Mechanical Properties of Polycrystalline Translucent Cubic Boron Nitride as Characterized by the Vickers Indentation Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 547-549 (1996).
- T. Taniguchi, D. Dobson, A. P. Jones, R. Rabe and H. J. Milledge, "Synthesis of cubic Diamond in the Graphite-Magnesium Carbonate and Graphite-K₂Mg(CO₃)₂ System at High Pressure of 9-10GPa Region", *J. Mater. Res.*, 11 2622-2632 (1996).
- T. Taniguchi, D. Dobson, R. Rabe, and A. P. Jones, "Characteristics of Cast Magnesium Oxide as a Pressure-Transmitting Medium for a Multi-Anvil Device for High Pressure Experiments in the 10 GPa Region", *High-Temperature and High Pressures* 27/28 , 365-369 (1995/1996).
- T. Taniguchi, A. Akaishi and S. Yamaoka, "High Pressure Synthesis of Translucent Polycrystalline Cubic Boron Nitride from Cubic Boron Nitride Powder without Additives", *Proc. The 3rd NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM'96)*, 275 (1996).
- M. Akaishi, "Effect of Na₂O or H₂O addition to SiO₂ on the synthesis of diamond from graphite", in *Proc. 3rd Int. Symp. on Advanced Mater.*, Eds. M. Akaishi et. al, pp.75-80, NIRIM, Tsukuba, Japan(1996).
- H. Yamada, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Diamond formation in the graphite-MgO-H₂O system", in *Proc. 3rd Int. Symp. on Advanced Mater.*, Eds. M. Akaishi et. al, pp.245-250, NIRIM, Tsukuba, Japan(1996).
- W. Utsumi, T. Yagi, T. Taniguchi, and O. Shimomura, "In situ X-ray Observation of the Graphite - Diamond Transition Using Synchrotron Radiation", *Proc. The 3rd NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM'96)*. 257, (1996).
- T. Sekine, T. Kobayashi and H. Nameki, "Effects of deviatoric stress and radial strain on shock-induced martensitic transformation in boron nitride", *J. Appl. Phys.*, 81, 527-529 (1997).
- T. Sekine and T. Kobayashi, "Shock compression of 6H polytype SiC to 160GPa", *Phys. Rev. B* 55, 8034-8037 (1997).
- O. Stephen, Y. Bando, C. Dussarrat, K. Kurashima, T. Sasaki, T. Tamiya and M. Akaishi, "Onionlike structure and small nested fullerenes formation under electron irradiation of turbostratic BC₂N", *Appl. Phys. Lett.*, 70, 2383-2385 (1997).
- T. Sekine, "Deviatoric stress and strain effects on shock-induced diffusionless phase transformations", in *Advances in High Pressure Research in Condensed Matter* (ed. by S.K. Sikka, S.C. Gupta, B.K. Godwal, Nat'l Inst. Sci. Comm., New Delhi, pp.264-268 (1997).
- T. Sekine, O. V. Fat'yanov, T. Kobayashi, H. Ootani and I. Suzuki, "Shock compression of single crystal TiC to 200 GPa", in *Proc. 21st Intern. Symp. Shock Waves*. ed. by R.R. Boyce et al. (Panther Pul. Print., Canberra, 1997) pp.1201-1204 (1997).
- S. Nakazawa, S. Watanabe, M. Kato, Y. Iijima, T. Kobayashi and T. Sekine, "Hugoniot equation of state of basalt", *Planetary Space Sci.*, 45, 1489-1492 (1997).
- T. Taniguchi, T. Sato, W. Utsumi, T. Kikegawa and O. Shimomura, "Effect of Non-Hydrostaticity on the Pressure Induced Phase Transformation of Rhombohedral Boron Nitride", *Appl. Phys. Lett.*, 70, 2392 (1997).
- T. Taniguchi, T. Sato, W. Utsumi, T. Kikegawa and O. Shimomura, "In-Situ X-ray Observation of Phase Transformation of Rhombohedral Boron Nitride under Static High pressure and High Temperature", *Diamond and Related Mater.*, 6,1806 (1997).

- T. Taniguchi and S. Yamaoka, "Heteroepitaxial Growth of Cubic Boron Nitride Single crystal on Diamond Seed under High Pressure", in *Polycrystalline Thin Films*, ed. by Yalisov et al., (MRS. Proc., Pittsburgh, 1997) p379.
- L. L. He, T. Taniguchi, T. Sato and S. Horiuchi, "Structural Evolution in rBN Pressed up to 7.7 GPa at Room Temperature", *J. Appl. Phys.*, 82, 4241 (1997).
- S. Varanasi, M. Akaiashi, S. Yamaoka, H. Yamada and T. Taniguchi, "Diamond Synthesis from Graphite in the Presence of $MnCO_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 786 (1997).
- S. Horiuchi, L. L. He, J. Huang, T. Taniguchi and M. Akaishi, "Development of Super-Hard Materials using HRTEM", *J. Surface Analysis*, 3, 197 (1997).
- K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi, and T. Ando, "Surface Structure of Single Crystal cubic Boron Nitride (111) Studied by LEED, EELS and AES", *Phys. Rev. B*, 56, 12791R (1997).
- H. Yusa and T. Inoue, "Compressibility of hydrous wadsleyite (b-phase) in Mg_2SiO_4 by high-pressure X-ray diffraction", *Geophys. Res. Lett.* 24, 1731, (1997).
- M. Yutani, T. Yagi, H. Yusa, and T. Irifune, "Compressibility of calcium ferrite-type $MgAl_2O_4$ ", *Phys. Chem. Minerals*, 24, 340, (1997).
- T. Kobayashi, S. Tashiro, T. Sekine and T. Sato, "Phase transformation of turbostratic BN by shock compression", *Chem. Materials*, 9, 233-236 (1997).
- K. Shigematsu, Y. Takahashi, T. Sawada, K. Takemura, Y. Taniguchi, S. Sawamura, T. Tomobe, K. Kawasaki, and M. Koyama, "High-definition microscopy of pressure-induced NaCl-CsCl transition in RbCl", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, L142-L145 (1997).
- Takemura Kenichi, "Structural study of Zn and Cd to ultrahigh pressures", *Phys. Rev. B*, 56, 5170-5179 (1997).
- K. Takemura, H. Yusa, M. I. Eremets, and N. V. Chandra Shekar, "Materials synthesis at high pressures in the laser-heated diamond-anvil cell", *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 34, 657-668 (1997).
- D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Kurashima, T. Tamiya, K. Takemura and H. Yusa, "High-resolution analytical electron microscopy of boron nitrides laserheated at high pressure", *J. Electron Microsc.*, 46, 281-292 (1997).
- N.V. Chandra Shekar, K. Takemura, and H. Yusa, "Synthesis experiments on In-Sb and B-Sb systems in a laser heated diamond-anvil cell", *High Press. Res.* 15, 393-398 (1997).
- D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, T. Tamiya and H. Yusa, "Boron nitride nanotube growth defects and their annealing-out under electron irradiation", *Chem. Phys. Lett.* 279, 191-196 (1997).
- S. Uehara, T. Masamoto, A. Onodera, M. Ueno, O. Shimomura, and K. Takemura, "Equation of state of the rocksalt phase of III-V nitrides to 72 GPa or higher", *J. Phys. Chem. Solids*, 58, 2093-2099 (1997).
- K. Takemura, "Structural study of hcp metals under high pressure", in *Advances in High Pressure Research in Condensed Matter (Proceedings of the International Conference on Condensed Matter under High Pressures, Mumbai, India, November 11-15, 1996)*, edited by S. K. Sikka, S. C. Gupta, and B. K. Godwal, (National Institute of Science Communication, New Delhi, 1997) pp. 37-44.
- A. Agui, S. Shin, M. Fujisawa, Y. Tezuka, T. Ishii, Y. Muramatsu, O. Mishima and K. Era, "Resonant soft-x-ray emission study in relation to the band structure of cBN", *Phys. Rev. B*, 55, 2073 (1997).
- T. Taniguchi and S. Yamaoka, "Growth of Cubic Boron Nitride Single crystal under high Pressure using Temperature Gradient Method", *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, 7, 980 (1998).
- T. Taniguchi, "Growth of cubic Boron Nitride Single Crystal under High Pressure and High Temperature", *Proc. The 5th NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM'98)*, 275 (1998).
- S. M. Hong, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Nucleation of diamond in the system of carbon and

- water under very high pressure and temperature”, *J. Crystal Growth*, 200, 326-328 (1998).
- Y. Wang, M. Akaishi and S. Yamaoka, “Diamond formation from graphite in the presence of anhydrous and hydrous sulfate at high pressure and high temperature”, *Diamond and Related Mater.*, 8, 73-77 (1998).
- J. Y. Huang, T. Taniguchi, and S. Horiuchi, “Ball-Milling Facilitated Hexagonal Cubic Transition in BN”, *Proc. The 5th NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM'98)*, 327 (1998).
- K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi and T. Ando, “Hydrogen - induced Surface Structuring of Cubic Boron Nitride (100) Studied by Low Energy electron Diffraction and Electron Spectroscopic Techniques”, *Phys. Rev. B*, 57, 7266 (1998).
- K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi and T. Ando, “Thermal Stability of the Negative Electron Affinity Condition on Cubic Boron Nitride”, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 3023 (1998).
- T. Takami, I. Kusunoki, K. Suzuki, K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi and T. Ando, “Two Different Domain in Cubic Boron Nitride (111) Surface Observed by Friction Force Microscopy”, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 2733 (1998).
- S. Horiuchi, J. Y. Huang, L. L. He, J. F. Mao, and T. Taniguchi, “Facilitated Synthesis of cubic Boron Nitride by a Mechanochemical Effect”, *Phil. Mag.*, 78, 1065 (1998).
- H. Morishima and H. Yusa, “Numerical calculations of the temperature distribution and the cooling speed in the laser-heated DAC”, *J. Appl. Phys.* 83, 4572, (1998).
- O. Mishima and H. E. Stanley, “Decompression-induced melting of ice IV and the liquid-liquid transition in water”, *Nature* 392, 164 (1998).
- O. Mishima and H. E. Stanley, “The relationship between liquid, supercooled and glassy water”, *Nature* 396, 329 (1998).
- O. Mishima and H. E. Stanley, “Metastable melting lines of ice phases at low temperatures”, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, 7, 1103 (1998).
- H. E. Stanley, S. T. Harrington, O. Mishima, P. H. Poole and F. Sciortino, “Cooperative molecular motions in water: the second critical point hypothesis”, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, 7, 1090 (1998).
- O. Mishima and H. E. Stanley, “Metastable melting lines for H₂O and the liquid-liquid phase transition hypothesis”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 499, 443 (1998).
- H. Kanno, K. Tomikawa and O. Mishima, “Raman spectra of low- and high-density amorphous ices”, *Chem. Phys. Lett.*, 293, 412 (1998).
- M. Canpolat, F. W. Starr, A. Scala, M. R. Sadr-Lahijany, O. Mishima, S. Havlin and H. E. Stanley, “Local structural heterogeneities in liquid water under pressure”, *Chem. Phys. Lett.*, 294, 9 (1998).
- H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, M. Canpolat, M. Meyer, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala and F. W. Starr, “The puzzling statistical physics of liquid water”, *Physica A* 257, 213 (1998).
- T. Kobayashi and T. Sekine, “Shock temperature measurements by optical spectroscopy”, in *Proc. ISAM'98, NIRIM*, pp.31-34 (1998).
- T. Sekine, T. Kobayashi and E. Takazawa, “Shock compression and post-diamond phase”, in *Proc. ISAM'98, NIRIM*, pp.35-38 (1998).
- E. Takazawa, T. Sekine, T. Kobayashi and Y. Q. Zhu, “Shock-induced phase transformation of jadeite”, in *Proc. ISAM'98, NIRIM*, pp.197-200 (1998).
- Tomeoka, T., Yamahana, Y., and Sekine, T., “Shock effects of a carbonaceous Chondrite Meteorite: an experimental study”, in *Proc. ISAM'98, NIRIM*, pp.205-208 (1998).
- Y. Q. Zhu, T. Sekine, T. Kobayashi, E. Takazawa, M. Terrones and H. Terrones, “Collapsing carbon nanotubes and diamond formation by shock-waves”, *Chem. Phys. Lett.*, 287 [5-6], 689-693 (1998).
- T. Sekine, T. Kobayashi and E. Takazawa, “Shock compression and an implication for post-diamond phase”, *Proc. 3rd China-Japan High Press. Seminar*, 100-105 (1998).

- T. Sekine and T. Kobayashi, "Shock-induced phase transition of 6H polytype SiC and an Implication for post-diamond Phase", in *Shock Compression of Condensed Matter-1997*, ed. by S.C. Schmidt, D.P. Dandekar, J.W. Forbes, AIP, Woodbury, pp. 141-144 (1998).
- T. Kobayashi, T. Sekine, O. V. Fat'yanov, E. Takazawa and Y. Q. Zhu, "Shock temperature of soda lime glass measured by an optical pyrometer", in *Shock Compression of Condensed Matter-1997*, ed. by S. C. Schmidt, D. P. Dandekar, J. W. Forbes, AIP, Woodbury, pp. 797-800 (1998).
- Y. Q. Zhu, T. Sekine, T. Kobayashi and E. Takazawa, "Shock-induced phase transformations among SiC Polytypes", *J. Mat. Sci.*, 33, 5883-5890 (1998).
- T. Sekine, E. Takazawa and T. Kobayashi, "High-pressure carbon behavior induced from carbide Hugoniot", in *High - Pressure Materials Research* ed. by R. M. Wentzovitch, R. J. Hemley, W. J. Nellis, and P. Y. Yu, MRS Warrendale, pp.99-104 (1998).
- E. Takazawa, T. Sekine, T. Kobayashi and Y. Q. Zhu, "Hugoniot equation of state and high-pressure transformation of jadeite", *J. Geophys. Res.*, 103 [B6] , 12261-12268 (1998).
- T. Kobayashi, T. Sekine, O. V. Fat'yanov, E. Takazawa, and Y. Q. Zhu, "Radiation temperatures of soda-lime glass in its shock-compressed liquid state", *J. Appl. Phys.*, 83(3), 1711 (1998).
- T. Kobayashi and S. Nagakura, "Magnetic Field Effects on the Emission from the B state of Gaseous Halogen and Interhalogen Molecules", *J. Phys. Chem. A*, 102, 7735 (1998).
- M. I. Eremets, K. Takemura, H. Yusa, D. Golberg, Y. Bando, V. D. Blank, Y. Sato, and K. Watanabe, "Disordered state in first order phase transitions: Hexagonal-to-cubic and cubic-to-hexagonal transitions in boron nitride", *Phys. Rev. B*, 57, 5655-5660 (1998).
- N. V. Chandra Shekar, K. Takemura, and H. Yusa, "Synthesis of InSb in a laser heated diamond anvil cell", *Rev. High Pressure Sci. Technol.* 7, (Proceedings of the International Conference on Science and Technology - AIRAPT-16 and HPCJ-38, Kyoto, August 26-29, 1997) pp. 1019-1021 (1998).
- H. Yusa, M.I. Eremets, D. Golberg, K. Takemura, K. Kurashima, and Y. Bando, "Synthesis of BN nanotubes in a laser heated DAC", *Rev. High Pressure Sci. Technol.* 7, (Proceedings of the International Conference on Science and Technology - AIRAPT-16 and HPCJ-38, Kyoto, August 26-29, 1997) pp. 1057-1059 (1998).
- M. Okuno, S. Nakagami, Y. Shimada, K. Kusaba, Y. Syono, N. Ishizawa, and H. Yusa, "Structural change of a volcanic glass (obsidian) under high pressure", *Rev. High Pressure Sci. Technol.* 7, 128, (1998).
- K. Takemura, "Structural change of elemental metals at high pressures", in *Proceedings of the 5th NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM '98)*, ed. by M. Kamo et al., (International Communications Specialists, Tokyo, 1998) pp. 13-16.
- M. Akaishi, "Synthesis and sintering of diamond using fluid catalysts", in *Proceedings of the 5th NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM '98)*, ed. by M. Kamo et al., (International Communications Specialists, Tokyo, 1998) pp. 43-46.
- P. Ch. Sahu, N. V. Chandra Shekar, K. Takemura, and H. Yusa, "Materials synthesis by directly reacting the constituent elements in a laser heated diamond anvil cell", in *Proceedings of the 5th NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM '98)*, ed. by M. Kamo et al., (International Communications Specialists, Tokyo, 1998) pp. 177-180.
- H. Yusa, K. Takemura, Y. Matsui, H. Morishima, K. Watanabe, H. Yamawaki, and K. Aoki, "Direct transformation of graphite to cubic diamond observed in a laser-heated diamond anvil cell", *Appl. Phys. Lett.*, 72, 1843-1845 (1998).
- Takemura Kenichi, Kobayashi Kazuaki, and Arai Masao, "High-pressure bct-fcc phase transition in Ga", *Phys. Rev. B*, 58, 2482-2486 (1998).
- S. Nakano, T. Sasaki, K. Takemura, and M. Watanabe, "Pressure-induced intercalation of

- alcohol molecules into a layered titanate”, *Chem. Mater.* 10, 2044-2046 (1998).
- T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda, and K. Kawasaki, “Effects of gravity on a free dendrite of NH_4Cl grown by dynamic pressure control”, *J. Crystal Growth*, 191, 225-233 (1998).
- U. Schwarz, K. Takemura, M. Hanfland, and K. Syassen, “Crystal structure of Cesium-V”, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 2711-2714 (1998).
- T. Sekine and T. Kobayashi, “NIRIM two-stage light-gas gun and equation of state of carbides”, *J. Mat. Proc. Tech.* 85, 11-14 (1999).
- T. Sekine, “Sixfold -coordinated carbon as a post-diamond phase”, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 350-352 (1999).
- K. Sato, M. Akaishi and S. Yamaoka, “Spontaneous nucleation of diamond in the system of $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-C}$ at 7.7 GPa”, *Diamond and Related Mater.*, 8, 1900-1905 (1999).
- H. Kanda, M. Akaishi and S. Yamaoka, “Synthesis of diamond with the highest nitrogen concentration”, *Diamond and Related Mater.*, 8, 1441-1443 (1999).
- Tor Grande, Motohiko Ishii, Minoru Aakishi, Siv Aasland, Helmer Fjellvag and Svein Stolen, “Structural Properties of GeSe_2 at High Pressures”, *J. Solid State Chem.*, 145, 167-173 (1999).
- A. Uchizono, I. Shinno, Y. Nakamuta, T. Nakamura and T. Sekine, “Characterization of artificially shocked forsterites: (1) diffraction profile analysis by Gandolfi camera”, *Mineral. J.*, 21 [1] , 15-23 (1999).
- 関根利守, 小林敬道, 吉田正典, 田中和夫, “高出力パルスレーザーで加速した微小飛翔体の衝突による衝撃実験”, *レーザー研究*, 27 [5], 346-350 (1999).
- M. Uchino, T. Mashimo, M. Kodama, T. Kobayashi, E. Takazawa, T. Sekine, Y. Noguchi, H. Hikosaka, K. Fukuoka, Y. Syono, T. Kondo and T. Yagi, “Phase transition and EOS of zinc sulfide (ZnS) under shock and static compression up to 135 GPa”, *J. Phys. Chem. Solids*, 60, 827-837 (1999).
- I. Shinno, Y. Nakamuta, T. Nakamura and T. Sekine, “Characterization of artificially shocked forsterites: (2) profile analysis of photo-luminescence spectra”, *Mineral. J.*, 21 [3] , 119-130 (1999).
- Mashimo, T., Uchino, M., Nakamura, A., Kobayashi, T., Takazawa, E., Sekine, T., Noguchi, Y., Hikosaka, H., Fukuoka, K., and Syono, Y., “Phase Transition and EOS of aluminum nitride (AlN) under shock compression up to 150 GPa”, *J. Appl. Phys.*, 86 [12] , 6710-6716 (1999).
- K. Tomeoka, Y. Yamahana and T. Sekine, “Experimental shock metamorphism of the Murchison CM carbonaceous chondrite”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 [21] , 3683-3703 (1999).
- A. Yamaguchi and T. Sekine, “Monomineralic mobilization of plagioclase by shock: an experimental study”, *Earth Planet. Sci. Lett.* 175 [3-4] , 289-296 (2000).
- T. Sekine and T. Kobayashi, “Shock-induced process during compression of graphite perpendicular to the c-axis”, in *Shock Compression of Condensed Matter-1999* (in press).
- T. Kobayashi and T. Sekine, “Spectroscopic studies of some aromatic compounds under shock compression”, In *Shock Compression of Condensed Matter-1999* (in press).
- T. Sekine, “Shock wave diagnostic of sp^2 and van der Waals bondings of carbon”, *Proc. AIRAPT-17* (in press).
- Akifumi Onodera, Masahiro Mimasaka, Ichiro Sakamoto, Jun Okumura, Kazuo Sakamoto, Shinji Uehara, Kenichi Takemura, Osamu Shimomura, Tsukio Ohtani, and Yasuhiko Fujii, “Structural and electrical properties of NiAs-type compounds under pressure”, *Phys. Chem. Solids*, 60, 167-179 (1999).
- M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen, and K. Takemura, “Crystal structure of the high-pressure phase silicon VI”, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 1197-1200 (1999).
- M. Hanfland, I. Loa, K. Syassen, U. Schwarz, and K. Takemura, “Equation of state of lithium to 21 GPa”, *Solid State Commun.* 112, 123-127 (1999).
- Takemura Kenichi, “Absence of the c/a anomaly in Zn under high pressure with a helium-pressure medium”, *Phys. Rev. B*, 60, 6171-6174 (1999).
- T. Taniguchi, M. Akaishi and S. Yamaoka, “Sintering of cubic Boron Nitride without Additives at 7.

- 7GPa and above 2000°C”, *J. Mater. Res.*, 14, 162 (1999).
- B. Lux, W. Kalss, R. Haubner and T. Taniguchi, “Nucleation of cBN on Various Substrate Materials at High Pressure - High Temperature Condition”, *Diamond and Related Mater.*, 8, 415 (1999).
- K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi and T. Ando, “Negative Electron Affinity Properties of Cubic Boron Nitride”, *Diamond and Related Mater.*, 8, 781 (1999).
- K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi and T. Ando, “Hydrogen Desorption and Etching on Cubic Boron Nitride”, *Diamond and Related Mater.*, 8, 1296 (1999).
- Mark P. D'Evelyn and T. Taniguchi, “Elastic Properties of Translucent Polycrystalline Cubic Boron Nitride as Characterized by the Dynamic Resonance Method”, *Diamond and Related Materials*, 8, 1522 (1999).
- W. Utsumi, T. Taniguchi, T. Mizutani, N. Nishiyama, S. Nakano, K. Funakoshi and O. Shimomura, “In-situ x-ray Observation of Graphite-Diamond Transition using Carbonate Catalysts under High Pressure and High Temperature”, *Proc. The 6th NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM'99)*, 67 (1999).
- M. Nishitani-Gamo, I. Sakaguchi, K.P.Loh, C. Xiago, T. Taniguchi and T. Ando, “Negative Electron Affinity on Cubic Boron Nitride”, *Proc. The 6th NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM'99)*, 81 (1999).
- H. Yusa, “Synthesis of III-nitrides in a laser heated DAC”, *Proceedings of the XVII AIRAPT Conference* edited by M. H. Manghnani, in press (1999).
- H. Yusa, T. Inoue and Y. Ohishi, “Isothermal compressibility of hydrous ringwoodite and its relation to the mantle discontinuities”, *Geophys. Res. Lett.* 27, 413 (2000).
- M. Aakishi and S. Yamaoka, “Crystallization of diamond from C-O-H fluids under high pressure and high temperature conditions”, *J. Crystal Growth*, 209, 999-1003 (2000).
- M. D. Shaji Kumar, M. Aakishi and S. Yamaoka, “Formation of diamond from supercritical H₂O-CO₂ fluid at high pressure and high temperature”, *J. Crystal Growth* (in press).
- 解説他
- 赤石 實, “非金属触媒によるダイヤモンドの合成と焼結”, *材料科学*, 32, 12-17 (1995).
- 赤石 實, “非金属触媒を助剤とするダイヤモンドの焼結”, *高圧力の科学と技術*, 4, 302-307 (1995).
- 関根利守, “フラーレン結晶からの衝撃合成ダイヤモンド”, *新材料1995*, 東レリサーチセンター, 294-295 (1995).
- 関根利守, “ダイヤモンドの衝撃合成”, *高圧力の科学と技術*, 4 [2], 112-117 (1995).
- 森 寛志, 庄野安彦, 関根利守, “粉末 X 線回折法を用いたコンドライト隕石の衝撃応力推定”, *月刊地球号外* 12, 85-90 (1995).
- T. Sekine, S. Tashiro, T. Sato and T. Kobayashi, “Phase transformation of turbostratic B-N-C by shock compression”, in *Metallurgical and Materials Applications of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena*, Eds. L. E. Murr, K. P. Staudhammer and M. A. Meyers, Elsevier Science B.V., pp 615-619 (1995).
- 遊佐 斉, 竹村謙一, “レーザ加熱ダイヤモンドアンビルセル装置の開発と黒鉛-ダイヤモンド変換”, *New Diamond*, 11(4), 2-7 (1995)
- 竹村謙一, “希ガス固体の金属化実験”, *高圧力の科学と技術*, 5(3), 150-155 (1996)
- 赤石 實, “超高压合成”, これだけは知っておきたいセラミックスのすべて, 日本セラミックス協会編, pp.22-24 (1996), 日刊工業新聞社
- 竹村謙一, “高圧下における Zn の hcp 構造の特異点”, *固体物理*, 32, 837-843 (1997)
- 赤石 實, “耐熱性ダイヤモンド焼結体の高圧合成”, *セラミックス*, 32, 461-465 (1997).
- 赤石 實, “高温高圧環境と材料創成”, *まてりあ*, 36, 479-482 (1997).
- 三島修, “アモルファス氷の多形”, *雪氷*, 59, 115 (1997).
- T. Sekine, “Shock synthesis of materials: effects of starting materials and shock conditions”, in *Cer. Eng. Sci. Proc.*, 18, Am. Cer. Soc., 563-571 (1997).
- T. Sekine, “Shock wave chemical synthesis”, *Europ. J. Solid State Inorg. Chem.*, 34, 823-833 (1997).

T. Sekine, "Shock synthesis of materials. in High-Pressure Shock Compression of Solid IV. Response of Highly Porous Solids to Shock Loading", (ed. by L. Davison, Y. Horie, and M. Shahinpoor), Springer-Verlag, New York, pp.298-308 (1997).

遊佐 齊, "レーザーによる高温発生技術", 高压力の科学と技術, 8, 49 (1998).

三島 修, "水とアモルファス氷の相転移", 冷凍, 73 (847), 6 (1998).

三島 修, "水と非晶氷の関係:一つの水の見方", 低温生物工学会, 44, 37 (1998).

谷口 尚, "BN各種多形の高圧相転移 —菱面体晶窒化ホウ素を中心として—", New Diamond, 48, 12 (1998).

谷口 尚, "高圧温度差法による立方晶BN単結晶育成", 日本結晶成長学会誌, 25, 143 (1998).

谷口 尚, "cBN単結晶の高圧合成", 高压力の科学と技術, 8 (3), 171 (1998).

蒲生西谷美香, 坂口 勲, 羅 健平, 菊池優子, 谷口 尚, 安藤寿浩, "立方晶窒化ホウ素(cBN)単結晶の表面構造と水素処理", New Diamond, 51, 17 (1998).

竹村謙一, "超高压力下の粉末X線構造解析", 日本結晶学会誌, 41, 11-16 (1999).

赤石 實, "非金属触媒を用いたダイヤモンドの合成と焼結", New Diamond, 53, 13-19 (1999).

遊佐 齊, "レーザー加熱DAC法による窒化物の反応合成", New Diamond, 56, 24, (2000).

谷口 尚, "高圧下温度差法を用いた立方晶窒化ホウ素(cBN)単結晶の育成", New Diamond, 56, 2 (2000).

9.2 試料提供

cBN 焼結体 University of Hawaii an Manoa Hawaii, USA

(1997年2月) Prof. Murli H.Manghnani

cBN 焼結体 General Electric Company, Schenectady NY, USA

(1997年10月) Dr. Mark P.D'Evelyn

cBN 焼結体 Kennametal Inc. Latrobe PA, USA

(1998年4月) Dr. Uwe Scheleinkofer

9.3 特許出願

特許第2725733号 登録(1997年12月5日)

発明の名称: 閃亜鉛鉱型窒化ホウ素焼結体バリスターの製造法

発明者: 谷口尚, 田中順三, 大沢俊一, 三島修, 山岡信夫

特許第2945956号 登録(平成11年7月2日)

発明の名称: 衝撃試料回収方法

発明者: 関根利守, 小林敬道, 行木啓記

特許第2958449号 登録(1999年7月30日)

発明の名称: 立方晶窒化ホウ素粒子を製造する方法

発明者: 堀内繁雄, 谷口尚, 賀連龍

出願番号2000-490002 (出願日 H12. 2. 22)

発明の名称: sp³結合をもつ窒化ホウ素ナノチューブとその製造方法

発明者: 遊佐 齊

特許願12-00011402 (出願平成12. 1. 14)

発明の名称: スピネル型窒化ケイ素粉末の合成法

発明者: 関根 利守, 賀 紅亮, 小林敬道

9.4 受賞・表彰

注目発明(1995年4月), 赤石 實, 山岡 信夫, 神田久生, "りん触媒によるダイヤモンドの合成法"

業績表彰(1995年5月), 沢田勉, 竹村謙一, "微小重力下における圧力制御結晶成長に関する研究"

注目発明(1997年4月), 沢田勉, 増田安次, 竹村謙一, "高圧容器"

業績表彰(1999年5月), 竹村謙一, "超高压力下の元素の挙動の解明に関する研究"

日本電子顕微鏡学会論文賞(1999年5月), Dmitri Golberg, 板東義雄, MikhailEremets, 倉嶋敬次, 多見谷隆, 竹村謙一, 遊佐齊, "High-resolution analytical electron microscopy of boron nitrides laser heated at high pressure", J.Electron Microsc. 46, 281-292 (1997)

日本セラミックス協会学術賞(1999年5月), 赤石 實, "ダイヤモンド, 立方晶窒化ホウ素の超高压合成・焼結に関する研究"

発行日 平成12年5月22日

無機材質研究所研究報告書第111号
超高压力発生技術の開発と利用に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305-0044 茨城県つくば市並木1丁目1番
電話 0298-51-3351
FAX 0298-52-7449
