六方晶窒化硼素の X 線回折による圧力検定

藤 永 保 夫 庄 野 安 彦

東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 5 (1995), pp. 519-524

Pressure Calibration by Measuring Lattice Constant of Hexagonal Boron Nitride

Yasuo Fujinaga and Yasuhiko Syono

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai

Pressure dependence of the lattice parameters a and c of hexagonal boron nitride (h-BN) was measured by means of an *in situ* X-ray diffraction method. The mean compressibilities between 0 and 6.3 GPa were evaluated to be $\sigma_a(\Delta a/a\Delta P) = 1.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ and $\sigma_c(\Delta c/c\Delta P) = 1.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$. According to the large anisotropic compressibility the axial ratio $c/a = 2.6578$ at atmospheric pressure reduces to 2.373 at 6.3 GPa.

A diagram constructed from the correlation between the lattice spacing of h-BN and pressure can be applied to evaluate the pressure value in the solid medium without using the conventional pressure calibrating materials. The diagram can also be used as a simple method for determining d -values of h-BN under various pressures.

(Received November 1, 1994)

Keywords: compressibility, boron nitride, high pressure, *in situ* X-ray diffraction, pressure marker

I. 緒 言

高圧状態における合金の結晶構造を知るためには、加圧下の X 線回折その場観察法が有力である。その一つの手段として多重アンビルの加圧装置に強力 X 線装置を組合せ、X 線回折図形を解析する方法が用いられるようになった⁽¹⁾⁽²⁾。多重アンビル加圧装置では試料を高圧状態に閉じ込める圧力媒体として六方晶窒化硼素(h-BN)⁽³⁾が広く用いられている。h-BN は圧力の伝達物質として優れている上に、高温高圧力下で化学的に安定であること、X 線の透過能がよいことなど、高圧実験の圧力媒体として多くの利点がある。しかしながら、それを用いて高圧下で X 線回折その場観察を行う場合には圧力媒体自身による回折線が存在を考慮する必要がある。また、h-BN は圧縮率が大きく、結晶の a 軸と c 軸の圧縮率の異方性も大きいので加圧にともなう結晶の面間隔の変化($\Delta d/d$)が面指数(hkl)に大きく依存することになり、その効果が回折図形に反映される。そのため、高圧下で測定中の X 線回折図形から合金試料と BN の回折線を識別するのは必ずしも容易ではない。したがって、X 線回折その場観察法を用いて加圧加熱中の合金の構造的挙動を調べる場合、加圧中の h-BN の回折線を容易に識別する方法が必要になっている。

高圧下の X 線回折実験では、圧力検定用の物質として NaCl, Au などがあり、その加圧下の格子定数値を基準にして圧力を決めることが多い⁽²⁾⁽⁴⁾。そのため、通常はそれらを試料部分あるいはその近くに挿入している。NaCl は圧縮率が大きく、かつ、格子定数値と圧力の関係が確立されているので圧力検定のために広く用いられている。しかしながら、これを合金

試料の圧力測定に適用する場合、特に高圧・加熱下では試料が NaCl と反応する可能性が大きく、通常、試料と接触状態で用いることはできない。Au も金属と接触すると合金化の問題があり、金属試料との接触は避けなければならない。これに対して、BN は金属との反応がほとんどなく化学的に安定な圧力媒体なのでこれを直接圧力検定物質として利用できれば高圧実験にとっては好都合である。

h-BN の圧力と格子パラメーターの関係は、Lynch と Drickamer により研究されている⁽⁵⁾。彼らは高圧と常圧下の体積比 V/V_0 に対する格子定数の圧縮比 $a/a_0, c/c_0$ の関係によって圧縮率の結晶軸方向に対する異方性を表している。しかしながら、これらの関係は高圧実験に応用するという上記の問題に直接適用するには不適當である。

以上の観点を踏まえて本研究では、高圧力下の X 線回折その場観察法により h-BN の面間隔の値(d 値)を測定し、各面指数に対応する d 値と圧力の関係を図示した。この図を用いると圧力媒体の h-BN を利用して圧力を推定することが可能になり、加圧下の h-BN の回折線の各面指数の d 値を容易に求めることができた。

II. 実 験 方 法

BN 試料は、市販の hcp 型の BN で、素材を削って粉末状にした後、900°C で 1 h 加熱した。アンビルに接するガスケットの大きさは 8 mm × 8 mm × 8 mm で非晶質硼素を混ぜたエポキシ樹脂からなり、加圧試料はその中心部分 $\phi 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の領域に充填した。試料を充填した状態のガスケットの断面図を Fig. 1 に示してある。加圧には、先端加圧面が 6 mm × 6

Fig. 1 Horizontal and vertical sections through the center of the cubic cell.

mm のアンビルを備えた六面体多重アンビル装置 (TRY250) を用いた。加圧時の加熱は、厚さ 0.01 mm の円盤状のニクロム箔ヒーターにより行い、温度は Pt-13%PtRh の熱電対で測定した。加圧下の X 線回折は、加圧装置に取り付けた Au ターゲットの回転対陰極型装置により 50 kV-140 mA の出力で行った⁽⁶⁾。測定は半導体検出器 (SSD) によるエネルギー分散法による。常圧下の高圧 X 線回折は 45 kV-30 mA の出力で角度分散法により求めた。

圧力は、加圧下の NaCl の格子定数の測定値を Decker スケール⁽⁷⁾に適用して求めた。BN 試料の圧力測定は、試料部分の BN と NaCl を上下に分けて充填した場合 (Fig. 1) と混合させた場合について行ったが、両者に大きな差は生じなかった。マルチチャンネルアナライザー (MC) のチャンネル値と X 線エネルギーの関係は、Cu ($K\alpha$: 1.288 fJ (8.04 keV), $K\beta$: 1.426 fJ (8.90 keV)), Mo ($K\alpha$: 2.794 fJ (17.44 keV), $K\beta$: 3.142 fJ (19.61 keV)), Ag ($K\alpha$: 3.540 fJ (22.10 keV), $K\beta$: 3.595 fJ (24.94 keV)), Sn ($K\alpha$: 4.035 fJ (25.19 keV), $K\beta$: 4.652 fJ (28.48 keV)), Ba ($K\alpha_1$: 5.157 fJ (32.19 keV), $K\beta$: 5.826 fJ (36.37 keV)) の特性線のエネルギーと MC のチャンネル値の関係の求め、そのデータ値を最小二乗法を用いて直線で近似した。加圧中の h-BN の各結晶面の d 値は、X 線の回折角を一定に保持して測定した回折線のピークに対応するエネルギー値から計算した。h-BN の格子定数は、 a は 10 $\cdot$ 0, 11 $\cdot$ 0 反射, c は 00 $\cdot$ 2, 00 $\cdot$ 4 反射により求めた。

Fig. 2 *In situ* X-ray diffraction patterns of NaCl under atmospheric pressure and at 6.3 GPa.

Fig. 3 *In situ* X-ray diffraction patterns of h-BN measured under different pressures in an energy dispersive mode. (a) atmospheric pressure, (b) 2.3 GPa, (c) 3.7 GPa, (d) 4.7 GPa, (e) 5.5 GPa, (f) 6.3 GPa.

III. 実験結果

1. NaCl と h-BN の加圧下の X 線回折

回折角を $2\theta = 15.0^\circ$ に保持し、圧力を変化させた場合の NaCl と BN の X 線回折図形をそれぞれ Fig. 2, Fig. 3 に示してある。加圧にともない立方晶 NaCl の回折ピークの変位 Δd /

d は面指数 (hkl) に依存しないで一定であるが, h-BN の回折線は $\Delta d/d$ が (hkl) に大きく依存している. NaCl と BN を混合した試料により測定した h-BN の各結晶面の d 値の圧力依存性を Fig. 4 に示してある. 各回折線に対応する h-BN の d 値は結晶の面指数 1 が h, k に較べて大きいほど加圧にともなう $\Delta d/d$ が大きくなる傾向がある. Fig. 4 の結果から得られた h-BN の格子定数 a, c と軸比 c/a の圧力依存性を Fig. 5 に示してある. a 軸と c 軸の圧縮率の顕著な異方性を反映して c/a も圧力に対して大きく変化している. 図には NaCl の格子定数の圧力依存性も示してあるが, h-BN は c 軸方向の圧縮率が NaCl 以上に大きく, c 軸の格子定数の変化が圧力に対してきわめて敏感であることがわかる.

Fig. 5 の結果から h-BN の圧縮率 σ を求めると, 0-6.3 GPa の平均値として $\sigma = 2.06 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ であり, a 軸, c 軸方向への平均の圧縮率 $\Delta a/(a\Delta P)$, $\Delta c/(c\Delta P)$ はそれぞれ $\sigma_a = 1.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, $\sigma_c = 1.82 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ と計算された. この圧縮率の異方性は, h-BN の a - b 面内の結合が共有結合であるのに対し c 軸方向はグラファイトと同様なファンデルワールズ結合からなっていることに起因していると考えられるが, h-BN の c 軸方向の圧縮率は a 軸方向に対して約 10 倍になっている.

Fig. 4 Pressure dependence of the lattice spacings of h-BN derived from the diffraction patterns.

Fig. 5 Pressure dependence of the lattice parameters of h-BN and NaCl.

2. h-BN の結晶面間隔と圧力の関係

h-BN の格子定数 a, c の圧力依存性を与える Fig. 5 から圧力を与えた時の各結晶面の d 値を計算することができる. Fig. 6 は各圧力で求めた格子定数値を用いて得た圧力と d 値の関係を ASTM カードに示されている面指数について表したものである (図は圧力と d 値の対応をつけやすくするために目盛りの格子を書き入れてある). 図中の面指数は回折強度が最大の 00·2 反射に対して常圧で 1/100 以下の強度をもつ弱い反射は () でくくってある. a 軸と c 軸の圧縮率の差が大きいため, 図中のいくつかの曲線は交差している.

Fig. 6(d-P 図)は, 以下に示すように h-BN による圧力の測定と, その加圧下の d 値を容易に決めることができるという二つの点で高圧実験に利用できる.

① d-P 図から圧力は h-BN の回折線の指数とその d 値を与えることにより直ちに求めることができる. h-BN は c 軸方向への圧縮率が大きいので, 実際の圧力測定には h, k に較べて指数 1 の大きな反射を用いるのがよく, 圧力に対する d 値の変化が大きく, かつ, 相対強度が大きい 00·2 反射を用いるのが有利である. しかしながら, これが利用できないときは 00·4, 10·2 反射を用いることもできる. 00·4 反射と 10·3 反射の d 値

Fig. 6 Pressure dependence of various lattice spacings of h-BN calculated from the lattice parameters given in Fig. 5.

は 7 GPa 付近で接近するが、Fig. 3 に見られるように 10·3 反射強度は 00·4 より弱いので回折線の重なりの影響は少ない。したがって、00·2 反射が利用できない場合などには、00·4 反射を圧力測定に利用するとよい。

② h, k に比べて l 指数の大きな回折線を利用して圧力が求まると h-BN の各面指数に対応するその圧力の d 値 (エネルギー分散型の場合はエネルギー値) は、格子定数 a, c を計算することなく図から直ちに求められ、回折図形上にその位置を与えることができる。この方法は正確な d 値を得るには適当でないが圧力変化に伴う回折図形のピーク位置を容易に知ることができる利点がある。h-BN は Fig. 3 にも示されているように圧力に対して各回折線のピークの相対位置が大きく変わり、回折線の現れる順序が圧力変化とともに入れ代わることもある。このため h-BN が合金試料と共存する場合、加圧下の試料と BN の回折線を回折図形の中から直ちに識別することが困難な場合が起こる。Fig. 6 はそのような場合に試料と BN の共存状態にある回折図形から BN による回折線を識別するために利用できる。Fig. 6 では d - P の関係を $d=0.09$ nm 付近まで示してある。

エネルギー分散型検出器による X 線の測定は、入射線として白色線を利用している。われわれの実験条件下では、入射 X 線の強度分布と圧力媒体による吸収効果のため、高圧力下で効率的な回折強度はおおよそ 3.2-6.4 fJ (20-40 keV) のエネル

ギー範囲内で得ることができる。そのため Fig. 3 に示した h-BN の回折図形の例でみると高次の回折線は弱く、6.4 fJ 以上のエネルギー範囲に強度をもつ回折線を d - P 図に適用するのは事実上有効でない。しかしながら、回折強度を得る上で有効なエネルギー範囲は入射 X 線のエネルギー分布によって変わり、有効なエネルギー範囲に入る回折線の面指数は回折角より変わるので、高次の回折線も高エネルギーの入射 X 線を用いたり、回折角を大きくするような実験条件が必要な場合には重要になってくる。

3. Cd-Zn 合金による応用例

上記の d - P 図を適用する応用例として、BN 中に Cd-Zn 合金を挿入した場合の X 線回折の結果を Fig. 7 に示してある。

Fig. 7(a) は $2\theta=14.2^\circ$ に保持したときの Cd-52 at%Zn 合金の加圧前の X 線回折図形である。Cd-Zn 系は相互にわずかしこ固溶しない単純な共晶型の合金なので、与えられた合金組成では一次固溶体 α, β 相の共存状態になっている。常圧における回折図形は、h-BN と純 Cd, Zn の回折線として容易に指数づけでき、各指数の d 値に対応するエネルギー位置は (a) 図の下に示されている。図には回折線の他に圧力に依存しない一定のエネルギー値をとる Cd の特性線 $K\alpha$ (3.682 fJ (22.98 keV), 3.712 fJ (23.17 keV)), $K\beta_1$ (4.182 fJ (26.10 keV)), $K\beta_2$ (4.268 fJ (26.64 keV)) によるピークも現れている。Fig. 7(a) の場合、ピークの数が多いため重なっているものも多いが、h-BN の 00·2 反射は d 値が 0.33281 nm と大きいので Cd, Zn の

Fig. 7 *In situ* X-ray diffraction patterns of Cd-52 at%Zn alloy with h-BN. Photon energies corresponding to the Miller planes of h-BN are indicated with symbol Δ . (a) atmospheric pressure, (b) at 3.7 GPa calculated from the 00·2 diffraction peak of h-BN, (c) annealing at 420°C at the condition.

回折線と重なることがなく、Fig. 6 による圧力測定に利用できる。この試料を加圧したときの結果を Fig. 7(b) に示してある。h-BN, Cd, Zn はすべて hcp 構造であり、高圧下でもその構造を維持しているため Fig. 7(b) も多くの回折線が重なった状態で観測されている。さらに、これらはいずれも a 軸, c 軸方向の圧縮率の異方性が大きいので⁽⁸⁾, Fig. 7(b) で加圧にともなう各々の回折線の変位 (ΔE) が一様でなく, d-P 図なしに Fig. 7(b) のプロファイルの中から h-BN による回折線を見分けるのは困難である。加圧下の BN の 00·2 反射の d 値は 0.3062 nm であり、これは d-P 図に対応させると 3.7 GPa になる。この値を再度 d-P 図に適用すると、h-BN の回折線の位置は h-BN の格子定数 a, c を求めることなく得ることができる。得られた回折線の位置は Fig. 7(b) のプロファイルの下に Δ 印で示してある。この試料を加圧状態で 420°C まで加熱すると Cd, Zn がともに溶解した結果、h-BN のみによる回折線が残り (Fig. 7(c)), その位置は Fig. 7(b) に示した BN の位置によくあっている。この事実はまた 3.7 GPa の加圧による h-BN の d 値の変化に比較して室温から 420°C の温度変化によるみかけの熱膨張の影響は小さいことを示している。Fig. 7(b) から Fig. 7(c) への温度変化にともなう h-BN の 00·2 反射のエネルギー変化は 0.016 eV (0.1 keV) 程度である。

4. 加熱効果

実際の高圧実験では加圧とともに加熱を行うことが多い。そこで、温度変化にともなう h-BN の c パラメータと圧力の関係を実験により求め、その結果を Fig. 8 に示してある。加熱状態にある時の圧力は、アンビルの背圧を定荷重に保持し、温度を上げたときの NaCl の格子定数を測定し、Decker スケールの温度依存曲線に適用して求めた。図は常圧, 2.6, 3.8, 5.0, 7.5 GPa に保持した状態で温度を室温から上昇させたときのデータから求めている。この実験で用いた高圧装置とガスケットの構成では電極、ヒーター間の接触の安定性は加圧により保持しているので、圧力をかけない状態で試料の加熱を行うのは困難である。そのため常圧における格子定数の温度依存性は、別に常圧における高温 X 線回折法により求めている。Fig. 8 により、加熱下の温度と h-BN の c パラメータの値を与えるとその温度における圧力を与えることができる。

アンビルの背圧を定荷重に維持して温度を上げた場合、試料部分の圧力は上昇する傾向がみられた。温度上昇にともなう圧力の増加は、 ~ 0.1 GPa/100°C であった。

IV. 考 察

h-BN について、高圧と常圧下の体積比 V/V_0 に対する格子定数の圧縮比 $a/a_0, c/c_0$, あるいは軸比 c/a の関係は Lynch と Drickamer⁽⁵⁾ や下村ら⁽⁹⁾ によって与えられている。 $(V/V_0) = 0.88$ の場合、彼らの実験結果では、いずれも $c/a = 2.38$ である。われわれの場合は、 $c/a = 2.39$ (5.9 GPa) と計算され、彼らの結果とよい一致を示している。

BN は h-BN の他に多形として菱面体窒化硼素 (r-BN), ウルツ鉱型窒化硼素 (w-BN), 立方晶窒化硼素 (c-BN) が知られている⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾。このうち、r-BN は特殊な条件下で合成されるもの

Fig. 8 Temperature dependence of the relationships between pressure and lattice constant c for h-BN.

で、単なる加圧・加熱下では現れない⁽¹²⁾。w-BN と c-BN は P-T 状態図上で安定領域が存在するとされている⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。それによると c-BN は高温、高圧相であり 10 GPa 以下では現れないが、w-BN は 1000 K 以下でその安定領域が 4 GPa 以下になるとされている⁽¹¹⁾。しかしながら、h-BN から w-BN に直接変態するには室温で ~ 10 GPa の圧力が必要とされ、温度を上げた場合も 800°C で 7 GPa 付近までは変化がないので⁽⁹⁾, h-BN 圧力媒体は、それ以下の圧力、温度条件下において X 線回折法による圧力測定に十分利用できると考えられる。

h-BN は上記の圧力、温度領域内で圧力媒体として多くの合金系の加圧加熱実験に適用できるが、Mg, Ca 等、一部の金属は上記の条件内でもその存在により高圧高温相の c-BN が生成することが知られている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、したがって、h-BN をこれらの合金系の圧力媒体として用いる場合には注意が必要である。

h-BN は圧力媒体として汎用性の大きな物質なので上記の d-P 図も X 線回折実験における有用性が高まると思われるが、h-BN を合金試料の圧力測定に利用する場合、以下に示すような長所と短所が考えられる。

長 所

(1) 圧力測定のために標準の圧力検定用の物質をセル内に組み込む必要がない。

(2) h-BN は c 軸方向の圧縮率が大きいので回折強度の大きな 00·2, 00·4 反射等、h, k に比べて l 指数の大きな回折線を用

いると NaCl と同等以上の感度を得ることができ、精度もそれとともなって上がっていると考えられる。

(3) h-BN の 00·2 反射の d 値は比較的大きいので合金試料と共存させても試料の回折線と重なることが少なく、かつ、回折強度も大きいので圧力測定に利用しやすい。

(4) h-BN は通常の合金試料と化学反応を起こす可能性が少なく、試料との接触状態で使用できる。

短 所

(1) 回折強度が大きく、かつ、 h, k に較べて l 指数が大きいという条件を満たす回折線の数が少ないので、試料との混合状態で利用する場合には、それらが試料の回折線と重なることなどにより圧力測定に利用できないことが起こりうる。

(2) h-BN は圧力媒体としてはその回折強度が弱いほど試料による回折図形への影響が少なくすむ。一方、圧力測定のためには h-BN の回折強度を上げることが好ましく、その場合には BN の回折線が試料による回折図形に与える影響が大きくなり、実験試料の測定の妨げになる場合が起こる。

(3) h-BN は高圧高温下で相変態を起こすので圧力、温度の利用範囲に限界がある。

X 線回折実験について、東北大学金属材料研究所の我妻文彦氏の御助力を頂きました。深謝致します。

文 献

- (1) T. Yagi and S. Akimoto: J. Appl. Phys., **47**(1976), 3350.
- (2) Y. Fujinaga, K. Kusaba, Y. Syono, H. Iwasaki and T. Kikegawa: J. Less Common Metals, **170**(1991), 277.
- (3) R. S. Pease: Acta Cryst., **5**(1952), 356.
- (4) T. Yagi, O. Shimomura, S. Yamaoka, T. Takemura and S. Akimoto: *Solid State Physics under Pressure*, Ed. by S. Minomura, Terra Scientific Publishing Company, (1982), 363.
- (5) R. W. Lynch and H. G. Drickamer: J. Chem. Phys., **44**(1966), 181.
- (6) 草場啓治, 庄野安彦: The Rigaku-Denki J., **24**(1993), 18.
- (7) D. L. Decker: J. Appl. Phys., **42**(1971), 3239.
- (8) O. Schulte, A. Nikolaenko and W. B. Holzapfel: High Pressure Research, **6**(1991), 169.
- (9) 下村 理, 谷口 尚, 内海 渉, 亀卦川卓美, 草場啓治, 中野智志, 飯塚 誠, 片山正明: 第32回高圧討論会要旨集, (1991), 136.
- (10) F. P. Bundy and R. H. Wentorf, Jr.: J. Chem. Phys., **38**(1963), 1144.
- (11) 若槻雅男: 超高圧, 実験物理学講座18, 箕村 茂編, 共立出版, (1988), 570.
- (12) V. L. Solozhenko, G. Will, H. Hupen and F. Elf: Solid State Commun., **90**(1994), 65.
- (13) T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata: J. Mater. Sci., **14**(1979), 1676.
- (14) T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata: J. Mater. Sci., **16**(1981), 2227.