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

ダイヤモンドに関する研究

1979

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第20号

目　　次

1. 研究概要及び構成 …… 1
1. 1 研究概要 …… 1
1. 2 研究構成員 …… 1
1. 3 高圧力合成研究会 …… 2
1. 4 執筆分担 …… 2
2. 単結晶ダイヤモンドの育成に関する研究 …… 3
2. 1 単結晶の育成 …… 3
2. 2 膜成長法による育成 …… 4
2. 3 温度差法による育成 …… 8
3. ダイヤモンドの焼結に関する研究 …… 17
3. 1 ダイヤモンドの焼結 …… 17
3. 2 無添加ダイヤモンドの焼結 …… 19
3. 3 ダイヤモンド-コバルト系の焼結 …… 21
3. 4 ダイヤモンドの焼結過程 …… 23
3. 5 切削工具の試作 …… 26
4. 高圧下におけるダイヤモンドの溶解に関する研究 …… 28
4. 1 研究の目的 …… 28
4. 2 高温高圧状態の水による溶解実験 …… 29
4. 3 酸素分圧を制御したエッチング実験 …… 33
5. 動的高圧力によるダイヤモンドの生成過程の検討 …… 38
5. 1 研究の目的 …… 38
5. 2 衝撃圧縮方法 …… 39
5. 3 非晶質炭素からの転移 …… 40
5. 4 液相からの析出 …… 43
5. 5 炭素を含む化合物からの生成 …… 47
5. 6 おわりに …… 48
6. ダイヤモンドの表面化学に関する研究 …… 49
6. 1 昇温脱離法による表面状態の研究 …… 49
6. 2 酸素による黒鉛化の研究 …… 53
7. ダイヤモンドの気相合成に関する研究 …… 64

7. 1　トレーサー法による基礎研究……64
7. 2　ガス侵透法による圧粉体の緻密化……72
8.　ラマン分光法によるキャラクタリゼーション……75
8. 1　炭素のキャラクタリゼーション……75
8. 2　ダイヤモンド合成への応用……81
9.　高温下における圧力補正と高圧下の示差熱分析……86
9. 1　高温下の圧力スケール……86
9. 2　ガードル型高圧装置の高温下での圧力補正……87
9. 3　テトラヘドラルアンビル高圧装置の高温下での圧力補正……89
9. 4　高温下での Fe_2SiO_4 のオリビン-スピネル相転移……91
9. 5　高圧下での示差熱分析法の確立……92
10.　残された問題と将来の展望……95
11.　研究成果……96
11. 1　発表論文……96
11. 2　特許出願……96

1. 研究概要及び構成

1.1 研究概要

ダイヤモンドは研摩粒や加工，切削工具の刃先として広く利用されているが，硬度のみならず，熱的性質に優れ，また不純物をドープすることにより半導体の性質を賦与することが可能である．このようなダイヤモンドの優れた性質は多様な機能をもった材料として開発される可能性を秘めている．しかしながらダイヤモンドが機能材料として発展していない理由はその合成技術が立遅れていることによるものと考えられる．

最近のダイヤモンドの合成に関する研究は半導体素子あるいは，半導体素子の放熱板として，また超硬物質の切削工具，などの利用を指向して，高純度ダイヤモンド単結晶の育成，焼結体ダイヤモンドの合成，あるいは減圧下での薄膜の合成に向けられている．ダイヤモンドの合成方法の開発はその応面を拡大するのみならず，工業的にも有用な材料を供給することが期待される．

本報告書は当研究所の第8研究グループがダイヤモンドを研究課題として取り上げ，昭和49年4月から昭和54年3月までの約5年間にわたって行った研究活動の記録である．その間の研究活動は静的高圧力，動的高圧力，あるいは減圧下でのダイヤモンド合成技術の基盤を形成することに重点を置いて研究を推進してきた．発足当時，ダイヤモンドの合成に関する技術は厚いベールに覆われ，合成装置自身を独自で開発しなければならぬ状況にあり，初期の数年間は思考錯誤を繰返す状態であったが，後半において，急速に研究が進展し，この研究期間内にほぼ初期の目的を達成することができ，更に発展するための幾つかの芽を育成することができた．

静的高圧力下でのダイヤモンド合成において，第1の関門は長時間にわたって，高温高圧を安定に発生する装置を開発することである．高圧力ステーションを中心として，第8，第6研究グループが協力し，高圧力発生装置の開発を行うと共に，NaClを用いた試料容器を開発することにより，ダイヤモンド合成研究を著しく進展することができた．開発した装置を用い，温度差法でダイヤモンド単結晶の育成を行い，径3mm程度の自形をもった透明なダイヤモンドを再現性ある状態で育成するこのが可能となった．ダイヤモンドの焼結に関しては無添加，ダイヤモンド－コバルト系について焼結過程に検討を加え，バインダレスの焼結体を得る，新しい焼結現象を見いだした．動的高圧力を利用したダイヤモンド合成においては非晶質炭素，炭素を含む化合物を出発原料として，ダイヤモンドの合成を行い，無拡散転移が唯一の機構でないことを明らかにした．

減圧下の気相反応によるダイヤモンド合成に関してはその析出層を評価し，その情報を合成面にフィードバックすることが可能な評価方法を開拓し，気相合成を更に発展するための土台を形成することができた．

この他，天然ダイヤモンドの成因の探求と，無機触媒を開発することを目的として，高温・高圧下の水，酸素によるダイヤモンドの溶解実験を行った．また気相合成に関する基礎資料を得ることを目的として，ダイヤモンド表面に吸着した酸素水素，水，などの熱安定性，並びに酸素とダイヤモンドの反応によって生成する炭素膜について検討を加え，その資料の集積に努めた．

1.2 研究構成員

ダイヤモンド(C)研究グループの構成員並びに客員研究官の官職，氏名，任期は次のとおりである．

第8研究グループ　昭和49年月発足

総合研究官

瀬高　信雄（昭和49年4月～昭和54年3月）

主任研究官

佐藤洋一郎（昭和49年4月～昭和54年3月）

山岡　信夫（昭和49年4月～昭和52年5月）
（50年1月主任研究官）

加茂　睦和（昭和49年４月～昭和54年３月）
（50年２月主任研究官）
松本精一郎（昭和49年４月～昭和54年３月）
（54年１月主任研究官）

研　究　員

赤石　　實（昭和49年７月～昭和54年３月）
神田　久生（昭和49年４月～昭和54年３月）

客員研究官

斎藤　進六（昭和49年４月～昭和50年３月）
澤岡　　昭（昭和50年４月～昭和54年３月）
吉川　晶範（昭和51年４月～昭和52年３月）
若槻　雅男（昭和53年４月～昭和54年３月）

1.3　高圧力合成研究会

回	年月日	議　　題	出　　席　　者
1	50. 1.17	高圧合成の現状について	小泉　光恵（大阪大学） 島田　欣二（大阪大学） 澤岡　　昭（東京工業大学） 若槻　雅男（東芝㈱総合研究所） 荒木　正任（日本油脂㈱）
2	50. 3.24	無機材質研における高圧合成の現況	小泉　光恵（大阪大学） 久米　昭一（大阪大学） 中重　　治（名古屋大学）
3	50. 7. 2	天然ダイヤモンドの生成環境について	青木　謙一（東北大学） 久城　育夫（東京大学） 中村　保夫（東京大学）
4	51. 5.18	光物性関連材料研究の動向	伊吹　順章（三菱電機㈱中央研究所）
5	51.11. 4	InSb の高圧相について	箕村　　茂（東京大学） 下村　　理（東京大学）
6	51.11.11	立方晶ＢＮの合成法と析出結晶の形態との関連性	澤岡　　昭（東京工業大学） 須佐　憲三（日立㈱中央研究所） 若槻　雅男（東芝㈱総合研究所） 樺山　敬彦（小松ダイヤ㈱技術研究所） 真方　　顕（昭和電工㈱熔業研究所） 荒木　正任（日本油脂㈱） 平岡　秀雄（電気化学㈱）
7	51.11.30	黒鉛の高圧下の挙動について	野田　稲吉（名古屋大学名誉教授） 稲垣　道夫（名古屋大学）
8	52. 3.10	炭素の化学について	大谷　杉郎（群馬大学）
9	52. 6.16	ラマン散乱による炭素の研究	中溝　　実（九州工業試験所）

1.4　執筆分担

本報告はグループの研究者が分担執筆した．担当区分は次のとおりである．

第１章は瀬高信雄，第２章は神田久生，第３章は赤石實，第４章は山岡信夫，第５章は瀬高信雄第６章は松本精一郎，加茂睦和，第７章は加茂睦和，松本精一郎，第８章は佐藤洋一郎，第９章は赤石實，第10章は瀬高信雄。

2. 単結晶ダイヤモンドの育成に関する研究

2.1 単結晶の育成

2.1.1 はじめに

現在までに成功しているダイヤモンド単結晶の育成法は高温高圧下のダイヤモンド安定領域で金属溶媒に一度炭素原子を溶解させて再析出させる方法である．その晶出過程は図1に示される金属—炭素系相図[1]に基づいて，原理的には二つに分類される．

我々はこれらの方法で単結晶育成実験を行ってきたので，まず2種類の方法の原理を図1のNi—C系相図を用いて対照的に述べる．

一つは，金属溶媒に対する黒鉛とダイヤモンドの飽和溶解度の差を利用するものである．図1の中で実線はNi—ダイヤモンド間の相関係を示しているが，破線はNi—黒鉛の相関係を示している．温度が1667—1728Kの間では，金属溶媒に対する飽和溶解度は黒鉛のほうがダイヤモンドよりも大きい．したがって黒鉛によって飽和になった溶媒中の炭素原子はダイヤモンドにとっては過飽和であるからダイヤモンドとして析出する．この図で1667 Kは Ni—ダイヤモンドの共融温度であり，1728Kは黒鉛—ダイヤモンドの平衡温度を示している．ダイヤモンドの生成する温度域はこの共融温度と平衡温度との間であり，そのため，ダイヤモンド—黒鉛の平衡温度は共融温度以上でなければならない．この平衡温度を共融温度以上にするには，金属溶媒の種類によるが，Fe，Co，Niという代表的な金属溶媒では5GPa以上の圧力が必要である．

図2に示すように黒鉛層と金属層を接触させて高温高圧下におくと，現象的には．溶けた薄い金属膜がうしろにダイヤモンドを吐き出しながら黒鉛を浸食して，黒鉛層内を移動していくように見えるため，膜成長法と呼ぶことができる．

他の一つは，ダイヤモンドの金属溶媒に対する飽和溶解度の温度変化を利用する温度差法である．ダイヤモンドの飽和溶解度は図1からわかるように温度の上昇と共に増加している．図3のように金属溶媒を温度勾配のある場におき，高温側に原料炭素をおき，低温側に種結晶をおくと高温側で溶解した炭素原子は低温側へ拡散し，低温部では炭素は過飽和となるから種結晶の上にダイヤモンドとして析出する．

この研究では2種類の方法を用いて，ダイヤモンドを育成し，晶出した結晶形態を比較検討する

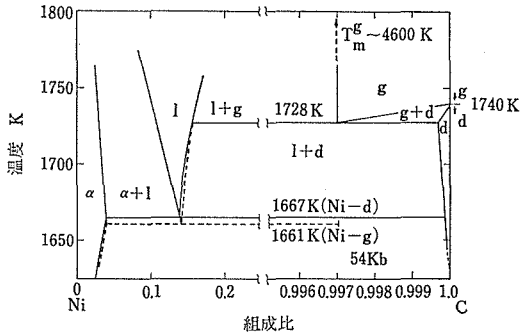


図1 Ni—C系相図(5.4GPa)

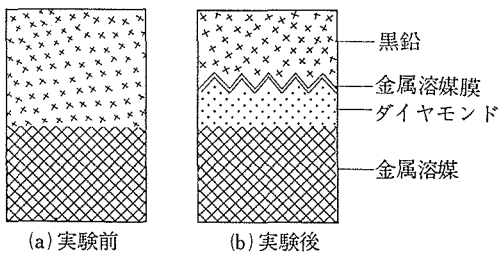


図2 膜成長法の試料構成模式図

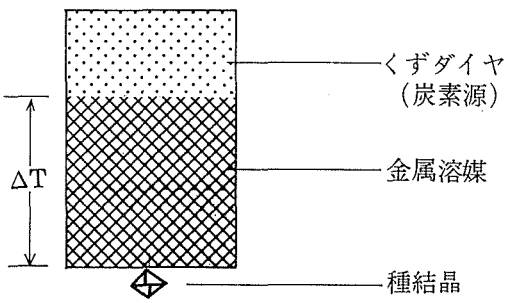


図3 温度差法の試料構成模式図

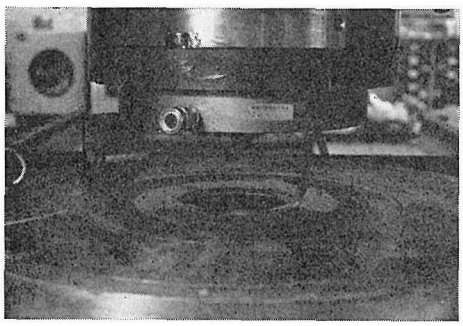


図4　フラットベルト型高圧発生装置の中心部

と共にその成長過程について考察した．

2.1.2　単結晶育成装置

高圧発生装置として図4に示すフラットベルト型装置を用いた．この内にガスケット，圧力媒体，ヒーター等からなる圧力容器を入れた．これを図5(a)，(b)に示す．初期の合成実験では図5(a)の構成を用いたが，種々の改良後，図5(b)の構成になった．膜成長法による合成実験は図5(a)，(b)の方の圧力容器を用い，温度差法では図5(b)のものを用いた．

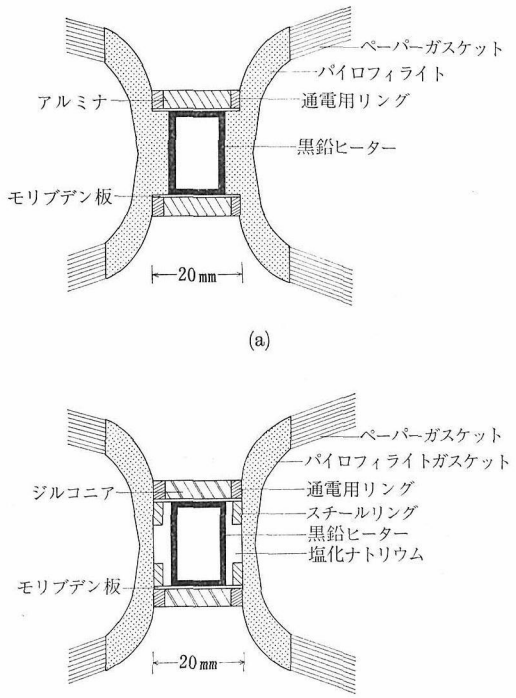


図5　圧力容器の構成

2.2　膜成長法による育成

2.2.1　はじめに

現在工業的スケールで製造されているダイヤモンド砥粒はこの方法によるものである．用途によって分類すると，砥粒は微粉のほか，樹脂で固めて砥石などに用いられるレジン用粒子，金属に埋込んでカッターなどに用いられるメタル用粒子がある．不規則な形状をしていて，もろい粒子がレジンボンド用粒子として用いられる．一方，メタルボンド用粒子としては空洞や包有物等の欠陥の少ない良質の結晶がよいとされ，実際には{111}，{100}面に囲まれた対称性の高い自形結晶（いわゆる6－8面体）が用いられている．双方の粒子はそれぞれ異なった条件で合成される．不規則な形状のものは，ダイヤモンド—黒鉛の平衡線から離れてダイヤモンド安定領域奥深くで生成する．この条件ではダイヤモンドの核発生は多く，また成長速度も速いので，結晶は互いにせり合って成長する．したがって結晶は自由空間で成長できず不規則な形となる．一方，自形をもった結晶はそれぞれの粒子が互いに接触せずにゆっくり成長してできる．このような孤立粒子の合成はダイヤモンド—黒鉛平衡線近くの狭い領域で可能となる．したがって，自形をもった結晶の合成は圧力，温度の厳しい制御を必要とする．粒子の形態制御の詳細は若槻氏によって明らかにされた[2]．氏の論文によれば，完全自形の結晶の生成する圧力域は0.1 GPaという非常に狭い範囲である．自形結晶を合成する技術は温度，圧力等，高い精度を必要とするため，高圧発生装置の性能をチェックする手段ともなる．そのため我々は高温高圧装置開発の一環として自形結晶の合成実験を行った．ここでは，試料容器改良の過程，自形結晶の生成条件の検討，自形結晶の形態的特徴を記述する．

2.2.2　実験方法

図6に示すような試料構成で実験した．ヒーターと試料との電気的絶縁をとるための試料容器として次の4種類を用いた．

(1)　パイロフィライト

(2)　焼成パイロフィライト（900℃，30分間熱処理されパイロフィライト中の結晶水は除去されている）

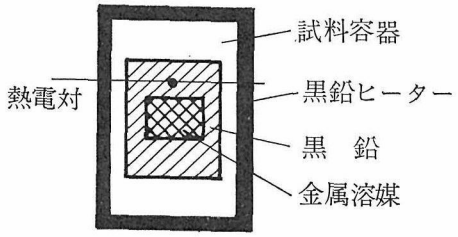


図6　膜成長法の試料構成

(3)　パイレックスガラス

(4)　NaCl（プレス成型体，嵩密度90～95%）

なお上の(1)～(3)は図5(a)の構成をもつ圧力容器を用い(4)のみ図5(b)を用いた．

金属溶媒は円板状（直径5～7ϕ，厚さ0.5～3 mm）にして用い，その上下あるいは上下周囲を原料黒鉛で包んだ（図6）．金属溶媒として，Fe, Ni, Co 及びそれらの合金を用いた．原料黒鉛として分光分析用高純度黒鉛を用いた．

温度については，熱電対によって測定したこともあるが，大部分は電力の値から推定した．実験値は1300℃～1500℃である．

圧力に関しては，Bi, Tl, Ba の相転移の測定を行い，室温での一次油圧と発生圧力の関係を求めた．しかしダイヤモンド合成のような高温実験では，温度の影響による圧媒体の流動，膨張，変質が起きるため，実験圧力の絶対値を正確に言うには問題が多い．Ag の融点の測定も行い高温での圧力較正も試みたが，現在これらのデータは整理中である．種々の圧力で実験したが，ダイヤモンド生成下限圧付近の実験が多く，大部分5.0～6.0GPa の範囲の実験であった．

合成は一定荷重まで加圧後昇温させ，一定電力で5～10分保持して急冷するというプロセスで行った．

取り出したサンプルのうち，未反応の黒鉛は濃硫酸と濃硝酸の混合液中で煮沸することにより分解除去した．

金属溶媒は塩酸又は王水で溶解し，生成ダイヤモンドを回収した．得られたダイヤモンドは実体顕微鏡，微分干渉顕微鏡，走査型電子顕微鏡で観察した．

2.2.3　実験結果

試料容器の影響

(1)　パイロフィライトを用いた場合

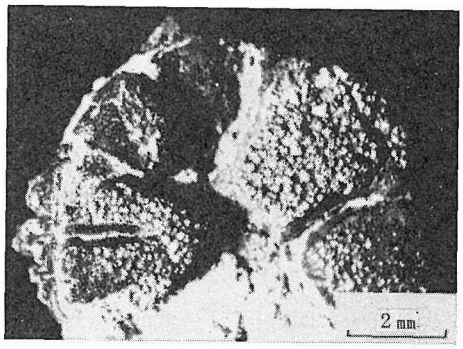


図7　パイロフィライト容器を用いた場合に生成したダイヤモンド

高圧容器から取り出した試料の未反応黒鉛を除くと，図7のようなダイヤモンド層で覆われた金属溶媒が得られる．このダイヤモンド層には大きな割れ目が走っている．この割れ目のところにはダイヤモンドは全く生成していない．Co 溶媒を用いた場合には，この割れ目に微小のピンクの結晶が付着している．この結晶はX線回折によりガーネットであることがわかった．恐らく試料容器として用いたパイロフィライトが黒鉛の割れ目を通って流れ込み，金属溶媒と反応してガーネットが生成したと考えられる．実際，パイロフィライトと金属溶媒が反応してガーネットが生成したという報告がある[3]．そのため，この部分では，ダイヤモンドは生成せず図7にみられる割れ目になったと思われる．

生成したダイヤモンドは黒色不透明のもろい多結晶体である．これを構成する単結晶の粒径は0.1～0.2mmであり表面は，{111}や{100}面からなる場合もあり，全く不規則な面の場合もある．図8は{111}面からなる結晶の例である．いずれも非常に荒れた表面をもつ．パイロフィライトに

図8　図7のダイヤモンド層の拡大図

含まれるH_2Oが，ダイヤモンドの生成反応に何らかの影響を与えたと考えられる．

(2)　焼成パイロフィライトを用いた場合

パイロフィライトを加熱脱水した効果が現われ上記の生パイロフィライト容器の場合と明らかに異なったダイヤモンドが生成した．金属溶媒上には図7のような割れ目の筋ができることはない．また生成ダイヤモンドははっきりした形状をしている（図9）．

(3)　パイレックスガラス容器を用いた場合

生成したダイヤモンド層のダイヤモンド粒子間のすき間をガラスが埋めている場合がしばしばある（図10）．膜成長法の場合，金属溶媒が粒子間を埋めているのが普通であるので，ガラスがこの部分に侵入しているのをみると，ガラス中からダイヤモンドが折出したようにみえる．しかし実際はダイヤモンドの生成中，あるいは生成後ガラスが流れ込んで金属溶媒を追い出し，金属溶媒と入れ替ったと考えられる．ガラスが流れ込んだ後はダイヤモンドは成長しないので，一般に結晶のサイズは小さめである．

(4)　NaCl 容器を用いた場合

NaClは1気圧での融点は801℃であるが，高圧になると融点は上昇し，5.5GPa 付近では約1450℃とされている[4]が，実験後の NaCl は透明になっていてダイヤモンド合成実験中融解していたようにみえる．しかしパイレックスガラスのようにダイヤモンド生成域に流れ込むことはない．またパイロフィライト中の H_2O のような化学的作用もなく試料容器として適している．また NaCl は熱膨張率が大きく高温での圧力発生効率は向上する．それに対して，パイロフィライトは高温高圧で体積収縮する反応をするため，圧力効率は下がる．この点でも NaCl はパイロフィライトよりも優れている．

以上のような理由で NaCl を用いることによりダイヤモンド合成実験はルーチン化した．

自形結晶の生成条件

温度，圧力を決める電力，一次油圧をそれぞれ2.2～2.5kW，115～130kg/cm² の範囲の種々の値で合成実験をして，ダイヤモンドの生成状態を観察した．実験には試料容器として上記の NaCl 容器を用い，金属溶媒として Fe—Ni 合金を用い

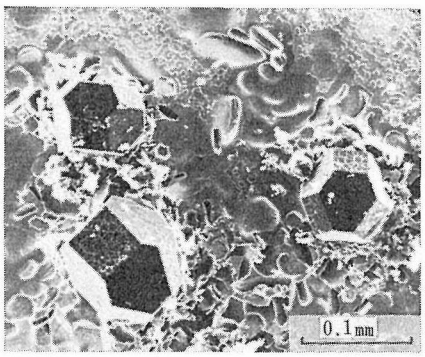


図9　焼成パイロフィライト容器を用いた場合に生成したダイヤモンド

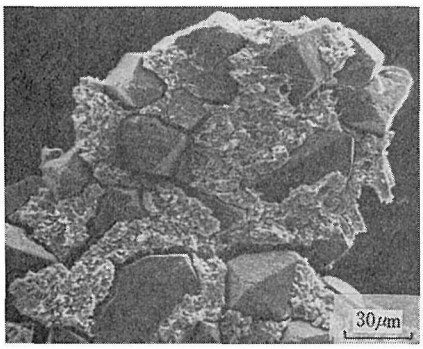


図10　ダイヤモンド粒子のすき間を埋めたガラス

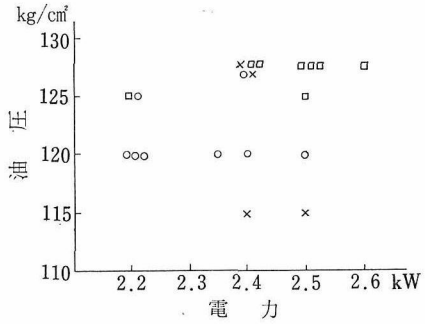


図11　孤立粒子の生成領域
□：密集体，○：孤立粒子，
×：ダイヤモンド生成しない

た．その結果を図11に示す．この図の中の○印が孤立粒子の生成を表わす．図12のような生成状態である．写真の丸く見えるものが金属膜に覆われたダイヤモンド粒子である．図11の□印は図13のように粒子がお互に接触している場合を表わす．×印はダイヤモンドが生成しない場合である．温度，圧力に再現巾があるためばらつきがあるが，120kg/cm²の油圧で孤立粒子が生成することがわ

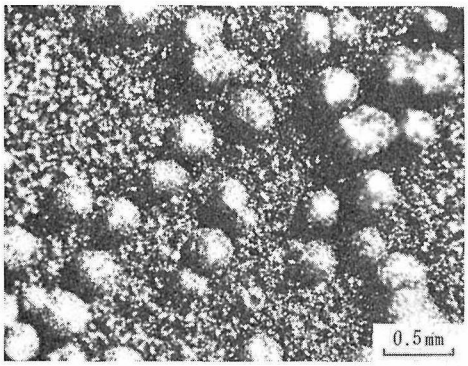


図12　ダイヤモンド孤立粒子（金属膜に覆われて丸くみえる）

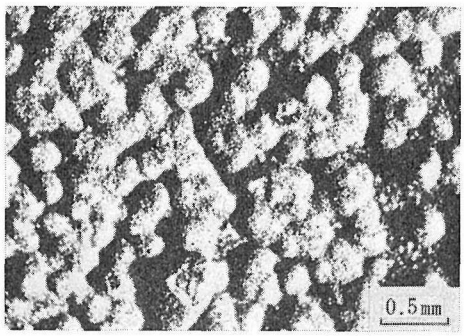


図13　ダイヤモンド密集体

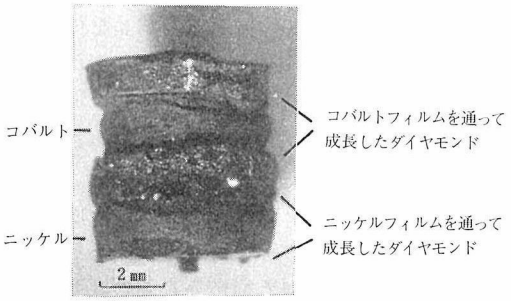


図14　Ni及びCo溶媒から生成したダイヤモンド

かった．圧媒体，ガスケット，ヒーター等の部品の寸法精度を更に向上させることにより，温度，圧力の再現性を上げることができ孤立粒子の生成域をより精密に求めることができると思われる．

自形結晶の生成域は金属溶媒の種類によって異なる．図14はNiとCoの両側にそれぞれ黒鉛をはさみ同じ試料容器に入れてダイヤモンド合成を行い未反応の黒鉛を除去したものである．Coの両側の黒鉛は完全にダイヤモンドに変換しているのに対し，Niの両側には孤立したダイヤモンド粒子がみえ，黒鉛のダイヤモンドへの変換率は小さい．同じ温度圧力でもCoのほうがダイヤモンド

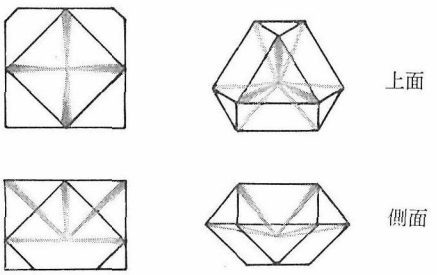


図15　{111}, {100} 面からなるいわゆる6—8面体の自形結晶

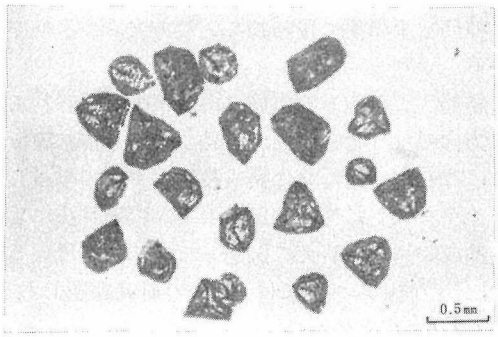


図16　一部が＜100＞方向に伸びた結晶

生成領域奥深く入っていることがわかる．若槻氏によれば，ダイヤモンド生成最低圧力は，Co, Ni溶媒で，それぞれ5.3GPa，5.6GPaであり[2]，上の現象は一致する．

自形結晶の形状及び包有物

2種類の特徴的な形状のものが生成した．1つは{111}，{100}面からなる6—8面体結晶で高い対称性をもつもの(図15)．これはいわゆるメタルボンド用粒子として市販されているものと同じで

ある．他の一つは結晶の一部が＜100＞方向に伸びているものである（図16）．結晶の＜100＞方向が金属溶媒に垂直な場合は一方向に伸び，＜110＞方向が垂直の場合は2方向，＜111＞が垂直の場合は3方向に伸びている．いずれも金属膜側の＜100＞方向が伸びていて，金属溶媒本体側の＜100＞方向への伸びは小さく{100}や{113}面があらわれている．これら2種類の結晶の生成は温度又は金属溶媒の種類の違いによるものと思われるが未確認である．

これらの自形結晶には，結晶内部から隣接する結晶面間のコーナーへ向って伸びた包有物の筋がみられる．図15，16の写真の粒子に黒い筋のみえるものがあるが，よりはっきりさせるためにスケッチを加えた．図15の結晶では中心から＜110＞方向に向って伸びている．放射状に伸びているようであるが，完全な放射状ではなく，金属膜の方向にのみ伸びていて，反対の金属溶媒本体の方向にはみられない．図16の＜100＞方向に伸びた結晶にはその＜100＞方向に黒い包有物の筋がある．この筋も金属膜に覆われていた方向にのみ伸びている．

結局，この包有物の筋は，金属膜に覆われていた方向のコーナーに向って伸びていると結論できる．この包有物の筋は膜成長法によって生成したダイヤモンドに特徴的なもので，膜成長法による結晶成長過程の研究に関連して興味ある現象であり，その成因については，今後の研究課題である．

2.2.4　まとめ

生成したダイヤモンドの形態に対して試料容器の物理的化学的性質が大きな影響を与えることがわかった．パイロフィライト中に含まれるH_2Oは結晶生成に対して毒作用をもつ．またガラスは，ダイヤモンド生成域に流れ込み，金属溶媒と黒鉛を隔てるために結晶成長は抑止される．NaClは融解するにもかかわらずダイヤモンド生成に悪い影響を与えず，NaClが試料容器として適している．

ダイヤモンド—黒鉛の平衡線近くの狭い領域でできる自形結晶には，すべての{111}，{100}が均等に成長した高い対称性の粒子の他に1～3個所の＜100＞方向のみが角のように伸びた低い対称性の粒子も生成する．この結晶には主に頂点方向にのびた黒い包有物の筋がみられる．これらの2種類の結晶はそれぞれ温度や金属溶媒の違いによって生成すると考えられる．

2.3　温度差法による育成

2.3.1　はじめに

膜成長法では多数の核が発生するため，大型のダイヤモンドを成長させることは不可能である．1mm以上のサイズの単結晶を得るためには温度差法が用いられる．この方法は一般に結晶成長の方法としてよく知られたものであるが．ダイヤモンドの育成には，1971年，GE社の研究グループによって初めて応用された．そして約1カラット（5mm）の宝石級の高品質の結晶の育成に成功している[5,6,7]．この成功は，大型の高圧装置の開発，高温高圧状態を長時間安定に保持する技術，種結晶の消失を防ぎかつ余分の核発生を防ぐ，など多くの技術的困難が克服されたことによる．これらの育成技術の一部及び育成された結晶の主な特徴は既に報告されているが[8]，まだ不明な点も多い．

温度差法によれば，ダイヤモンドの各種性質の測定に適した大型でかつ高品質の結晶を得ることが可能であり，また新しい特性をもつダイヤモンドが育成される可能性もあることから，大型かつ良質のダイヤモンドの育成技術の確立を目的として育成実験を行った．

結晶育成実験でコントロールすべき条件は，温度，圧力，金属溶媒の種類等，数多くあるが，温度差法においては原料と種結晶の間の温度差が重要なパラメーターである．特に温度差を決めるヒーター内の温度分布は高圧容器を構成する部品の形状，寸法に強く依存するため，用いる高圧容器に応じた独自の工夫をして温度差をコントロールする必要がある．我々は高圧容器内に入れる試料構成部品のサイズを調節することにより，温度差をコントロールした．

今回の育成実験では，育成された結晶のサイズ，形態，包有物等を観察することによって，主に温度差と金属溶媒の2条件の，生成ダイヤモンドに対する影響を調べた．観察手段としては，光学顕微鏡，走査型電子顕微鏡，カソードルミネッセンスを用いた．

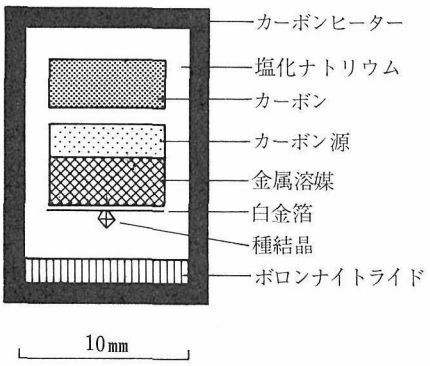


図17　温度差法による試料構成

2.3.2　実験方法

図5(b)に示す高圧容器を用いた．ヒーターの部分を含めた試料構成を図17に示す．金属溶媒の上側に原料炭素を接触させ，下側には種結晶をおいた．種結晶と金属溶媒との間には反応初期に種結晶が金属溶媒に溶解消失するのを防ぐための白金箔を用いた[8]．金属溶媒の上端をヒーターの中央部において最高温度になるようにし，下端の種結晶部分をいくぶん低い温度になるようにした．これらの反応部分の周りには電気的絶縁のためNaCl成型体をおいた．またその他，図17に示してあるように黒鉛や六方晶窒化ホウ素を容器内の充填剤として用いた．

ベルト型装置のような一軸加圧装置で加圧したとき，ヒーター内のNaClは窒化ホウ素や黒鉛と違った変形をする．NaClは窒化ホウ素や黒鉛よりも径方向への変形が大きいためNaClの充填されている位置のヒーター部分は外側へ押されて径は大きくなる．このようにして起きるヒーター径の変形を利用して，ヒーター内の温度分布をコントロールした．図17のヒーター下部の窒化ホウ素が薄くNaClが厚いと，この部分のヒーターの膨らみは大きく，下部の広がったヒーターを用いたのと同じ結果になる．そのためヒーターの下半分の温度勾配は大きく，原料炭素と種結晶間の温度差は大きくなる．逆に窒化ホウ素部分を厚くすると，ヒーターの膨らみは小さくなり，ヒーター内の温度勾配は小さくなる．したがって原料炭素と種結晶間の温度差は小さくなる．実際の実験では窒化ホウ素の厚さを0～3.5mmの幅で変化させて，原料炭素と種結晶間の温度差をコントロールした．温度差の絶対値の測定は行っていない．

原料炭素としては．合成ダイヤモンド（GE社製275—325メッシュ）と分光分析用黒鉛粉末を重量比3：1で混合したもの140mgを用いた．この混合物はアルミニウム箔に包んでペレット状に成型した．種結晶としては～0.5mmのいわゆる6—8面体の合成ダイヤモンドを用いた．主に(100)面が金属溶媒側に向くように配置してNaCl中に埋込み，この面上に新しいダイヤモンドが成長するようにした．金属溶媒として，Ni，Fe及びNi—Fe合金（Ni—70%Fe，Ni—30%Fe）を用いた．寸法は径7.0φ，厚さ1.5～5.0mm.

実験圧力はすべて一定の圧力で行ったが，圧力の絶対値の決定は，高温であるために困難である．膜成長法でCo溶媒を用いてダイヤモンドが生成する最低圧を5.3GPa[2]とすれば，一次油圧から換算して，行った実験圧力は5.5～6.0GPaの範囲である．

温度は約1400℃で行った．初期の実験ではPt/Pt—13%Rh熱電対を用いて温度測定を行ったが，大部分は熱電対を用いず，使用電力から推定した．実験中，温度は，電力を一定に保った場合，初めの1時間は40～50℃ゆっくり変化して一定値に収束した．このように，温度の絶対値の精密なコントロールは困難であるので，全ての実験は電力を一定値に保持して行った．

高温高圧状態の保持時間は5～15時間で行った．実験終了時には電源スイッチを切ることにより急冷した．

高圧容器から取り出した時点では成長したダイヤモンドは金属に埋っているので，その金属を酸によって溶解除去し，成長したダイヤモンドを回収した．

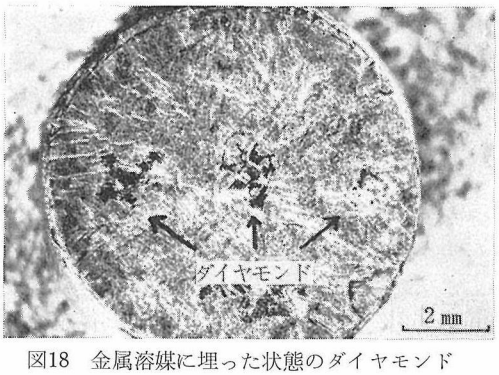


図18　金属溶媒に埋った状態のダイヤモンド（矢印の黒い部分）

成長したダイヤモンドの形態や表面構造は，実体顕微鏡，微分干渉顕微鏡，走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した．更にいくつかのダイヤモンドをカット研摩して内部構造を観察した．内部構造の観察にはカソードルミネッセンスも用いた．

2.3.3　実験結果

成長したダイヤモンドの形態

実験後，高圧容器から取り出した時点では，成長したダイヤモンドは，金属溶媒に埋った状態である．そして1面だけが金属表面に顔を出している．図18の黒い部分が成長したダイヤモンドである．ダイヤモンドは種結晶の上に種結晶と方位を同じくして成長する．種結晶は金属溶媒に単に接触しているので，ダイヤモンドは種結晶が膨らむという形で成長するのではなく，種結晶の金属溶媒に接した1面のみを核として金属溶媒内部へ向って成長を開始する．図19は金属溶媒を除去した後の種結晶と成長したダイヤモンドの関係を示す写真である．小さいほうが種結晶である．種結晶の（100）面上に新しいダイヤモンドが同じ方位で成長していることがわかる．大部分の実験では，高圧容器から取り出した時点で，種結晶と成長した結晶は分離する．分離した面は凹凸の激しい面であり，実験終了時の圧力温度変化によって生じた応力により分離するものと思われる．

5時間で成長したダイヤモンドの例を図20に示す．温度，温度差等の条件の違いによっていろいろなサイズに成長する．質の良しあしは別として単にサイズだけをいうと，最大2mmのものが得られている．図21に示すものは，12～15時間で成長した良質のダイヤモンドである．いずれもNi溶媒中で成長したものである．図中最大のものは直径3mm，30mg（0.15カラット）である．

成長速度は，温度，温度勾配に依存する．温度に関しては，測定した実験が少ないので正確なところは明らかではないが，丸棒を切り出して作ったペレット状の金属溶媒が，実験後，球状に変形している場合がまれにあり，この変形は温度が高いためと思われる．このような実験例ではいずれも大きな結晶が得られている．図20にみられる2mmサイズの結晶はこういう条件で成長したものである．温度が高くなると成長速度は大きくなるといえる．

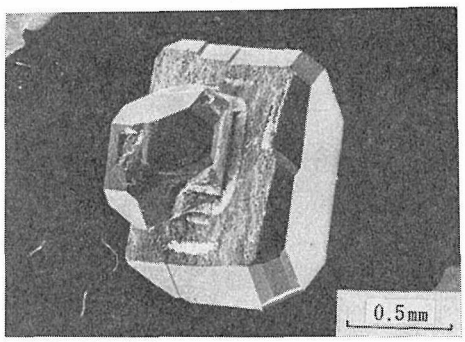


図19　種結晶の付着したダイヤモンド．左側の小さい結晶が種結晶

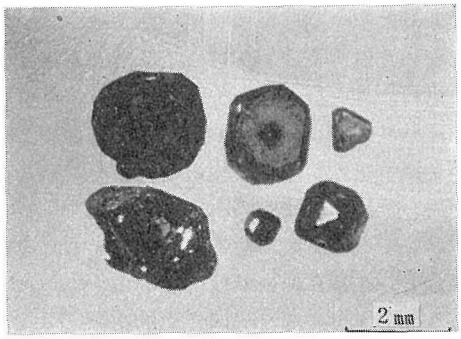


図20　5時間で成長したダイヤモンド結晶

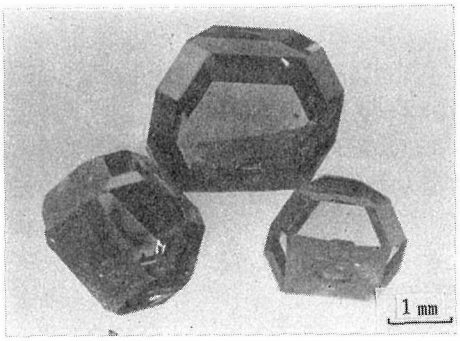


図21　12～15時間で成長したダイヤモンド

また温度勾配が大きいと当然ながら成長速度は大きくなり，限度を超えて大きくなると，成長したダイヤモンドの品質は悪くなる．この限度は5時間につき1.0～1.5mmである．Ni溶媒を用いた場合，温度差が大きくて成長速度が大きくなると，種結晶が単結晶であるにもかかわらず，数個の結晶の集塊として成長する（図22）．また双晶もできやすい．図22の集塊で中央の結晶以外はいずれも双晶である．一方，FeやFe—Ni合金を溶媒として用いた場合には成長速度が大きくなっ

ても集塊とはならず，単結晶として成長する．Ni溶媒中では特にダイヤモンドの核発生が起きやすいと考えられる．

成長したダイヤモンドのモロホロジーは，Strong等の報告[7]と同じように，{111}面が最も大きく発達し，次いで{100}，{113}，{110}面が現われる．Ni溶媒中に成長したダイヤモンドは{113}，{110}面をもたない，いわゆる6—8面体が多い．ただ図21に見られるように，いずれの結晶も種結晶の付着していた底面1面だけは荒れた面になっている．

色に関しては，Ni溶媒中では黄～緑のダイヤモンドが成長し，Fe溶媒中では無色のものが得られる．Ni—70% Fe合金中では無色の結晶が成長するが，Ni成分が増すと黄色に着色する．これらもStrong等の報告[8]と同じである．

表面構造

成長したダイヤモンドの表面には冷却後の金属溶媒の組織に対応した特徴的なパターンがみられる．このパターンは用いた金属溶媒に強く依存し，さまざまな模様を示す．これらのパターンは金属溶媒が固化するときダイヤモンドの表面にプリントされるものと思われ，ダイヤモンドの成長過程とは直接関係ないのでこれらのパターンについては，後に別途記述する．

成長と関連する表面構造においてもNi溶媒とFe溶媒とでは，はっきりとした違いが現われる．

Feや Ni—Fe合金中では，速い成長速度の場合，表面の中央部に凹みをもつ骸晶状のダイヤモンドが成長する（図23）．凹みは浅い場合もあり深い場合もある．深い場合は内部に多くの金属溶媒の包有物をもつ質の劣る結晶である．2次元核が結晶の稜や隅に形成され面の中央部へ向って成長層が広がる際，広がる速度が2次元核の形成速度に比べて遅く面の中央部まで埋めきれない場合に，このような凹みは生じる．

Ni溶媒中で成長したダイヤモンドは{111}，{100}面ともに平滑な面をもつ．成長速度の速い場合でもFe溶媒中で成長したダイヤモンドと違って，面の中央部に凹みができて骸晶状になることは少ない．Ni溶媒中ではダイヤモンドの成長層の広がる速度は非常に速いと考えられる．ただ成長の速い結晶の表面は荒れてきて，図24に見られるように，ステップやわずかな傾斜のある凸凹した面をもつようになる．これらは結晶中の不純物等のために結晶格子にひずみが生じ，そのひずみがステップや傾斜面として現われたといえる．

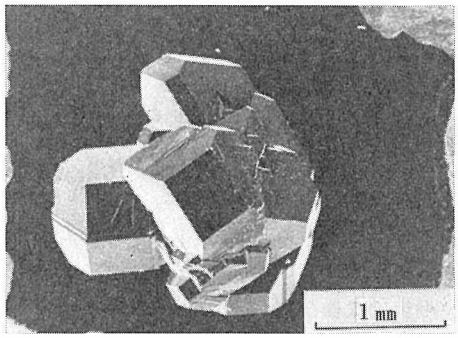


図22　Ni溶媒中で成長した集塊状ダイヤモンド

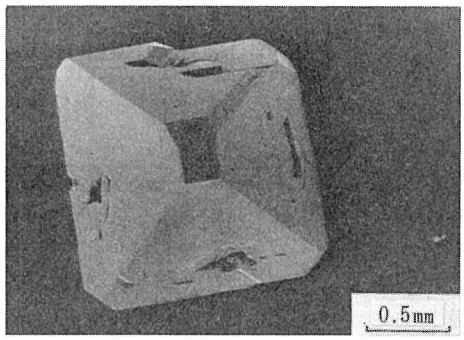


図23　各面の中央に埋残しによる凹みをもつダイヤモンド結晶．（走査型電子顕微鏡写真）

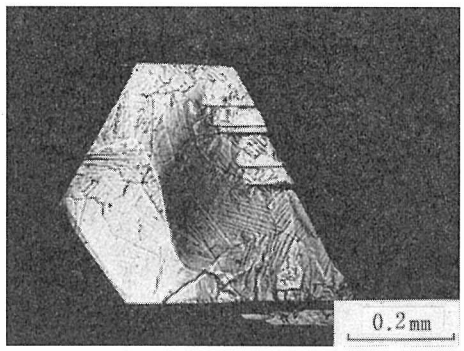


図24　Ni溶媒中で成長したダイヤモンドの(111)面．面の中央暗くなっているのはわずかに傾斜しているためである．（微分干渉顕微鏡写真）

包有物

ダイヤモンドは透明な結晶であるから，包有物の有無は外部から直接観察できる．しかし屈折率が高いため，包有物の位置，形状はわかりにく

い．したがって結晶をカットしての断面観察を併用して包有物の観察を行った．

その結果，包有物は金属溶媒であり，その成因に2種類あることがわかった．

(1)　図25はFe溶媒中に成長したダイヤモンドの断面写真である．種結晶の付着していた部分をとおって基底面に垂直にカットしたもので，現われている面は（110）である．実線で囲んだA領域の不規則な模様が包有物である．様々な形をしているが，大体は細長く伸びた形であり，角はとれて丸みをもっている．小さな包有物は球状になっている．これらの包有物のすぐ上の表面には埋残しによる凹み（矢印B）ができている．またC領域には複雑に入りくんだ入江のような部分がある．これは成長層の埋残しによる凹みである．この写真から，A領域の包有物は，最初Bのような結晶面上の浅い埋残しが次第にC領域のような深い埋残しになり，その埋残しの上が閉じて金属溶媒が取り囲れて生成したと考えられる．

(2)　図26はNi溶媒中に成長したダイヤモンドである．結晶中に更にもう一つの結晶があるようにみえるが，これは金属溶媒の包有物である．図27は同様にNi溶媒中で成長した結晶の断面写真で，基底面に垂直にカットしたもので(100)面が現われている．矢印の部分が包有物の断面で細長い帯状にみえる．図26，27を合わせてみるとファセットをもった結晶を覆うような薄膜の形状をしていることがわかる．このような包有物は，今回の実験で育成されたダイヤモンドのすべてにみられる．その位置は種結晶の付着していた場所の近傍にあることが特徴である．このことから，この包有物は，成長初期に取り込まれたといえる．成長初期は温度，金属溶媒中の炭素原子の流れが不安定であるためこの包有物が生成したと推定できるが確かではない．より良質の結晶を育成するためにもこの包有物の成因を明らかにする必要がある．

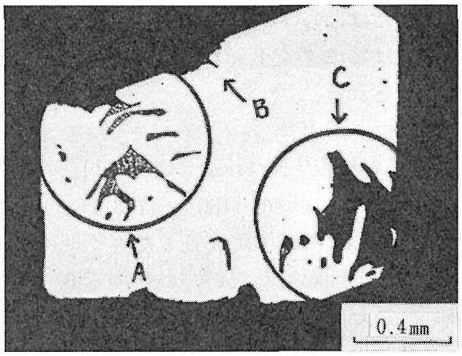


図25　多くの包有物を含むダイヤモンドの断面，(110)面

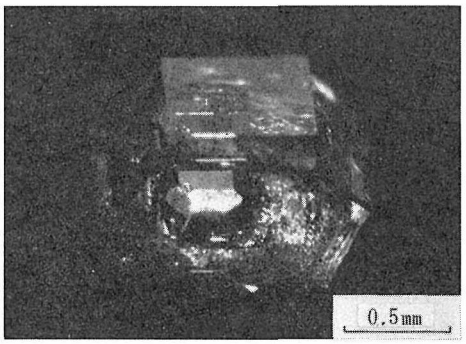


図26　単結晶のようにみえる包有物をもつダイヤモンド

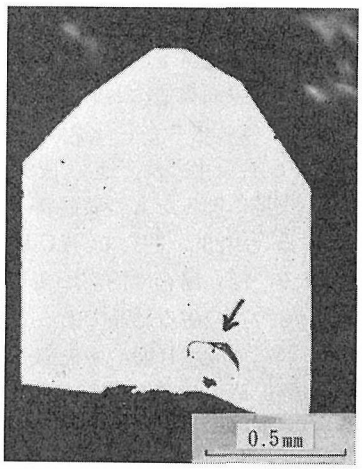


図27　(100)面でカットしたダイヤモンド．矢印の細い帯状のものが図26に対応する包有物である

ダイヤモンドのカソードルミネッセンス

ダイヤモンドに電子線をあてることにより，様々な特徴的なルミネッセンスが現われる．今まで人工ダイヤモンドについてもカソードルミネッセンスの観察が行われ，結晶の内部構造やカソードルミネッセンスの性質の研究が行われてきた．その結果，{111}，{100}，{113}等の成長領域によりそれぞれ，色，明るさ，偏光性，縞模様等に違いがあることがわかった．成長過程についても膜成長法による自形結晶は，中心に核ができ，その後ほぼ相似的な形で成長することが明らかにされ

た．また転位に起因するとみられるルミネッセンス光も発見されている[9~12]．

しかし，合成条件の異なる種々の人工ダイヤモンドのカソードルミネッセンスの観察は少なく，包有物，色等他の特性や合成条件との関連についての研究はされていない．我々は，温度差法によって育成したダイヤモンドについて，カソードルミネッセンスの観察を行った．まだ予備的な段階なので結果を簡単に記す．

カソードルミネッセンスを観察する装置として走査型電子顕微鏡（日本電子製 JSM-50A）を用いた．加速電圧30kV，電流 ～10^{-7}A で行った．試料として Ni 溶媒中で成長した結晶（図27）及び Fe 溶媒中で成長したもの（図25）を用いた．ルミネッセンス光は，フォトマルをとおしてブラウン管に像を写して写真にとった．

図28は図27と同じ結晶である．(100) 成長領域が明るい黄緑色であるのに対して (111) 成長領域は暗い．またこのパターンから，結晶はほぼ相似的に成長したといえる．しかしながら，図27に写っている包有物の付近ではルミネッセンス像は複雑な形をしている．この包有物がとりこまれるまでの初期段階は違った成長をし，その後定常的な成長を始めたと考えられる．

Fe 溶媒中に成長したダイヤモンドはルミネッセンスは弱く写真はとれなかったが，顕微鏡をとおしての肉眼での観察結果，Ni 溶媒中で成長したダイヤモンドと違い，相対的に {111} 成長領域のほうが {100}，{113} 成長領域よりも明るかった．そしてこのパターンから，この結晶もほぼ相似的に成長していることがわかった．

ダイヤモンドの表面模様

金属溶媒法によって合成されたダイヤモンドには樹枝状あるいは珊瑚の枝状の模様が見られることは初めてダイヤモンドが合成されて以来，人工ダイヤモンドのもつ特徴の一つとして有名である[13,14]．そしてこれらの模様は，金属溶媒が冷却凝固するとき，金属溶媒がダイヤモンド表面に何らかの影響を与えて金属組織を写すような凸凹が生じたことによると考えられているが，それ以上のことはわかっていない．

我々は，Ni，Fe，Ni—Fe 合金を用いてダイヤモンドの結晶育成を行ったが，用いた金属溶媒の種類によってさまざまな表面模様をもつ結晶が得られた．

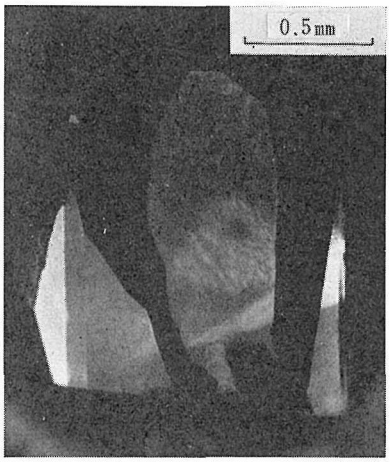


図28　Ni 溶媒中で成長したダイヤモンドの (100) 断面(図27と同じ面)のカソードルミネッセンス

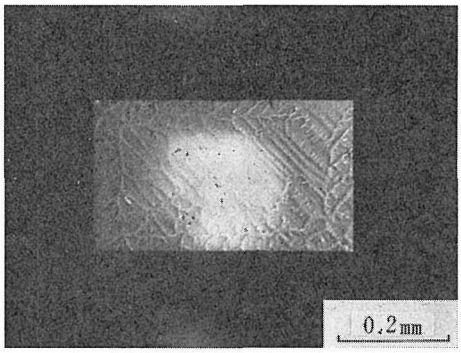


図29　Ni溶媒中で成長したダイヤモンド(100)面の表面模様(微分干渉顕微鏡写真)

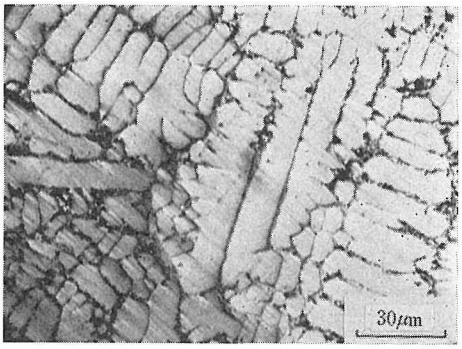


図30　冷却凝固したNi溶媒の金属組織

(1)　Ni 溶媒中に成長したダイヤモンドの表面

図29は (100) 面である．周囲が (111) 面で囲まれているため，辺方向は <110> となっている．

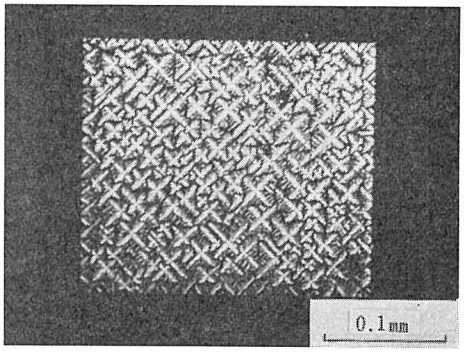


図31　Ni—70%Fe 合金中で成長 したダイヤモンドの（100）面（微分干渉顕微鏡写真）

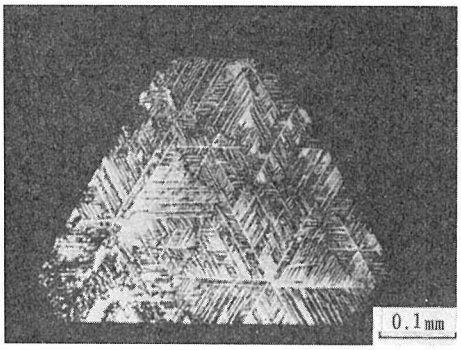


図32　Ni—70% Fe 合金中で成長したダイヤモンドの(111)面

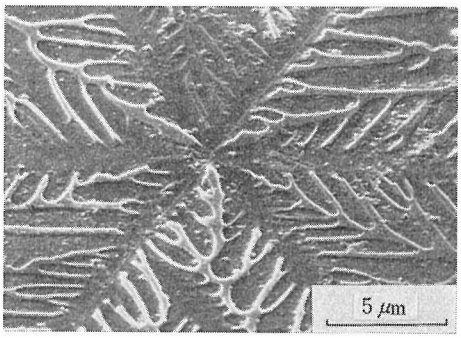


図33　図32と同じ面の走査型電子顕微鏡写真

この模様は ＜100＞ 方向に樹枝が伸びたようにみえるが，全体としてはダイヤモンドの方位と無関係の珊瑚の枝状である．(111) 面にもわずかに同様の珊瑚の枝状の模様が見られるが，(100) 面より凸凹は少なく模様は薄い． 図 30 に 冷却凝固した Ni 溶媒の組織を示す．ダイヤモンド表面の模様とよく対応している．

(2)　Ni—70% Fe 合金中に成長したダイヤモンド

図31は (100) 面の 反射微 分干渉顕微鏡写真で

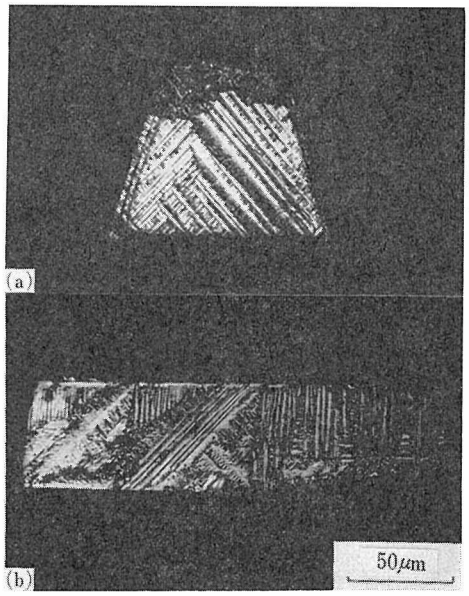


図34　Ni—70%Fe 合金中で成長したダイヤモンドの(113)及び(110)面．

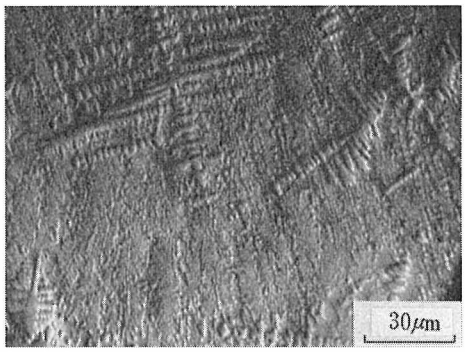


図35　Ni—70%Fe合金の冷却凝固した組織

ある．ダイヤモンドの ＜100＞ 方向に伸びた樹枝状模様が見られる． Ni 溶媒中に成長したダイヤモンドと明らかに異なった模様である．(111) 面には＜110＞方向にのびた樹枝状模様が見られる (図32)．図33が (111) 面の走査型電子顕微鏡による写真である．樹枝の部分が谷になっていて枝のすきまが尾根になっていることがわかる．(113)，(110) 面の写真も図34に示すが．(100)，(111)面と同様に，ダイヤモンド面の方位とはっきりした関係をもつ規則的な模様が見られる．図35は冷却凝固したこの合金の組織である．この写真にみられる樹枝状晶はダイヤモンド表面の模様に類似している．以上の写真から，ダイヤモンドの表面模様について次のように解釈できる．冷却過程の凝固点において金属溶媒はダイヤモンド表面にエピ

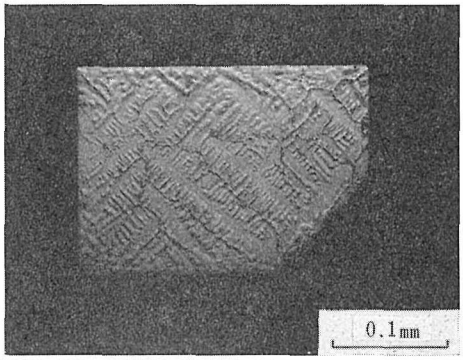


図36　Ni—30% Fe 合金中で成長したダイヤモンドの(100)面

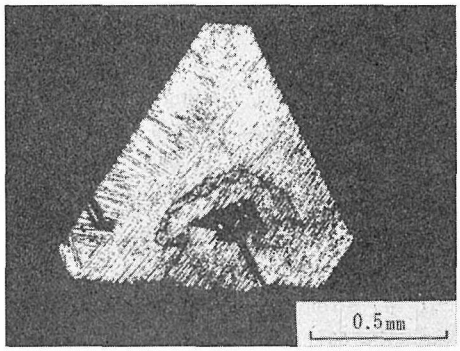


図37　Fe溶媒中で成長したダイヤモンドの(111)面

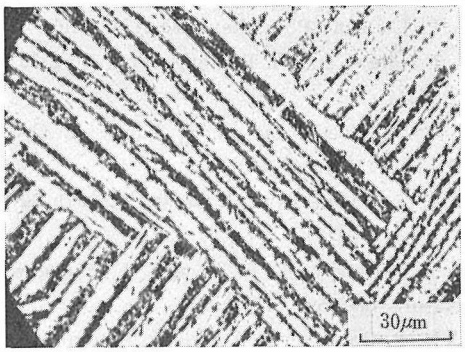


図38　冷却凝固したFe溶媒の金属組織

タキシャルに樹枝状結晶として析出する．その結晶の樹枝のすきまには金属溶媒から吐き出された炭素がダイヤモンドの形で析出し，樹枝結晶の縁どりをする．そのため，金属溶媒の樹枝状結晶がダイヤモンド表面に凹みとしてプリントされる．なお金属溶媒の樹枝状結晶がダイヤモンドとはっきりした方位関係をもって析出することは，双方の結晶構造が類似していることを暗示する．

(3)　Ni—30% Fe 合金中に成長したダイヤモンド

図36に示すように一定の方位をもった規則的な模様をあらわしているが．Ni—70% Fe 合金中で成長した結晶に比べて凸凹が小さくなっている．Ni溶媒と Ni—70%Fe 合金中でそれぞれ成長した結晶に比べて．中間的な模様を示している．

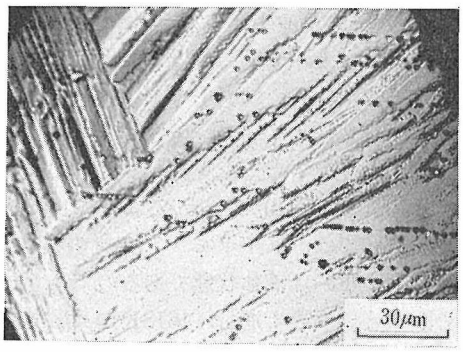


図39　図37の拡大写真．直線状に並んだ微小なエッチピットがみえる．

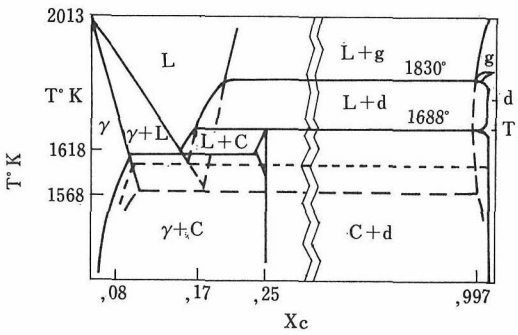


図40　Fe—C系相図(5.7GPa)[6]

(4)　Fe 溶媒中に成長したダイヤモンド

図37に示すようにダイヤモンド結晶の方位とは全く無関係の流れ模様が見られる．この写真は(111)面であるが，(100)面など他の面にも全く同様の模様が見られる．図38に冷却凝固した後の Fe 溶媒の組織を示す．ダイヤモンド表面の模様と全く同じである．また Fe 溶媒中で成長したダイヤモンドには微小のエッチピットがみられる．図39はその一例である．一定の方向にピットが並んでいる．それぞれのエッチピットは(111)面の外形の三角形とは逆向きの三角形（いわゆるトライゴン）や六角形の形をしている．このエッチピットも Fe溶媒の冷却時に生成すると考えられる．流れ模様とエッチピットの2種類の模様は Fe—C 系相図から解釈できる．

図40はFe—C系の相図である．Strong等によれば1688Kより低い温度ではFeの炭化物が安定に存在するので，Feはダイヤモンドと反応して炭化物が生成し，ダイヤモンドは浸食をうけるとされている[6]．この考えを更に具体化して次のように考えられる．図40からわかるように1688Kから1618Kの間では，ダイヤモンドに対するFeの浸食反応は，Feは液体状態であるのでエッチピットの生成という形で進む．1618Kの共融温度でFeが凝固すると，Feは固相状態でダイヤモンドの浸食反応をするので，鉄の凝固組織がダイヤモンド表面に写される．

2.3.4　おわりに

Ni溶媒中ではダイヤモンドは，5時間で1.5 mm，15時間で3 mmのサイズにまで成長し得る．これらの結晶は種結晶の付着していた場所の近く，つまり成長初期に包有物を取り込むが，それ以外には包有物はなく結晶面も平滑な良質の結晶である．温度差が大きくなりより速い成長速度の場合には，集塊状に成長し，双晶もできやすい．色は黄～緑色であり，カソードルミネッセンスは強くでる．これらはダイヤモンドに含まれる不純物の影響と思われる．

Fe溶媒中で育成されたダイヤモンドは，包有物を含みまた結晶面は完全には埋めつくされなくて面の中央部に凹みのある骸晶状結晶の場合が多い．平滑な面をもつ良質の結晶を得るには，Ni溶媒の場合よりも更に温度差を小さくして成長速度を落さねばならない．色は無色であり，カソードルミネッセンスは弱い．Fe—Ni合金中に成長するダイヤモンドの形態は，Fe溶媒中で成長する結晶に似ている．ただFe—70%NiのようにNi過剰合金では黄味を帯びた結晶が成長する．

このようにNi溶媒では形のよい結晶が成長するが着色する．一方Fe溶媒では無色の結晶が成長するが形が悪いというふうに，金属溶媒によりそれぞれ一長一短がある．今後の課題は金属溶媒の機能の解明を含め，より優れた金属溶媒をみつけることである．

参考文献

1) H. M. Strong and R. E. Hanneman: J. Chem Phys. **46** 3668 (1967)
2) 若槻雅男（学位論文）
3) D. F. Korolev et al.: Geokhimiya 10 1579 (1975)
4) W. Mirwald, I. C. Getting and G. C. Kennedy: J. Geophys. Res. **80** 1519 (1975)
5) R. H. Wentorf, Jr.: J. Phys Chem. **75** 12 1833 (1971)
6) H. M. Strong and R. M. Chrenko: J. Phys. Chem. **75** 12 1838 (1971)
7) H. M. Strong and R. M. Wentorf, Jr.: Naturwiss **59** 1 (1972)
8) ストロング他　公開特許公報　昭52—88289
9) P. J. Dean: Phys. Rev. **139** A588 (1965)
10) I. Kiflawi and A. R. Lang: Phil. Mag **30** 219 (1974)
11) G. S. Woods and A. R. Lang: J. Crystal Growth **28** 215 (1975)
12) A. S. Vishnevsky: J. Crystal Growth **29** 296 (1975)
13) S. Tolansky, F. R. S. and I. Sunagawa: Nature **184** 1526 (1959)
14) H. P. Bovenkerk: American Mineral. **46** 952 (1961)

3. ダイヤモンドの焼結に関する研究

3.1 ダイヤモンドの焼結

3.1.1 多結晶質ダイヤモンド

天然には，ダイヤモンドは，単結晶のみならず，カーボナード，バラス[1,2]と呼ばれる多結晶体としてもブラジル，中央アフリカ等に産出する．

これら多結晶体は，岩石用のドリルビットとして，非常に大切にされてきた．このような応用は，ダイヤモンド多結晶体が示す特徴的な硬さと強いじん性によるところが大きい．しかしながら，これら多結晶質ダイヤモンドの資源は限られており，十分に工業的需要を満たすことはできない．

多結晶質ダイヤモンドが，合成できるならば，ドリルビットばかりでなく，厳しい条件の機械加工用の工具材料として，多くの用途が期待できる．現在，ある程度，合成多結晶質ダイヤモンドは，工業的成功を収めつつある．

例えば，ダイヤモンド焼結体は，自動車産業に多量に使用されている，Al—Si 合金の切削加工．電気部品としての銅のスリップリングのターニング，超硬業界においては，半焼結タングステンカーバイドのフォーミング，焼結タングステン・カーバイドの外径切削，航空機産業においては，グラファイト・フェノールのノーズコーンの外径切削等，多様な用途がある．また細いタングステン線を精度よく引き抜くためのダイスとして，単結晶ダイヤモンドダイスは，たいへん望ましい．しかし線の直径が，0.2 mm 以上になると，単結晶ダイヤモンドダイスは，大きく，高価でしかも割れやすい．ダイヤモンド焼結体は，単結晶に比較して，安価で均質性に優れていることなど，タングステン線の線引きダイスとして，好適である．

3.1.2 焼結方法及び焼結体の評価方法

このようにダイヤモンド焼結体は，多様な工業的用途はあるが，典型的共有結合物質であるダイヤモンドの焼結について，明らかになっていない点が多い．

従来のダイヤモンドの焼結方法は，大きく二つに分けられる．

一つは，無添加のダイヤモンド粉末を高温高圧にて焼結する方法[3,5]もう一方は Fe，Co，Ni，炭化物，等の添加物とダイヤモンドの混合粉末を高温高圧下で焼結する方法である[5,6,7]．

前者の焼結条件は，後者に比べてより高温，高圧の条件である．得られた焼結体が，ダイヤモンド粒子間に直接結合があるのか，又はダイヤモンが部分的に黒鉛化し，黒鉛を結合材としてダイヤモンド粒子が結合しているのか明らかではない．

炭素に対するラマン・スペクトルは，X線回折より検出感度に優れ，X線的に検出不可能な結晶の性悪い黒鉛の検出[8]に有効であることがよく知られている．

ダイヤモンド焼結体のキャラクタリゼーションにラマン・スペクトルを適用した例は，ないようである．

ダイヤモンド焼結体中の黒鉛の存在の確認，ダイヤモンド粒子の直接結合の確認にラマン・スペクトルは，非常に有効である．

いままで，ダイヤモンド焼結体のキャラクタリゼーションは，硬さ，密度，微構造，X線回折等の手段を適用している．しかしダイヤモンドの焼結過程についての議論はほとんどない．

このようにダイヤモンドの焼結については，いまだ明らかでない点が多い．

そこで，我々は，ダイヤモンドを出発物質として，高温高圧下でダイヤモンドの焼結を試み，焼結方法を確立し，焼結体のキャラクタリゼーションを試みた結果，次の事実が明らかとなった．

ダイヤモンド焼結体の硬度と微構造の関係，出発物質によるダイヤモンドの焼結性，ダイヤモンドの焼結にダイヤモンドから黒鉛への逆変換過程の重要なこと等が EPMA，SEM，X線回折，ラマン・スペクトルの手段により明らかとなった．

3.1.3 実験方法

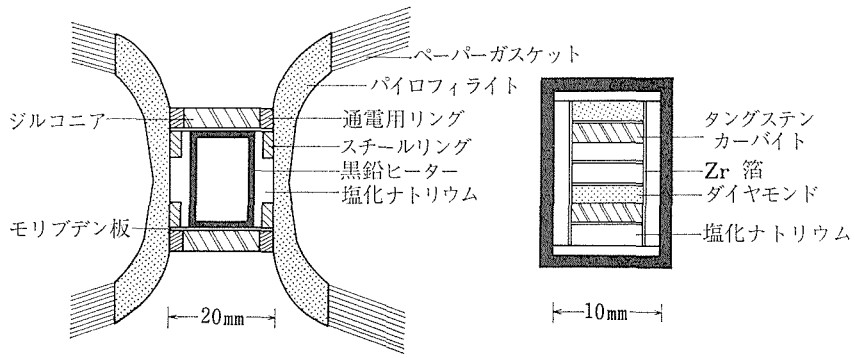


図1　ダングステンカーバイト積層によるダイヤモンド焼結の試料構成

ダイヤモンドの焼結を行うとき，ほとんどの場合，ダイヤモンド粉末とタングステン・カーバイド粉末を積層にして，同時に焼結することを試みた．

実験に使用した，ダイヤモンド粉末とタングステン・カーバイド粉末は次のものである．

ダイヤモンド粉末は，コマツ，0/1（0～1μ），コマツ，5/12（5～12μ），デュポン，0/1（0～1μ），そしてトリーフス，0/1（0～1μ）を主に用いた．

タングステン・カーバイド粉末は，5wt%Co WC（D10），10wt%Co WC（D25），16wt% Co WC（D40）の3種類を用いた．

ダイヤモンド粉末をWC—Co上に積層して焼結する実験とダイヤモンドコバルト粉末をWC—Co上に積層する実験を試みた．

ダイヤモンドとコバルトの均一混合は，たいへん難しい．今回の実験には，ダイヤモンドとコバルトの混合は以下に示す方法を試みた．

コバルトの塩化物（$CoCl_2 \cdot 6H_2O$）を蒸留水に溶解させ，その溶液にダイヤモンド粉末を分散させ，攪拌させながら水を蒸発させた．

得られた混合粉末を水素気流中で，300℃，1時間処理，その後，600℃，1時間処理し，ダイヤモンドとコバルトの混合粉末を得た．

高圧装置

高圧装置として，無機材研開発の25mmϕのフラット・ベルト装置を使用した．

試料構成の一部を図1に示す．図1に示すように，試料は，ジルコニウムの箔（0.04mm）に全体が包まれており，その外側は，NaCl に囲まれている．NaClは室温において内部摩擦が小さく，圧力場として異方性が少なく，実験条件として採用した高温，高圧状態では，液相に近い状態にあるため，焼結実験をする圧力場としては，望ましい圧力場といえる．

図1に示す，ダイヤモンドとタングステン・カーバイドの成型体は，2トンの荷重にて予備成型した．

圧力は，Bi（2.54GPa）と Ba（5.5GPa）の圧力誘起の相転移を利用して測定した．高温下における圧力を銀の融解曲線を使用して補正した結果，室温基準の圧力スケールに比較し，わずか圧力の増加を観測した．

温度の測定は，Pt—Pt13Rh 熱電対を使用して測定した．熱起電力に対する圧力補正はしなかった．ほとんどの実験において，あらかじめ温度と電力の関係を求めておき，電力より温度を推定し，電力コントロールにより実験を行った．

焼結条件

圧力と温度の付加は，次のように行った．

所定の圧力まで加圧し，所定の温度まで昇温する，その後一定時間保持し，残留応力を小さくするため徐冷した．

ダイヤモンドの焼結の圧力，温度条件は，以下の事実を考慮して選択した．

C. S. Kennedy と G. C. Kennedy[9]は，ピストンシリンダー型の高圧装置を使用して，ダイヤモンド－グラファイトの相境界を決定した．彼らの結果によれば，5.5 GPa の時の平衡点は，1424℃である．また Strong と Tuft[10]は，ベルト型の高圧装置を使用して，コバルト－グラファイトの共融点の圧力依存性を求めた．これによれば，コバルト－グラファイトの共融点は，5.5GPa の時，1335℃である．

そこで我々は，ダイヤモンド－コバルト系の焼結条件として，圧力5,5 GPa，一定で，1300℃，1400℃，1500℃の条件を選んだ．

以前発表されているダイヤモンドの焼結条件と我々の条件を合わせて，図2に示す．

図2に示す，Hall[11] とStromberg，Stephesの実験は，添加図物なしのダイヤモンドの焼結であり，ほかのものは，ダイヤモンドにコバルト，ニッケル等の添加物を加えた焼結実験である．

3.2 無添加ダイヤモンドの焼結

3.2.1 無添加ダイヤモンドとタングステンカーバイトの同時焼結

添加物なしのダイヤモンドをWC—Co上に積層し焼結させた場合，ダイヤモンドの粉末の種類，粒径．タングステンカーバイド・ベースのコバルト濃度によらず，得られた焼結体は，タングステンカーバイド層とダイヤモンド層にはく離するか，両層の接合強度は弱かった．

例えば，衝撃合成のダイヤモンド（デユポン0/1）を16wt%Co WC上で，1400℃，1時間処理して得られた焼結体は，ダイヤモンド層とタングステン・カーバイド層にはく離した．

はく離したタングステン・カーバイド層表面の光学顕微鏡写真を図3に示す．はく離したダイヤモンド層の表面の走査型電顕（SEM）写真を図4に示す．図4に示すように，100μ～200μ程度の比較的大きいダイヤモンドの結晶が観察された．

また静的に合成したダイヤモンド（コマツ，0/1）を16wt%Co WCに積層し，同一条件で焼結させた結果，同様に二層にはく離した．しかしこの場合ダイヤモンド層表面にダイヤモンドの大きな結晶は，見られなかった．二層にはく離する原因は明らかではないが，タングステン・カーバイドよりダイヤモンド層中へコバルトの拡散がゆるやかな濃度勾配をもって起こらず，ダイヤモンド層中へのコバルトの拡散が制限されているためと考えられる．

ダイヤモンド中へコバルトが容易に拡散しないことは以下の実験より明らかである．

コマツ0/1，200mgを成型し，上下にCoの金属円板，0.9 mmをおいて，1400℃，1時間処理した結果，ダイヤモンド層の中央部分より割れた．

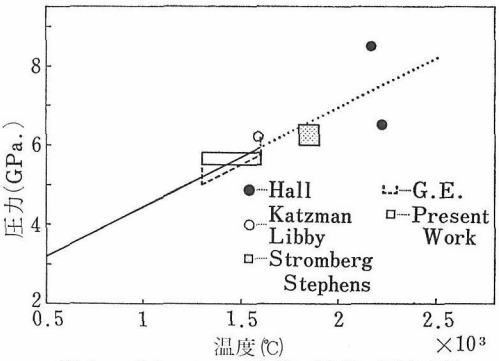


図2　ダイヤモンド焼結の温度，圧力条件

図3　タングステンカーバイド表面の光学顕微鏡写真

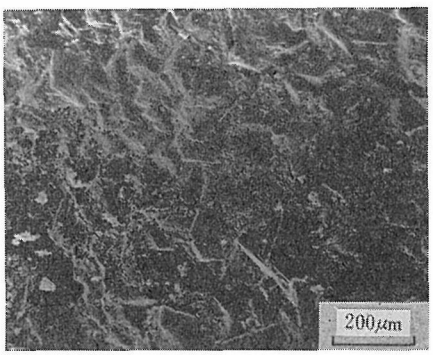


図4　ダイヤモンド層表面のSEM

この事実は，ダイヤモンド中をコバルトが拡散するには限界があり．液相のコバルトとダイヤモンドのぬれがよくないためと思われる．

ダイヤモンドの粒径が0～1μと細かいため，コバルトがダイヤモンド中を拡散しないのかを確かめるため，ダイヤモンド粉末として，コマツ，5/12，をWCのCo濃度を変化させて焼結を試みた結果，この場合も，ダイヤモンド層とタングステン・カーバイド層にはく離した．以上のように無添加のダイヤモンドをタングステン・カーバイド

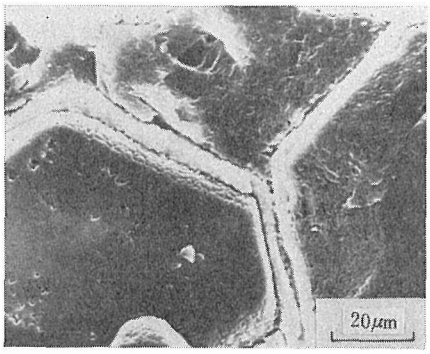


図5　無添加のダイヤモンド粗粒の高温高圧処理後のSEM

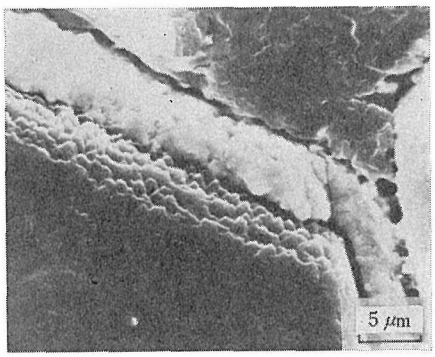


図6　図5と同一視野の高倍率のSEM

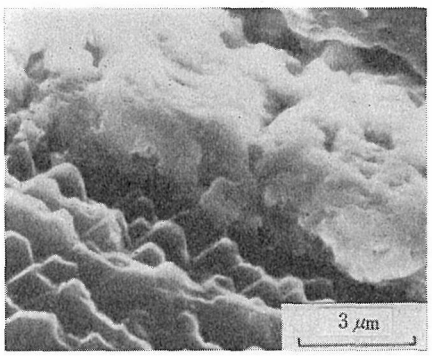


図7　図6と同一視野の高倍率のSEM

上に積層させた実験において，多くの場合，二層にはく離した．

3.2.2　高温高圧下でのダイヤモンドの挙動

ダイヤモンド粉末をジルコニウムの箔に包み．高温高圧下でダイヤモンドの挙動を調べた．

コマツ，0/1，を1400℃，1時間処理したとき，出発物質であるダイヤモンドは，乳白色をしていたものが，実験後黒い色を呈していた．このダイヤモンドのラマン・スペクトルをとると黒鉛構造の乱れに起因する 1360cm^{-1} のラマン線を観測した．しかし，1332 cm^{-1} のダイヤモンドのラマン線は，観測できなかった．

温度，圧力条件として，1400℃，5.5 GPa は，ダイヤモンド安定域である．ダイヤモンド安定域にもかかわらず，ダイヤモンドは黒鉛化されている．

前記高温高圧処理したダイヤモンドを硫酸と硝酸の混酸で処理したダイヤモンドのラマン・スペクトルを測定したところ，ダイヤモンドのラマン線のみ観測した．

この事実は，ダイヤモンド粒子の表面が選択的に黒鉛化されていることを示す．

5.5 GPa，1400 ℃，1時間の実験条件においてダイヤモンド粒子の焼結は，非常に難しく，黒鉛を結合材としてダイヤモンド粒子が結合していると考えるべきである．

ダイヤモンドの更に大きな粒子（G. E., MBS. 100/120 メッシュ）をインジウム金属でまわりを包んで，1600℃，1時間処理した．実験後，インジウムを塩酸にて溶解したところ．ダイヤモンドの粗粒は，塊りとして得られた．

ダイヤモンド粗粒の塊りの SEM 観察結果を以下に示す．図5，図6，図7より，ダイヤモンド粒子が互いに黒鉛と思われるものを結合材として，結合している様子が理解できる．このダイヤモンド粒子の塊りを硫酸と硝酸の混酸で処理するとダイヤモンド粒子は，一つずつに分離した．1600℃，5.5 GPa，という条件は，黒鉛安定域である．十分大きな結晶性のよいダイヤモンドも，黒鉛化し，黒鉛を結合材としてダイヤモンドの塊りが得られた．ダイヤモンドの焼結条件として，1600℃，5.5GPa は，好ましい条件ではない．これらの事実は，Hall[13]の主張するダイヤモンド安定域にごく近い黒鉛安定域では，ダイヤモンドは，黒鉛化しないという事実とは矛盾する．

ダイヤモンドの粗い粒子（GE· 25/35メッシュ）とコマツ，0/1，9 vol％ Co を 1500℃，1時間焼結させた．得られた試料をダイヤモンドホイールで研摩した．研摩後の SEM 像を図8に示す．

図8に示すようにダイヤモンドの粗粒とダイヤモンドの微粒の結合は，強固でなく，研摩の際に，両者の間に段差を生じていると思われる．こ

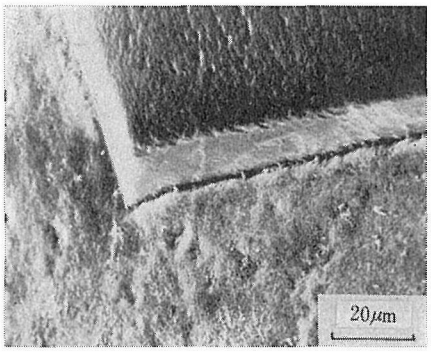


図8　ダイヤモンド粗粒とダイヤモンド微粒の界面のSEM

れは，ダイヤモンドの粗粒とダイヤモンド微粒のマトリックスの間に硬さの違いがあるためである．

3.3　ダイヤモンド－コバルト系の焼結

3.3.1　ダイヤモンド－コバルトとダングステンカーバイドの同時焼結

無添加のダイヤモンドの頃に記述したように，無添加のダイヤモンドを WC—Co 上に積層して焼結を試みたが，ダイヤモンド層とタングステン・カーバイド層に分離した．

そこで，ダイヤモンドに添加物としてコバルトを添加したものを WC—Co 上に積層し，焼結することを試みた．

表1に，種々のコバルト濃度のダイヤモンドとタングステンカーバイドの組合せを示す．

表1に示す組合せの中で，(d)の組合せについて，1300℃，1400℃，1500℃と焼結温度を変化させた実験を試みた．いずれの場合も，タングステン・カーバイド層とダイヤモンド層は，一体として焼結し得た．1300℃，1時間の実験で得られた焼結体は，タングステン・カーバイド層とダイヤモンド層の接合強度は，十分に強くはない．

1400℃と1500℃の条件で焼結した試料の接合強度は，十分に強い．特に1400℃の条件で得られた焼結体は，ダイヤモンド表面の硬さも十分ある．十分よく焼結したダイヤモンドのラマン・スペクトルを測定すると，ダイヤモンドのラマン線の半価幅より判断する限り，出発物質に比べて，相当結晶性が良くなっている．

この事実は，以下のことを示している．無添加のダイヤモンドの頃で記述したように，1400℃，5.5 GPa においてもダイヤモンド粉末の表面は，相当に黒鉛化される．

このダイヤモンドより逆変換した黒鉛が．添加物であるコバルトに溶解し，ダイヤモンド表面へダイヤモンドとして再析出する，この溶解，再析出の繰り返しによりダイヤモンドの焼結が進行し，結晶性も良くなると考えられる

1300℃．5.5 GPa，1時間焼結のダイヤモンドの焼結が進行しないのは，5.5 GPa の時のコバルトグラファイトの共融点が1335℃であり，温度が低いためと思われる．

表1　種々のコバルト濃度のダイヤモンドとタングステンカーバイト組合せ

WC ベース	ダイヤモンド　添加量	試料
5.5wt% Co	コマツ　0/1　8.9 vol%Co	a
	コマツ　0/1　4.76 vol%Co	b
	コマツ　9/1	c
10 wt% Co	コマツ　0/1　8.9 vol%Co	d
	コマツ　0/1　4.79 vol%Co	e
	コマツ　0.1	f
16 wt% Co	コマツ　0/1　13 vol%Co	g
	コマツ　0/1　8.9 vol%Co	h
	コマツ　0/1　4.76 vol%Co	i
	コマツ　0/1	j

表1に示す一連の組合せについて，1400℃の条件で焼結を試みた．

得られた結果は，硬さ，はく離等を考えた時，図1の試料構成において，比較的よく焼結していると考えられる組合せは，(b)，(d)，(g)の組合せである．

これらの組合せにおいて，タングステンカーバイド層のCo濃度が，ダイヤモンド層の Co 濃度に比較して大きい．また両層の濃度差が余りに大きいものは，ダイヤモンドとタングステン・カーバイドの同時焼結には良くない．

3.3.2　ダイヤモンド焼結体の硬さと微構造

表1の(d)の組合せのダイヤモンドを種々の温度条件で焼結させた．焼結後，ダイヤモンドホイールで研摩し，EPMA 観察した．

1300℃，1時間焼結のダイヤモンド焼結体の

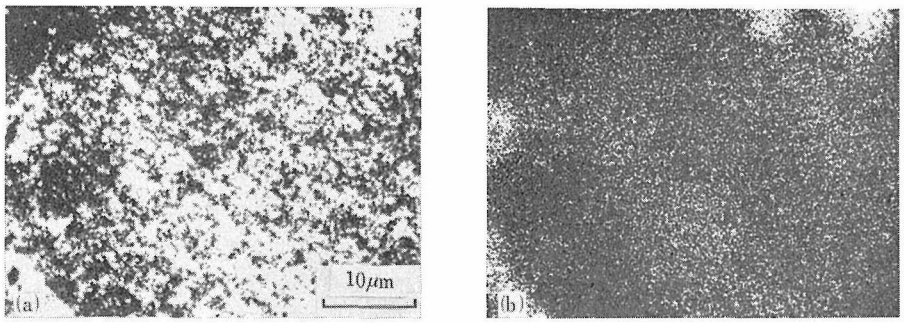


図９　1300℃，１時間焼結のダイヤモンド表面のSEIとCoI

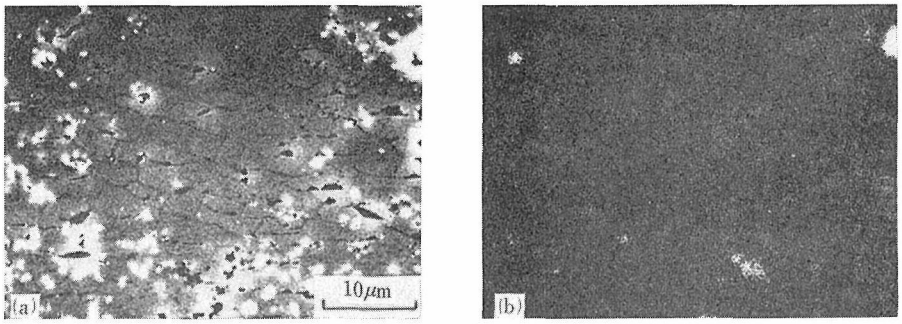


図10　1400℃，１時間焼結のダイヤモンド表面のSEIとCoI

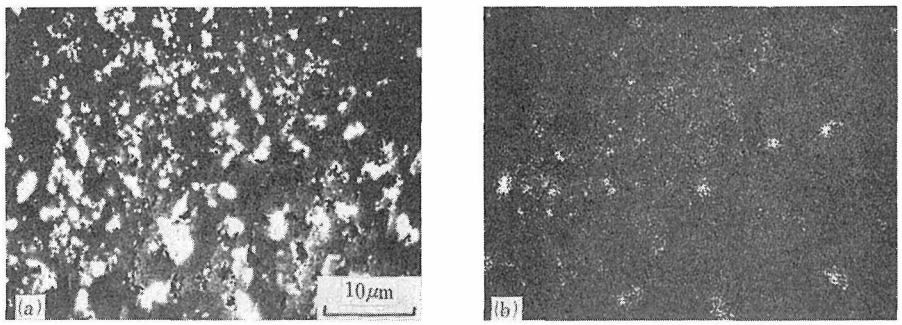


図11　1500℃，１時間焼結のダイヤモンド表面のSEIとCoI

EPMA 観察の結果を図９に示す．図９(a)は，ダイヤモンド表面の二次電子像（SEI）を示す．図９(b)は，同一視野でのCo の特性X線像（CoI）を示す．

1400℃，１時間焼結の結果を図10(a)，(b)に示す．同様に，図10(a) は．SEI を示し，図 10(b) は CoI を示す．

図11(a)，(b)は，1500℃ 1 時間のそれを示す．

図９～図11の(b)について注目すると，図９(b)と図10(b)，図11(b)の CoI では，明らかに Co の濃度分布に違いのあることが理解できる．

図９(b)の Co の分布は，比較的均一に全体にわたって分布していることが理解できる．

図10(b)と図11(b)は，部分的にCo 凝集し，Co プールを形成していることが理解できる．

図９(b)の組織をもつダイヤモンド焼結体の硬さは，ビッカース硬度硬度計で約 3000 kg/mm^2 程度であり，写真10(b)の組織をもつ焼結体の硬さは約 7000kg/mm^2 程度である．

両者の間には，硬さに明らかな差があるといえる．

5.5 GPa，1300℃ という条件ではコバルト－グラファイトの共融点が 1335℃ であるため，Co の液相は存在せず，逆変換した黒鉛は，コバルトに

溶解せず，ダイヤモンドの焼結は進行しない．

1400℃，1時間の条件の場合は，ダイヤモンドより逆変換した黒鉛が．Co に溶解し，ダイヤモンドとしてダイヤモンド上に再析出することにより，ダイヤモンドの焼結が進行し，硬さも上昇する．

図10(b)，図11(b) に見られる Co プールの形成については，ダイヤモンド合成の際の膜成長法の考え方を適用し，部分的に説明できる．

ダイヤモンドより逆変換した黒鉛部分を選択的に Co が移動し，焼結が進行した結果，Co の移動が難しくなり，ある部分に Co がたまり，プールを形成すると考えられる．

3.4 ダイヤモンドの焼結過程

3.4.1 種々のダイモンドの焼結挙動

無添加のダイヤモンドの頃で記述したように，ダイヤモンド粉末の表面層は黒鉛化される．

ダイヤモンドコバルト系の焼結の項で記述したように，ダイヤモンドの出発物質と比較的よく焼結したダイヤモンドでは，明らかに結晶性が変化し，焼結体の結晶性が向上している．

上記二つの事実に基づいて，ダイヤモンドの焼結を考えるとき，ダイヤモンドの黒鉛化，Co への溶解，ダイヤモンドとして再析出という過程が考えられる．

ダイヤモンドの黒鉛化が，ダイヤモンドの焼結過程に重要な役割を果していると考えられる．

そこで黒鉛化性の異なると思われるダイヤモンドとして次の種類のダイヤモンドを出発物質として選んだ。衝撃合成ダイヤモンド（デュポン，0/1），静的合成ダイヤモンド（コマツ，0/1），天然のダイヤモンド（トリーフス，0/1）の3種類のダイヤモンドである。これら3種類のダイヤモンドは，それぞれ生成条件も異なっている．黒鉛化しやすさも異なっていることが期待できる．

これら3種類のダイヤモンドに 8.9vol% Co を混合し，10 wt% CoWC 上に積層し，1400℃，5.5GPa，1時間焼結させた．

また予備的実験により，コマツ，0/1 のダイヤモンドは，1300℃，1時間処理により，ダイヤモンドは部分的に黒鉛化されることがラマン・スペクトルの測定より明らかである．

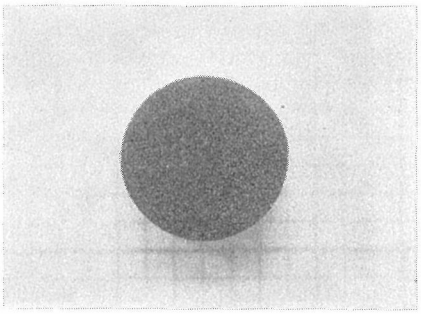


図12　ダイヤモンド焼結体の表面の光学顕微鏡写真

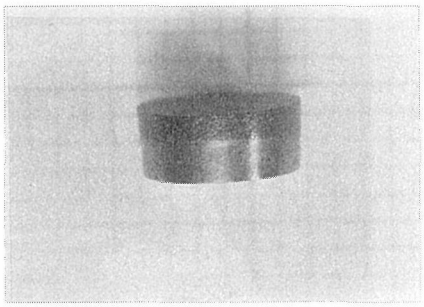


図13　ダイヤモンドとタングスランカーバイドの同時焼結体の接合の様子を示す光学顕微鏡写真

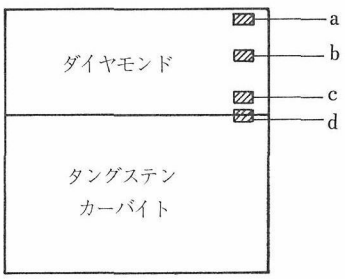


図14　EPMA観察，位置の模式図

ダイヤモンドの焼結実験において，1400℃ 5.5 GPa，1時間焼結の実験と，1300℃ 5.5 GPa，1時間処理後，1400℃，5.5 GPa，1時間焼結をする実験を3種類のダイヤモンド粉末について試みた．

ここで1300℃，1時間処理の過程をダイヤモンドの黒鉛化過程と呼ぶこととする．

3種類のダイヤモンド粉末について，黒鉛化過程を入れた場合と入れない場合のダイヤモンドの焼結性について定性的に比較する．

硬さについては，デュポン，0/1 のダイヤモンドの場合は，黒鉛化処理のあるのとないので余り差はないと思われる．

コマツ，0/1 については，黒鉛化処理の方が硬

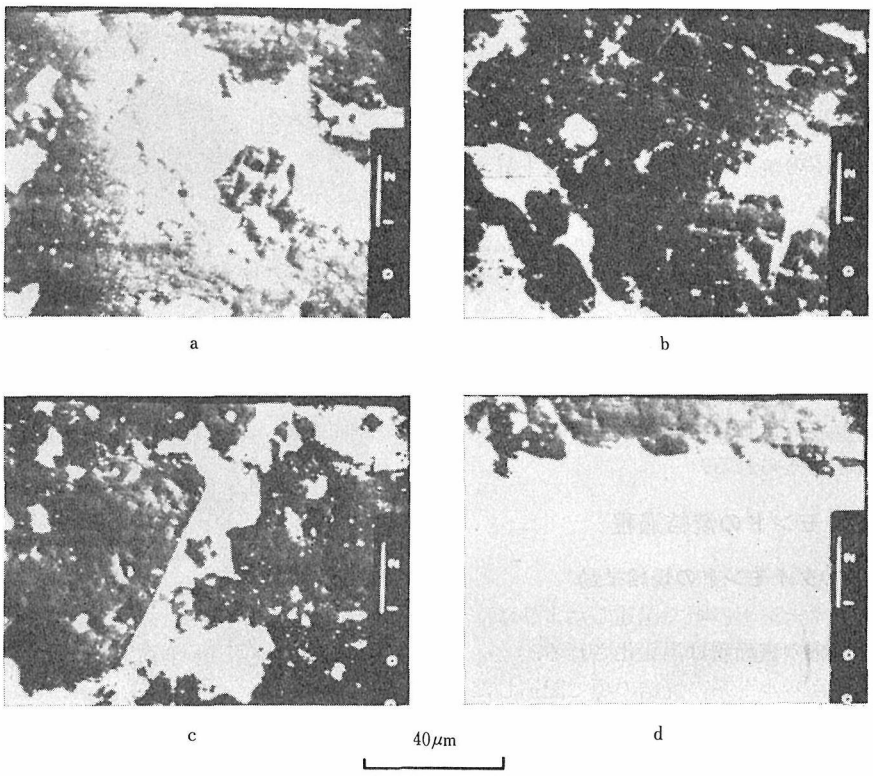


図15　1400℃，1時間焼結体断面の種々の位置でのSEI

いようである．黒鉛化処理の有無において，顕著な差があったのは，トリーフス，0/1のダイヤモンドである．

トリーフス，0/1の場合，黒鉛化処理した焼結体は，研削性より判断するに，処理しないものに比較し，相当硬さが増加しているように思われる．黒鉛化処理は，ダイヤモンド焼結体の硬さの増加と十分なる相関関係がある．

しかし現在ダイヤモンドの黒鉛化の程度は，定量的に見積ることに成功していない．今後，ダイヤモンドの黒鉛化の程度を定量的に見積ることと黒鉛化の程度とダイヤモンドの焼結性の関係を明らかにしたい．

またデュポン，0/1とコマツ，0/1のダイヤモンドについては，破断面の SEM 観察をおこない，黒鉛化処理と粒成長の関係を明らかにしたい．

3.4.2　ダイヤモンド焼結体とその断面観察

デュポン，0/1のダイヤモンド（9vol％Co）を10wt％ Co WC 上で焼結後，研摩した焼結体の光学顕微鏡写真を示す。

図12は，ダイヤモンド表面の写真であり，図13は，ダイヤモンドとタングステン・カーバイドの積層面よりみた写真である．図13の上部黒い部分がダイヤモンド層で，下の金属光沢をしている部分がタングステン・カーバイドである．ダイヤモンド層とタングステンカーバイド層がきれいに接合している様子がこの写真より理解できる．

ダイヤモンドとタングステンカーバイドを同時焼結させたものを超音波加工機を使用し，ダイヤモンド砥粒（275/325，メッシュ）を用いて切断し，その後研摩した断面のSEIとCoIを以下に示す．

図14は，次に示す EMPA 観察の位置を模式的に示したものである．

図14のａ，ｂ，ｃ，ｄの視野は以下に示す写真のａ，ｂ，ｃ，ｄに対応する．

図15は，デュポン，0/1のダイヤモンド（9 vol Co）を 10wt％ Co WC 上に積層し，1400℃，1時間処理した焼結体の断面の SEI である．図16は，同一視野でのCoIを示す．写真に示すように20μ 程度のコバルトプールを形成していることが理解できる．

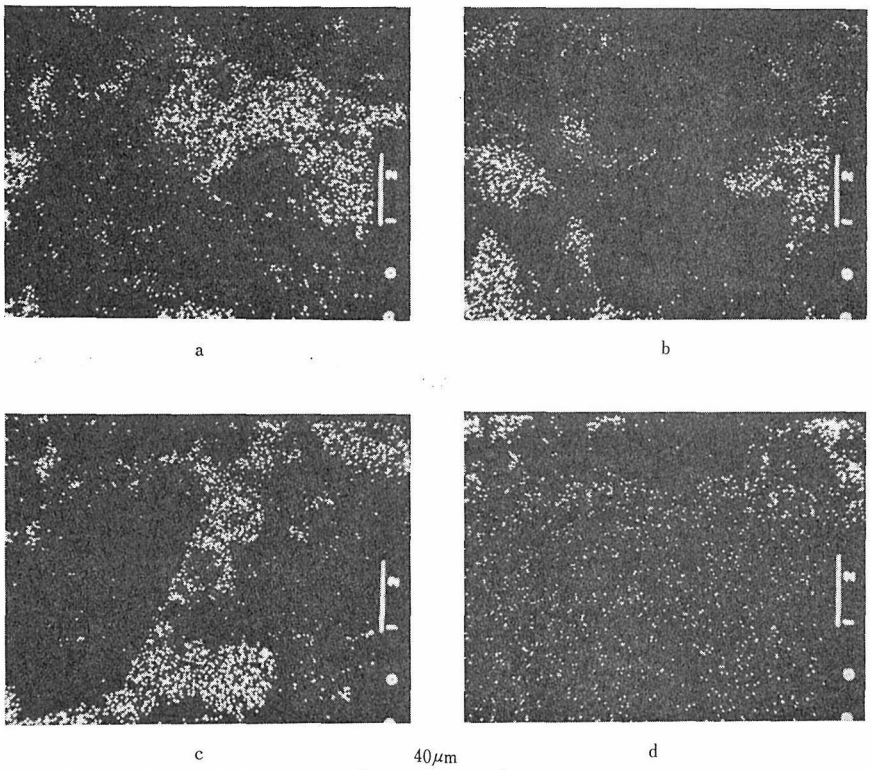


図16　図15と同一視野でのCoI

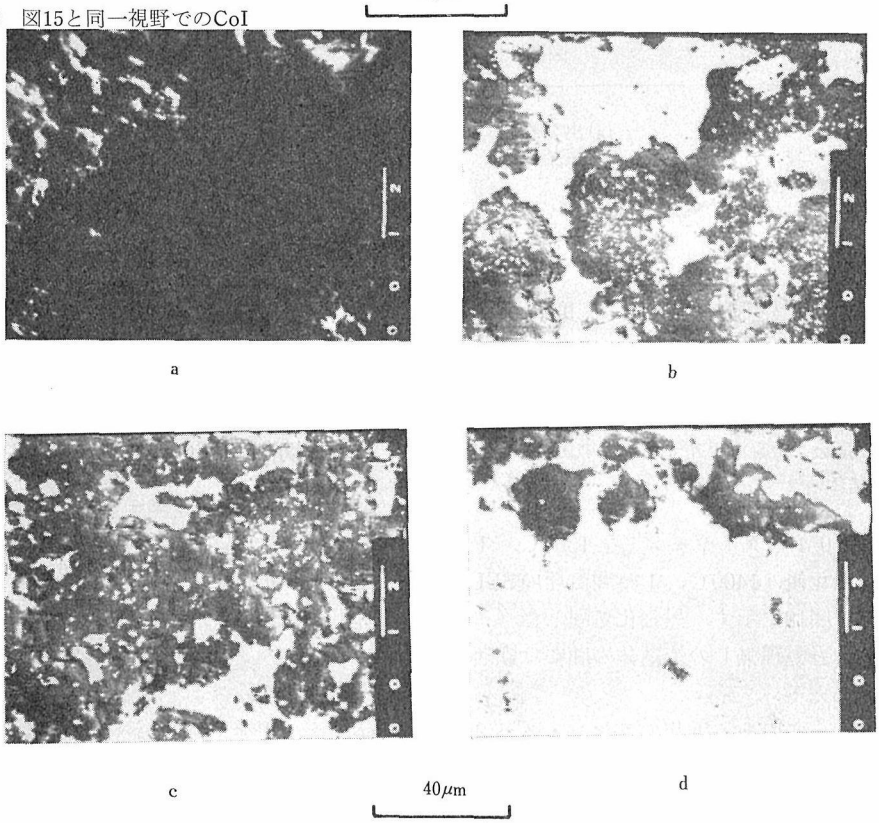


図17　1300℃，1時間，黒鉛化処理後，1400℃，1時間焼結体の種々の位置でのSEI

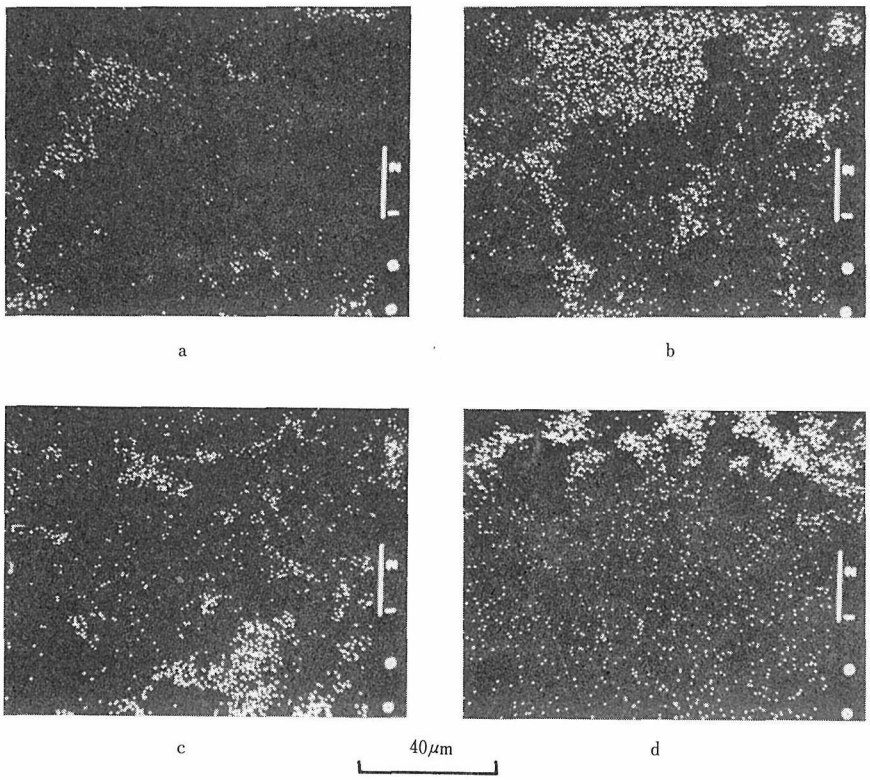


図18　図17と同一視野でのCoI

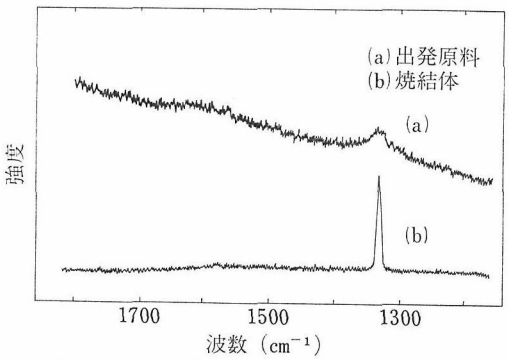


図19　Dupowt, 0/1 のダイヤモンドの出発原料と焼結体のラマンスペクトル

デュポン，0/1 のダイヤモンドを 1300℃．1時間処理の黒鉛化後，1400℃，1時間処理のSEIとCoIを図17と図18に示す．黒鉛化処理したダイヤモンド焼結体と処理無しの焼結体の間には顕著な差はないといえる．

コバルトプールのある近傍のラマン・スペクトルをとるとかなり結晶性のよいダイヤモンドであった．

図19にデュポン，0/1 の出発物質と 1400℃，1時間処理のダイヤモンド焼結体のラマン・スペクトルを示す．

図19に示すように．焼結前と焼結後ではダイヤモンドのラマン線の半価幅は明らかに変化し，焼結後相当に結晶性が向上していると考えられる．

これは，焼結中ダイヤモンドから黒鉛の逆変換があり，その黒鉛がコバルトに溶解し，ダイヤモンドとして，ダイヤモンド面に再析出するため結晶性に変化がおき，結晶性が向上している．

3.5　切削工具の試作

3.5.1　スローアウエーチップの作成

我々の作ったダイヤモンド焼結体の切削工具材料としての応用として，ダイヤモンド切削工具を試作した．ダイヤモンド焼結体のスローアウェーチップとホルダーにそのチップを固定した写真を図20と図21に示す．

このダイヤモンド焼結体を使用して，Al—Si合金の切削テストをしてみた．

得られた結果は，耐摩耗性，仕上面粗さ共にG. E. 社のコンパックスには劣る．特に光学的顕

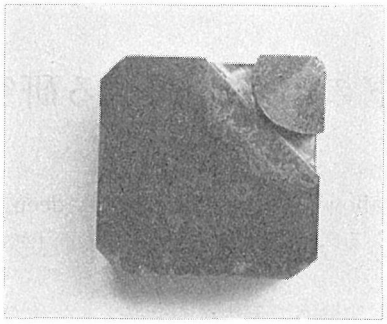


図20　ダイヤモンド焼結体を使って試作した切削工具

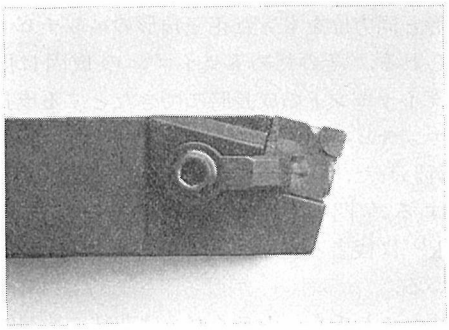


図21　ダイヤモンド削工具をホルダーに固定した概観

微鏡で観察した際の組織的不均一の問題がある．しかしながら，SEM 観察における組織は，G. E. 社のコンパックスと比較して，差はないようである．またラマン・スペクトル測定より，ダイヤモンド焼結体の結晶性を判断するに我々の作成したダイヤモンド焼結体は，G. E. 社のコンパックスよりも結晶性がよい．

3. 5. 2　今後の課題

今後，光学顕微鏡的に見た組織不均一性の問題の解決すること，その後，切削工具材料としてのテストを積極的に行うことは，ダイヤモンド焼結体の総合的評価として重要である．

ダイヤモンド-コバルト系の焼結過程とダイヤモンドの黒鉛化の関係を明らかにするため，コマツ0/1，デュポン，0/1，トリーフス，0/1のダイヤモンドの高温高圧下の黒鉛化の程度を定量的に明らかにする．

また今後の展開として，ダイヤモンド-コバルト系のような液相焼結でなく．固相焼結の可能料の検討，固相焼結の場合，常圧下でのダイヤモンドの焼結の可能性の検討も今後の課題である．

更に，ダイヤモンドを出発物質としないで，黒鉛を出発物質とする反応焼結の可能性の検討，及びダイヤモンドの添加物なしの系の焼結の検討も今後の課題である．

参　考　文　献

1) L. F. Truab and W. C. Butterman : Amar. Mirorol. **54** 412 (1969)
2) L. F. Trueb and E. Christiaan : Amer. Mineral. **56** 1252 (1971)
3) H. T. Hall: Science **169** 868 (1970)
4) H. D. Stromberg and D. R. Stephens: Ceramic Bull. **49** 1030 (1970)
5) R. H. Wentorf Jr and W. A. Rocco : U. S. Patent 3745623, 1973
6) R. H. Wentorf, Jr and W. A. Rocco : U. S. Patent 3767371, 1973
7) H. Katzman and W. F. Libby: Science **172** 1132 (1971)
8) F. Tuinstra and J. L. Koenig : J. Composite Materials, **4** 492 (1970)
9) C. S. Kennedy and G. C. Kennedy: J. Geophs. Res., **81** 2467 (1976)
10) H. M. Strong and R. E. Tuft: G. E. Tech, Report No. 74 CRD 118, G. E. Res. and Development, Schenectady, N. Y. (1974)
11) H. T. Hall: Science, **169** 868 (1970)
12) H. D. Stronberg and D. R. Stephens: Ceramic Bull. **49** 1030 (1970)
13) H. T. Hall: Science, **169** 868 (1970)

4. 高圧下におけるダイヤモンドの溶解に関する研究

4.1 研究の目的

我々が現に手にするダイヤモンドは，地下深部で生成された後，地表へもたらされたものであるから，その表面構造はその間の履歴を反映している．このことは逆に，我々が実験室で天然ダイヤモンドと同じ表面構造を再現できれば，天然の生成条件により近づくことになる．天然ダイヤモンドの生成条件は，ダイヤモンド—黒鉛平衡曲線，地球の深さ—圧力—温度関係，またダイヤモンド結晶中に含まれる包有物の熱力学的な安定関係（これは温度，圧力のみならず例えば酸素分圧なども考えられる）等の情報を総合することにより，ある程度推測できる．包有物として，オリビン[$(Mg, Fe)_2SiO_4$]，エンスタタイト[$(Mg, Fe)SiO_3$]，ガーネット [$(Mg, Fe)_3Al_2(SiO_4)_3$]，コーサイト [SiO_2] 等の鉱物が知られている．しかし，コーサイトの高圧相のスティショバイトやオリビンのそれの変形スピネルあるいはスピネル相が包有物として見いだされていないので，生成圧力はせいぜい 100 kb 以下と考えられる．このことは，温度，圧力に限れば現在の技術水準で天然ダイヤモンドの生成条件を満たすことが可能である．包有物に 2 価の鉄が存在するから，ダイヤモンドはかなり酸素分圧の低いところで生成したと考えられる．

天然に産出する八面体ダイヤモンドの表面には，多かれ少なかれトライゴンと称する正三角形のピットが見られる．これは直線的な稜をもった正三角形の凹みで，八面体を構成する三角形と 180°逆の方向を向いているのが特徴である．トライゴンには底の平坦な平底型と，三角錐形に底のとがったものとの 2 種類がある．前者はF型 (flat-bottomed)，後者はP型 (pyramidal) と呼ばれている．またF型，P型の中にも底の浅いの深いのと 2 種類あるので，結局，四つの型に分類される．これらはFS型(flat-bottomed, shallow) FD 型 (flat-bottomed, deep)，PS 型 (pyramidal, shallow)，PD 型 (pyramidal, deep) と呼ばれている[1]．これらは通常一つの面上で共存する．

一方，実験室で天然ダイヤモンドを $KClO_3$ や KNO_3 等の酸化剤でエッチングすると，外形の三角形と同方位をもった正三角形のエッチピットが得られる．そのためトライゴンの成因に関して，ダイヤモンドの成長時にできたとする成長説と，エッチピットであるとする溶解説との間で論争が行われた．1965年に発行されたダイヤモンドに関する専門書でも，Tolahsky[2] は前者の，Frank[1] は後者の立場に立ってトライゴンを解説している．

いずれにしても，トライゴンは非常に普遍的に見られ，しかも産地による違いが認められないから，ダイヤモンドの生成時，あるいはその後の地表までの移動時に，何か非常に一般的な作用を受けてできたものと考えられる．したがって，天然と同じトライゴンを実験室で作ること，更にトライゴンのできる条件を求めることは，ダイヤモンドの生成条件を知る上で非常に重要となる．恐らくトライゴンのできる条件はダイヤモンド生成の必要条件であり，逆にトライゴンのできない条件では天然ダイヤモンドは生成しなかったと考えてもよい．

トライゴンの成因に関しては多くの論文が発表されているが，その中で Lang の研究[3]は最も注目に値する．彼は X線トポグラフィー法を用いて，転位が結晶表面に出たところで，P型トライゴンができていることを確かめ，次の結論を導いた．すなわち，P型トライゴンは，ダイヤモンド結晶表面に頭を出した転位線を出発点としたエッチピットである．F型トライゴンはP型同様，転位線に生じたピットであるが，転位線の起点が結晶表面に近いため，まもなく転位線自身が溶解されてしまい，以後底方向の進行が止まり平底になる．

Evans と Sauter[4] は，空気中で天然ダイヤモ

ンドを加熱したところ，900℃ 以下では外形と同方位のエッチピットを得たが，1000℃以上では方位が逆転し，逆方位のエッチピット，すなわちトライゴンになることを発見した．条件が変化すればピットの方向が逆転するという実験事実は，トライゴンのできる条件が存在することを示している．その条件とは何か．我々は，ダイヤモンドが地下深部の高温高圧下で生成されたことに注目した．従来の溶解実験が常圧下，温度も 800℃ 以下で，しかも酸化剤を使って行われたから，同方位のピットしかできなかったのではないか．この溶解条件は，地下深部でダイヤモンドが生成したと考えられる条件とは余りに隔たっている．そこで我々は高温高圧下，酸化剤を用いない条件で溶解実験を行う必要があると考えた．

以上の目的にそって，圧力 10～50kb，温度800～1500℃の範囲で溶解実験を行った．溶剤としてまず水を選んだ すなわち，高温高圧状態の水は，鉱物の普遍的な溶剤であり，ダイヤモンドも天然鉱物である以上，それが地下深部でできたとはいえ，水の影響を多少とも受けていると考えられるからである．次に圧力，温度だけでなく酸素分圧もパラメーターにして溶解実験を行った．ダイヤモンドが生成する地下深部は決して高い酸素分圧下にあるわけではない．しかしダイヤモンドの表面反応に酸素は重要な働きをしていると考えられる．いかなる酸素分圧下で，ダイヤモンドの表面反応はいかに進行するか興味のあるところである．

4.2 高温高圧状態の水による溶解実験

4.2.1 実験方法

出発結晶として，一辺が 1 mm以下の無色透明の八面体ダイヤモンドで，かつ全くトライゴンのないものかあるいは極めて少数のトライゴンしかないものを選んで使用した．この結晶 1 個を，約 20 mg の蒸留水と共に，外径 3 mm，厚み 0.15 mm，長さ 9 mm の一端封じの白金カプセルに入れた後，他端も完全にアーク溶封する．この密封されたカプセルを図 1 に示すように高圧セルの炉体の中に入れた．

高温高圧実験は，一辺が20mmの六方押し型アンビル装置を用いて行った．圧力定点には，Bi

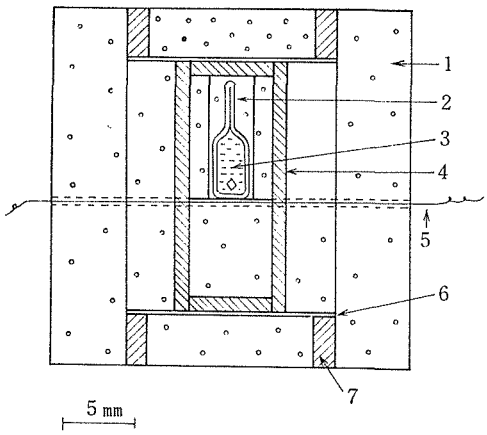


図 1　水によるエッチング実験の試料構成
1　パイロフィライト圧力媒体，2　白金シールド・カプセル，3　ダイヤモンドと水，4　黒鉛ヒーター，5　熱電対，6　モリブデン板，7　スティールリング

I—II と Ba 点を用い，測温は 1100℃ まではアルメル・クロメル熱電対で，それ以上は Pt—Pt 13 Rh 熱電対で行った．熱起電力の圧力依存性は無視している．実験手順は，まず圧力を上げ，次に温度を約 15℃/秒 の速さで上げる．試料を適当時間保持後，加熱電源を切って急冷する．最後に減圧して，カプセルから試料を取り出す．溶解実験は 50kb の圧力下，1100℃，1300℃，1500℃ の三段階の温度で行った．保持時間は各温度条件で 5 分と30分の 2 通りとした．同一実験を別の結晶を用いて 2 回ずつ行い，実験の再現性及び個々のダイヤモンドの差をチェックした．エッチングによる表面構造の変化を主として微分干渉顕微鏡で観察し，必要に応じて位相差顕微鏡，走査型電子顕微鏡を用いた．またエッチングによる重量減をマイクログラム天秤を用いて測定した．

4.2.2 実験結果

天然ダイヤモンドに見られるトライゴンと全く区別のつかない正三角形のエッチピットが全実験を通じて，{111} 面上に現われた．しかも，Frank と Lang[1] が分類したすべてのタイプ，すなわち PS，PD，FS，FD の四つのタイプのトライゴンがこの実験で得られた．常圧の溶解実験で見られた外形の三角形と同方位のピットは，全く認められなかった．一般的にいって，トライゴンの大きさとタイプは実験条件によって決まり，個々の結

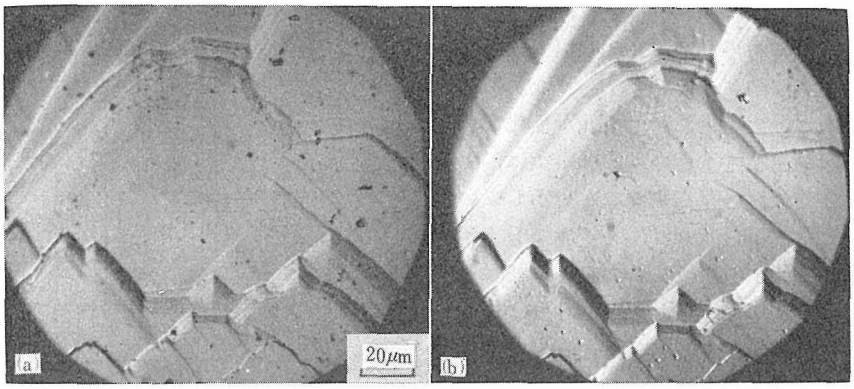


図2　天然ダイヤモンド(111)面の拡大写真
(a)　1100℃，50kb，5分のエッチング前　(b)　エッチング後

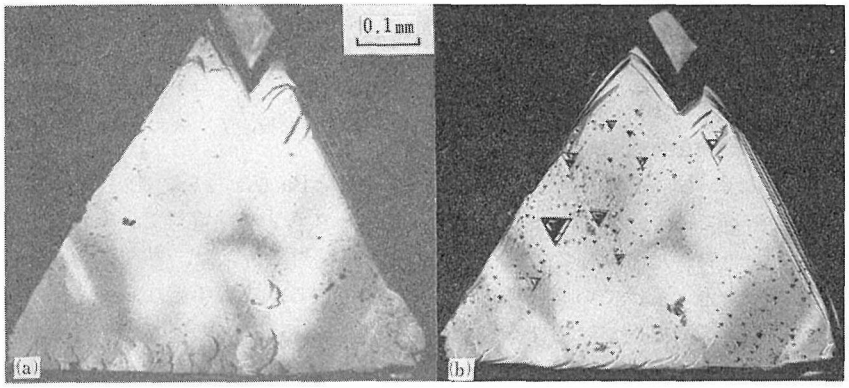


図3　1100℃，50kb，30分のエッチング前後の天然ダイヤモンドの(111)面
(a)　エッチング前，(b)　エッチング後

晶の差は，主としてトライゴンの数あるいは密度の違いとなって表われた．

50 kb，1100℃ では，5分，30分の実験とも，エッチングによる重量減は測定誤差範囲内で認められなかったが，表面構造には変化が見られた．1300℃，1500℃の実験になると，重量減がはっきりと認められ，またトライゴンも大きく成長した．表1に実験前後の重量差を示す．50kb，1500℃では溶解が急速に進行し，30分の実験ではダイヤモンドは完全に消滅した．そのため，1500℃，15分の実験を追加した．表面構造の変化と重量減を考慮すると，ダイヤモンドは，1100℃，5分，同30分．1300℃，5分．同30分．1500℃，5分の実験の順に，よりひどく溶解を受けたといえる．以下本実験で得られたダイヤモンドの表面構造の変化について述べる．

表1　50kbの水にるエッチング前後の重量変化

温度 (℃)	時　間 (分)	溶解前重量 (mg)	溶解後重量 (mg)	重量減 (%)
1300	5	0.732	0.225	1.0
1300	30	0.726	0.690	5.0
1500	5	0.640	0.535	2.6
1500	15	0.662	0,307	52.6
1500	30	0.717	(消滅)	100.0

1100℃，50 kb でのエッチング

5分のエッチング時間では，外形も表面構造もほとんど変化が認められなかった．しかし高倍率の顕微鏡観察を行うと，非常に小さなP型トライゴン（多分 PS 型）ができていることがわかった．図2に示すように，大きさは 2 μm 以下であり，恐らくこれがトライゴンの始まりと考えられる．

保持時間を30分にしたところ，表面構造にはっきりした変化が現われた．図3に実験前後の八面体表面の構造を示し，図4に図3(b)の一部を拡大した．これからわかるように，約 5μm の小さな

PS 型トライゴンが多数見られ，またそれに混ってほぼ同じ大きさの FS 型トライゴンもかなり認められた．少数ではあるが，大きさが 10 から 50 μm に達する PD 型トライゴンもみられた．これは実験前に既に小さな穴やキズがあった所から発生しているように思われる．

1300℃，50kb でのエッチング

図 5 に 50 kb，1300℃，5 分のエッチング実験前後の (111) 面の変化を示す．溶解はまだそれ程進行しておらず，八面体の個々の面の外形の特徴を保っている．図 6 は図 5 (b)の拡大であるが，これからわかるように，大きさ 5μm 以下の PD 型トライゴンが多数現れ，また数は少ないが F 型あるいは PS 型トライゴンも存在した．

ところが保持時間を30分にすると，エッチングはかなり進行し．八面体の隅や稜が選択的に溶解され，結晶は丸みを帯びた．外形の変化が激しいため，もはや実験前後で各面の対応をつけることは困難となった．図 7 (a)，(b) に実験前後の (111) 面の表面構造を示すが，両者は同一結晶ではあるが，互いに異なる面かもしれない．図 8 に図 7 (b) の拡大を示したが，これからわかるように，大きさ 10～20μm の F 型トライゴンが支配的である．この中には底の浅い FS 型から深い FD 型までランダムに認められる．また数は少ないが，大きさが 10μm 以下の P 型トライゴンも見られた．

1500℃，50kb でのエッチング

1500℃，50 kb の条件では，エッチングは激しく進行した．実際，30分の実験ではダイヤモンドは水に完全に溶解してしまった．5 分の保持時間ですら，図 9 に示すように隅及び稜の溶解が激しく稜は丸くなると共に {hhl} 面が表われ，{111} 面はますます小さくなった．小さくなった {111} 面は小数の大きな FD 型トライゴンで占められた．図 9 (b)の拡大を図10に示したが，この FD 型トライゴンの平底にも新たに小さな P 型あるいは F 型のトライゴンができているのがわかる．溶解は隅や稜から選択的に進行するため，15分の保持時間になると最早 {111} 面は存在しなくなった．そして結晶は 天然によく産出する丸みを帯びた {110}

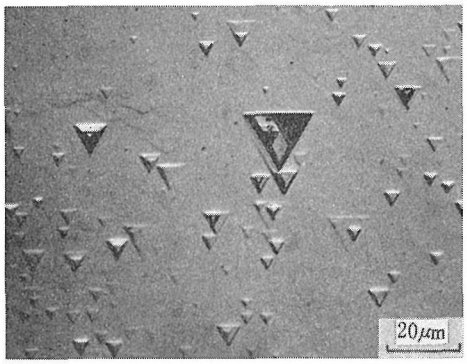


図 4　図 3 (b)の左辺上部の拡大写真

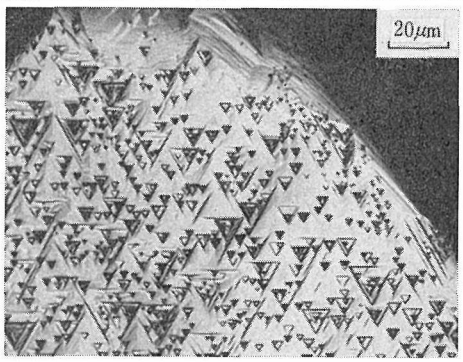


図 6　図 5 (b)の上部隅付近の拡大写真
黒い三角形ピットは P D 型，白色ピットは F 型トライゴンである．

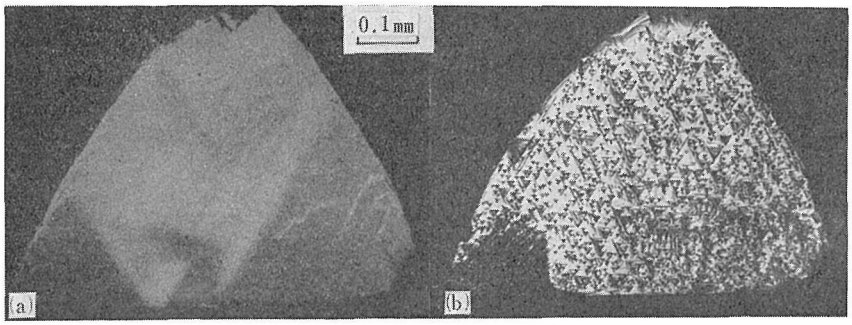


図 5　1300℃　50kb，5分のエッチング前後の天然ダイヤモンド(111)面
(a)　エッチング前，　(b)　エッチング後

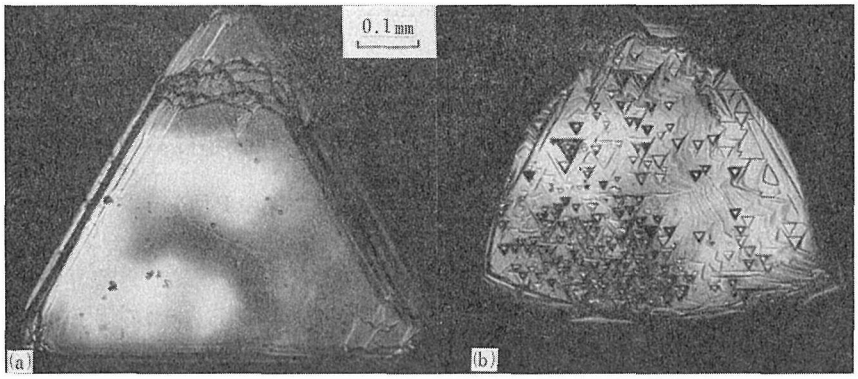


図7　1300℃，50kb，30分のエッチング前後の天然ダイヤモンド(111)面
(a)　エッチング前，(b)　エッチング後

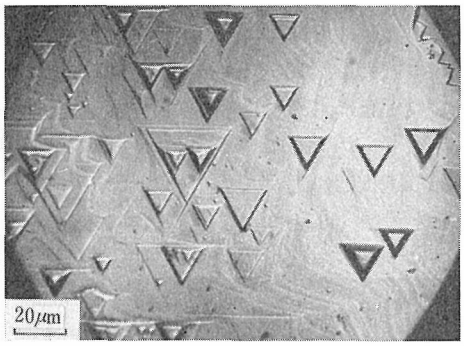


図8　図7(b)の上部右辺の拡大写真

ダイヤモンドと非常に類似したものになった．

4.2.3　結論と考察

高温高圧下の水で八面体天然ダイヤモンドを溶解したところ，天然のトライゴンと同じものをつくることができた．更に，エッチングの初期には，小さなP型トライゴンが支配的で，次第により大きなF型トライゴンに代っていくのが認められた．この結果は，まさにLangの仮説を実証するものである．トライゴンは八面体面の溶解の進行と共に大きく成長していった．溶解は温度の上昇とともに非常に激しくなり，1500℃，50kbでは30分で1mm程度のダイヤモンドが完全に消滅する程であった．溶解が進行すると小数の大きいFD型トライゴンが残るが，このとき必ず小さなP型あるいはF型トライゴンが．前者の平底を含めていたる所に見られた．このことは，溶解された(111)表面から，新たにトライゴンが発生し成長することを示している．ここで得られたエッチピットは，天然トライゴンの特徴を種々もったもので，両者の区別はつけられない．このことから，天然のトライゴンも，ダイヤモンドが生成後地表への移動途中で溶解を受けて形成されたものと結論できる．なお，付記してくおが，50kb，1300℃という実験条件は，丁度地表から160kmの上部マントルの圧力，温度条件に対応する[9]．一方最近のKenndy and Kennedyの実験結果[10]によると，ダイヤモンド—黒鉛の平衡曲線は50

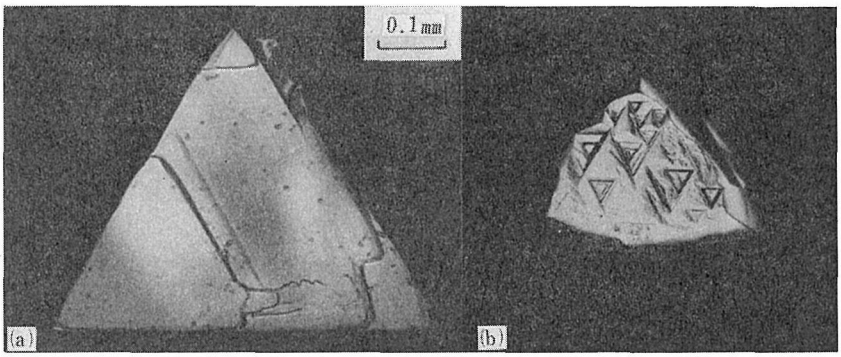


図9　1500℃，50kb，5分のエッチング前後の天然ダイヤモンド(111)面
(a)　エッチング前，(b)　エッチング後

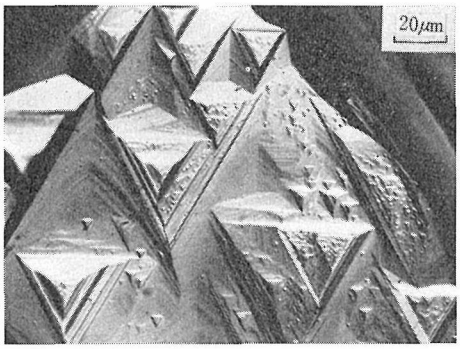


図10　図9(b)の拡大写真

kb，1230℃の点を通るから，上記条件はダイヤモンド安定領域からやや黒鉛安定領域側に移動した点といえる．また50 kb，1100℃はダイヤモンド安定領域に，50 kb，1500℃は黒鉛安定領域にある．

4.3　酸素分圧を制御したエッチング実験

4.3.1　実験方法

出発結晶は2-1で述べたとおりである．サンプリングは次のようにした．すなわち，一端封じした外径2 mm，長さ4 mmの白金の小カプセルに，2個の八面体ダイヤモンドを，乾燥した石英粉末と共に押しこみ，次にこのカプセルを，後述する遷移金属酸化物の混合粉末の入った外径4 mm，長さ10mmのカプセル中に入れ，最後にアーク溶封した．この2重カプセルを，図11に示すように，ピストン・シリンダー型高圧装置の炉体の中に入れた．

遷移金属酸化物として，FeO-Fe_3O_4，Fe_3O_4-Fe_2O_3，Mn_3O_4-Mn_2O_3，Mn_2O_3-MnO_2の4種類の2固相共存系を用いた．これらの2固相が平衡に共存している限り，系はある一定の温度・圧力（以後全圧という）のもとに，その系に特有の酸素分圧に保たれる．それゆえ，これらの酸化物混合体は，閉じられた系で試料に一定の酸素分圧を供給する酸素バッファーの役目をする．二重カプセルにした理由は，ダイヤモンドをこの酸化物から物理的に分離し，直接接触反応するのを防ぐためである．また石英粉末中にダイヤモンド結晶を埋め込んだのは，実験中に2個のダイヤモンドが互いにぶつかりあって，破壊するのを防ぐことと，白金カプセルの内壁にダイヤモンドの面が密着するのを防ぐためである．

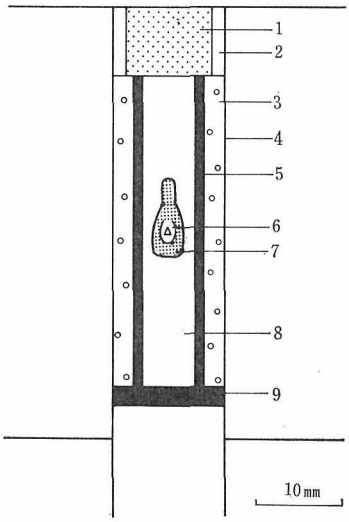


図11　酸素分圧制御エッチング実験に用いられたサンプル構成
1　スティール，2　パイロフィライト，3　タルク，4　鉛箔，5　黒鉛ヒーター，6　内側カプセル中の試料，7　外側カプセル中の酸化物，8　BN，9　黒鉛板

エッチング実験は，ピストン・シリンダー型高圧装置を用いて，15kbの全圧の下で800から1400℃の温度範囲にわたって行われた．ただし，Mn_2O_3-MnO_2系では酸素分圧が高温側で15kb以上になるので，全圧を40 kbにして実験した．実験は前節と同様の手順で行った．保持時間は，酸素分圧や温度条件によって，5分から5時間の間で適当に変えた．温度はあらかじめ求めておいた温度—加熱電力関係から求めた．温度，圧力は±20℃，±1kbの範囲内にあると考えられる．実験後，試料を取り出し，その表面構造の変化を，微分干渉顕微鏡で観察し，また酸素バッファーに使用した酸化物のX線回折データをとり，実験中一定の酸素分圧が保持されていたかどうかチェックした．

4.3.2　実験結果

同じ種類の酸素バッファーを用いたとき，ある温度を境界にして正三角形のエッチピットの方位が逆転した．使用した酸化物系の種類にかかわらず，外形の三角形と同方位のピットが低温側にでき，それと逆方位のピットが高温側にできた．エッチピットの稜は非常にシャープではっきりとした正三角形であり，後者は天然のトライゴンと区

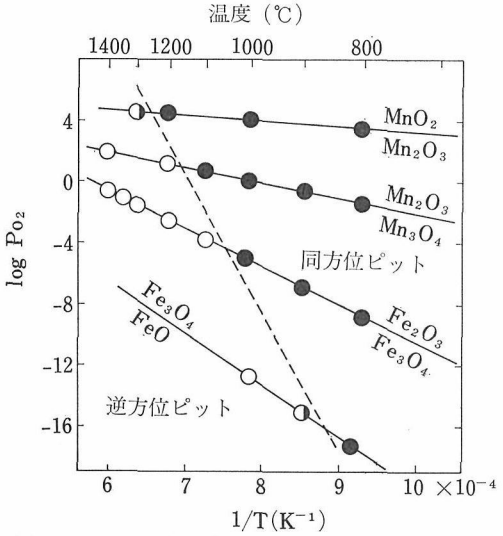
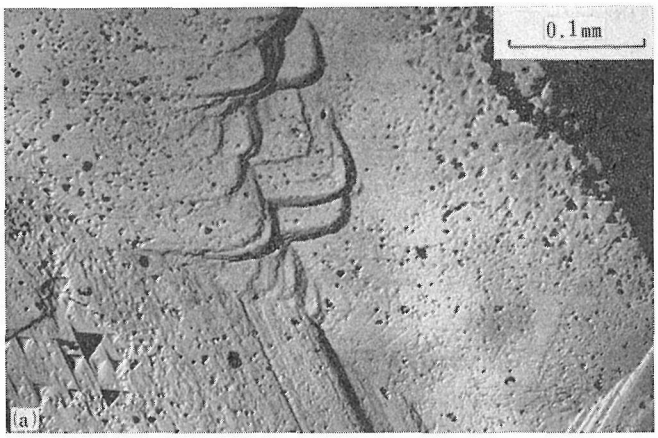


図12　log P_{O_2} と 1/T でプロットした実験結果
●同方法エッチピット，○逆方位エッチピット

別がつけられなかった．

酸素バッファーが与える酸素分圧 P_{O_2}(atm) は温度 T(K) と全圧 P_T の関数であり，実験的に log P_{O_2} と 1/T は直線関係にあることが知られている．そのため，実験結果を log P_{O_2} と 1/T でプロットしてみた．各酸素バッファーの logP_{O_2} と 1/T の関係は，P_{O_2} に対する P_T の効果が非常に小さいので[5]，文献値を補正せずにそのまま使用した[6-8]．

図12に実験結果を示す．同方位のピットのできる領域と，逆方位のピットのできる領域が，一つの境界線によってはっきりわけられた．その境界線はおよそ 1000℃付近にあり，log P_{O_2} = −9.0×10^4/T+63 で表わされた．この境界線より高温側では逆方位のピットのみ見られ，低温側では同方位のピットのみ得られた．しかし境界線付近の実



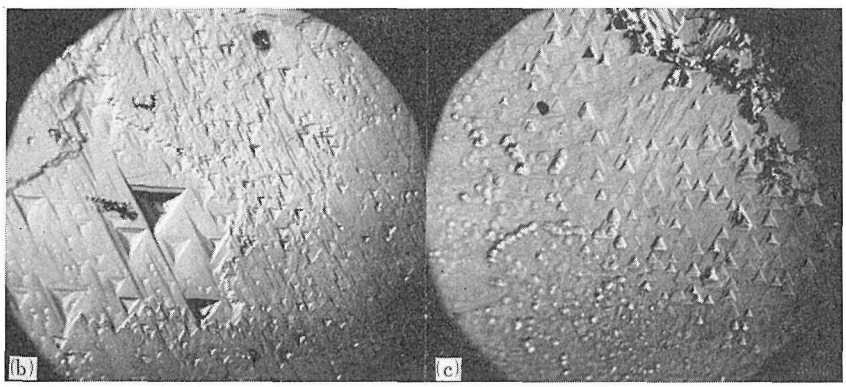


図13　(a)　MnO_2-Mn_2O_3系で1300℃，40kbに5分間エッチした(111)面
(b)　逆方位ピットが形成された部分（aの左下部）
(c)　同方位ピットが形成された部分（aの右上部）

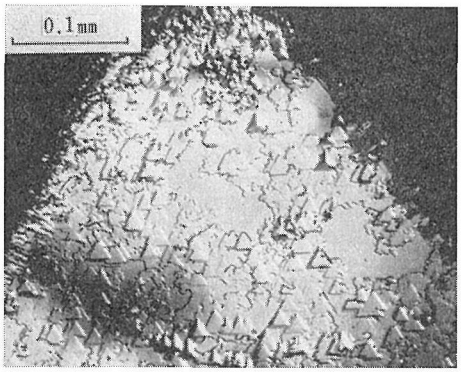


図14　Mn_2O_3-Mn_3O_4系で，1100℃，15kbに30分間エッチした(111)面

験では，両方位のピットが同時に存在することもあった．図13がその例で，MnO_2-Mn_2O_3 系で．1300℃，40kbに5分間保持した場合の(111)面である．この面では，たまたま両方位のピットが存在している．図14，図15に同方位，逆方位をもつ(111)面の代表例を示す．前者は Mn_2O_3-Mn_3O_4 系で1100℃，15 kb に30分保持した場合であり，後者は Fe_2O_3-Fe_3O_4 系で，1100℃，15kb に45分間保持した場合である．両者とも，P型，F型の三角形エッチピットが認められ，方位が逆転している以外は大きさ，形状とも互いに良く似ている．温度及び P_{O_2} が増大するほど，当然のことながら，溶解が激しくなった．溶解が極端に進行すると，前節で観察されたように，小数のピットが生き残って大きく成長した．同時に既に溶解を受けた面に新たにエッチピットが生じ大きくなった．図16に Mn_2O_3-Mn_2O_2 系，1200℃，40 kb に10分間保持した場合，図17に Fe_2O_3-Fe_3O_4 系，1300℃，15kb に30分間保持した場合の(111)面を示す．これらは溶解が激しく進行した例であり，前者には大きな同方位のピットが，後者には同じく逆方位のピットが小さな新しいピットと共存して認められる．

4. 3. 4　結論と考察

第3節で述べたように，酸素分圧がダイヤモンド八面体面のエッチピットの方位を決める．この

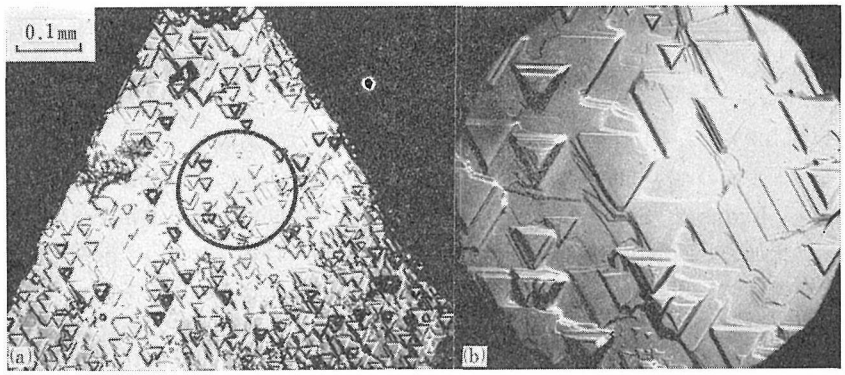
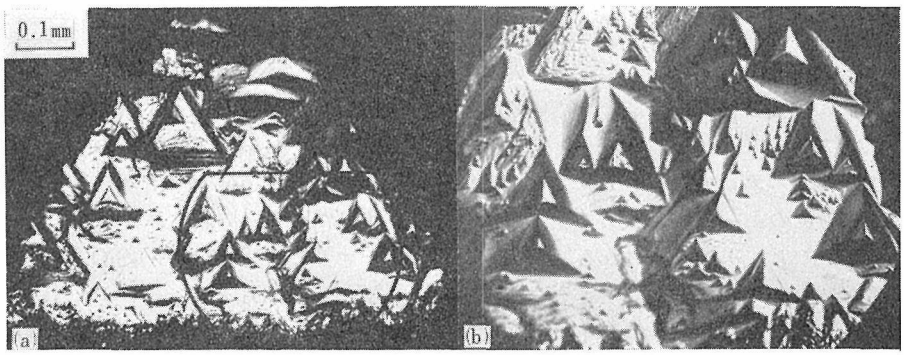


図15　(A)　Fe_2O_3-Fe_3O_4 系で，1100℃，15kbに45分間エッチした(111)面
(B)　円内の拡大図



16　(A)　Mn_2O_3-MnO_2 系で，1200℃，40kbに10分間エッチした(111)面
(B)　(A)の黒わく内の拡大写真

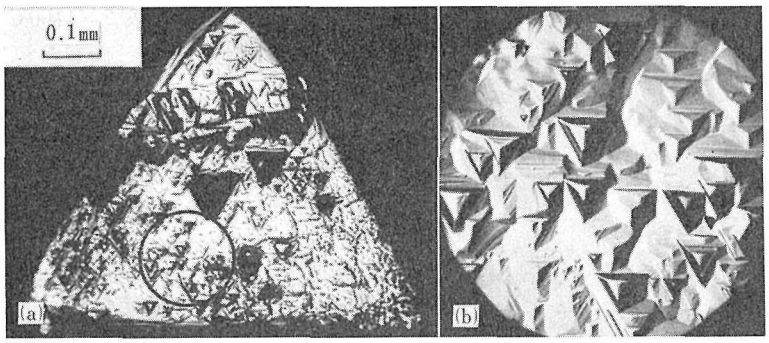


図17　(A)　Fe_2O_3–Fe_3O_4 系で1300℃，15kb に30分間エッチした(111)面
(B)　円内の拡大写真

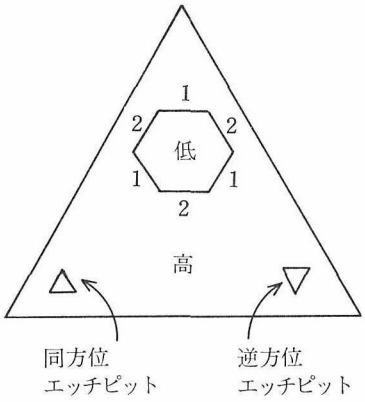


図18　(111)面上のステップ1とステップ2

ことはダイヤモンド表面のエッチング機構を考える上で重要である．Evans と Sauter[4] も，空気中でダイヤモンドを加熱し同様な方位の逆転現象を認めたが，その場合は，900℃ 以下の温度で同方位の，1000℃以上の温度で逆方位のエッチピットを得た．彼らは図18に示すように {111} 面上，[110] 方向の2種類のステップ，すなわちステップ1とステップ2を考え，それらの相対移動速度の変化によってこの現象を説明した．両者の原子配置は互いに全く同じであるが，ステップ1の原子は結晶格子の3個の炭素原子と結合しているのに反し，ステップ2の原子は2個の原子と結合しているにすぎない．ステップ1がステップ2よりも速く動くと同方位のエッチピットができ，その逆の場合は逆方位のピットが形成される．ステップの移動速度は，両ステップに形成されるコンプレックスの相対的な安定性に関係する．ステップ2は低温側で酸素原子と炭素原子がブリッジを形成するため強く安定化され，そのため同方位をもったエッチピットができる．1000℃以上の高温になると，このステップ2にできるコンプレックスの寿命が，ステップ1に形成される別種のコンプレックスより短かくなる．そのため，ステップ2がもはや安定でなくなり逆方位のエッチピットが形成されるようになる．本実験結果は，彼らの仮説を支持するものである．酸素分圧はダイヤモンド表面での酸素濃度に対応した量であるから，彼らの仮定したステップ2上の酸素—炭素コンプレックスの解離温度は酸素分圧が高くなる程高温側へずれるはずであり，それゆえ方位の逆転温度も高くなるわけである．

前述したように，Evans と Sauter は900℃から1000℃の間で方位の逆転を認めた．彼らの実験は空気中で行われたから，酸素分圧と全圧はそれぞれ0.21気圧と1気圧である．一方，本実験から求められる酸素分圧0.21気圧の逆転温度は，1130℃と計算される．前者とは130℃ から 230℃ 高いが，これは本実験が全圧 15 kb の下で行われたためかもしれない．酸素分圧を変化させた溶解実験を常圧でも行う必要があろう．

天然ダイヤモンドの {111} 面上に見られる三角形のピットは，ほとんどすべて外形の三角形と逆方位であるから，ダイヤモンドは地下の中でも図12に示された逆方位ピットのできる条件でエッチングされたと考えられる．ダイヤモンドは，ときたま，オリビン [$(Mg{\cdot}Fe)_2SiO_4$]，エンスタタイト [$(Mg{\cdot}Fe)SiO_3$]，ガーネット [$(Mg{\cdot}Fe)_3Al_2(SiO_4)_3$] といった2価の鉄を含む珪酸塩鉱物を包有物にもっている[11]．これらの包有物の安定性は当然，温度，全圧，酸素分圧等に依存し[12]，ダ

イヤモンド生成条件の重要な情報源である．本実験の結果は，ダイヤモンド生成条件に関する我々の現在もっている知識を更に豊富にさせるものである．近い将来，天然ダイヤモンドの生成条件が実験的に求められ，かつ実験室で再現実験が可能となると思われる．

参 考 文 献

1) F. C. Frank and A. R. Lang, : Physical Properties of Diamond, Ed. R. Berman (Clarendon Oxford, 1965) 86—102.

2) S. Tolansky, : Physical Properties of Diamond, Ed. R. Berman (Clarendon, Oxford,1965) 140—154.

3) A. R. Lang, Proc. Roy. Soc. (London) A **278** 234. (1964)

4) T. Evans and D. H. Sauter: Phil. Mag. **6** 429. (1961)

5) R. A. Swalin,: Thermodynamics of Solids, (John Wiley and Sons, New York, London. 1964) 81.

6) A. Muan: Amer. Ceram. Soc. Bull. **37** 81 (1658)

7) W. C. Hahn, Jr., and A. Muan : Amer. J Sci. **258** 66 (1960)

8) O. Fukunaga, Takahashi, T. Fujita and J Yoshimoto: Mater. Res. Bull. **4** 315 (1969)

9) P. J. Wyllie, : High Pressure Physics and Chemistry, vol. 2, Ed. R. S. Bradley (Academic Press, New York, 1963)

10) C. S. Kennedy and G. C. Kennedy: J. Geophys. Res. **81** 2467 (1976)

11) J. W. Harris, R. C. Henriques and H. O. A. Meyer: "Growth of Crystals, Vol. 7", ed. N. N Sheftal (Consultants Bereau, New York and London, 1969) 99—104

12) E. G. Ehlers, : "The Interpretation of Geological Phase Diagrams", (W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1972) 200—230

5. 動的高圧力によるダイヤモンドの生成過程の検討

5.1 研究の目的

最初のダイヤモンド合成は触媒の存在下で行われ，黒鉛からダイヤモンドへの直接転移は1961年DeCarli[1]らが黒鉛に衝撃波で約30GPaの圧力を加え黒色の微細なダイヤモンドを得たことに始まる．その後DuPont社[2]は彼らの方法に改良を加え，その収率を高めることに成功した．

衝撃波加圧で黒鉛からダイヤモンドへの直接転移はマイクロ秒程度の短時間で起こる転移であるため，その過程は黒鉛結晶の六角網平面の層間の縮みと，ずれによって起こるもので，炭素原子の拡散を考慮する必要ないと考えられている．すなわち，その骨子は隣接する炭素原子が何らかの連携を保ちながら変位し，その原子配列を変換するマルテンサイト変態的転移によるという考えが支配的である．したがってその転移機構は黒鉛結晶の構造と関連して考察[3)4)]されている．

図1，図2はその過程を模式的に示したものである．その一つは六角平面がABC，ABC……の積み重なりをもつ菱面体晶黒鉛からダイヤモンドに転移する機構で，c軸方向から一軸的な衝撃圧縮を受けるとc軸方向の格子間隔が縮小し，更に六角網平面を作る炭素がc軸方向に対して，交互に逆方向にわずか変位し，層間に結合を生じ立方晶ダイヤモンドに転位する機構である．この菱面体黒鉛[5]は不安定相で天然の六方晶黒鉛単結晶中に数%程度含まれている．またこの結晶を機械的に摩砕するとc軸方向の積み重なりが乱れると共に菱面体晶黒鉛の相が増大する．

他は六方晶黒鉛から六方晶ダイヤモンドに転移する機構である．図2に示される矢印のように隣接する炭素原子が連携して変位し層間にひだができ，更に層間に結合を生じ，六方晶ダイヤモンドに転移する機構である．

動的高圧力によるダイヤモンド合成はこの無拡散転移機構の観点から出発原料として結晶性の良い天然黒鉛，あるいは人工黒鉛が用いられてき

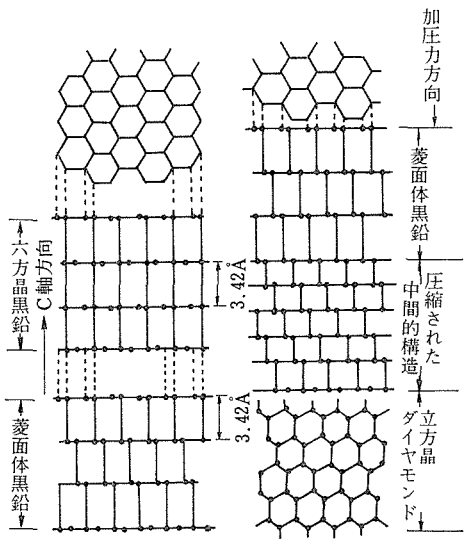


図1　菱面体晶黒鉛から立方晶ダイヤモンドに転移する過程の説明図

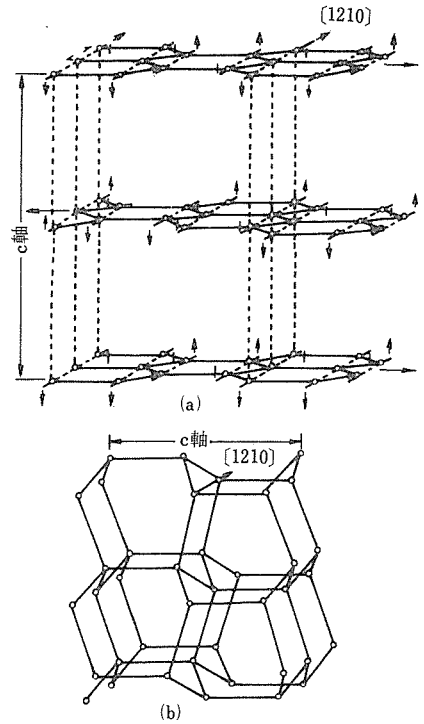


図2　六方晶黒鉛から六方晶ダイヤモンドに転移する過程の説明図
(a)　六方晶黒鉛，(b)　六方晶ダイヤモンド

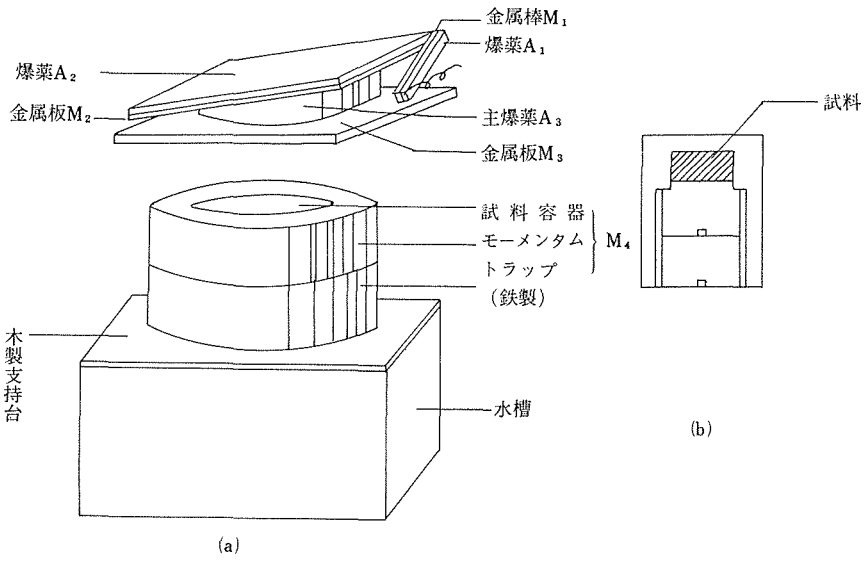


図3　マウストラップ法によるダイヤモンド合成方法　(a) 配置図, (b) 試料容器

た．この研究において，無拡散転移以外のダイヤモンドの生成過程を見いだすことを目的として，まだ未開拓の分野である非晶質炭素，炭素を含む化合物を出発物質とし，これらの物質からダイヤモンドの生成，並びに高温・高圧下の液相からの析出の可能性について検討を加えた．

5.2　衝撃圧縮方法

図3はダイヤモンド合成に用いた衝撃圧力発生装置，並びに試料容器を示す．この方法は飛行板法，あるいはマウストラップ法とも呼ばれ，広い面積に渡って強力な平面衝撃波を発生することができる利点がある．

この方法は図3に示される金属棒（M_1）と貼り合せた爆薬（A_1）を電気雷管で起爆し，金属棒（M_1）を飛ばし，爆薬（A_2）を起爆させる．同様に金属板（M_2）を飛ばし，9.1km/sec の爆速を有する主爆薬（A_3）を全面同時に起爆させ，その平面爆轟波で鉄板を高速度で吹き飛ばし，被衝撃体に衝突し，衝撃圧力が発生する．カプセルの回収は図3(a)に示される二重構造によるモーメンタムトラップと水中打込みとを併用した．衝撃圧縮処理は日本油脂K. K. で行った．

被衝撃体は出発物質となる炭素粉末（300メッシュ以下）と銅粉末（300メッシュ以下）とを4：96の割合で混合した調整物を図3(b)のステンレス・スチール製のカプセルに入れ，3.5 ton/cm^2 の圧力を加えて圧粉体とした．その密度は約 6.83 g/cm^3 である．この銅のマトリックスは圧力媒体としての作用，並びに衝撃加圧によって発生する熱の冷却媒体として作用し，生成したダイヤモンドの逆転移を阻止する．

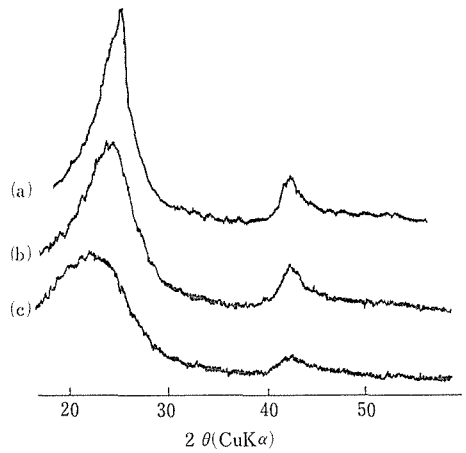


図4　フラン樹脂の加熱温度に伴う002回折図形の変化
(a) 2200℃加熱処理，(b) 1600℃加熱処理，(c) 1350℃加熱処理

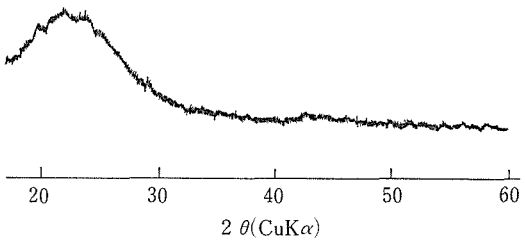


図5　火花放電中で炭化水素の気相分解炭素のX線回折図形

衝撃加圧は 3.2mm の厚さの鉄板をステンレス・スチールの試料容器に対して2.6, 3.2, 3.6km/sec の速度で衝突させた．それぞれの誘起される発生圧力は約60, 80, 100GPa である．

5.3　非晶質炭素からの転移

5.3.1　はじめに

この研究においては非晶質炭素といわれるガラス状炭素，並びに火花放電中で炭化水素を気相分解した炭素を出発物質とし，動的高圧力によるダイヤモンドの生成について検討を加えた．

5.3.2　試料と実験方法

ガラス状炭素はフルフリール・アルコールから作られたフルフラール樹脂を窒素雰囲気中で500℃，3時間保持して炭化，更に1250°～2200℃間の各々温度で熱処理を行った．炭化水素の気相分解して得た炭素は岩谷産業K. K. 製のものを使用した．

これら非晶質炭素をX線，ラマン分光法によって特性ずけを行った．X線は自動記録計，及びNi フィルターで K_β 線を除いた CuK_α 線を用いて回折図形を測定した．ラマンスペクトルの測定には Spex Ramalog 4 を使用し，励起にはアルゴンイオン・レザーの 4880 Å，また 5145 Å 線を用いた．

フルフラール樹脂の加熱温度に伴う 002 回折図形の変化を図4に示す．これらの一連の回折図形は典型的な多相黒鉛化現象[6,7]の複合図形を示し，この図形から 2θ で26.5°，26° 付近に二つのピークと，さらにこれらのものより低角度に極大位置をもつ広がったバンドの三つの成分図形からなると考えられる．この図形は面間隔 3.36Å，及び 3.4Å の回折角位置付近にあり，それぞれ黒鉛構造，乱層構造に対応している．これに広がった成分に対応する非晶質炭素（未組織炭素）とから構成されていると考えられる．熱処理温度が低下するに従って 002 回折図形はブロードとなると共に低角度に移行しており，黒鉛構造成分が著しく減少し，非晶質炭素成分が著しく増大していくことを示唆するものであろう．

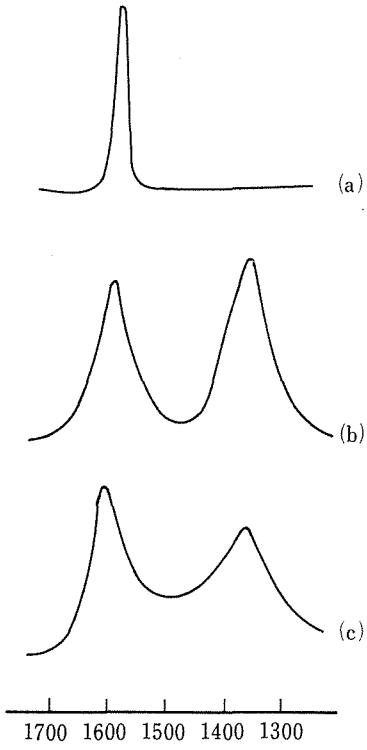


図6　各種炭素のラマンスペクトル
(a) 単結晶黒鉛，(b) ガラス状炭素，
(c) 気相分解炭素

図は5火花放電中で炭化水素を気相分解して得られた炭素のX線回折図形である．002 回折図形はブロードで 101 の回折線はほとんど現われず，F-1350 より未組織炭量が増大していると考えられる．

図6は単結晶黒鉛，F-1350，気相分解炭素のラマンスペクトル[8,9,10]を示す．炭素のラマンスペクトルには黒鉛構造の層間内振動に基づく1580 cm^{-1} のラマンバンドと構造の乱れた起因する 1360 cm^{-1} のバンドがよく知られている．

1360cm^{-1} のラマンバンドは格子欠陥などの存在によって，ラマン活性になったので，その強度，線幅は炭素の構造に含まれる欠陥量を反映す

るものである．

ガラス状炭素のラマンスペクトルは熱処理温度の低下と共に線幅も太く，ラマンバンドの相対強度比 $R=I_{1360}/I_{1600}$ も増大し，F-1350 はかなり構造の乱れた炭素といえる．気相分解炭素は前者とラマンスペクトル図形が異なり，1360 cm^{-1} の線幅は広く，相対強度比も低下しており，両者の間には相対強度，線幅に対し鋭敏に現われる構造変化が生じているものと考えられる．

5.3.3 実験結果と考察

これらの非晶質炭素を 60GPa の圧力で衝撃圧縮処理した試料について，X線，電子顕微鏡の手段を用いて調べた．

図7(a)，(b)は F-1600，F-1350 を衝撃圧縮処理した試料の粉末X線回折図形を示す．いずれの試料も立方晶ダイヤモンドの 111 回折像が現われる 2θ で43.9°の位置に鋭いピーク現われ，立方晶ダイヤモンドが生成していることが認められる．その図形は低角度側にすそを引き非対称となっている．この非対称の要因として，六方晶ダイヤモンドの生成が考えられる．

六方晶ダイヤモンド[11,12]は隕石中に発見され，また動的高圧力によって合成されたダイヤモンド中に発見されている．その最強回折線100，002は各々 2θ で41.2°，43.9°付近にあり，立方晶ダイヤモンドの 111 回折線と一致した位置と低角度側にあり，この非対称の回折図形は六方晶ダイヤモンドの生成を示唆するものと考えられる．

図8は火花放電中で炭化水素を気相分解した炭素，分光分析用黒鉛を衝撃圧縮処理した試料の粉末X線回折図形である．ガラス状炭素と同様，立方晶ダイヤモンドの生成していることが認められたが，111の回折図形は線幅も広く，ブロードである．図7，図8，のX線回折図形の比較，並びに図6のラマンスペクトルの比較から，非晶質炭素の高次構造の変化が生成ダイヤモンドの構造組織に著しく反映することを示していると考えられる．

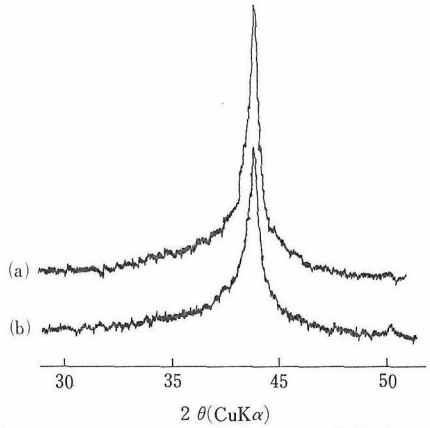


図7　ガラス状炭素から得られた立方晶ダイヤモンドの111X線回折図形
(a)　F-1350，(b)　F-2200

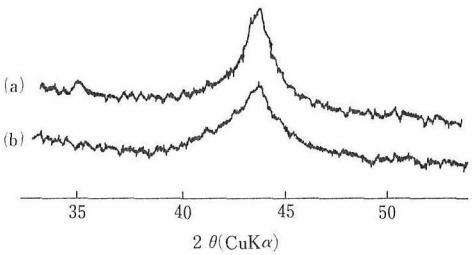


図8　気相分解炭素(a)，分光分析用黒鉛(b)から得られた立方晶ダイヤモンドの 111 回折図形

これらの試料を更に電子顕微鏡でより詳細に調

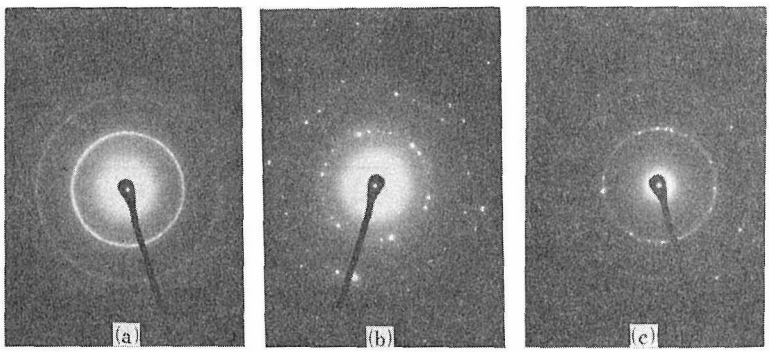


図9　ガラス状炭素から得られた立方晶ダイヤモンドの代表的な電子回折模様
(a)　環状回折模様，(b)　斑点状の環状回折模様，(c)　a，b，の複合回折模様

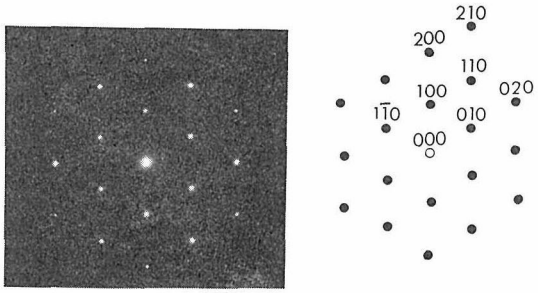


図10　ガラス状炭素から得られた六方晶ダイヤモンドの　(a)単結晶的回折模様　(b)その指数付

べた．図9(a)(b)(c)はF-1600を 60 GPa の圧力で衝撃圧縮処理した試料から得られた代表的な電子回折模様を示す．その回折模様は斑点状の環状回折，あるいはシャープな環状回折，ブロードな環状回折，あるいはこれらの複合回折図形など多種多様の回折図形が得られた．これらの回折像から得られたd値は立方晶ダイヤモンドと良き一致を示した．黒鉛と立方晶ダイヤモンドの回折像は接近した位置にあるが，これら回折像は黒鉛の最強の002の回折像が観察されないことから立方晶ダイヤモンドとして同定できる．

この他，図10，図11に示す六回対称の単結晶的回折模様，あるいはそれに菊池線が生じた回折模様が観察された．その頻度は非常に少ない．この回折図形から得られたd値，並びに黒鉛，六方晶ダイヤモンドのd値を表に示す．その観測値は六方晶ダイヤモンドの {hk 0} の値にほぼ一致している．

出発物質中には図10に示す単結晶的回折模様は観察されず，また黒鉛単結晶を同じ条件で衝撃圧縮処理した試料，あるいは化学処理した試料は図12に示される斑点状の環状回折模様となる．菊池線が観察されることは格子の乱れが少なくないことを示唆するものであり，また図7の111回折図形が非対称となっていることから，この六回対称の回折模様は黒鉛から得られたものでなく，六方晶ダイヤモンドから得られた回折図形であると同定することができる．

六方晶ダイヤモンドはフルフラール樹脂を1600℃以上の温度で熱処理，60 GPa 以上の圧力で衝撃圧縮した試料にしばしば観察される．特に興味あることは，六方晶ダイヤモンド晶帯軸 [001] の単結晶的回折模様はいずれも平偏状の形態をもっ

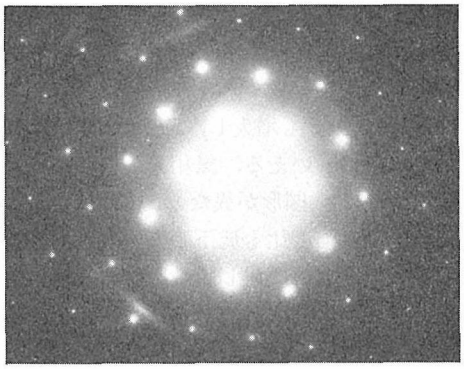


図11　六方晶ダイヤモンドの電子回折に菊池線が生じた回折模様

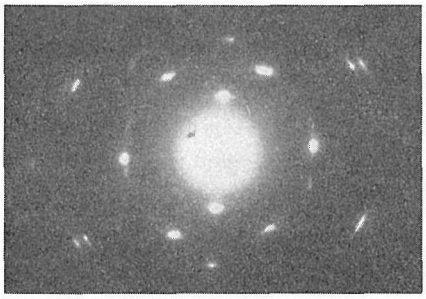


図12　黒鉛単結晶を衝撃圧縮処理した黒鉛の電子回折模様

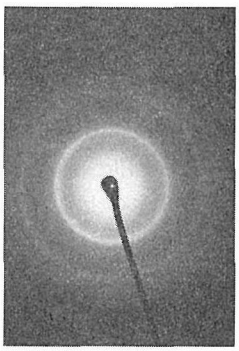


図13　気相分解炭素から得られた立方晶ダイヤモンドの電子回折模様

表1　図10から得られた観測値，並びに六方晶ダイヤモンド，黒鉛のd値

六方晶ダイヤモンド			黒　鉛	
観測値Å	d_{hkl}(Å)	hk0	d_{hkl}(Å)	hkl
2.168	2.19	010	2.132	010
1.251	1.260	110	1.231	110
1,079	1.085	200	1.079	113
0 817	0.820	210	0.8056	120

た粒子から得られた．また他の晶帯軸の回折模様は観察されなかった。立方晶ダイヤモンドはすべて環状回折，あるいは斑点状の環回模様で，単結晶的回折模様が得られなかったことである．

気相分解炭素から得られたダイヤモンド粒子は大部分，図13に見られるブロードな環状回折模様を示し，六方晶ダイヤモンドの回折像は得られなかった．

ガラス状炭素から得られたダイヤモンドが多種多様の電子回折模様を示すのは，その多相黒鉛化現象に由来するものと考えられる．すなわちガラス状炭素は黒鉛構造，乱層構造，したがって非晶質（未組織炭素）などの多成分からなる．各々の成分からダイヤモンドに転移するとき，それらの構造がダイヤモンドの構造，組織に反映していることを示唆するものであろう．

5.4 液相からの析出

5.4.1 はじめに

動的高圧力によるダイヤモンドの生成は従来，固相—固相転移によって行われており，高温・高圧下の液相からダイヤモンドの析出についてはまだ未開拓の分野である．

図14は Bundy[12] が作成した炭素の温度—圧力の状態図で AB はダイヤモンドの液相線である．この研究ではこの線を越えた領域からのダイヤモンドの折出について検討を加えた．

動的高圧力によるダイヤモンド合成において，過剰な発熱を避けるため高密度の被衝撃体が用いられている．この研究においては，衝撃圧縮の際に炭素材料がダイヤモンドの液相領域を越えるに必要な高温を試料に与えるため，低密度の炭素材料，並びに低密度の被衝撃体を用いて行った．

理論密度の物質を衝撃圧縮した際に生ずる内部エネルギーの増加は衝撃圧力と比体積の Hugoniot 曲線からグラフ的に表わすことができる．この内部エネルギーの増加は Rankin-Hugoniot の式より求められる．

$$E_H - E_0 = \frac{1}{2}(V_0 - V_1)(P_1 + P_0)$$

E_0, E_H は各々衝撃加圧前後の内部エネルギーである．V_0, V_1, また P_0, P_1 は各々衝撃加圧前後の比体積，並びに圧力を表わす．図15は模式

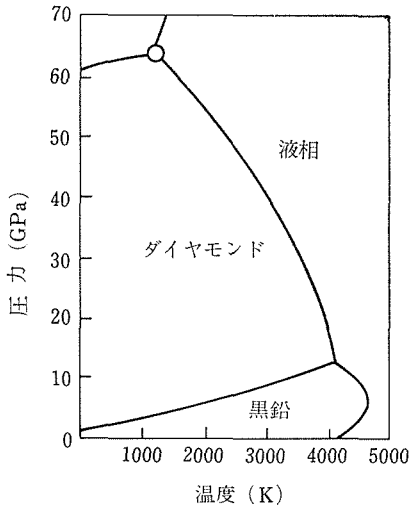


図14 炭素の P—T ダイヤグラム

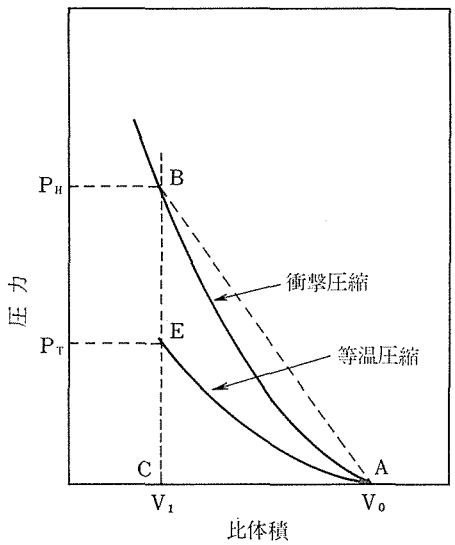


図15 R—H 曲線と等温圧縮曲線の模式図

的に図示した Rankine-Hugoniot 曲線と断熱線を示す．この内部エネルギーの増加は三角形 ABC の面積で表わされ，等温圧縮の内部エネルギーの増加分 H_K（曲線 AE と EC, AC で囲まれた面積）とすると，その差は $(E_H - E_K)$，すなわち図の斜線部分の面積が熱エネルギー項となる．

気孔率を有する試料（比体積 V_{00}）は図16に示されるように気孔率零の状態まで Hugoniot 曲線の比体積軸に沿うて進行する．気孔率零から P_H^P の Hugoniot 曲線となる．内部エネルギーの増加は三角形 ADC で気孔率は熱エネルギーの

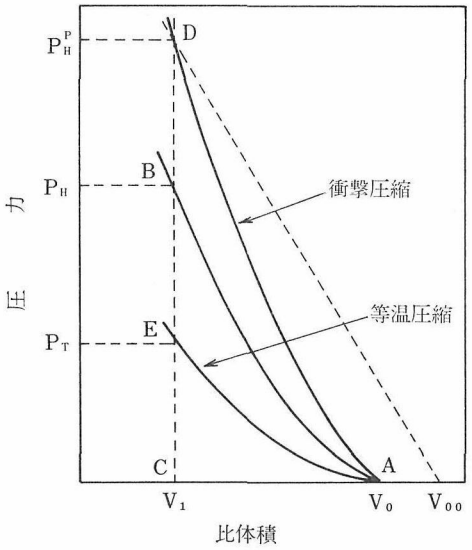


図16　空孔を有する被衝撃体の曲線と等温圧縮曲線の模式図

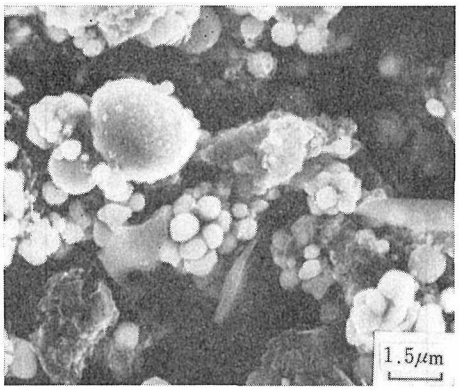


図17　ガラス状炭素の衝撃圧縮処理で得た球状粒子の走査型電顕写真

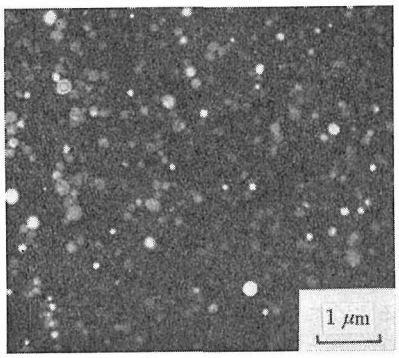


図18　ガラス状炭素の衝撃圧縮処理で得た球状粒子の透過電子顕微鏡写真

項を増加する結果となる．

5.4.2　試料と実験方法

実験に用いた炭素はフルフラール樹脂を1600°，2200℃ の温度で熱処理したガラス状炭素を用いた．被衝撃圧はガラス状粉末と銅粉末とを4：95の割合の混合物を密度 6.02g/cm³ の圧粉体となした．これら被衝撃体に 100 GPa の圧力で衝撃圧縮処理した試料について，X線回折．電子顕微鏡を用いて検討を行った．

5.4.3　実験結果と考察

図17，図18は衝撃圧縮処理後のガラス状炭素の形態を示す走査型電顕，並びに透過電子顕微鏡写真である．大部分の粒子は球状の形態をなしているのが観察される．

一般にガラス状炭素を破砕した粉末はガラスの粉末と同様，その形態は不規則で角がとがっている．これら球状粒子は衝撃圧縮処理の際に発生する高温によって，ガラス状炭素が熔融したことを示唆するものと考えられる．

図19は図18の球状粒子から得られた電子回折模様である．図19(a)の回折模様はシャープなアーク状の環状回折と斑点状回折との複合回折模様を示し，立方晶の 111，220，311 の回折像に対応する位置にあり，黒鉛の 002 の最強回折線が観察されないことから立方晶ダイヤモンドとして同定することができる．この他，図19(b)に示す黒鉛の環状回折と，他の物質との複合回折模様も得られた．

更に炭素の液相から折出した物質を詳細に検討するために上記の球状試料を濃硝酸に塩素酸ソーダを少量加えた加熱溶液中で化学処理し，末転移，あるいは逆転移した炭素を除去した試料について，電子顕微鏡観察を行った．

図20はこれらから得られた代表的な電子回折像を示す．大部分の粒子は斑点状の環状回折模様，環状回折模様を示す．これらの回折模様から得られた値は立方晶ダイヤモンドのそれと良き一致を示し，立方晶ダイヤモンドとして同定することができた．観察された環状回折模様は非晶質炭素，または後述の弗化黒鉛から生成したダイヤモンドから得られた回折像より鋭く，高指数の回折像も観察され，これらの電子回折の結果は高温・高圧下の液相から析出するダイヤモンドは粒径も大きく，歪の少なくない結晶が得られることを示唆す

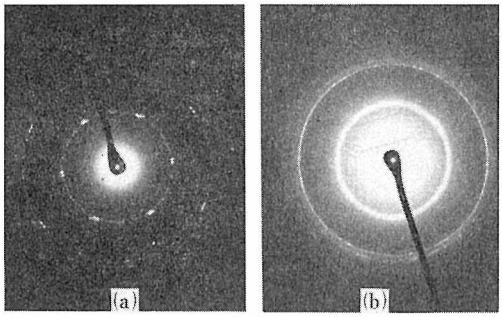


図19　球状粒子から得られた電子回折模様

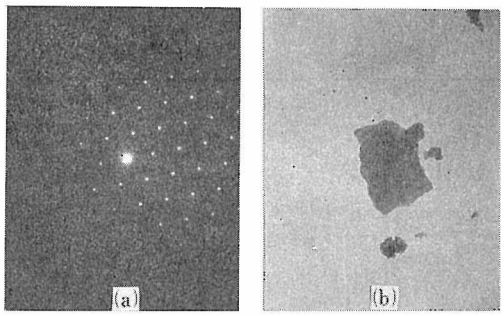


図21　カルビンの晶帯軸[001]の電子回折模様

るものであろう．

この他，図21に示すダイヤモンド，黒鉛とは異なる六回対称の単結晶的回折図形が，しばしば観察された．この回折図形から得られたd値は表2に示す Donner[13]らが隕石孔から発見された新しい炭素の同素体であるチャオアイトあるいは Whittaker[14]らが熱分解黒鉛をアルゴン雰囲気中でレーザー照射した際に，そのクレーター附近に析出した白色の炭素，カルビンから得た{hk0}の値とほぼ一致している．観測値から得られた a_0 は8.937±0.04 Åであり Whittaker，Donner らの報告はそれぞれ 8.939±0.035，8.948±0.009Åで，これらと比較的良い一致を示した．

図21の電子回折図形はチャオアイト，またはカルビンと呼ばれる新しい炭素の同素体の晶帯軸[001]に属する電子回折像として同定された．

また，図22に示される長方形の単結晶的電子回折像がまれに観察された．この回折像はチャオアイトの晶帯軸[120]に属する電子回折図形として指数づけられ，これらのd値は実験誤差1％以内で，Whittaker らの報告値と一致している結果を得た．

表2　図の電子回折像から得られたd値，並びにWhittaker(A)，Donnay(B)の報告値

hkl	観測値	A	B
110	4.464	4.467	4.465
300	2.560	2.577	
220	2.294	2.232	2 232
140	1.710	1.681	
330	1.530	1.496	
600	1.256	1.283	1.298
520	1.240	1.238	
440	1.132	1.118	
170	1.047	1.037	
630	0.978	0.974	
550	0 879	0.899	
900	0.856	0.865	

カルビンはソ連の研究者[15]らによって合成された炭素の新しい同素体で，基本的には(—C≡C—)結合を含む鎖状構造をもつ六方晶の炭素で，8種類の多形があるといわれている．硬度は非常に柔らかいものから，高圧相の窒化硼素より硬いものまで渡っていることが報告されている．カルビン

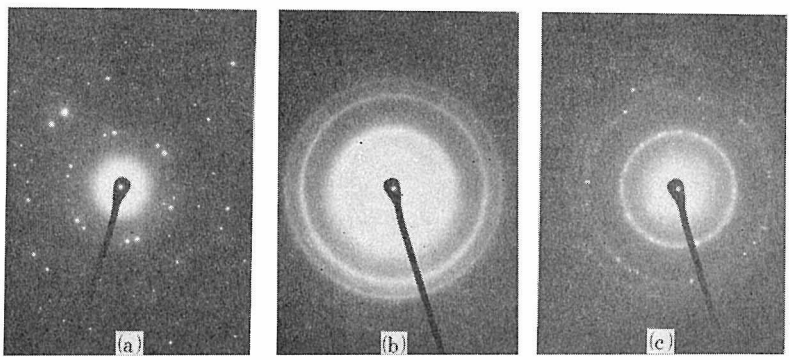


図20　液相炭素から得られたダイヤモンドの電子回折模様
(a)　斑点状の環状回折，(b)　環状回折，(c)　複合回折模様

表3　図22電子回折像から得られたd値，並びに計算値

hkl	観測値	計算値
002	7.072	7.039
$2\bar{1}0$	4.470	4.774
$2\bar{1}2$	3.754	3.775
004	3.510	3.519
$2\bar{1}4$	2.788	2.776
006	2.368	2.346
$2\bar{1}6$	2.098	2.078

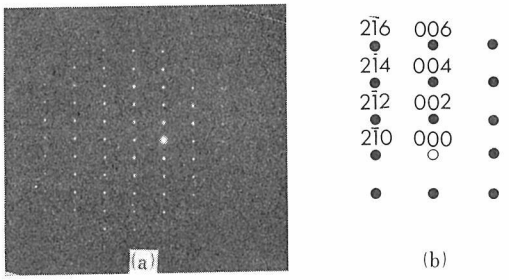


図22　カルビンの晶帯軸[120]の電子回折模様

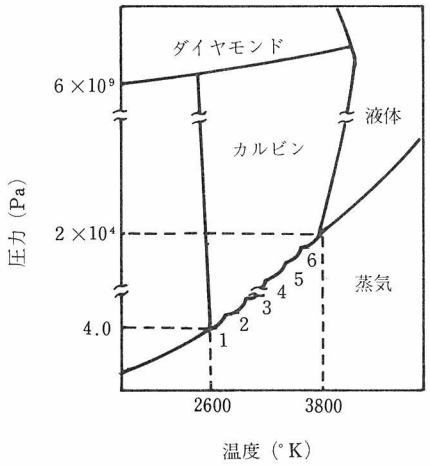
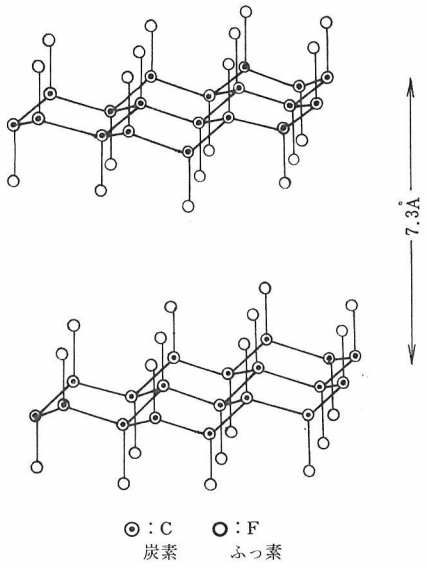


図23　カルビンを含む炭素のP—Tダイヤグラム

は隕石，または隕石孔より発見されたチャアイトと同等な物質であるとの報告もある．

最近，Whittaker[16]らはカルビンを含む炭素の状態図を提案した．その状態図によれば，図23に示される2200～3800℃の間で安定で270℃ごとに6種類のカルビンがそれぞれ安定領域をもっており，固相—液相—気相の三重点は3500℃，2×10^4 Paに位置している．この6種類以外に6×10^9 Pa以上の圧力下で安定な高圧相であると推定されている．



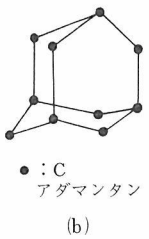


図24　(a)弗化黒鉛の構造，
(b)アダマンタンの構造

液相領域からダイヤモンドの析出実験において，衝撃圧縮後，ガラス状炭素が球形になっていること，またダイヤモンド，並びにカルビンの析出がしばしば観察されることはその冷却過程で，ダイヤモンドの安定領域を経て，カルビンの安定領域を通過していることを示唆するものであろう．

動的高圧力を利用し，高温・高圧下の液相炭素からダイヤモンドの析出が可能なことを実験事実によって示し，また析出したダイヤモンドは非晶質炭素，弗化黒鉛から得られた結晶より歪の少ない結晶が得られることが電子回折の結果から，明らかとなった．ダイヤモンドとカルビンを含めた収率は約25%である．しかし粉末X線回折でカルビンの存在を検知し得なかったことはその析出量はかなり微小であると解釈される．

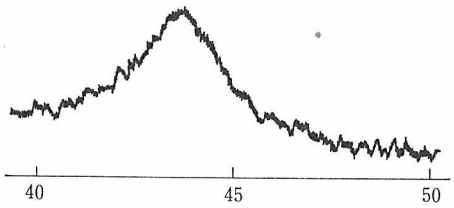


図25　弗化黒鉛を衝撃圧縮して得られた立方晶ダイヤモンドの粉末X線回折図形

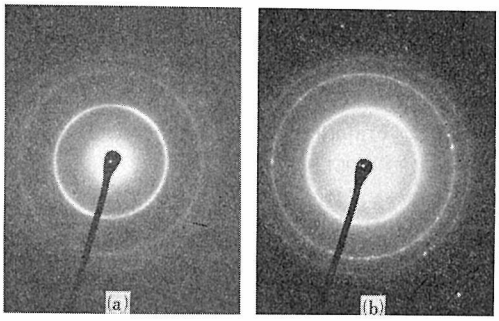


図26　弗化黒鉛を衝撃圧縮して得られた立方晶ダイヤモンドの電子回折図形

5.5　炭素を含む化合物からの生成

5.5.1　はじめに

衝撃波を利用した動的高圧力と静的高圧力と根本的に異なる点は固体に与えるピーク圧力の持続時間がマイクロ秒程度の非常に短時間なことである．この瞬間的な間に化学反応を含む系からダイヤモンド生成の可能性について検討を加えた．

5.5.2　実験方法

炭素を含む化合物として，無機化合物の弗化黒鉛[17,18,19]，また有機化合物のアダマンタンを出発物質として用いた．弗化黒鉛は図24(a)に示されるように黒鉛構造の層間に弗素が入り込み，c軸方向に面間隔が3.35Åから7.3Åに広がると共に，各炭素原子はsp^3の混成軌道で弗素原子と隣り合った三つの炭素原子と結合した構造をもっている．他方アダマンタンは図24(b)に示される立体構造をもった有機化合物である．

衝撃圧縮処理，化学処理は前項の場合と同様である．圧力媒体，冷却媒体となる金属として銅を用い，100～60GPa 範囲の圧力で衝撃圧縮処理を行った．

5.5.3　実験結果と考察

弗化黒鉛を出発物質として用いた場合，ステンレス・スチール製カプセルを破損することなく回収することが可能であるが，アダマンタンは上記の衝撃圧縮処理条件内ではカプセルが破損し，試料を回収することはできなかった．衝撃圧縮の際，アダマンタンの熱分解によって，水素，炭化水素などのガスが発生し，その結果，カプセルの内圧が急上昇して破損するものと考えられる．

他方弗化黒鉛の場合は衝撃圧縮の際，次の化学反応によって弗化銅を生成するため弗素ガスの発生が抑制されるためと考えられる．

$$2CF+Cu=2C+CuF_2$$

上記の条件で得られた試料はすべて白色に近い色調を呈し，非常に微細な粒子であるが，サファイヤの鏡面仕上面に傷をつけるに充分な硬度をもっている．

これらの条件で得られた各試料についてX線解析，電子顕微鏡観察を行った．図25は100GPaの衝撃圧縮縮理で得られた試料の粉末X線回折図形で，立方晶ダイヤモンドの111回折線が現われるブラク角度 $2\theta=43.9°$ に対応する位置に非常にブロードな回折線が観察される．

図26(a)(b)はこれら試料から得られた代表的な電子回折模様を示す．大部分の粒子は図26(a)に示すブロードな環状回折模様で，高指数の回折像は非常に微弱でほとんど観察されない．まれに図26(b)に示す斑点状の環状回折像とブロードな環状回折像とが重なった複合図形も観察された．

これらの回折模様より得られたd値は立方晶ダイヤモンドの111，220，311のd値と良き一致を示し，また黒鉛の最強回折像が観察されないことから，これらは立方晶ダイヤモンドとして同定することができる．

X線解析，電子顕微鏡観察結果から弗化黒鉛から生成ダイヤモンドは歪をもった微細な結晶子が無方位に配列して結合した二次粒子からなっていると考えられる．またガラス状炭素を出発物質として用いた場合，六方晶ダイヤモンドの生成が認められたが，この実験条件内では観察することはできなかった．

図27は100GPaの衝撃圧力で処理した試料の透過電子顕微鏡写真で，生成したダイヤモンドの粒

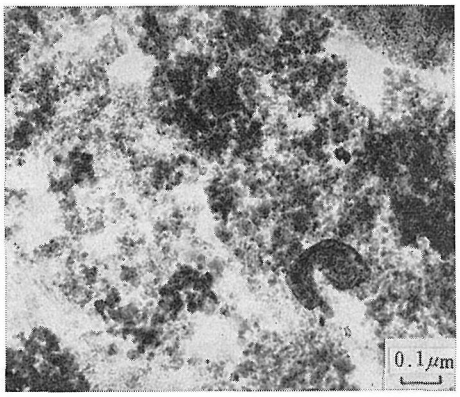


図27　弗化黒鉛を衝撃圧縮して得られた立方晶ダイヤモンドの透過電子顕微鏡写真

子は200Å程度の微細な，しかも比較的均一な粒径を持った粒子からなっている．

この研究において，出発物質を適切に選択するならば，ピーク圧力がマイク秒程度の瞬間的な圧力持続内に化学反応を含む系からダイヤモンドの生成可能なことを実験事実によって示した．

5.6　おわりに

まだ未開拓の分野である非晶質炭素，炭素を含む化合物からのダイヤモンドの生成，あるいは液相炭素からダイヤモンド析出を試み，いずれの場合もダイヤモンドが析出することが明らかにした．

動的高圧力によるダイヤモンドの合成において，無拡散転移がダイヤモンドを生成する唯一の機構ではないことを明らかにすると共に，無拡散転移以外の複雑な転移経路があるものと考察された．

生成したダイヤモンドの構造組織は，出発物質となる炭素の高次構造と密接なる関係にあることが明らかとなった．

またダイヤモンドの収率が50%以上に達する非晶質炭素があるが，現在，その構造の特質を把握するまでに至っていない．

参考文献

1) P. S. DeCarli and J. C. Jamison: Science **133** 1821 (1961)
2) British Pat. 1, 115, 648
3) E. J. Wheeler and D. Lewis: Mat. Res. Bull., **10** 687 (1975)
4) F. P. Bundy and T. S. Kasper : J. Chem. Phys. **46** 9 3437 (1967)
5) F. Laves and Y. Baskin: Z. Krestallogr., **107** 337 (1956)
6) R. E. Franklin: Proc. Roy. Soc. London, A 209, 196 (1951)
7) 稲垣　夫，神谷寛一：炭素，**71** 135 (1972)
8) F. Fuinstra and J. L. Keeing: J. Chem. Phys **53** 1126 (1970)
9) 中溝実：第12回炭素材料に関する夏季セミナーテキスト (1974)
10) R. Vidano and D. B. Fischbach : J. Am. Ceram. Soc., **61** 1-2 13 (1978)
11) R. E. Hanneman, H. M. Strong and F. P. Bunday: Science, **155** 24 995 (1967)
12) F. P. Bunday : J. Chem. Phys., **38** 3 631 (1963)
13) A. El. Goresy and G. Donnay: Science, **161** 7 363 (1968)
14) A. G. Whittaker and P. L. Kintner: Science 165 8 589 (1969)
15) V. I. Kasatochkin and V. V. Korshak: Carbon **11** 72 (1973)
16) R. J. Wedlake: Diamond Research 2, (1974)
17) 渡辺信淳，石井正人：電化，**29**，364 (1961)
18) 渡辺信淳，石井正人，吉沢四郎：電化，**29**，497 (1961)

6. ダイヤモンドの表面化学に関する研究

6.1 昇温脱離法による表面状態の研究

6.1.1 はじめに

ダイヤモンド表面は通常酸素，水素等を化学吸着しているが，これらの吸着状態，熱安定性を調べることは，ダイヤモンド表面上に炭素を含む気体（炭化水素，CO等）から炭素を析出させる場合の基礎資料として重要である．ダイヤモンド表面の研究は，気体の吸着を気相の圧力変化，試料の重量変化により測定する方法[1,4,6]化学反応を用いる方法[4]あるいはIR[4]，ESR[4]，電子分光[5~13),15~17)]等の方法により研究されてきているが，昇温脱離法は表面化合物の吸着状態，熱安定性について，比較的簡便でしかも重要な情報を提供する．この方法は例えば酸素吸着の場合，次のように行う．

ダイヤモンド粉末を真空中1000℃，1時間，加熱脱ガス後，酸素雰囲気下，所定の圧力で一定時間加熱し，室温に冷却後，真空中18℃/分の一定速定で加熱し，脱離する気体を質量分析器で定性，定量を行うものである．定量の方法については文献[18]を参照されたい．真空排気は液体窒素トラップ付油拡散ポンプにて，10^{-7}Torrの真空を得ることができ，質量分析計は四重極型（日本真空MSQ-500）である．

水素化表面の研究は，加熱に赤外線集中炉を用いたため，脱ガスを1150℃まで，昇温脱離は1250℃の高温まで行うことができた．酸素吸着した試料の1000℃以上での酸素の脱離は少なく，本質的には960℃までの実験と変わりはなかった．またこの昇温脱離の方法により，ダイヤモンド粉末は1150℃以上では表面の構造変化（おそらくグラファイト化）が顕著になることがわかった．

6.1.2 酸化表面

酸素の吸着は，天然ダイヤモンド粉末（0—0.5 μ）を，10^{-2}Torr—1気圧酸素中，室温—550℃，1～50時間加熱することによって行った．図1～2に種々の温度で酸化した試料の昇温脱離スペクトル（TDS）を，表1に脱離した酸素の量を示し

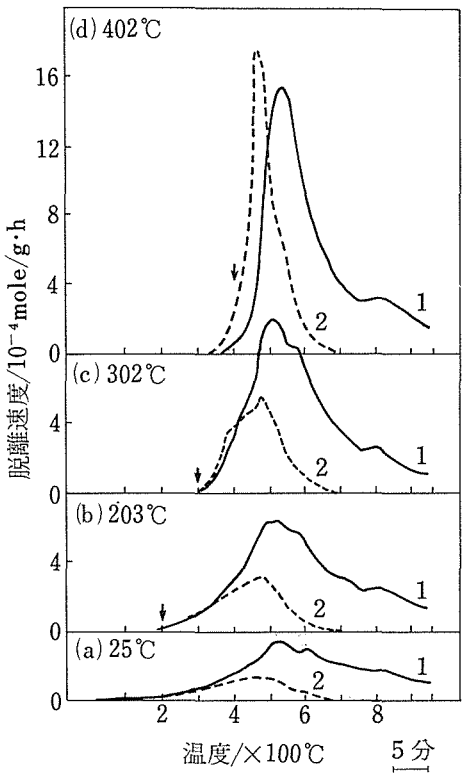


図1 10^{-2}Torrの酸素圧下種々の温度で酸化した試料のTDS．1：CO，2；CO_2

表1 脱離した酸素の量

Run	酸化条件 雰囲気	温度（℃）	CO μmol/g	CO_2 μmol/g	全酸素量 μgatom/g
A	10^{-2}TorrO_2	25	120	35	179
B	〃	110	165	48	261
C	〃	203	205	93	331
D	〃	302	250	87	424
E	〃	402	286	159	604
F	〃	420	323	143	608
G	〃	500	399	51	501
H	〃	505	462	74	609
I	〃	554	326	26	377
J	760TorrO_2	23	200	63	326

(a) 酸化時間1時間．Hについては酸素雰囲気下で230℃まで5℃/分で冷却した．

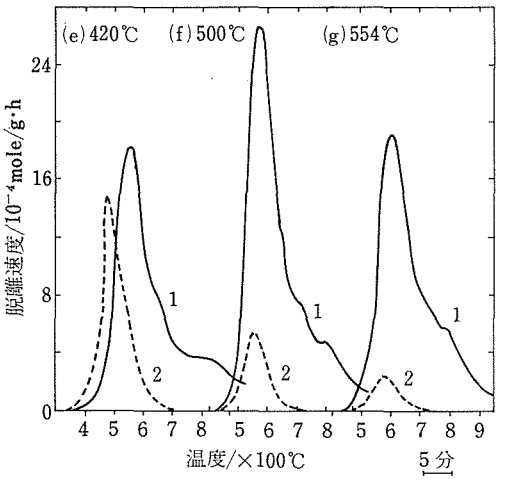


図2　図1と同じ酸素圧下，より高温で酸化した試料の TDS.

た．これらから次のことが理解される．

吸着酸素は CO，CO_2 として脱離する．吸着状態は大きく二つに分けられ（α，β），更に α はいくつかの状態よりなる（α_1—α_4）．酸化温度が高くなると α_2—α_4 の高温状態の吸着量が増加するが，400℃ 以上では全吸着量は減少して，裸のサイトがでてくるようである．なお600℃ 以上では黒色の炭素の生成が起こってくる．

α_1 はおそらく，粉末の表面が理想表面のようにフラットでなく，多数のランダムについた炭素原子と酸素との表面化合物に由来しているものと思われる．高温の酸化ではこの α_1 の状態は酸化中脱離し，より高温での吸着状態（α_2—α_4）が生成するものと思われる．また室温で酸素吸着した試料のスペクトルは，カルボニル及びエーテル構造に相当する IR 吸収を示さず，また水素の吸着と比べ吸着量が多い．このことより室温で吸着された酸素は TDS で示されるような吸着状態をもたず，別の吸着状態にあり，昇温脱離中に高温の吸着状態に変化していくのではないかと推定される．

酸素の最大吸着量は420℃で 608μmol/g でこれはほぼ単分子層吸着としての計算量[4,6] に一致している．

6.1.3　水素化及び水を吸着した表面

水素化は 10^{-2}—数 Torr，400—1000℃，1—3時間で，また水の吸着は 10^{-2}—10数 Torr，室温—800℃，1時間の条件で行った．

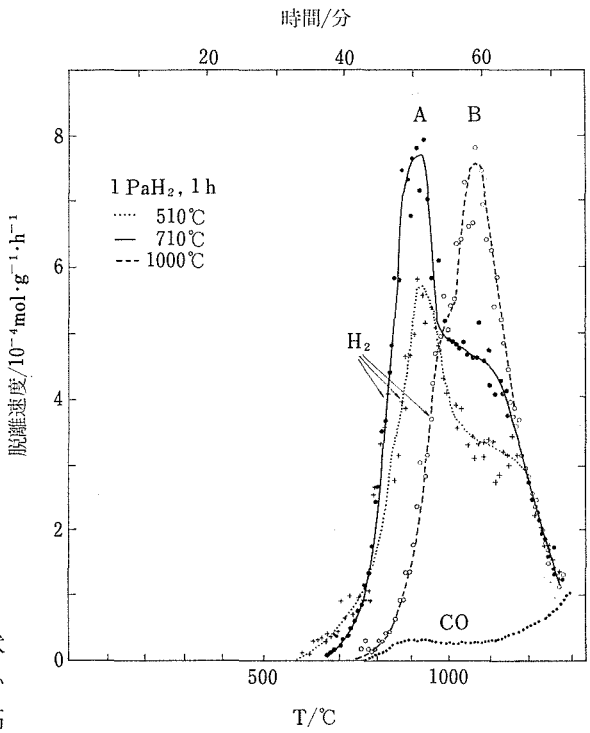


図3　10^{-2}Torr の水素中1時間加熱した試料の TDS.

図3に 10^{-2} Torr の水素中で3種の温度に加熱した試料の TDS を示す．水素の吸着状態は大きく二つに分けられる．それぞれ約900℃（A），1050℃（B）に脱離のピークをもっている．水素の脱離は700℃ 付近より目立ってきているが，メタンの熱分解も700—800℃で顕著になり，表面水素化物の分解温度とほぼ一致していることがわかる．

水素の化学吸着量（表2）は酸素の最大吸着量の1/3にしかすぎず，また室温，1気圧酸素下，50時間での酸素吸着量の半分である（202μmol/g）．この吸着量の少ない原因は次のように考えられる．LEED で調べられているように[2,3,13,14]，ダイヤモンド表面は1000℃ 以上の加熱により reconstruction を起こし，表面の自由原子価が減少するが，上記のような水素処理ではこれを回復することは難しい．また1150℃以下でも表面黒鉛化の起こっている可能性もある．

図4は水蒸気中で3種の条件で処理したダイヤモンド粉末の TDS である．室温で吸着した水は

表2　酸素，水素，水を吸着したダイヤモンド粉末からの脱離ガス量

Run	吸着条件	脱離ガス量(RT*—1200℃) H_2	CO	CO_2	H_2O	合計 ($H_2+CO+2CO_2+2H_2O$)
A	blank(1150℃まで脱ガス)	13	5	-**	1.5	21
B	1 atm O_2, RT*, 50h	11	248	97	—	454
C	1 Pa O_2, 430℃, 1h	14	360	113	—	601
D	1 Pa H_2, 510℃, 1h	150	31	—	—	181
E	〃 710℃, 1h	202	13	—	—	215
F	〃 1000℃, 1h	153	10	—	—	163
G	2300 Pa H_2O, RT, 1h	77	90	14	14***	223
H	1 Pa H_2O, 408℃, 1h	58	67	8	12	165
I	〃 700℃, 1h	87	57	—	13	170

*室温，**僅少，***試料なしでの値を引いてある

H_2，CO と少量のCO_2，H_2O（図では器壁からの脱離を含んでいる）として脱離する．この図から室温吸着では H/O の比は約2であり，H_2O の組成比とほぼ一致しているが，高温の吸着では酸素が吸着中に脱離し，水素の吸着量が増加していることがわかる．

水素あるいは水吸着後の酸化，あるいは水素と酸素の同時吸着の実験によって，水素の高温吸着状態Bは酸素の低温吸着状態 α_1—α_3 に，同じくAは α_4—β にサイトが等しいか何らかの関連があると思われる．

6.1.4　脱ガス温度の上昇による吸着量の減少について

6.1.1 でふれたように，吸着前処理の脱ガスの温度が1175℃以上になると，吸着される水素量の減少がみられる．図5に 18℃/分 の上昇速度で種々の温度まで加熱した後，10^{-2}Torr の水素中，700℃，1時間加熱した試料の TDS を示す．同じような吸着量の減少は酸素吸着にも見られた．図6は種々の温度まで脱ガス後，室温で1気圧の酸素に1時間さらした試料の TDS（全圧）である．この場合は1200℃以上の脱ガスで吸着量の減少が顕著である．ダイヤモンド単結晶の場合は不活性雰囲気では1400℃くらいまで安定といわれているが，以上のように粉末試料の吸着実験からは，ずっと低い温度で表面構造の変化（おそらくグラファイト化）が起こっていることが推定される．

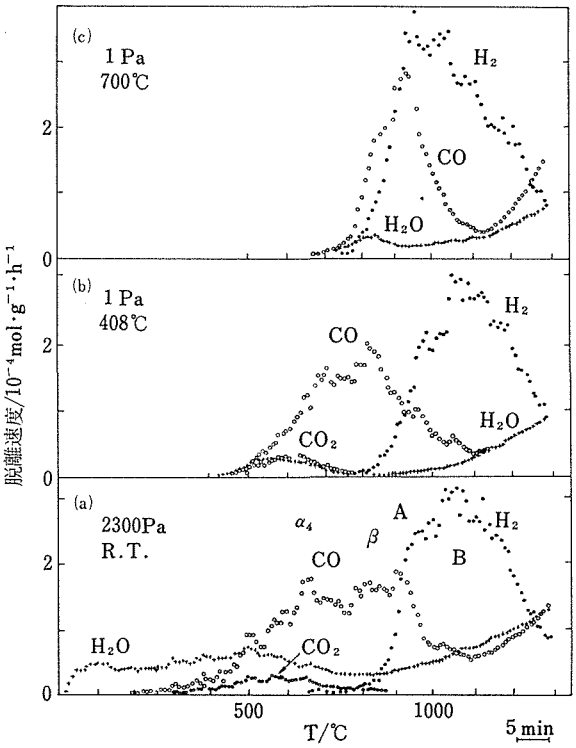


図4　水蒸気中1時間処理した試料の TDS.

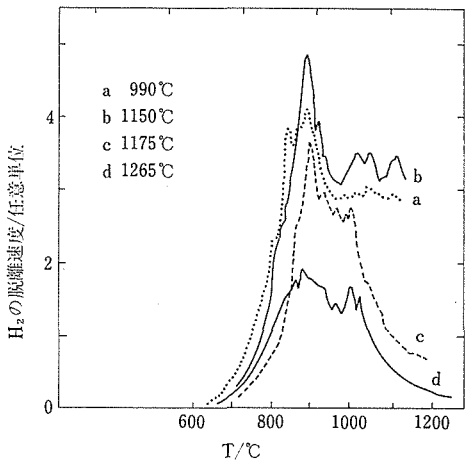


図5　種々の温度まで真空中脱ガス後，10^{-2}Torr 水素中700℃，1時間加熱した試料の TDS.

6.1.5　ガラス状炭素の酸化表面

X線回折，電子線回折，XPS 等を用いての研究によれば[19]，ガラス状炭素はグラファイト状炭素を基本とするが，sp^3 結合の炭素をも含むもの

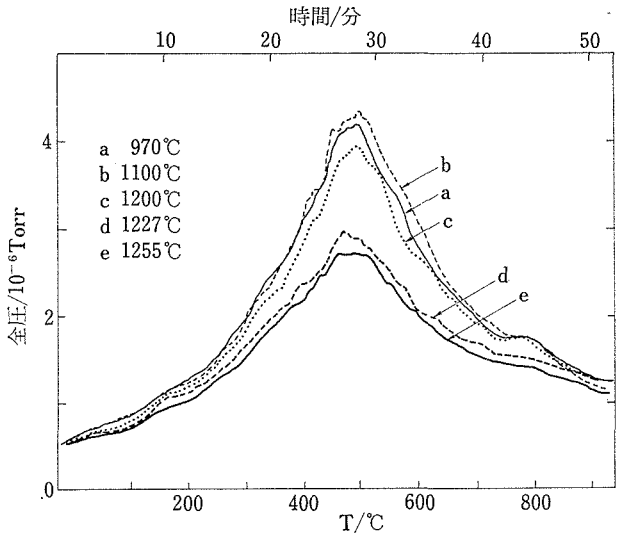


図6　種々の温度まで真空中脱ガス後，1気圧の酸素に室温で1時間放置した試料の TDS（全圧）.

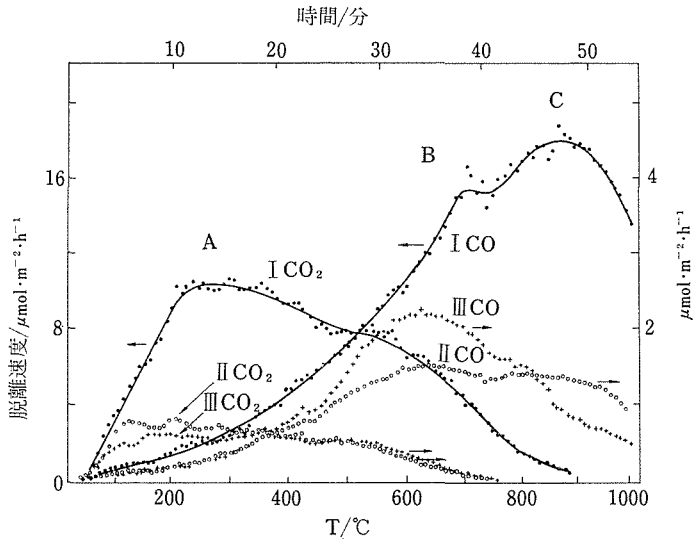


図7　1気圧酸素中，室温，1時間放置したガラス状炭素のTDS．縦軸は単位BET(N_2, 77K)表面積当りの量を示す.

とされている．ダイヤモンドとグラファイトの酸化表面は TDS において差異がみられることから，未発達の両構造をもつガラス状炭素の昇温脱離を研究することは，気相からの析出炭素の構造を知る上で非常に参考になると思われた.

用いたガラス状炭素はポリフルフリルアルコールを，1100℃（Ⅰ），1500℃（Ⅱ），2150℃（Ⅲ）の三種の温度に加熱して得られた試料を粉砕したものである．図7に，1100℃脱ガス後，1気圧酸素下，室温，50時間酸化したガラス状炭素の TDS，図8に同じ条件で酸化したダイヤモンド，グラファイトの TDS を示す．低温処理のガラス状炭素（Ⅰ）はグラファイトに見られないA，Cの脱離ピークを示すことから，多環芳香族構造以外の何らかの構造の炭素をもつことがわかる．この量は熱処理温度の上昇を共に減少し，TDS はグラファイトのそれと一致してくる.

図9は400℃で酸化した場合の TDS であるが，

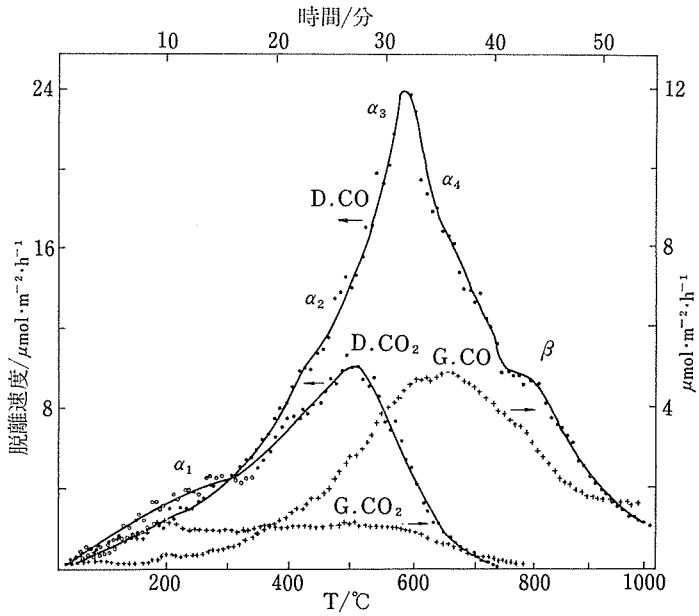


図8　図7と同条件で酸化したダイヤモンド（D）及びグラファイト（G）のTDS.

これも室温での酸化と同じ傾向がみられ，ダイヤモンドのTDS（図1，2）の特徴である450—600℃ の CO，CO_2の大きなピークは見られなかった。以上の結果より，ガラス状炭素は sp^2 結合以外の炭素があるが，これらがダイヤモンド構造といえるほどの領域を作っているかどうかについては断定できない.

6.2　酸素による黒鉛化の研究

6.2.1　はじめに

真空中でダイヤモンドの黒鉛化は1500℃でわずかながら生じ，1600℃が黒鉛生成を検出できる最低温度といわれ[20]，その過程も二段階で，黒鉛化の初期過程と，その後の黒鉛の粒成長にわけることができる[20,21].

一方酸化雰囲気中では，600℃ 以上の温度で，ダイヤモンド表面は黒鉛で覆われ，結晶面によって差が生じる[22]．特に，酸素圧力50 Pa，830℃の加熱では，(110) 面が不透明の炭素層で覆われるのに対し，(100) 面は，覆われることなく透明であるといわれている[22]．酸素とダイヤモンドとの反応機構，及び表面の食像の結晶面による違いについても詳細な報告がなされている[23].

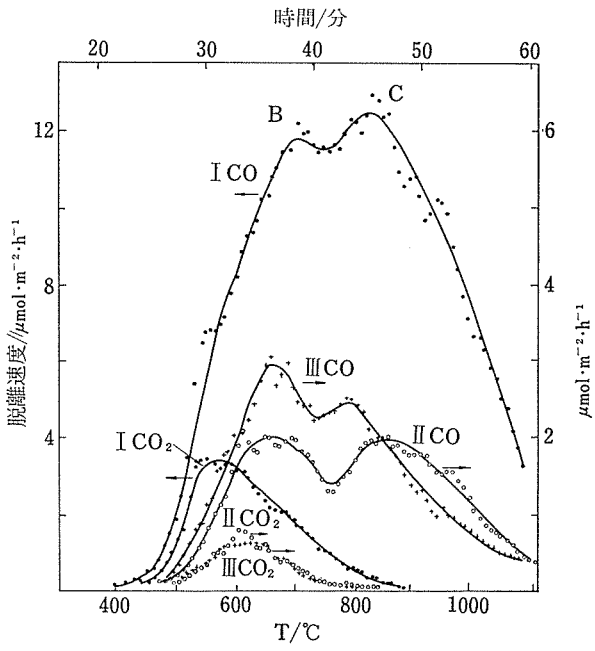


図9　10^{-2}Torr 酸素下400℃，1時間加熱した試料のTDS.

ダイヤモンドの気相成長を行うにあたって，その成長と共に，非ダイヤモンド型の炭素の析出が必ず生じ[24]，基板のダイヤモンドの黒鉛化によるものとの識別が困難である．これまで報告されて

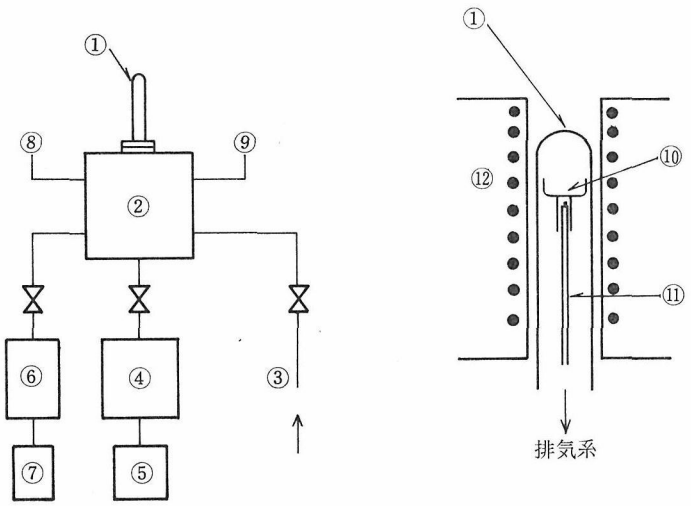


図10　真空排気装置と加熱部の構成

1　反応管，2　マニホールド，3　ガス導入部，4　チタンゲッターポンプ，5　イオンポンプ，6　ソープションポンプ，7　ロータリーポンプ，8　電離真空計，9　ピラニー真空計，10　試料皿，11　熱電対，12　加熱炉

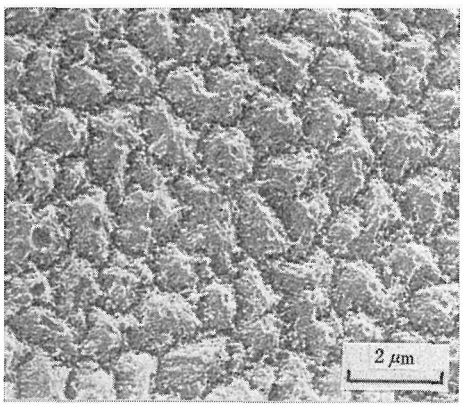


図11　$O_2$133Pa，3時間加熱した（100）面

いるダイヤモンドの気相成長条件は，1300℃以下であり，ダイヤモンドの黒鉛化が起こる温度範囲ではない．しかし先に述べたように，酸化雰囲気中では，黒鉛化が十分起こる温度領域であり，ダイヤモンド表面の酸素による黒鉛化及びエッチングについての情報を得ることは，ダイヤモンドの気相成長との関連で，表面状態の理解につながる．

ここでは，ダイヤモンド気相成長の温度範囲のうち，比較的低い800℃で，酸素雰囲気中，（100），（110），（111）面に生じた炭素膜の形を，走査型電子顕微鏡を用いて観察した．

その結果，（100）面には，条件によって透明な炭素膜と不透明なものが生じ，それは主に膜厚によること，（110）面上の炭素膜の形は，エッチングを受けた下地のダイヤモンドの食像と密接な関連があること，及び（100）と（111）面の炭素膜生成挙動が類似していることが判明した．

6.2.2　実　　験

（111）面用には天然の八面体ダイヤモンドをそのまま，（100），（110）面用には，研摩して作成した（100）面，（110）面それぞれ2面からなる直方体を試料として用いた．研摩面と結晶面は，ラウエ法による測定の結果，3°以内で一致した．各試料はそれぞれ使用前に王水中で加熱し，その後蒸留水で洗浄した後，アセトンを溶媒として超音波洗浄を行った．

石英製の試料皿中の（111）面用八面体と，（100），（110）面用直方体を真空系（図10）に入れ，2～3×10^{-7}Paの真空度にしたのち所定温度まで加熱し，その後主バルブを締め，酸素ガスを導入した．所定の加熱時間を経た後，電気炉を取りはずし，急冷した．導入した酸素圧力は133 Paと1330 Paであった．表面の炭素膜は走査型電子顕微鏡（SEM，日本電子製 JSM-50A 型）で外形の観

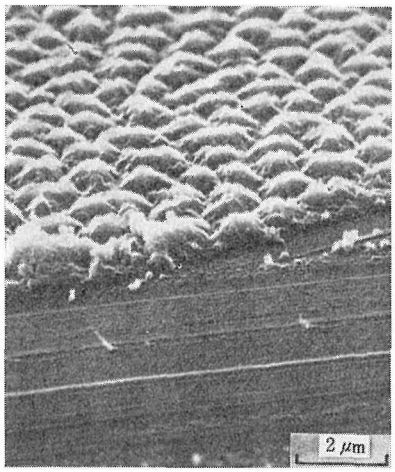


図12　図11の試料の断面

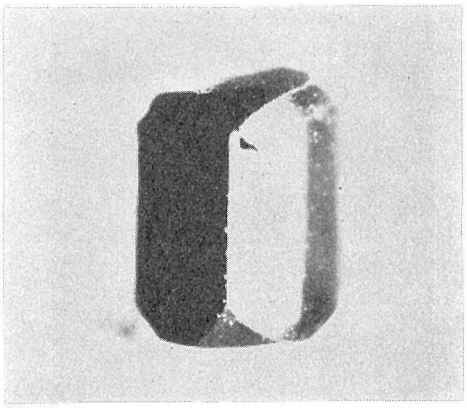


図13　$O_2$133 Pa，30分間加熱した（100）面と（110）面
右側（白く見える部分）；（100）面，左側（黒く見える部分）；（110）面

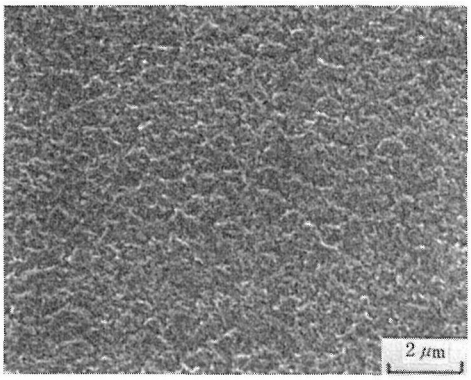


図14　図13の（100）面の SEM 像

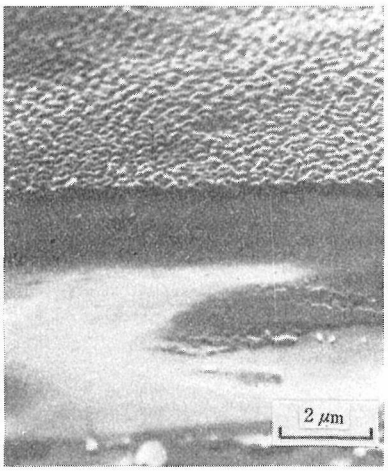


図15　図14の試料の断面

察を行った．

6.2.3　実験結果

（100）面；酸素圧力 133Pa，加熱時間3時間では図11に示すように，直径約 1.5μm 不規則な形をした丘状の炭素膜で覆われ黒色を呈し，この膜の厚さは図12に示すように最も厚いところで約1μm，薄いところで約0.2μmとなっている．図12は，炭素膜の一部をタングステンの針で削り，約70°の角度で観察し撮影した．

酸素圧力133Pa，30分間加熱した場合，（100）面は透明で一見炭素膜に覆われていないように見える（図13）．しかしSEMの観察では（図14）表面に粗い膜が生成しており，この膜の一部をダングステン針で削り約70度傾けて観察してみると（図15），3時間加熱した場合と同様丘状の厚さ約0.2μmの炭素膜が存在していることがわかった．図15で膜を削った部分で白くなっているのは，ダイヤモンド表面への電子の帯電現象によるもので，表面を覆った膜がダイヤモンドでないことを示している．

133 Pa，5分間加熱した場合，30分間加熱した試料と同様透明であるが，表面は炭素膜で覆われ（図16）更にこまかな凹凸を示している．

1330 Pa，1時間加熱した表面（図17）は，133 Pa 3時間加熱した場合と似て丘状の形をした炭素膜で覆われているが，その厚さ及び径はそれぞれ約0.2μmと1.5μmで133 Pa，30分加熱した表面と同様透明であった．

1330 Pa 30分間加熱した表面は，電子の帯電現象でそのままでは十分観察できず（図18），金—

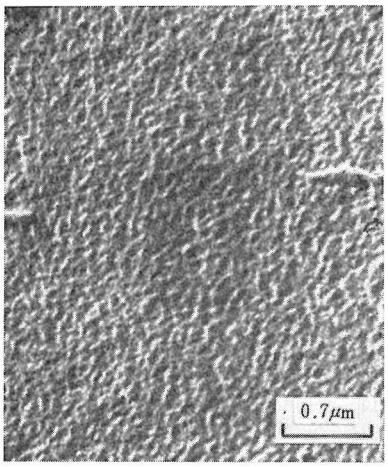


図16　$O_2$133Pa，5分間加熱した（100）面

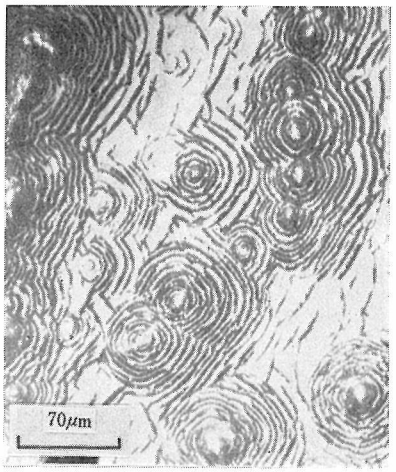


図18　$O_2$1330Pa，30分間加熱した（100）面

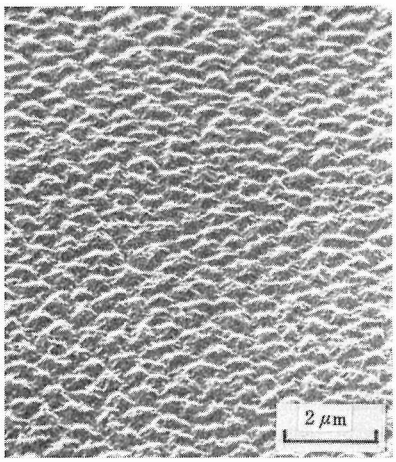


図17　$O_2$1330Pa，1時間加熱した（100）面

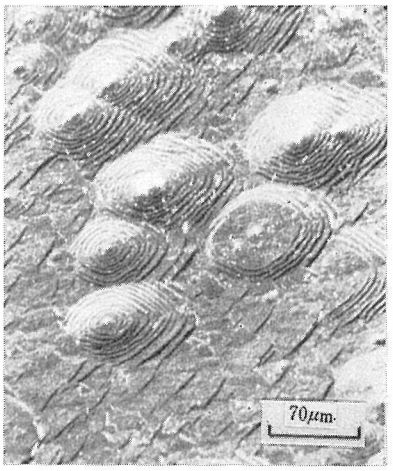


図19　図18の試料に金—白金合金を蒸着して撮影したSEM像

白金の合金を蒸着したところ，帯電現象はなくなり，表面の食像が観察された（図19）.

1330 Pa，5分間加熱した場合，同じ酸素圧で30分間加熱した表面（図18）と同様な形（図20）をしているが，電子の帯電現象は見られず，厚さ約0.2μmの炭素膜で覆われている.

（110）面；酸素圧力133 Pa 3時間加熱した表面（図21）は ＜100＞ 方向に並んだ木葉状の厚さ約0.2 μm～1 μm（図22）の炭素膜で覆われ黒色を呈している.

133 Pa，30分間加熱の場合，3時間加熱の表面ほどきれいな形ではないがやはり木葉状で（図23），厚さは約0.5 μm（図24）と薄くなっており黒色である.

133 Pa，5分間加熱の表面には木葉状の模様は観察されず（図25），こまかな凹凸のみが見られ黒色を呈している.

1330 Pa，1時間では，これまでと異なり，＜100＞方向にならんだ木葉状が長く連らなった形（図26）で，0.2μmから0.5μmの間の厚みを有している（図27）．更に図27から木葉状が下地の食像とよく一致しているのが観察できる.

1330 Pa，30分間では，同じ酸素圧1時間と似て木葉状が連らなり（図28），その厚さは0.2μmから1 μmとなっている．この図からも木葉状の溝と下地の食像がよく一致しているのがわかる.

1330 Pa，5分間の加熱では，同じ酸素圧力で加熱時間が長い場合と比べて，はっきりした木葉状

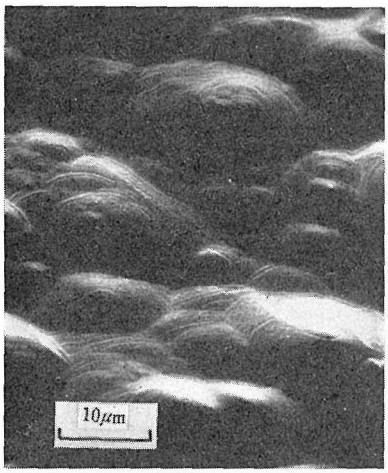


図20　$O_2$1330Pa．5分間加熱した（100）面

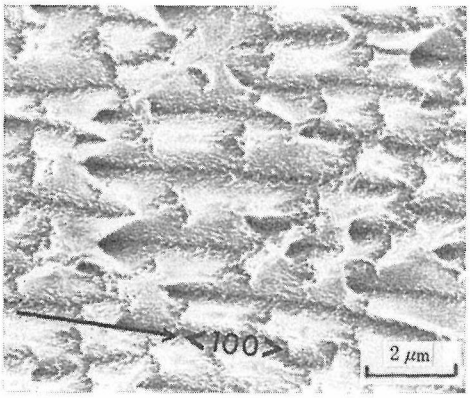


図21　$O_2$133Pa，3時間加熱した（110）面

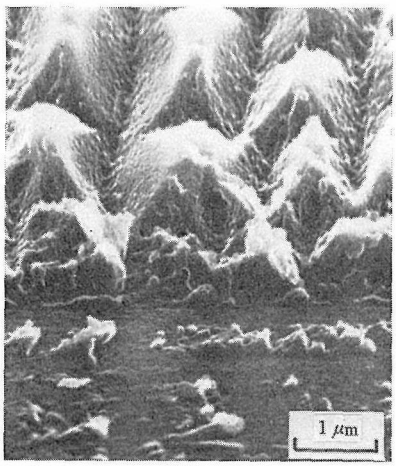


図22　図21の試料の断面

は示さず，その前駆体と考えられる形をなしている（図29）．表面の炭素膜の厚さは約 0.5μm で（図30），シートのようにダイヤモンド基板から，はく離するのが観察され，また図31から，表面の

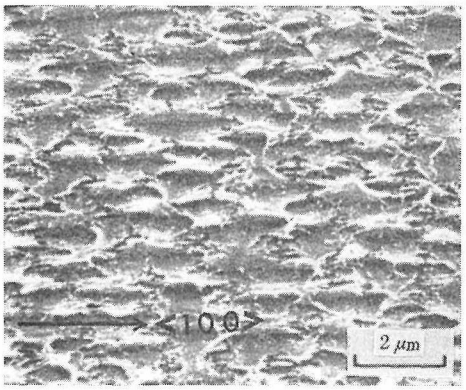

<100>
2 μm

図23　$O_2$133Pa，30分間加熱した（110）面

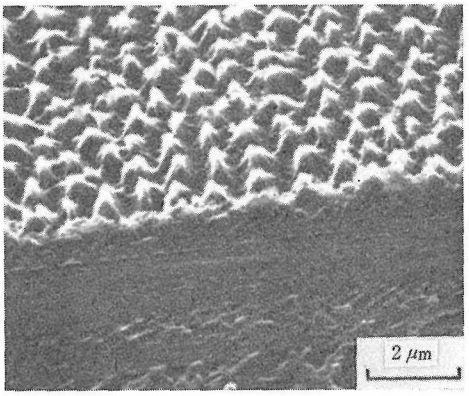


図24　図23の試料の断面

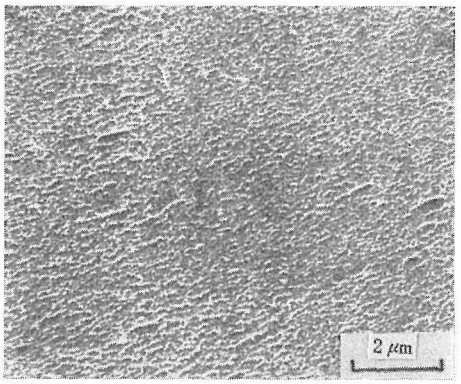


図25　$O_2$133Pa，5分間加熱した（110）面

（111）面；133 Pa，3時間の加熱では，表面は炭素膜は二つの層の重さなりであることがわかる．

黒色の花弁の形をした炭素膜（図32）で覆われ，その厚みは厚いところで約2 μm，薄いところでは約0.2μmとなっている（図33）

133 Pa，30分間加熱の場合，3時間加熱と比較して花弁状の外形はみられず（図34），その前駆

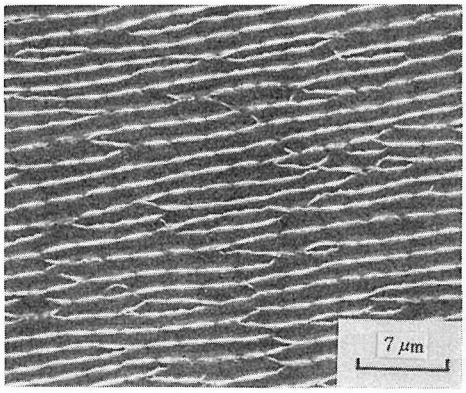


図26　$O_2$1330Pa，1時間加熱した（110）面

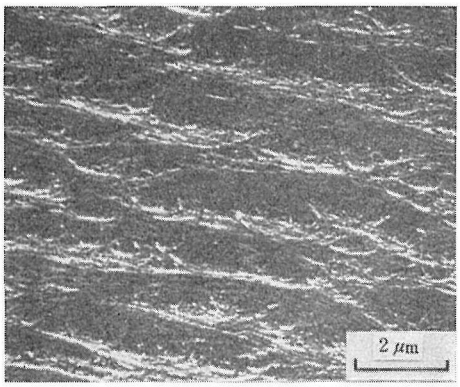


図29　$O_2$1330Pa，5分間加熱した（110）面

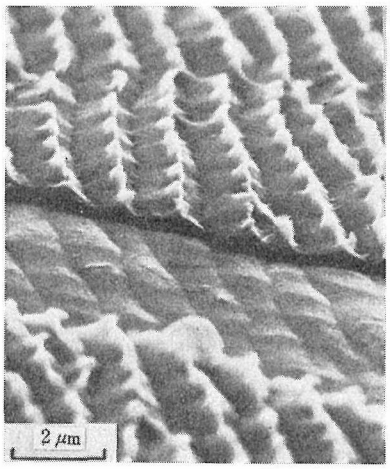


図27　図26の試料の断面

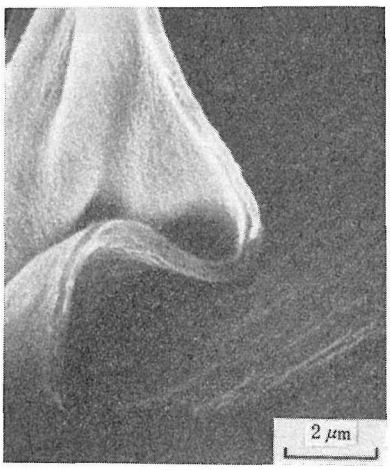


図30　図29の試料の断面

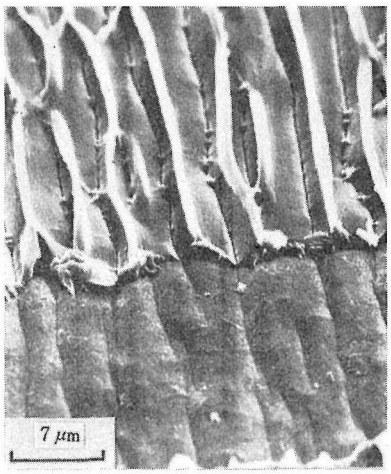


図28　$O_2$1330Pa　30分間加熱した（110）面の断面

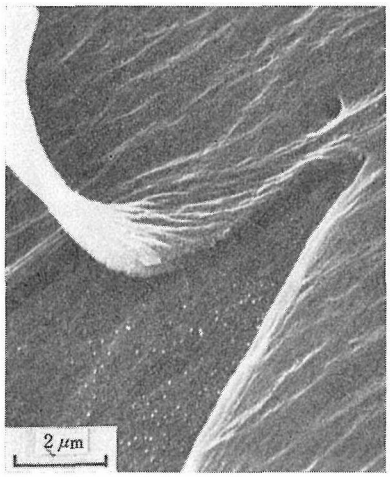


図31　図29の試料のはく離した膜の断面

体の形をしている．

133 Pa，5分間加熱では，これまでのような特徴的な模様は見られず，厚さ約0.5 μmの小さな凹凸を有する炭素膜（図35）で覆われ，黒色を呈している．

1330Pa，1時間加熱では，133Pa，30分間加熱の模様に類似しており（図36），同様に花弁状の前駆体と思われる．

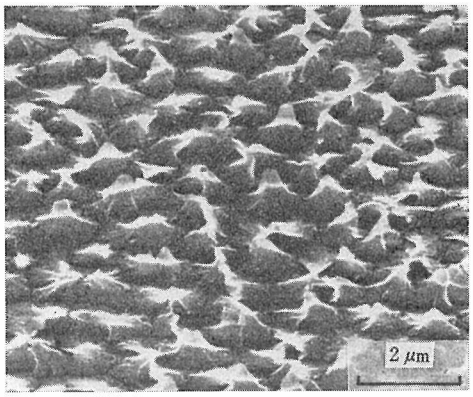


図32　$O_2$133Pa，3時間加熱した（111）面

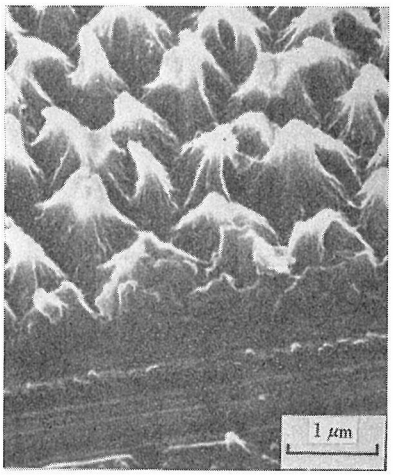


図33　図32の試料の断面

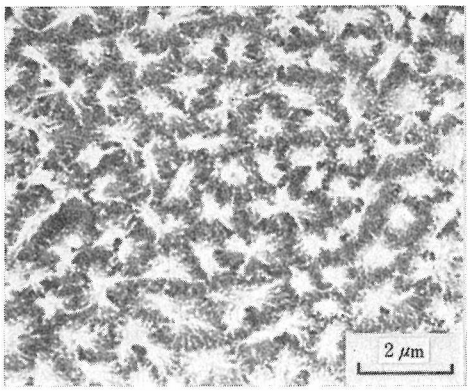


図34　$O_2$133Pa，30分間加熱した（111）面

1330 Pa，30分間加熱では，八面体の外形と同じ方向をもったトライゴンがみられ(図37)，表面はまるいくぼみを有するが比較的なめらかな炭素膜で覆われており（図38），その厚みは約0.5 μmである．この膜も下地から，はく離する傾向（図39）がある．

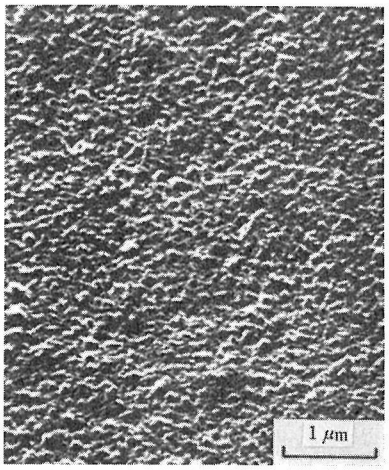


図35　$O_2$133Pa，5分間加熱した（111）面

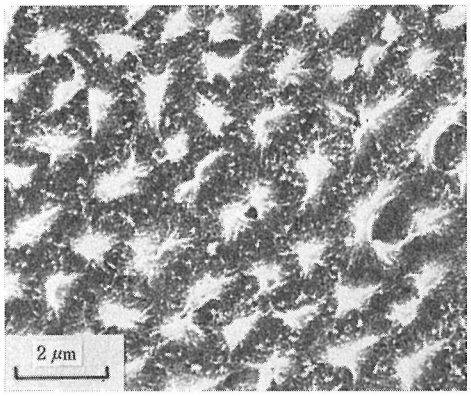


図36　$O_2$1330Pa，1時間加熱した（111）面

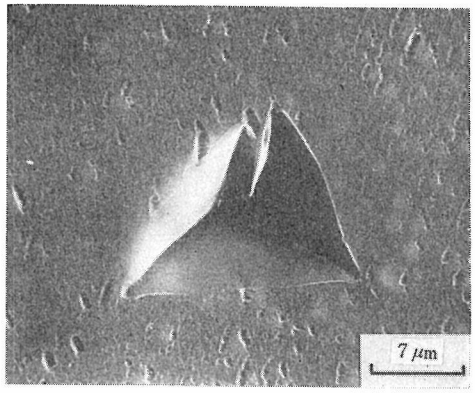


図37　$O_2$1330Pa，30分間加熱した（111）面

1330 Pa，5分間加熱の場合も表面の炭素膜は30分間加熱の場合とよく似ており（図40），同様に下地からはく離する傾向がある（図41）．炭素膜の厚みは約0.5μmである．

6.2.4　考　　察

（100）面は酸素圧力50 Pa，830℃の加熱では，

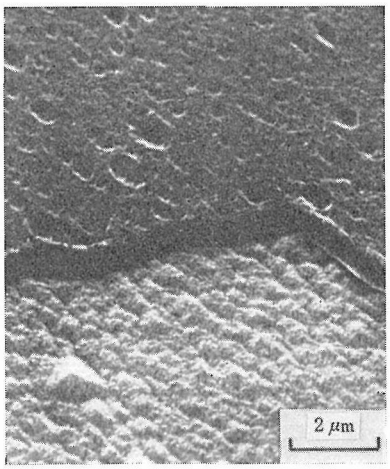


図38　図37の試料の断面

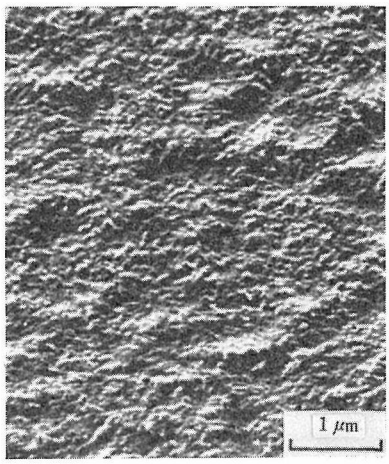


図40　$O_2$1330Pa，5分間加熱した（111）面

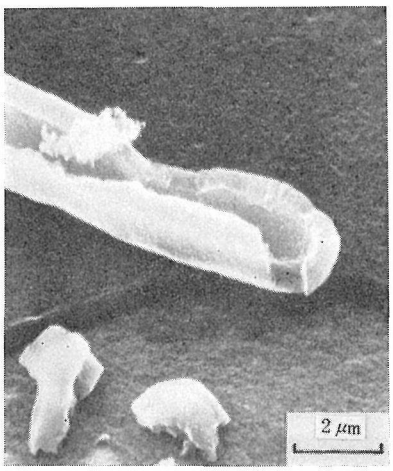


図39　図37の試料のはく離した炭素膜

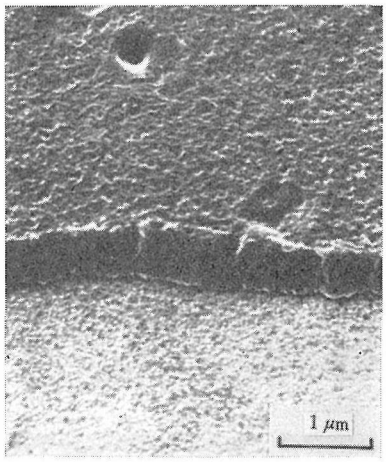


図41　図40の試料の断面

炭素膜に覆われず，850℃ 以上で表面に炭素膜が生成するといわれていた[22]．しかし，これまでの実験条件のなかで 133 Pa，3時間，及び 1330 Pa 30分間加熱を除いて，表面は黒色を呈しなくても透明な炭素膜で覆われていることが明らかとなった．黒色を呈する 133Pa，3時間加熱の場合，炭素膜の厚さは約 1 μm で，その表面は径約1.5μm の不規則な形の丘状の集りとなっている．また同じような丘状の膜は，1330Pa 1 時間，及び133Pa 30分間加熱でも観察されるが，その厚さはいずれも約0.2μm で透明であり，黒く見えるか否かは，その厚さによるものと考えられる．

酸素圧力 1330 Pa の場合，図19，図20に見られるように大きな円形状の食像が観察され，1時間加熱においては（図42）これまでの段階的に円形状になっているのではなく円錐状となっており，その斜面に丘状の炭素膜の析出が見られる．加熱時間が 5 分間の場合，133Pa，1330Paのいずれでも厚さ約 0.2 μm の細かな凹凸を有する炭素膜であるが，30分間になると，1330 Pa では炭素膜は生じず，133 Pa では丘状の炭素膜 が 析出している．更に長時間になると丘状の炭素膜で覆われることから，炭素膜の析出方法に二種類あるのではないかと推定される．一つは短い時間に生じるもので，ダイヤモンド表面の酸素による黒鉛化であり，他の一つは，ダイヤモンドがエッチングを受け炭素と酸素が系内で平衡状態となり，気相から例えば $2CO \rightarrow CO_2 + C$ のような反応によって表面に析出するものである．酸素圧 133Paの場合に厚い炭素膜で覆われていることは，酸素が少ない

ため平衡状態に達するのが早いためで，1330 Paでは，平衡状態に達するまでに到っていないと考えることができる．1330 Pa，30分間で炭素膜が生じないのは，ダイヤモンド表面と酸素の作用で生じた黒鉛成分も酸素によってエッチングを受け反応したものと考えられる．厚い丘状の炭素膜は，閉鎖系のために，二次反応によって生成したのであろうが，ではなぜ丘状の模様となるかは明らかでない．しかし133 Pa 3時間加熱した試料の炭素膜を硫酸と硝酸の混合液でとりのぞき，食像を観察すると，図43のような，図11の丘状の模様の大きさとほぼ一致する食像がみられ，下地の影響があることを推定できる．

（110）面では，木葉状となるのが特徴的であるが，133 Paと1330 Paでは，木葉状の模様の大きさに差がみられる．また図27及び図28からわかるように，木葉状の溝は，下地のダイヤモンドの溝と一致しており，密接に関係していることが推察できる．1330 Pa 5分間加熱の場合に炭素膜が二層からなっている（図31）ということは，（100）面で述べた二段階の炭素生成過程を示しており，更に，その炭素膜が下地からシート状にはく離することから，第一段階の炭素膜が下地のダイヤモンドと平行に配列していることを予想させる．一方，133 Pa，5分間加熱では図25に見られるようにこまかな凹凸が見られるだけで木葉状模様は認められず，30分間加熱では厚さ約0.5μmの木葉状の模様が観察され，3時間では明確な木葉状となり，最も厚いところで約1 μmとなっている．時間の経過と共に厚みを増すところは先の（100）面と同じで平衡状態からの炭素の析出によると考えることができるが，1330 Pa，30分間と1時間加熱での木葉状模様は，133Paにみられた木葉状模様の前駆体というより更に大きくなったものと考えることができ，先の（100）面とは逆の関係になっている．5分間加熱において1330 Paの方に木葉状模様が見られるのに対し，133Paでそのような模様が見られないことは，酸素が多い条件でそのような模様が生じやすいことを示している．このようにみてくると，（110）面の木葉状模様は，他の面とことなり，ダイヤモンドの酸素によるエッチングの進行，及び下地のダイヤモンド面と密接な関連があることを示している．このことは，

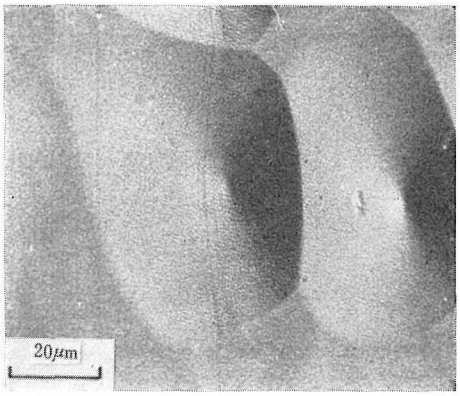


図42　$O_2$1330Pa，1時間加熱した（100）面

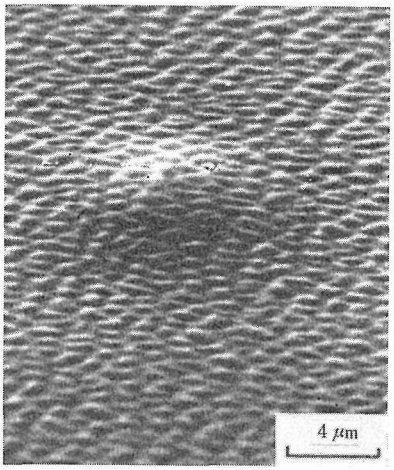


図43　$O_2$133Pa，3時間加熱した（100）面の食像

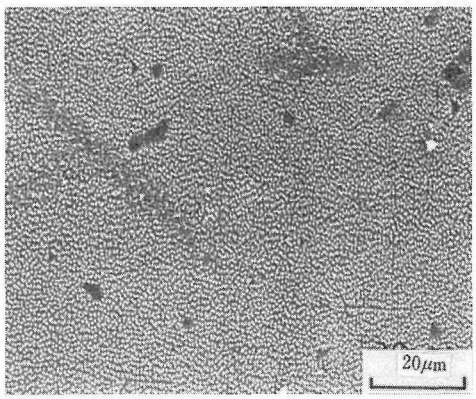


図44　$O_2$133Pa，3時間加熱した（111）面

図22，27，28にみられる木葉状の溝と，下地のエッチングによる溝の一致，及び，木葉状模様の配向性からも考えることができる．初期的な段階については，図25で模様がみられないことから，模様が生じる過程と異なる過程が存在するものと考えられ，そのことは図31の二層からなる炭素膜か

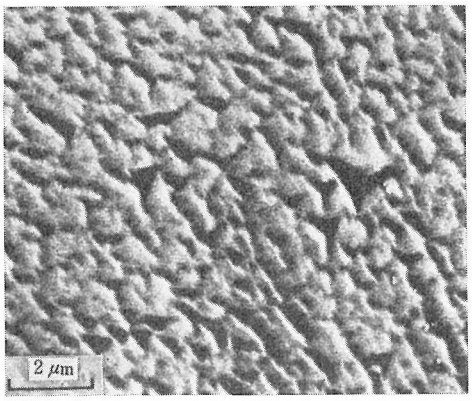


図45　$O_2$133Pa，3時間加熱した（111）面の食像

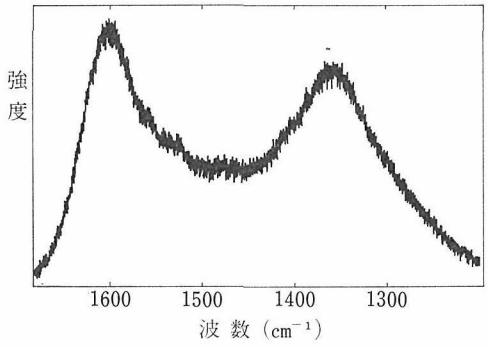


図46　$O_2$1330 Pa，1時間加熱した（100）面上の炭素膜のラマンスペクトル

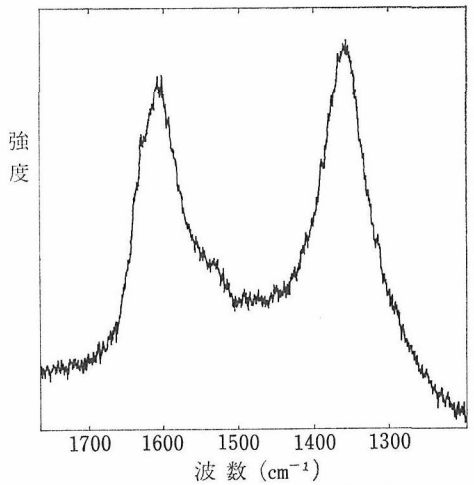


図47　$O_2$1330Pa，3時間加熱した（110）面上の炭素膜のラマンスペクトル

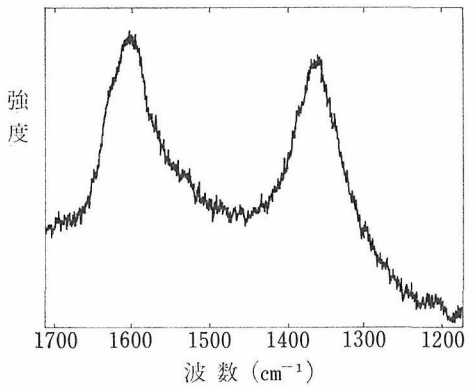


図48　$O_2$1330Pa，3時間加熱した（111）面上の炭素膜のラマンスペクトル

ら推測できる．

（111）面で見られる特徴は，133 Pa，3時間加熱で生じる花弁状に発達した炭素膜（図32）で，133Pa，30分間加熱（図34）と1330Pa，1時間加熱（図36）が花弁状の初期的状態を示している．更に133，1330Paでの5分間加熱の場合，いずれも小さな凹凸を有する炭素膜（図35，40）で，（100）面同様二段階による炭素膜析出が起こっているものと考えられる．

1330 Pa，30分間加熱では，図37でわかるように，酸素によるエッチングで，ダイヤモンド表面に大きなトライゴンが生じていながら，周りの炭素膜には小さな凹凸が観察されるだけで，特有な形をした模様はみられない．このことは，花弁状の模様が，ダイヤモンドのエッチングだけで生ずるものではないことを示している．また133Pa，3時間加熱の場合（図44），花弁状の炭素膜が生成しない個所がいくつか見られるが，それらはSEMによる観察時に，電子線による帯電現象は起こらず，炭素膜で覆われていると考えることができる．エッチングによって生じたトライゴンの所にも花弁状の炭素の析出は見られず，下地のダイヤモンド，もしくは初期段階で生じた炭素膜が花弁状の炭素の析出に影響を及ぼしていると考えられる．133 Pa，3時間加熱によるダイヤモンド表面の食像は図45に見られるような形で，花弁状の炭素模様との関連は明らかでない．

このようにみてくると，（100）面と（111）面の炭素膜析出傾向はよく似ており，133 Pa，3時間加熱の場合に典型的な模様がみられる．一方酸素圧が大きな1330 Paで典型的な模様がみられないことは，炭素膜の模様は炭素膜のエッチングで生じるのではなく，（100）面で述べたように，系内の炭素—酸素系の平衡状態からの二次反応によるものと考えることができる．

（110）面では，逆に，酸素圧力1330 Paの場合

に典型的な木葉状模様がみられ，しかも，下地のダイヤモンドの食像とも一致しており，酸素によるエッチングとの関連で木葉状模様が生じたものと考えられる．

(111) 面に酸素によって生じた炭素膜は，下地のダイヤモンドと平行に配向したグラファイト層を有する[23]といわれているが，(111)，(110) 面での，初期段階の炭素膜がはく離する傾向は，そのような配向性を示していると考えられる．しかし，典型的な模様を有する炭素膜の配向については明らかではない．

酸素圧 1330 Pa，1時間加熱して得た炭素膜をビオデン膜ではく離し，電子顕微鏡用銅メッシュの上でラマンスペクトルを測定した（図46，47，48）．いずれの膜もほぼ 1600cm^{-1} 及び 1360cm^{-1} にピークを示し，ラマンスペクトルからは結晶性の低い（黒鉛化が進んでいない）炭素とみなされる．(111) と (110) 膜については，二つのピーク高の相対比，半価幅にあまり差はなく，構造的に類似のものと推定される．一方 (100) 膜が示す線幅は，前二者に比べ広く，さらに結晶性が低い炭素であることを示している．このスペクトルからは，2100～2200cm^{-1} 域に期待される三重結合によるシグナルは測定できなかった．(111) 膜と (110) 膜がその生成過程が異なると思われるにもかかわらず，ラマンスペクトル的に構造が類似していることは興味ある点で，炭素膜の配向性や，生成過程についてさらに検討が必要である．また (100) 面の透明な膜に関しても，(100) 面についてのみ考えれば，厚さによるものと言えるが，炭素膜の厚さと透過性の問題，更には微細な構造についても検討を要する．

参考文献

1) R. M. Barrer: J. Chem. Soc. **1936** 1256, 1261
2) J. B. Marsh and H. E. Farnsworth: Surf. Sci **1** 3 (1964)
3) J. J. Lander and J. Morrison : ibid. **4** 241 (1966)
4) R. Sappok and H. P. Boehm: Carbon **6** 283, 573 (1968)
5) J. M. Thomas, E. L. Evans, M. Barber and P. Swift: Trans. Farady Soc. **67** 1875 (1971)
6) R. C. Bansal, F. J. Vastola and P. L. Walker Jr. : Carbon **10** 443 (1972)
7) Thaddeus Gora, Ralph Staley, J. D. Rimstidt and J. Sharma: Phys. Rev. B**5** 2309 (1972)
8) T. W. Haas, J. T. Grant and G. J. Dooley Ⅲ: J. Appl. Phys. **43** 1853 (1972)
9) R. G. Cavell, S. P. Kowalczyk, L. Ley, R, A. Poolak, B. Milles, D. A. Shirley and W. Perry: Phys. Rev. B**7** 5313 (1973)
10) F. R. McFeeley, S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. G. Cavell, R. A. Pollak, and D. A. Shirley: ibid B**9** 5268 (1974)
11) P. Cadman, J. D. Scott and J. M. Thomas: J. C. S. Chem. Comm. **1975** 654
12) J. M. Thomas and E. L. Evans : Diamond Research **1975** 2
13) P. G. Lurie and J. M. Wilson: ibid. **1976** 26
14) P. G. Lurie and J. M. Wilson: Surf. Sci. **65** 453 (1977)
15) S. Evans and J. M. Thomas: Proc. Roy. Soc Lond. A**353** 103 (1977)
16) S. Evans: ibid. A**360** 427 (1978)
17) S. Evans and J. M. Thomas : Diamond Research **1978** 31
18) S. Matsumoto, H. Kanda, Y. Sato and N. Setaka: Carbon **15** 299 (1977)
19) S. Matsumoto and N. Setaka: Carbon **17** 203 (1979) 中の文献を参照．
20) T. Evans and P. F. James : Proc. Roy. Soc. Lond. A **277** 260 (1964)
21) G. Davies and T. Evans : Proc. Roy. Soc. Lond. A **328**, 413 (1972)
22) T. Evans and C. Phaal: Proc. Fifth Biennial Conf. on Carbon, Vol. **1**, p147 (1961)
23) T. Evans and D. H. Santer : Phil. Mag. **6**, 429 (1961)
24) J. C. Angus, H. A. Will, and W. S. Stanko: J. Appl. Phys. **39** 2915 (1968)

7. ダイヤモンドの気相合成に関する研究

7.1 トレーサー法による基礎研究

7.1.1 はじめに

低圧下で，炭素化合物の気体を用いてダイヤモンドを成長させる方法は，1962年のアメリカ特許[1]をはじめに，主にソビエトとアメリカで研究されてきた．それらのダイヤモンドの成長は，電子回折，X線回折，化学分析，密度測定等を行っているが，重量増と，その密度に主たる根拠がおかれている[2,3,4]他に，ダイヤモンドのウィスカー[5,6]及び球形結晶を合成した報告[7]もあるが，その後単結晶を用いての気相からの成長については報告がみられない．

他に低圧下では物理的手段のイオンビームを用いて，他の基体，例えばシリコン，塩化ナトリウム，塩化カリウム等，の上にダイヤモンドに似た構造の多結晶膜を析出させたという報告[8,9]もみられ，X線回折，電子線回折の結果はダイヤモンドと一致している．

気相からのダイヤモンド成長では，ダイヤモンドと共に，ダイヤモンド構造をとらない炭素が必ず析出することが実験を複雑にしている．炭素の除去法の一つは，オートクレーブ中で，水素50気圧，温度1000℃以上に加熱する方法[10,11]で，炭素の99.99%が除去され，その際ダイヤモンドは0.5%以下しか減少しない．もう一つは空気中での加熱による方法[3]で，この方法であれば試料を装置から取出す必要はなく，繰返し操作が簡単に行える利点がある．

高圧による合成法と比較して，低圧下での合成法では，大きな結晶を作ることは困難であるが，半導体への利用が期待される薄膜の合成が可能で，また，半導体用の不純物元素の導入も，高圧合成法と比較して容易という利点がある．

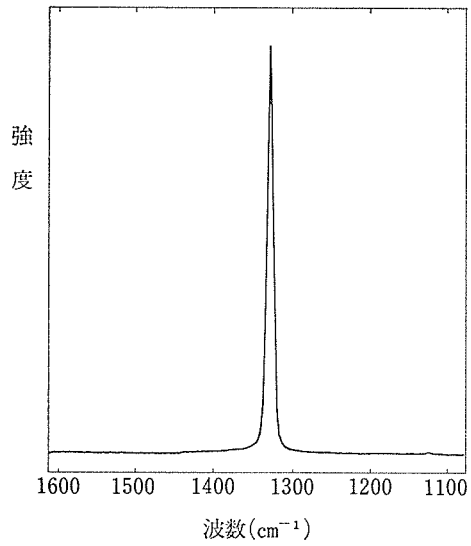
天然における炭素の存在比は，^{12}C が98.89%，残り1.11%は ^{13}C で，ダイヤモンドでは，^{12}C が天然よりわずかに多いといわれている[12]が，ほぼ天然と同じで，^{12}C がほとんどと考えてよい．X線回折や，電子線回折は同じ元素で質量数が違っていても質量数の異なる元素を識別することはできない．基体のダイヤモンドが ^{12}C であれば，反応ガスに質量数の異なる炭素例えば ^{13}C を用い，質量数の差によって信号の異なる検出方法を用いれば，その成長の確証を得ることが可能となってくる．

その検出法の一つとして，同位体シフトが信号に現われるラマンスペクトルを挙げることができる．炭素のラマンスペクトルは，その構造によって異なり，^{12}Cのダイヤモンドは $1332cm^{-1}$，グラファイトは$1580cm^{-1}$，無定形炭素は$1600cm^{-1}$と$1360cm^{-1}$にラマン線が現われる（図1）．炭素の同位体 ^{13}C では図2のようにそれぞれ $1284cm^{-1}$，$1518cm^{-1}$，$1537cm^{-1}$ と$1307cm^{-1}$ へシフトし（図2）炭素の質量数による識別と，構造に関しても情報を得ることが可能である．また更に，図1からも明らかなように，基体のダイヤモンドの黒鉛化も検出することができる．このように，ダイヤモンドの気相成長の実験条件の検討には，良い条件を備えており，しかも ^{13}C の化合物は市販されていることから好都合といえる．

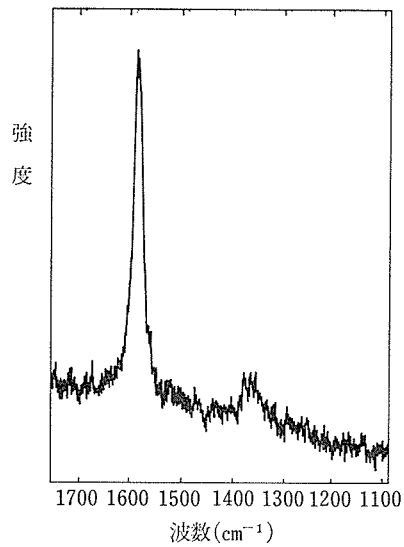
^{13}Cで標識付けしたメタンを反応ガス，粒径0—1 μm の合成ダイヤモンドを基体として，気相成長の実験を行い，ダイヤモンドと無定形炭素のラマンスペクトルの信号から，両者の析出量について相対的に比較検討を行った．その結果，133 Paと 13 Paで無定形炭素と共にダイヤモンドが析出し，温度が低いほどダイヤモンドの割合が大きくなることが明らかとなった．また，これまで1600℃以上といわれていたダイヤモンドの黒鉛化が，粉末ダイヤモンドの場合1000℃以下でも起こることが判明した．

7.1.2 実験方法

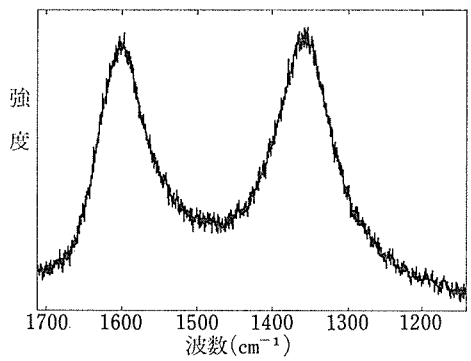
基体のダイヤモンドとしては，東名ダイヤモンド社製（粒径0—1 μm）及びデビアス社製（粒径0—1/2 μm）の合成ダイヤモンド粉末を酸及び水で洗浄したのち，水素気流中1000℃で1時間熱処



(a) ダイヤモンド

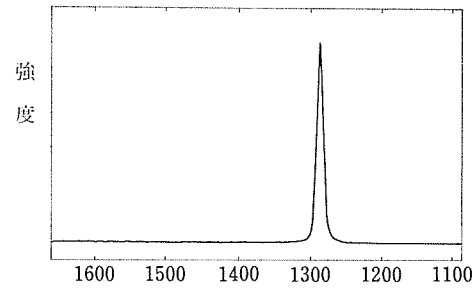


(b) グラファイト

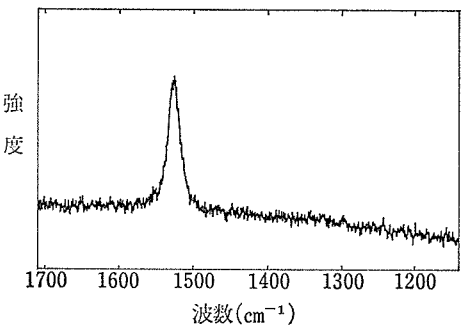


(c) 無定形炭素

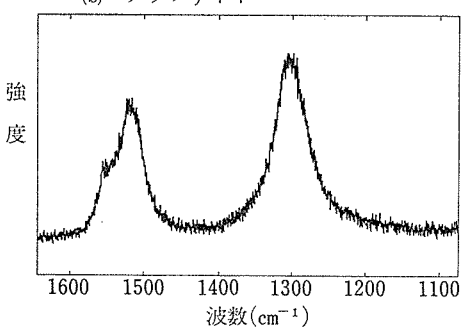
図1 ^{12}Cの同素体のラマンスペクトル



(a) ダイヤモンド



(b) グラファイト



(c) 無定形炭素

図2 ^{13}C の同素体のラマンスペクトル

理し，ラマンスペクトルでグラファイトのラマン線が現われないのを確認して用いた．

熱処理したダイヤモンド粉末を真空系（図3）に入れ，2～3×10^{-7}Pa の真空度にした後，^{13}C で標識付けしたメタン（^{13}C 含量90原子%）を所定の圧力まで入れその後加熱した．

取り出した試料はそのままラマンスペクトルを測定し，その後析出した黒鉛成分を取り除くため，水素気流中で熱処理を行った．

ラマンスペクトルの測定は，Ar^+ レーザーを光源とし，4880Åの励起光で行った．

7.1.3 実験結果

メタン圧 133 Pa での実験結果を表1に示す．ここで結果の欄の○は 1284cm^{-1} 付近にラマン線

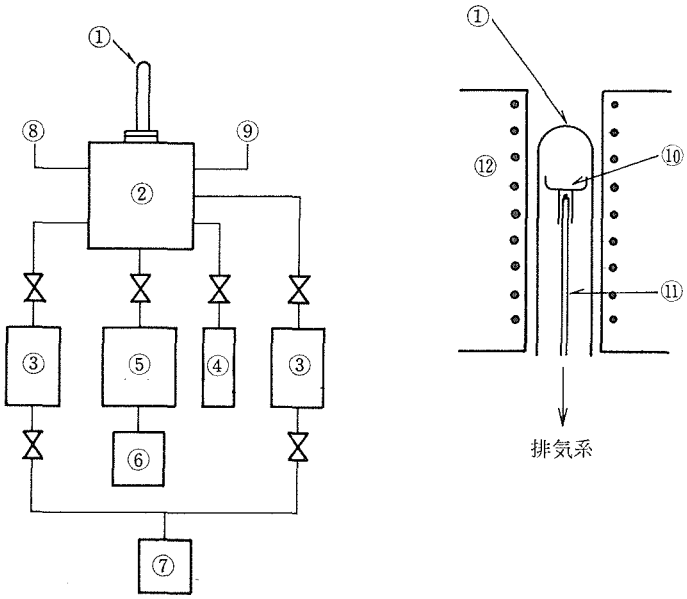


図　3　真空排気装置と加熱部の構成
1　反応管，2　マニホールド，3　ソープションポンプ，4　同位体導入部　5　チタンゲッターポンプ，6　イオンポンプ，7　ロータリーポンプ　8　電離真空計　9　ピラニー真空計
10　試料皿，11　熱電対，12　加熱炉

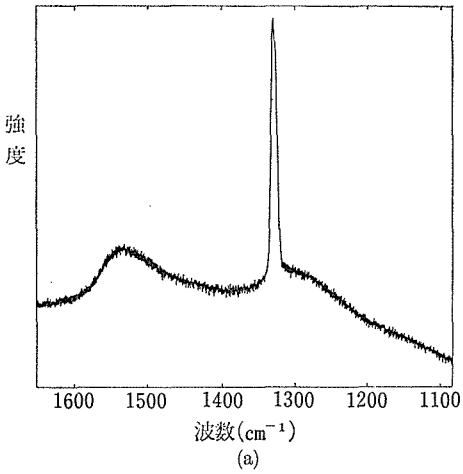
の極大を示す場合，△は 1320^{-1} 付近から 1290 cm^{-1} 近くにかけて平らなラマンスペクトルを示し，×は 1310cm^{-1} 付近から低波数側になだらかな下降線を示した場合に記した．^{13}C ダイヤモンドのラマンスペクトルは 7.1.1 で述べたように 1284cm^{-1} に，無定形の ^{13}C は 1307 cm^{-1} にラマン線を示す．ラマンスペクトルの解析については8章で詳しく述べるが，1284 cm^{-1} にラマン線の極大を示す場合は ^{13}C ダイヤモンドと考えることができ，また 1320cm^{-1} 付近から 1284 cm^{-1} にかけて平らなスペクトルを示す場合は，^{13}C の無定形とダイヤモンドが共存しているものと考えられる．更に 1310cm^{-1} 付近から低波数側へ下降線を示すスペクトルの場合，無定形の ^{13}C が主になっているものと考えられる．表1の試料 No. 4 までは基体として東名ダイヤモンド社製の粒径0—1 μm の粉末を用いたもので，No. 3 までのラマンスペクトル（図4）から，温度が低いほど1284 cm^{-1} 近くの肩が高くなり，温度800℃，8時間の No. 3 ではほぼ平らとなってダイヤモンドの成長の可能性を示している．加熱時間を更に長く45時間とした試料 No. 4 のラマンスペクトル（図5）では，1284cm^{-1} にわずかな極大を示し加熱時間の効果が明らかなことがわかる．この試料

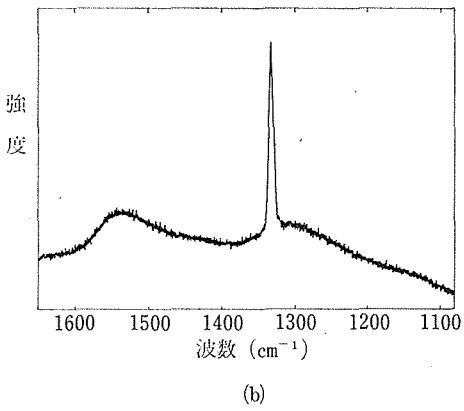
表1　メタン圧力133Pa でのダイヤモンド気相成長実験の条件と結果

試料番号	ダイヤモンド基体	温度(℃)	時間	結果
1	東名ダイヤモンド社製	850	8	×
2	〃	820	8	×
3	〃	800	8	△
4	〃	800	45	○
5	デビアス社製	800	7	×
6	〃	800	10	×
7	〃	800	30	○
8	〃	800	35	○
9	〃	750	19	×
10	〃	750	168	○

No. 4 を水素気流中で950℃ 13時間加熱し，無定形炭素の割合を少なくした場合のラマンスペクトル（図6）では，1284cm^{-1} の極大が顕著となっており，ダイヤモンドが気相で成長することと，水素でのクリーニングが有効であることを示している．

次にデビアス社製の粒径0−1/2μm の粉末を用い，800℃ で加熱時間と，基体の影響について検討した．表1中 No. 5 から No. 8 までの加熱時間を変化させたもののうち加熱時間が30時間を越え





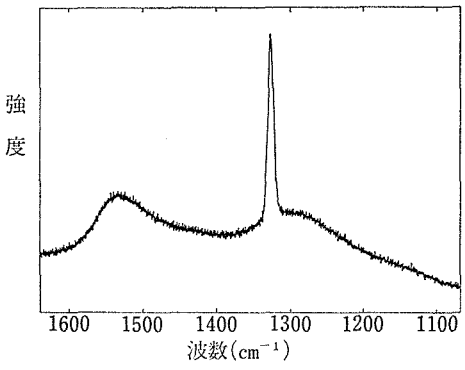


図4　温度によるラマンスペクトルの変化
（メタン圧133Pa，8時間加熱）
(a) 850℃，(b) 820℃，(c) 800℃

るとダイヤモンドの割合が多くなってくることがわかる（図7）．No.4までの東名ダイヤモンド社製の粉末と比較して，同一条件での実験は行っていないが，基体の影響と考えられる顕著な差は見られなかった．

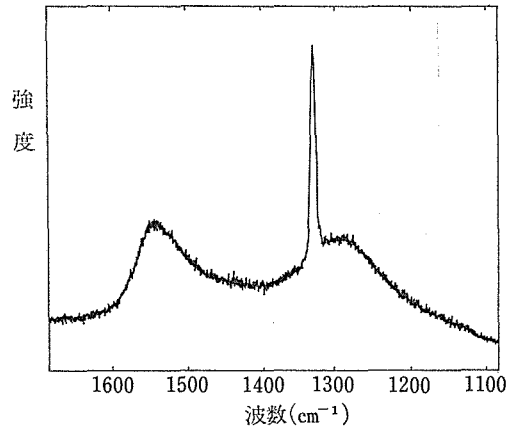


図5　メタン圧力133Pa，温度800℃，45時間加熱のラマンスペクトル

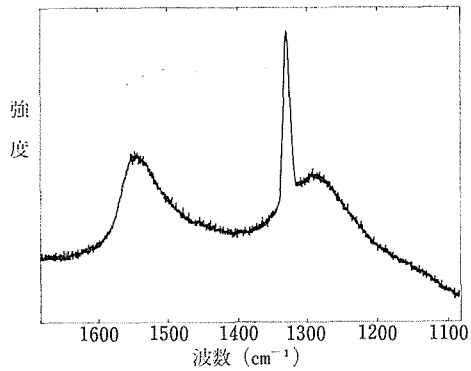


図6　水素気流中950℃13時間熱処理した図5の試料のラマンスペクトル

No.1からNo.3までの試料のラマンスペクトルから，温度が低いほどダイヤモンドが生成しやすい傾向がみられたので，さらに低温の750℃での実験を試みた（表1 No. 9, No. 10）メタンの分解が遅く時間を要するが，加熱時間168時間の試料 No. 10（図8）では，800℃，45時間の試料 No.4 より良い結果がえられ，温度が低いほど無定形炭素と比較して，ダイヤモンドが析出しやすいものと考えられる．

メタン圧力を13Paとした場合，析出する炭素量が少ないため，133 Paと同一のメタン量とするには，13 Paでの実験を10回繰返す必要がある．その際，1回当りの析出炭素量が少ないので，更に高温にして析出速度を大きくしてもよいと考え，温度900℃ 加熱時間1時間の操作の繰返しを試みた．

6回及び10回繰返した場合のラマンスペクトル

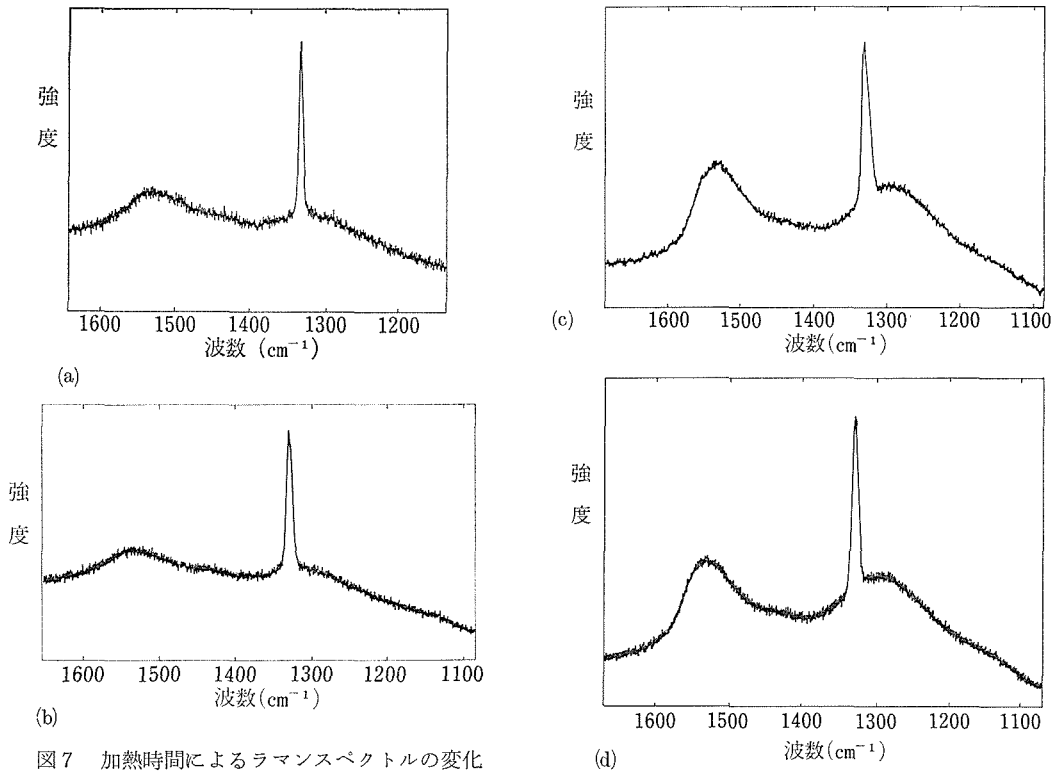


図7　加熱時間によるラマンスペクトルの変化
（メタン圧力133Pa，加熱温度800℃）
(a)　7時間，(b)　10時間，(c)　20時間，(d)　35時間

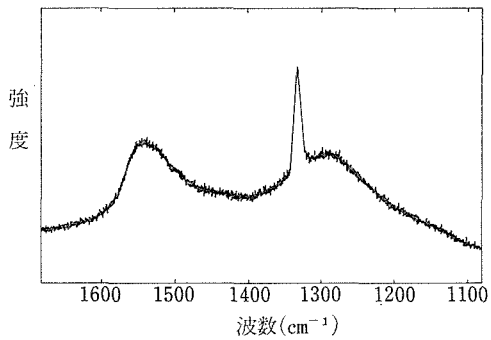


図8　メタン圧力133Pa，温度750℃，168時間
加熱した試料のラマンスペクトル

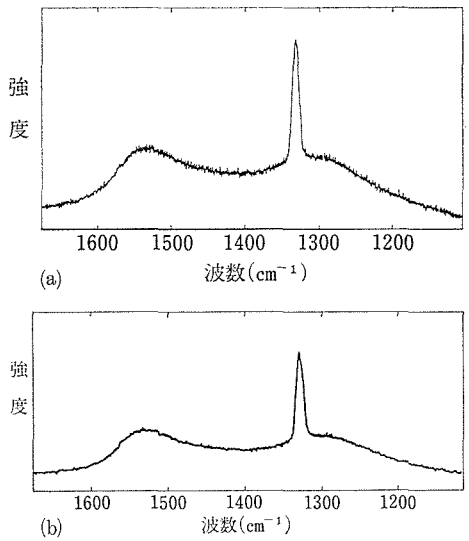
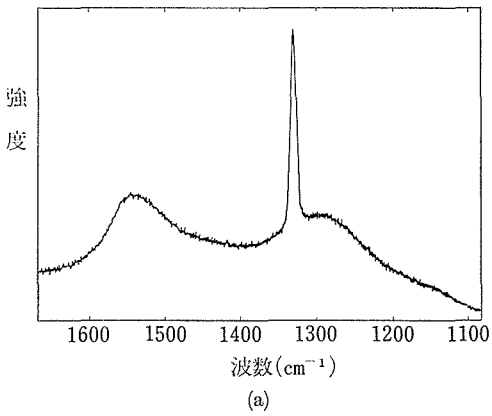


図9　メタン圧力13Pa，温度900℃，1時間加
熱を繰返した試料のラマンスペクトル
(a)　6回，(b)　10回

（図9）は 1320cm^{-1} から 1284cm^{-1} にかけて平らなスペクトルを示しダイヤモンド成長の可能性を示している．水素気流中で加熱して無定形炭素の量を少なくしたスペクトル（図10）では 1284 cm^{-1} に極大を示し，ダイヤモンドが成長していることを示している．

メタン圧力1330 Pa，温度830℃で8時間加熱した場合（図11），1307cm^{-1} に極大を有し，これまで見られなかったラマンスペクトルを示している．1307cm^{-1} のラマン線は先に述べたように ^{13}C



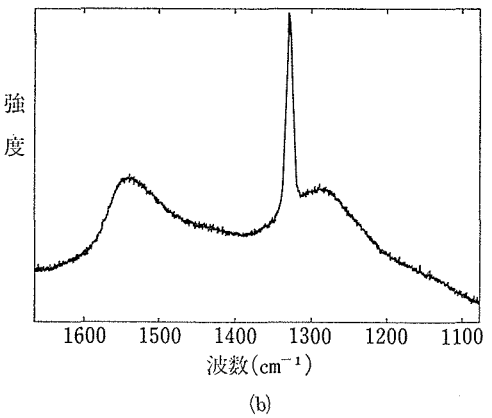


図10　水素気流中で熱処理した図9の試料のラマンスペクトル
(a)　950℃13時間(図9の(a)),
(b)　1000℃12時間(図9の(b))

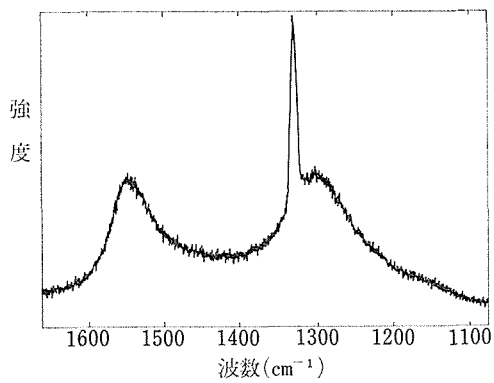
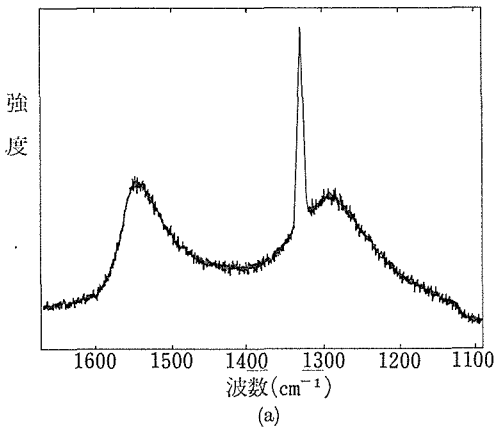
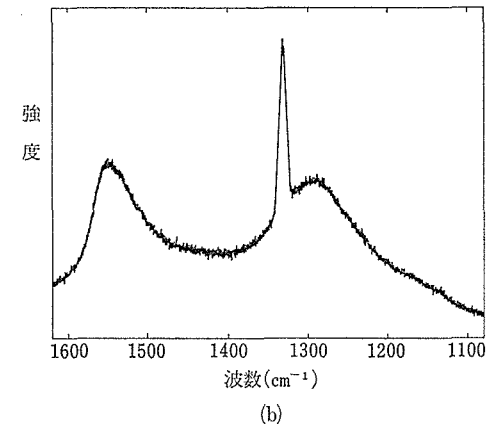


図11　メタン圧力1330Pa，830℃，8時間加熱した試料のラマンスペクトル

の無定形で観測されるもので，他の条件と比較して，無定形炭素の析出量がダイヤモンドとしての析出量に対して多いことを表わしている．





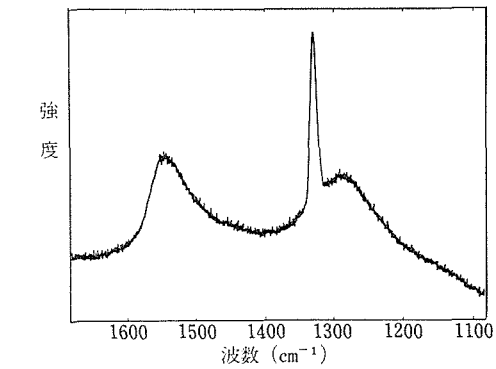


図12　水素による無定形炭素除去におよぼす温度の影響（試料 No. 4）
(a)　850℃14.5時間，(b)　900℃16時間，
(c)　950℃13時間

ダイヤモンドと共に析出する無定形炭素を除去する目的で水素気流中での熱処理を行った．Angus[10]等は共に析出する黒鉛成分を水素50気圧下のオートクレーブ中で熱処理して除去している

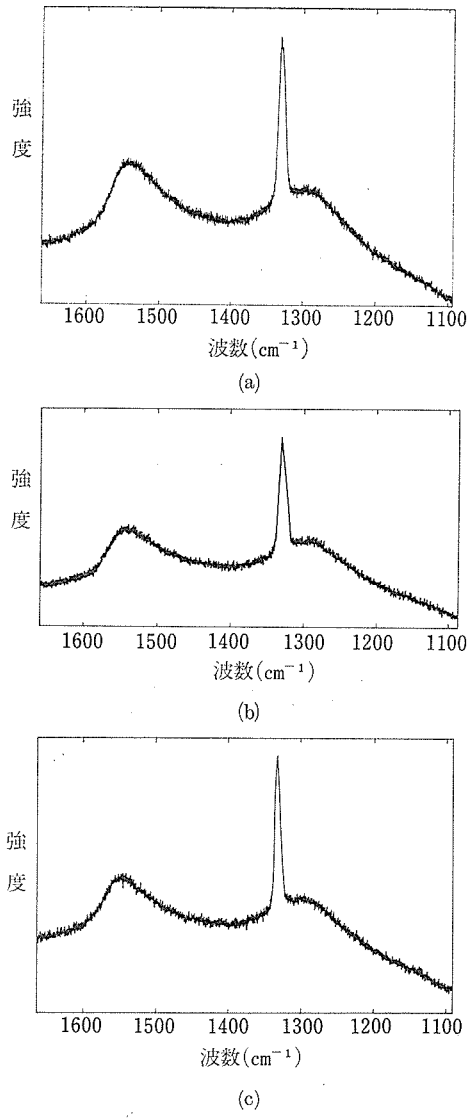


図13　水素気流中790℃での無定形炭素除去効果
（試料 No. 8）
(a)　12時間, (b)　24時間, (c)　48時間

が．ここでは黒鉛成分すべてを除去できなくても，1307cm^{-1}の無定形炭素によるラマン線を弱くすることによって，1284cm^{-1}のダイヤモンドのラマン線を観測することが可能となるのではないかと考え，水素気流中での熱処理を行った．試料No. 4を水素気流中，温度を変えて処理したもののラマンスペクトル（図5，図12）では温度による影響は，1284 cm^{-1}のラマン線の強度に関してはほとんど見られず，それぞれ無定形炭素の除去効果があることを示している．一方，合成温度とほぼ等しい790℃で加熱時間を変えて処理した試料では（図13）無定形炭素の除去効果がほとんど見られず，有効な温度範囲の存在を示している．

7. 1. 4　考　　察

メタン圧力133 Pa，温度800℃で加熱時間を変化させた場合（図7），30時間を越えて加熱した試料では，1284 cm^{-1}のラマン線が出現するが，それ以下の場合，1284 cm^{-1}に極大を示すラマンスペクトルとはならない．しかしながら，極大を示さないからといってダイヤモンドが成長していないとは考えられない．8章で詳しく述べるが，ダイヤモンドと無定形炭素に対するラマンスペクトルの感度を考慮すれば，ダイヤモンドの成長層が薄くラマンスペクトルの感度にまで達していないと考えた方が妥当である．加熱時間が長くなれば1284 cm^{-1}に極大を示すようになるのは，ラマンスペクトルの感度にまでダイヤモンドが成長した結果と考えられる．

^{12}Cのダイヤモンドは1332cm^{-1}に鋭いピークをもつラマンスペクトルを示すが，気相で成長した^{13}Cのダイヤモンドの場合，1284cm^{-1}に現れるスペクトルは幅の広いものとなっている．この原因としては，無定形炭素による1307 cm^{-1}のスペクトルとの積み重なりと，成長したダイヤモンドの結晶子による問題，すなわち結晶子の大きさ及び構造の乱れ，の二つが考えられる．初めの無定形炭素のスペクトルとの重なりについては，水素処理をすることによって無定形炭素の量を少なくした場合，幾分鋭くなるが，根本的な改善とはなっておらず，重なりによるものは本質的なものとは考え難い．2番目の結晶子による問題については，8章でも触れるが，まず一つは，結晶子が非常に小さいために起こるものと考えられる．後で述べるように，結晶子は100Å の大きさにも達していないのではないかと考えられ，原因の一つであると思われる．気相成長したダイヤモンドの結晶構造の乱れについては，反射率の測定から欠陥が多いと推定している報告[2]もあり，十分考慮しなければならない問題である．結晶子の大きさと，構造の乱れのどちらが支配的かという点については明確ではないが，両方の相乗効果も考慮すべきであろう．

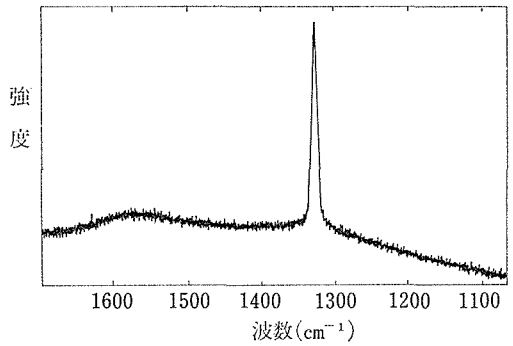


図14　10^{-6} Pa，990℃ 1時間加熱したダイヤモンドのラマンスペクトル

メタン圧力133Paでの一連の実験で温度が低いほど，ダイヤモンドのラマン強度が大きくなり，見掛け上，ダイヤモンドが成長しやすいことを示している．ダイヤモンドの黒鉛化は真空中では，1600℃を越えると起こるといわれているが[13]，欠陥の多い気相成長したダイヤモンド粉末の場合，黒鉛化が，より低温で起こることによって，ダイヤモンドのラマン強度が小さくなることも考えられる．ダイヤモンド粉末を10^{-6}Paの真空中で990℃に加熱した場合，ラマンスペクトルには1580 cm^{-1} 付近にピークが現われ，黒鉛化が起こることを示している(図14)．またメタン雰囲気中でも990℃では同様のラマンスペクトルを示し黒鉛化が生じる（図15)．しかしながら，13 Pa，900℃では，ダイヤモンドの成長が観測され，900℃以下では成長したダイヤモンドの黒鉛化は無視してよいものと考えられる．それではなぜ温度が低い方がダイヤモンドになりやすいのだろうか，考えられることは，温度が低いほどメタンの分解が遅く，したがって炭素の供給が除々に行われ，ダイヤモンドの成長に適しているということであろう．定量的には更に実験を重ねる必要があり，現段階では，十分議論することはできないが，メタン量が少なく，したがって炭素の析出速度が遅い13Pa，900℃でもダイヤモンドが成長しており先に述べた考えと矛盾しないことを示している．

ダイヤモンドと共に析出する無定形炭素の除去に関しては，1284 cm^{-1} のダイヤモンドのラマン線の強度で評価する定性的な実験のみであった．加熱温度による影響をみた図12では，1284 cm^{-1} のラマン線の強度では，温度による差は見られないが，900℃と950℃では1600cm^{-1} 付近にわずかな傾斜がみられ，基体のダイヤモンドの黒鉛化が起きているものと考えられる．更に，熱処理した試料では1537cm^{-1} のラマン線の強度が大きくなっており，無定形炭素の黒鉛化が熱処理によって

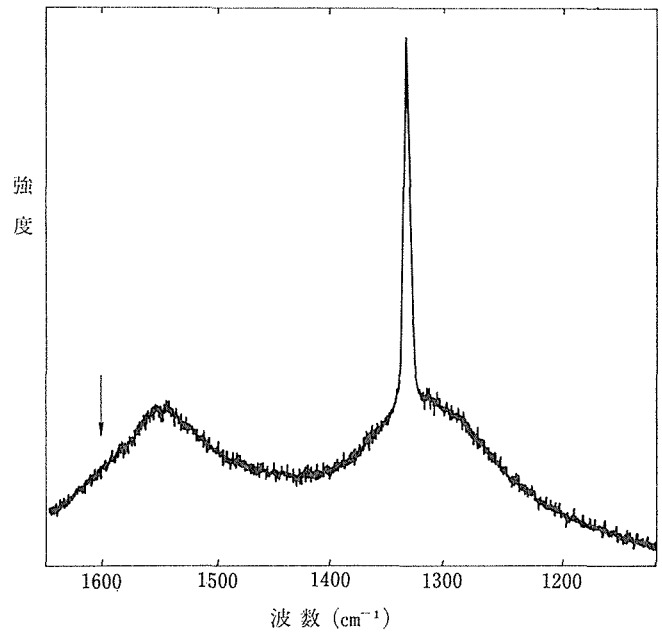


図15　メタン圧力133Pa，990℃に加熱したダイヤモンドのラマンスペクトル

進んでいるものと考えられる．一方，790℃で加熱時間を変えた試料では，ラマンスペクトル（図13）に差はなく，熱処理効果がほとんどみられない．このような結果を考えてみると，水素気流中での熱処理効果はラマンスペクトル的には，無定形炭素の黒鉛化を促進することによって，1306 cm^{-1} のラマン強度が小さくなり，結果的にダイヤモンドのラマン線を強くしていると思われる．もちろん，水素雰囲気中での無定形炭素の除去は，ラマンスペクトルで観測されないからといって起きていないと言うことはできない．両方の効果を考え合せなければいけないのであろう．また，900℃以上での長時間の加熱はダイヤモンドの黒鉛化を起こすことも明らかであり，熱処理温度について十分注意しなければならない．無定形炭素の除去については今後定量的に扱わなければならない問題であり，除去方法も今後の課題である．

炭素の同位体を用いたため，ガスフローの実験が行えず，炭素の供給量が限定される閉鎖系での実験のみであった．その真空系の容量は約1500ccで，133Paのメタン圧力とすれば，導入されるメタン量は約2ccとなる．この2ccのメタン全量が熱分解した場合，生じる炭素量は1.2 mg，炭素の原子数にして 5.5×10^{19} 個である．一方使用したダイヤモンド粉末の比表面積を $20m^2/g$ とすれば（この値は合成ダイヤモンドの場合妥当な値である）試料量 10mg としてその表面積は 2×10^5 mm^2 となる．ダイヤモンド単位表面積当りの原子数は結晶面によって異なり，低指数面の場合，（100）で 1.59×10^{13} atom/mm^2，（110）2.23×10^{13} atom/mm^2，（111）では 1.83×10^{13} atom/mm^2 ある．仮りに単位面積当りの原子数を 2×10^{13} atom/mm^2 とすれば，2ccのメタンからの炭素がダイヤモンドの全表面積に均一に析出したとして，その層は約14単原子層である．加熱による圧力変化からみれば，分解反応を $CH_4\rightarrow C+2H_4$ として，多く見積ってメタン全量の約4割が分解しているであろう．その全量がダイヤモンドとして均一に析出したとすれば，約6原子層，9Åである．熱分解で生じた炭素は一部無定形炭素にもなり，ダイヤモンド層はもっと薄いものとなる．そのように薄いダイヤモンド層はラマンスペクトルでは検出不可能であり，次章で述るが，数＋Å以上の厚さがラマンストペクルでは必要である．これらのことから，ダイヤモンドの成長点と無定形炭素の析出点は異なり，ダイヤモンドは表面に均一ではなく，その成長点のみで大きく成長したと考えられる．どのようなところが成長しやすいのかは明確でなく今後の検討を待たなければならないが，今回明らかな差となって現れなかったが，基体の影響が出てくるとすれば，そのような成長点を多く持っているかどうかというところであろう．

今回は閉鎖系だったので，ダイヤモンドと無定形炭素間の比較のみで，ダイヤモンドの成長速度，無定形炭素の析出速度については検討できなかった．そのような問題についてはガスフロー系での実験と，無定形炭素の選択的除去法を明確にする必要がある．

7.2　ガス侵透法による圧粉体の緻密化

7.2.1　はじめに

ダイヤモンドの焼結は高温高圧にて行われているが[14]ダイヤモンド粉末上にダイヤモンドが気相成長するならば，圧粉体上に析出させることにより高い強度の多結晶集合体が得られるのではないかと期待される．現在までのところは実用に耐えるほどのものは得られていないが，なお改良によりかなりのものが得られる可能性は残されている．

我々の実験中に Fedoseev らも同様の方法を発表したが[15]，彼らもやはり高圧を併用して実用化を目指しているようである．

7.2.2　実験方法

ダイヤモンド粉末（天然 0—0.5μ）の5mmϕ×3 mm のペレットを 2 ton/cm^2 の圧力で成形し，これらを3種の炭化水素雰囲気下で700—1000℃に加熱，炭素の析出を行った．用いた気体はA．1気圧メタン，B．2Torr メタン，C．60Torr ベンゼン＋700Torr アルゴンである．析出条件及び重量，密度の変化を表2にまとめて示す．

3種の雰囲気のうち，A，C の1気圧下での析出実験は熱天秤中で行い，Bの減圧下での実験は真空炉で油回転ポンプのみを働かせながら行った．いずれもフローシステムで，加熱は石英炉心

表2　侵透条件及び重量変化

試料番号	侵透条件				初期重量 (mg)	最終重量 (mg)	相対密度 (%) 初期	最終*** diamond	最終*** graphite
A1	CH_4	latm	750℃	57 h	117.4	23.0	56.9	68.1	74.3
A2	〃	〃	800	24.8	116.0	22.4	56.0	66.8	72.8
A3	〃	〃	850	15.3	116.4	18.8	57.0	66.2	71.3
A4	〃	〃	900	3.3	117.7	12.3	57.2	63.2	66.6
B1	CH_4	2Torr	800	229	116.0	10.4	56.9	62.0	64.8
B2	〃	〃	850	214	227.9**	18.4	57.1	61.8	64.4
B3	〃	〃	900	34.5	110.0	7.6	55.4	59.2	61.4
C1	Ar+C_6H_6*	latm	765	25.8	126.7	24.3	57.1	68.0	74.1
C2	〃	〃	815	10.5	127.8	22.9	57.6	67.9	73.6
C3	〃	〃	860	5	126.8	14.6	57.2	63.8	67.4

* 分圧60Torr　** 試料サイズ6ϕ×4mm，他は全て5ϕ×3mm　*** 析出物が全てダイヤモンド，グラファイトとして計算

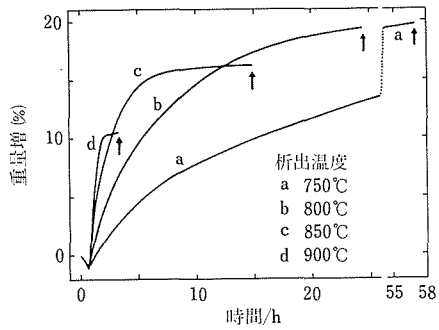


図16　1気圧メタン中で加熱したダイヤモンド圧粉体の重量増加曲線.

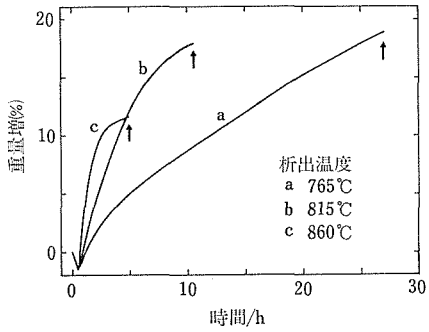


図17　60Torrベンゼン+700Torrアルゴン中で加熱したダイヤモンド圧粉体の重量増加曲線

管を通してのカンタル炉による加熱である.

図16，17にA，Cの条件下での重量増曲線を示す．いずれの場合も析出温度が高いほど最初の重量増は大であるが，少ない重量増でその増加が急激に減少している．これは高い温度では気体の拡散速度の増加より，炭素の析出速度の増加が大で表面付近から空孔の閉鎖が起こっていることを示している.

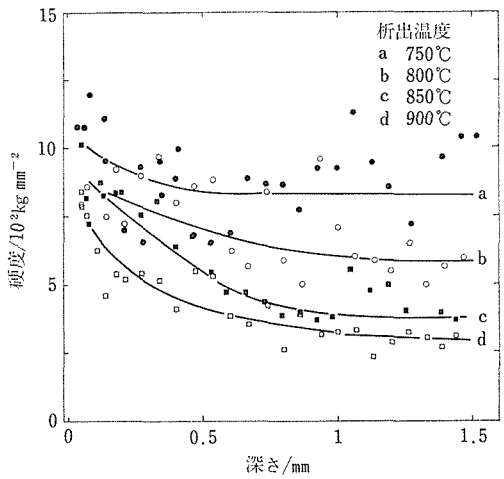


図18　1気圧メタン中で加熱した試料の硬度分布.

7.2.3　実験結果

このようにして得られた試料を縦に二つに切断し，切断面の中心線に沿って表面からの距離の関数として，マイクロビッカース硬度を測定した．用いた装置はライヘルトMeF 2万能顕微鏡で，荷重100 gにて測定した．その結果を図18，19，20に示す.

これらの結果より次のことが明らかになった.

(1)　ベンゼンよりメタン下での方が硬度の大きい集合体が得られたが，これは一般的にいわれてい

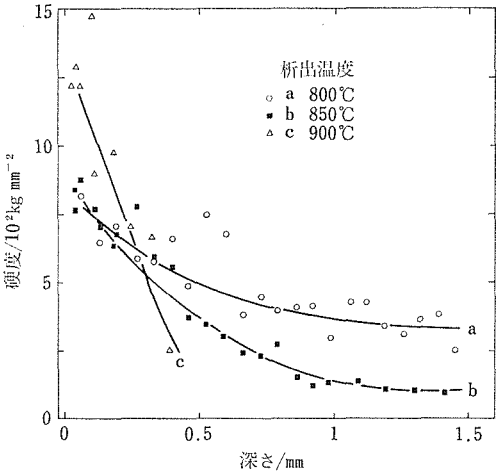


図19　2 Torrメタン中で加熱した試料の硬度分布.

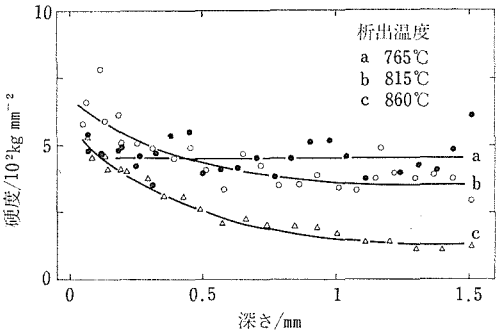


図20　60Torrベンゼン＋700Torrアルゴン中で加熱した試料の硬度分布.

るように[1] 芳香族炭化水素より指肪族炭化水素の方がダイヤモンド状の炭素を析出させやすいためと思われる.

(2)　硬度は表面から内部にいくに従い減少するが，反応温度が低いほどその勾配は緩くなり，約700℃ではほぼ均一な硬度分布をもつものが得られた．高温では気体の拡散速度より反応速度の増加が大きく，表面層での空隙閉鎖が起こってくるためと思われる．これは重量増加の時間変化（図16，17）をみても理解される.

(3)　1気圧メタン下でビッカース硬度，800 kg/mm²，1気圧（ベンゼン＋Ar）で400kg/mm²，2Torrメタン下で表面層に1200kg/mm²の硬度を得ることができたが，高圧で焼結した試料の硬度（>8000kg/mm²)[14] にはまだはるかに及ばない.

参考文献

1) W. G. Eversole : U. S. Patent 3030187 and 3030188 (1962)

2) S. P. Chauhan, J. C. Angus and N. C. Gardner: J. Appl. Phys., **47**, 4746 (1976)

3) B. V. Deryagin and D. B. Fedoseev : Sci. Am., **233**, 102 (1975)

4) B. V. Deryagin, D. V. Fedoseev and K. S. Uspenckaya: Zh. Phiz. Khim., **47**, 24 (1973)

5) B. V. Deryagin, D. V. Fedoseev, V. M. Lukyanovich, B. V. Spitzin, V. A. Ryabov and A. V. Lavrentyev: J. Cryst. Growth, **2**, 380 (1968)

6) B. V. Deryagin, D. V. [Fedoseev, V. M. Luk'yanovich, B. V. Spitsyn, V. A. Ryabov and A. V. Lavrent'ev : Sov. Phys. —Dokl., **13**, 783 (1969)

7) B. V. Deryagin, V. G. Lyuttsau, D. V. Fedoseev and V. A. Ryabov: Sov. Phys.—Dokl., **15** 58 (1970)

8) S. Aisenberg and R. Chabot : J. Appl. Phys., **42**, 2953 (1971)

9) E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy, and F. J. Sansalone : Appl. Phys. Lett., **29**, 118 (1976)

10) J. C. Angus, H. A. Will and W. S. Stanko: J. Appl. Phys., **39**, 2915 (1968)

11) W. S. Stanko and J. C. Angus: J. Chem. Eng. Data, **14**, 223 (1969)

12) V. V. Koval'skii and N. V. Cherskii: Ind. Dia. Rev., 53 (1973)

13) T. Evans and P. F. James: Proc. Roy. Soc., A **277**, 260 (1964)

14) 3章及びその参考文献を参照.

15) Fedoseev 他，日本公開，52—15493 (1977. 2. 5); B. V. Deryagin and D. V. Fedoseev: Vestnik Akad. Nauk SSSR, (1976) 95

8. ラマン分光法によるキャラクタリゼーション

ラマン分光法は赤外分光法と共に格子振動に関する情報を得る手段として用いられているが，本研究はレーザーラマン分光法をダイヤモンド合成の研究に利用することを目的として行われたものである．特に炭素のラマンスペクトルの示す構造敏感性はこのような応用に有用であると考え，先ず炭素のラマンスペクトルに関する研究に着手し，次に気相合成及び焼結体合成への応用を試みた．

8.1 炭素のキャラタリゼーション

炭素のラマンスペクトルは顕著な構造敏感性を示すことが知られている．炭素は光吸収が極めて強いため，そのラマン散乱光は微弱で，レーザーを励起光源とするレーザーラマン分光法によってその観測が可能となった物質の一つであるが，ラマン散乱に関する研究の当初からその構造敏感性が指摘されている[1]．このような特色は直ちに炭素繊維に関する研究に応用される一方[2]，X線回折によって得られる結果との比較からその本質を明らかにしようとする研究[8,11]など，構造敏感性に着目した報告が増えている[4,5,6,12,13,14]．

本研究の目的は既に述べたように材料研究への応用であるが，研究に着手した当初はまだ報告の数も少なく，研究の対象も1580 cm^{-1} と1360 cm^{-1} の2つのバンドに限られていた．これ以外の領域にも観測されるバンドがあるにもかかわらず報告には触れられておらず，応用のためにも，原料とその処理条件など履歴の明確な種々の炭素に関するデータの集積から着手する必要があった．

本研究の結果は材料研究への応用のための基礎データとしてもまだ極めて不備なものではあるが，これらのデータと現在着実に増えつつある他の報告から，いくつかの典型的なスペクトルの様相が明らかになってきつつある．本報告ではそのような典型的な例を示すと共に，2300～3300 cm^{-1} 域に現われる微弱なバンドについて，同位体シフトを利用して得られた結果を述べる．

8.1.1 ラマンスペクトルの測定法

黒鉛は光吸収が強いため，透明結晶の場合に多く用いられる測光法，即ち励起光の進行方向に対して垂直方向へ散乱されるラマン光を観測する方法を用いることは困難であり，本研究では図1のような，反射鏡を利用した後方散乱（back scattering）法によって測定した．炭素は粉末あるいは粗い表面をもった塊状の試料が多く，この方法はこのような試料の測定にも適している．励起光としてはアルゴンイオンレーザーの4880Aあるいは5145Aの発振線を用いた．特に微弱な信号に関しては，常に両方の励起線についての測定を行い螢光や迷光との識別に注意を払った．

測定にはスペックス社のラマログ4を用いたが，第3モノクロメータなしではゴーストが強く現われ，信頼性のあるスペクトルを得ることはできなかった．このため本研究の測定には常に第3モノクロメータを使用した．

試料表面が粗く，乱反射の多い場合でも試料表面の研摩は行わなかった．これは研摩によって構造変化が起こりこのため試料本来のものとは異なったスペクトルが観測されることがあるためで，特に黒鉛化度の高い試料の場合に注意が必要である．

測定は試料にヘリウムガスを吹付けながら行った．これは空気中の窒素と酸素によるラマン線を消すこと，特に粉末試料の場合にシグナルを安定

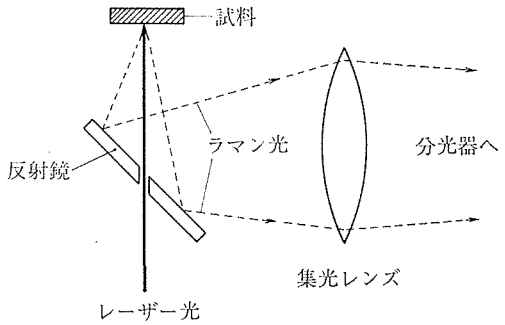
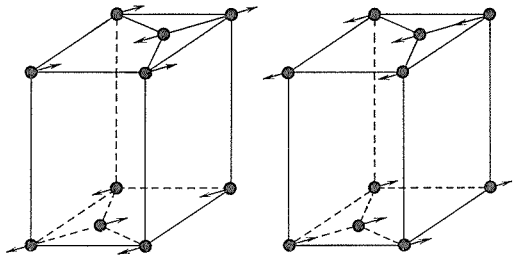


図1　反射鏡を利用した後方散乱法の概念図



E_{2g} (1)　　E_{2g} (2)

図2　黒鉛のラマン活性基準振動

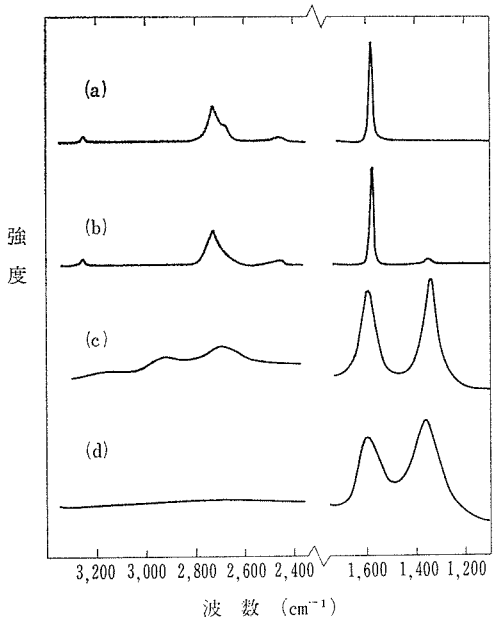


図3　各種炭素のラマンスペクトル
(a)人造黒鉛単結晶，(b)天然黒鉛
(c)ガラス状炭素，　(d)活性炭

化させることに有効であった．

8.1.2　種々の炭素のラマンスペクトル

黒鉛におけるラマン活性な基準振動は図2に示した2種のE_{2g}型の振動であるが，E_{2g}(1)は1580 cm^{-1} に現われるよく知られた振動であり，一方のE_{2g}(2)は42±1cm^{-1} に現われることが比較的最近報告された[7]．本研究に着手した当初は E_{2g}(2)のモードの実測は報告されておらず，本研究においても測定を試みたが成功しなかった．

黒鉛の単結晶，人造黒鉛，ガラス状炭素等の種々の試料に関して200～3300cm^{-1}域での測定を行った結果図3に示すような結果を得た．図示した以外の領域，即ち200～1,100cm^{-1}，1,700～2300 cm^{-1} 域では図に示したバンドと同程度の強度をもつラマン散乱光は見出されなかった．

図3の(a)は熱分解黒鉛を3000℃程度の高温でホットプレスして得られる，X線モノクロメータ等に利用されている人造黒鉛（CAPC, compression annealed pyrolytic carbon）で，このスペクトルは単結晶のものと見なしてよかろう．この試料について観測されるのは1580cm^{-1} の強いバンド，約2450cm^{-1} の弱いバンド，2700cm^{-1} 付近の中程度のバンドと3250cm^{-1} に現われる微弱なバンドである．1580cm^{-1}のバンドは前述のE_{2g}型の層面内振動によるものであり，約3250cm^{-1}にあるバンドは E_{2g} の波数のほぼ2倍に対応し，2次ラマン効果によるものとされている[9]．一方2450cm^{-1}及び2700cm^{-1}近傍のバンドについての詳細な議論はなされていないが，その波数から考えて2次ラマン効果によるものであることは確かであろう．

(b)には天然黒鉛の一種から得られたスペクトルを示す．(a)に比して2つの点で差異が認められる．第一には弱いながら明瞭に1360cm^{-1} のピークが現われている点である．第2は2700cm^{-1} のバンドの形状が変化し，(a)では低波数側（ラマンシフトとして）に肩をもった形が，(b)では低波数側にすそを引いた非対称なプロファイルを示している点である．図示はしていないが，2700℃程度で熱処理して得られる人造黒鉛の場合には，2700 cm^{-1} 付近のバンドはほぼ対称なプロファイルを示すようになり，一方1360cm^{-1} の相対強度も増大する．2700cm^{-1} バンドについては，更に見かけのピーク位置に変化が見られる．即ち(a)のような場合に高波数側のピーク位置は約2730cm^{-1} であり，これが1本の対称なピークとして現われる場合にはそのピーク位置は約2700cm^{-1} となる．

これら2つの試料に比べ構造的な乱れの大きいガラス状炭素(c)の場合には更に著しい変化が認められる．その第1は全体的に各バンドの半価巾が広くなっている点であり，第2には1360cm^{-1} バンドの相対強度が最強となっている点である．この特徴的な振舞いを示すバンドは Tuinstra と Koenig[1] によって初めて指摘されたもので，欠陥によって活性化されたバンドであるとされている．単結晶において1580cm^{-1} に現われたバン

ドは，この試料の場合は約1600cm^{-1}に移り，巾広化と共にシフトも起きている．高波数域においては，2450cm^{-1}，3250cm^{-1}の2つのバンドの存在は不明確となっている．この領域で注目されるのは2950cm^{-1}に新しいバンドが認められる点である．この試料はフラン樹脂を原料とし，不活性雰囲気下1550℃で加熱処理して得られたものであるが，後述のようにガラス状炭素として分類されるものでも，原料や処理条件によって明らかな差異が認められる．

(d)に示したのは活性炭の一種について観測されたスペクトルであるが，バンドの巾はさらに広くなり，高波数側ではピークはほとんど認めることができない．極めて薄い蒸着膜やイオン衝撃を受けた黒鉛では，1600cm^{-1}と1360cm^{-1}のバンドが重なり，見かけ上一つの非対称なバンドとして観測される場合もある．

以上に示したもの以外に注目されるバンドとして，黒鉛の摩砕などによって1620cm^{-1}に現われるバンドがあるが[11]，本研究では系統的に扱っていないので，存在を指摘するだけに止めたい．

レーザーラマン分光法では励起光であるレーザー光線を小さなスポット（10～20μmに）して試料

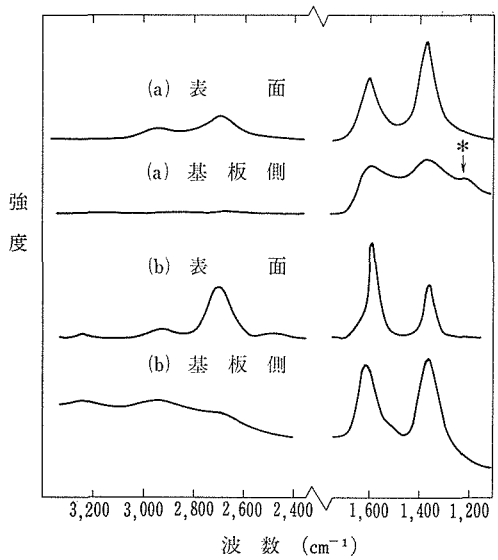


図4　薄膜状炭素のラマンスペクトル
(1)シリカガラス上に蒸着によって生成した膜（厚さ約1μm），(2)サファイヤ板上にベンゼンの熱分解によって生成した膜（約1μm）．※で示したピークはシリカによるもの．

に照射することができ，光源が強いため微小あるいは微量試料の測定が可能である．また炭素についての測定に関しては光吸収が強いため，励起光の到達する深さは浅く，シグナルの観測される深さは試料表面から高々1000Å以内であると推定される．このような特徴を有効に利用することによって材料研究の新しい手法としての応用範囲を広げられる可能性がある．

炭素のラマン光が表面の近傍から来るものに限られるのは不便なことが多いが，逆にこの特色を生かした例として，透明基板上に折出させた炭素膜に関する測定結果を図4に示す．(a)は分光分折用黒鉛を真空中で加熱蒸発させてシリカガラス板上（室温）に折出させて得た蒸着膜であり，(b)はベンゼン蒸気を1300℃に加熱したサファイヤ基板に接触させることによって得られた薄膜で，いずれも厚さは約1μm である．測定は後方散乱法により各試料について炭素膜表面からと基板側，即ち透明基板を通してレーザー光を試料に照射するやり方の2通りの方法で行った．ガラス基板上，サファイヤ基板上いずれの場合も基板に接した部分のスペクトルの方が半価巾が広く，表面側に比して結晶性の低いことがわかる．またサファイヤ基板に接した炭素のE_{2g}のピークがほぼ1620cm^{-1}までシフトしている点が注目される．通常E_{2g}のバンドは黒鉛では1580cm^{-1}に現われ，構造的な乱れが増すと共に高波数側にシフトし，(b)の基板側のスペクトルと類似したスペクトルを与える試料（例えば低温処理のガラス状炭素）においては約1600cm^{-1}，更に非結晶に近い活性炭においてもほぼ1600cm^{-1}である．1620cm^{-1}は黒鉛の摩砕によって出現するバンドの位置と一致するが，この薄膜の場合はE_{2g}のモードが基板との強い相互作用によって歪み，1620cm^{-1}までシフトしたと考えるのが妥当であろう．

ラマンスペクトルの構造敏感性を示すパラメータは各バンドの位置，相対強度，半価巾である．ガラス状炭素のようなかなり構造的に乱れたものと考えられる炭素の場合においても，後述のように構造変化はスペクトル全域に反映され，スペクトル全体を炭素のキャラクタリゼーションに利用できる．しかし，活性炭や更に非晶質に近い炭素の場合には，高波数域ではバンドの存在がほとん

ど認められないほどにぼけてしまうため，その特性づけには従来からよく知られている1360cm^{-1}，1600cm^{-1} の2つのバンドの挙動に頼らざるを得ない．しかしながら，このような試料の場合，例えば粉末X線回折では極めて広巾な(002)回折線しか得られず，2種の試料の識別も困難なことが多いのに対し，ラマンスペクトルでは1360cm^{-1} と 1600cm^{-1} のバンドの半価巾，相対強度などから容易に識別可能な場合があることがわかり，非晶質に近い炭素への応用も充分考えられる．

8.1.3　ガラス状炭素のラマンスペクトル

炭素についてのデータを集積する上で，ある出発原料について熱処理温度によってスペクトルがどのような変化を示すかを系統的に調べて行くことは基本的なアプローチの一つである．ここではガラス状炭素に分類される試料について，特に高波数側のスペクトルに興味ある変化が見られたので結果を報告する．

試料は，フルフリルアルコールに重合触媒を加え，更に約10%（重量）の酸化銅を加えて重合固化したものを500℃ で5時間加熱し，その後アルゴンガス中で所定の熱処理温度で30分加熱して得た試料を使用した．ラマンスペクトルの測定は試料破断面について行った．

熱処理温度1350℃～2400℃で得られた試料のスペクトルを低波数域（図5）と高波数域（図6）に分けて示す．図5からもわかるように1350℃～1800℃の間では1600cm^{-1} と1360cm^{-1} の2つのバンドの相対強度はあまり変化しないが，各々の半価巾は明らかに狭くなっているのが認められる．1600 cm^{-1} バンドの半価巾は80→50 cm^{-1}，1360 cm^{-1} の半価巾は90→50cm^{-1} と小さくなっている．2400℃ になると巾は更に狭くなるが，1360 cm^{-1} の相対強度もほぼ半分に減少する．この温度域におけるスペクトル変化は，フルフリルアルコールとビニルフェロセンの重合体から得られる炭素の挙動に似ている[5]が，半価巾の変化は本試料の方がやや大きい．

一方，図に示されているように2700cm^{-1} のバンドの強度は顕著に増大している．約2950cm^{-1} にあるバンドは1350℃から1800℃にかけて半価巾が次第に狭くなっているが，2400℃では強度が減

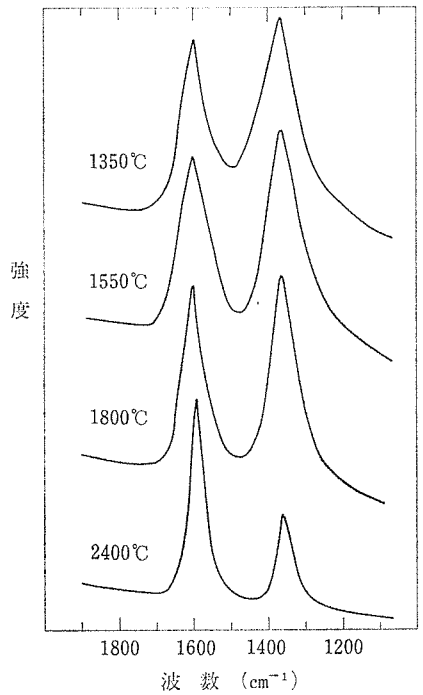


図5　ガラス状炭素のラマンスペクトルの熱処理による変化（低波数域）．
温度は各試料の熱処理温度を示す．

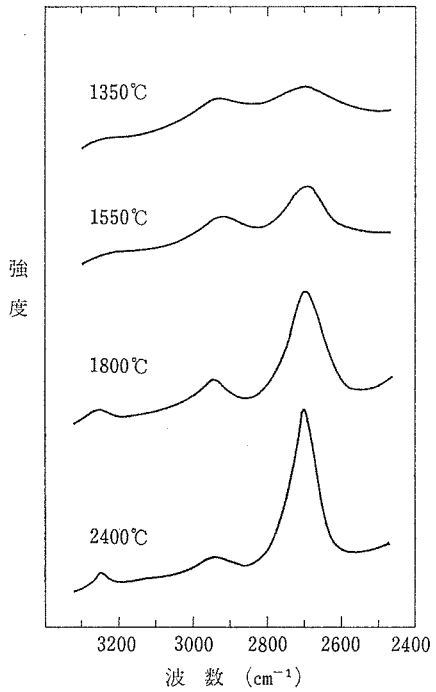


図6　ガラス状炭素のラマンスペクトルの熱処理による変化（高波数域）．
温度は各試料の熱処理温度を示す．

少している．

以上の結果から，1350℃～1800℃の温度域争おる構造変化は全てのバンドの巾と2700cm^{-1} バンドの強度の変化として現われるが，1360cm^{-1} の強度には反映されないことがわかる．

2700cm^{-1} のバンドについて最初にその存在を明確に指摘したのは Vidano と Fischbach[12] であり，その構造敏感性を報告しており，その波数から 1360cm^{-1} の倍音と考えた．

一方，約 2950cm^{-1} のバンドは，黒鉛単結晶には現われず，構造の乱れた炭素に特徴的であり，1360cm^{-1} と同様，欠陥に誘起されたモードのように思われる[13]．このバンドについては，C-H結合に基づくものとの指摘もあるが[14]，13Cから成る炭素に関する次節の研究から C-H 結合によるものでないことが確認された．

8.1.4 同位体炭素のラマンスペクトル

炭素の示すラマンスペクトルのうち1580～1600 cm^{-1} に常に現われるバンド（E_{2g}）と欠陥に起因して現われるとされている 1360cm^{-1} のバンドについては多くの報告があり，その存在は確定的であるが，2400～3300cm^{-1} の高波数域に出現する弱いバンドや，前節で述べた 2950cm^{-1} のバンドのようにある特定の試料についてのみ明確に観測されるものなどは，信号が微弱であるだけに炭素に本質的なスペクトルであるか否かの判定は容易には下し難かった．

このような点を明らかにする一つの有力な手段としてとり上げたのが同位体（^{13}C）から成る炭素と通常の炭素（^{12}C）のスペクトルの比較から求められる，格子振動の振動数の同位体シフトを利用する方法である．

試料としては ^{13}C 含有量95%の炭素(以下 S1 と略記）とこれを処理したもの，通常の炭素として単結晶，市販人造黒鉛，ガラス状炭素である．

本研究における重要な点は，各々の ^{13}C 試料のスペクトルに対し，通常の炭素のどの試料のスペクトルを「対応するスペクトル」として選択するかである．既に述べたように炭素のラマンスペクトルは構造に敏感で，特に1580cm^{-1} と 2700cm^{-1} の２つのバンドは，試料によってそのピーク位置が 20～30cm^{-1} も移動してしまうので，対応するスペクトルの選択には注意が必要である．

従来の報告とそれまでに集めたデータとから判断し，各バンドの相対強度，半価巾，プロファイルが互にできるだけ似かよっているスペクトルを選択して比較することとした．

図７には単結晶のスペクトルを示した．^{13}C の単結晶は S1 をニッケルに溶解し，冷却折出させて得たものである．^{13}C のスペクトルでベースラインが平らでないのは螢光の存在による．図から解るように２つのスペクトルは良い対応を示しており，特にわずかな欠陥によっても影響を受ける 2700cm^{-1} 近傍のバンドの形状も互によく類似している．

図８は人造黒鉛（^{12}C）と S1 をアルゴン中で 2700℃で熱処理して得た試料を比較したものである．図７に比べ 1360cm^{-1} バンドが現われておりまた 2700cm^{-1} のバンドが対称的な形に近くなっているなどの点で差異が認められる．

図９はガラス状炭素（^{12}C）と S1 とを比較したものであり，1360cm^{-1} が非常に強く，高波数域では 2950cm^{-1} のバンドが明瞭に認められる．一方2450cm^{-1}，3250cm^{-1} の微弱なバンドは殆んど

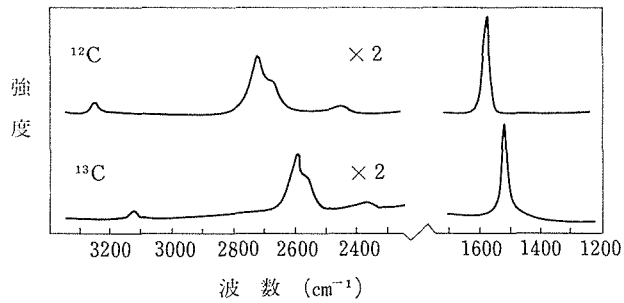


図７　ラマンスペクトルの同位体シフト
単結晶のスペクトル

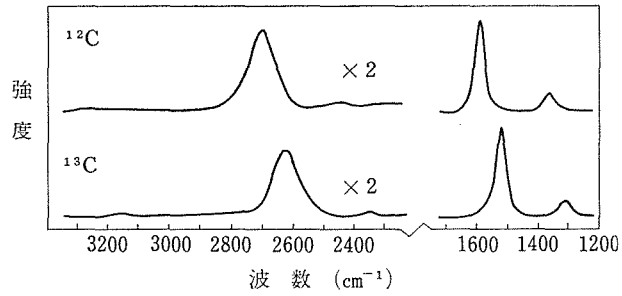


図8　ラマンスペクトルの同位体シフト
人造黒鉛（^{12}C）とS1を2700℃で黒鉛化処理した試料（^{13}C）

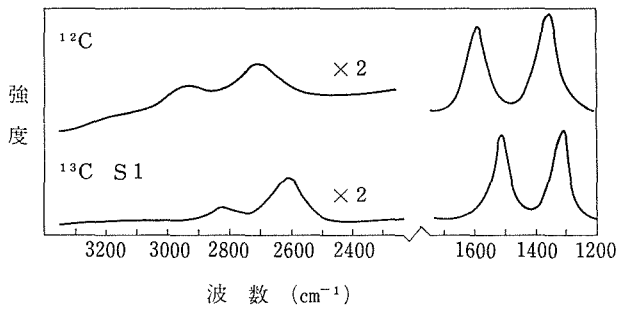


図9　ラマンスペクトルの同位体シフト
ガラス状炭素（^{12}C）と市販同位体炭素（^{13}C, S1）

識別することができない．

炭素の基準振動の同位体シフトは，単体であるため極めて簡単に計算できる．即ちある基準振動の振動数νは

$$\nu=\frac{1}{2\pi C}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \cdots\cdots(1)$$

と表わされる．ここでkは実効の力の定数，μは炭素原子の質量である．^{12}Cと^{13}Cから成る炭素の振動数をそれぞれ$\nu(12)$と$\nu(13)$で表わすならば，その比は

$$\nu(13)/\nu(12)=\sqrt{12/13}\simeq 0.9608 \quad \cdots\cdots(2)$$

となる．一方，同位体置換によるシフト$\Delta\nu=\nu(12)-\nu(13)$については

$$\Delta\nu/\nu(12)\simeq 0.0392 \quad \cdots\cdots(3)$$

となる．(2)および(3)は，着目しているバンドが炭素—炭素結合に基づくものであればその振動数によらず$\nu(13)/\nu(12)$あるいは$\Delta\nu/\nu(12)$は一定値をとることを示している．

図7～9に示したスペクトルから各バンドについて$\Delta\nu/\nu(12)$を計算すると，実測値は0.035～0.038の範囲におさまることがわかった．これは理論値0.0392よりも小さく，ばらつきも大きいが，^{13}Cの含有率やバンドの巾が広く波数の精密な決定が難かしいことを考慮するならば，妥当な一致と言えよう．

実験に当って特に興味が持たれたのは，8.1.4で述べた，欠陥に起因して現われるとした2945 cm^{-1}のバンドである．もしこのバンドがC-H結合によるものであるとすれば，その振動数ν_{CH}は

$$\nu_{CH}=\frac{1}{2\pi C}\sqrt{\frac{k}{\mu}},\quad \frac{1}{\mu}=\frac{1}{M_C}+\frac{1}{M_H} \quad \cdots\cdots(4)$$

と近似できるであろう．M_C及びM_Hは炭素と水素の質量である．いまM_Cが^{12}Cから^{13}Cに変ったときの振動数の変化を計算すると

$$\nu(13)/\nu(12)=0.9970 \quad \cdots\cdots(5)$$

$$\Delta\nu/\nu(12)=0.0030 \quad \cdots\cdots(6)$$

となる．即ち，(3)と(6)の比較からもわかるように同位体シフトの大きさは炭素—炭素結合の場合の方が炭素—水素結合の場合に比べて一桁以上大きく，その判定は実験的に容易である．

実測の$\Delta\nu/\nu(12)$は0.039であり，2945cm^{-1}に表われるバンドがC-H結合によるものでないこ

とが明らかとなり，前節の結論を支持する結果を得た．

また，その他の弱いバンド，(2450cm^{-1}，3250 cm^{-1})についても，それらが夾雑物などによるものではなく，黒鉛によるものであることが確認された．

8.2 ダイヤモンド合成への応用

ダイヤモンドのラマンスペクトルは古くから知られており，1次のラマン線は3重に縮退した1332cm^{-1} に現われる1本のみであり，2次ラマン光は1次の500分の1以下の弱いものであり，特性づけには適当とは考えられない．また炭素の場合のような顕著な構造敏感性もないため，特性づけの手法として取り立てて有効とは言えない．しかしながら，8.2.3にも示されているように，適度な強さの螢光を伴う場合や，ラマン線の半価巾が変化するような場合には，ある程度の手がかりを与えてくれる．

一方，ダイヤモンド合成と炭素は密接なつながりを持っているので，炭素のかかわる分野では有用な手段として期待できよう．

8.2.1 ラマンスペクトルの測定法

炭素の場合（8.1.2）と基本的に同じ方法によった．対象となる大部分の試料が粉末状または焼結体であるため，やはり後方散乱法によった．粉末試料は加圧成型してペレット状にして，あるいはサファイヤ板上に置いて測定した．特に炭素の供存する場合は必ずヘリウムガスを試料に吹付けながら測定した．特に注意を要した点として，炭素の共存する場合にはレーザー光の出力を上げ過ぎると，ダイヤモンドのラマン線（1332cm^{-1}）が試料の温度上昇のため容易に1325cm^{-1} 程度まで低波数側へシフトすると共に，見かけの線巾が増大し，プロファイルも非対称となることである．これはレーザー光の出力を変化させれば容易にチェックでき，このような現象が起こらないような低出力で測定を行った．

ダイヤモンドの場合，試料によってはラマン光のピークと螢光のバックグラウンドは同程度であることは少なくないため，異なった波長を用いてその識別を行った．

次にダイヤモンドと炭素のラマンスペクトルについて以下の研究に共通的な点を簡単に議論しておきたい．その第一は見かけのラマン光の強度についてであり，第二はダイヤモンドと炭素の共存する場合にその共存状態によって観測されるスペクトルが異なるという点であるが，これらはいずれも炭素の光吸収が原因となるものである．

後方散乱法で測定する場合，諸条件を一定にして試料の厚さを変えてゆくとき，観測されるラマン散乱光の強さは試料の厚さに依存する．ダイヤモンドでは見かけの強度は厚さに比例するが，黒鉛の場合には図10に模式的に示したようにある厚さで強度は飽和してしまう．一方，極めて薄い試料では，同一の厚さに対して黒鉛の方が強いシグナルを与え，両者の見かけ強度が交叉するのは500 Å 前後と推定される．

第二の点については，図11に模式的に示してあるが，レーザー光が先ず黒鉛層を通過してからダイヤモンドに入る場合（図11(1)）とその逆に先ずダイヤモンドを通過して黒鉛に照射される場合（図11(2)）である．(1)の場合には，2つの層の厚さによって相対強度は異なるが，黒鉛とダイヤモ

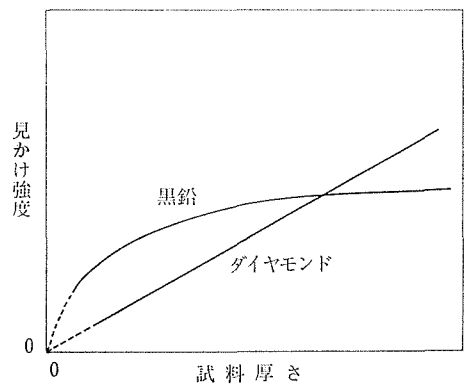


図10 炭素とダイヤモンドのラマン線の見かけ強度の比較．模式図．

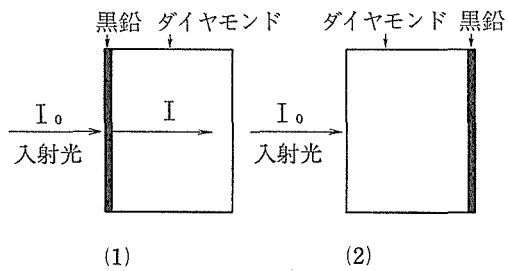


図11 黒鉛とダイヤモンドが供存する典型例の模式図

ンドのラマンスペクトルが同時に観測されることが多い．一方(2)の場合には，ダイヤモンドの厚さが0.1mm程度を越えると，ダイヤモンドの示す螢光のため黒鉛のラマン光を観測することは困難なことが多い．したがって，ダイヤモンド表面が黒鉛化したり，表面に黒鉛が付着しているような場合には，黒鉛の検出法として有効であるが，ダイヤモンド結晶内部に黒鉛が存在する場合には検出できない場合がしばしばある．この場合も試料の厚さ，ダイヤモンドの螢光の強さなどによって状況が異なるので注意が必要である．

8.2.2　気相合成法への応用に関する基礎的研究

気相合成に関しては第7章に述べられているが，ここでは，同位体シフトを利用したラマン分光法の応用に関する基礎的な実験の結果を中心に報告する．

^{13}Cでラベルされたメタン($^{13}CH_4$)を用いる研究法は次のような利点を有している．

(1)　基板のダイヤモンド(^{12}Cから成る)とエピタキシャル成長したダイヤモンドは，同位体効果により格子振動の振動数が異なるため，1332cm^{-1}の強いラマン線を利用して容易に識別が可能である．ダイヤモンドは1次の赤外吸収がなく，吸収が弱いためレーザーラマン分光に比してかなり不利になること．

(2)　ラマン分光法は炭素，特に薄膜状炭素に関する情報を得るのにも適していること．したがって反応の進行に伴って多かれ少かれ生成する炭素の検出，半定量，結晶性の評価にも役立つ．一方，実験条件によっては基板ダイヤモンドの表面黒鉛化が起きることもあるが，$^{13}CH_4$を用いた実験では基板表面の黒鉛状（ダイヤモンドでない）炭素がメタンの熱分解折出物によるものか，基板の黒鉛化によるものかを判定することも可能であること．

(3)　ラマン線の強度の比較から，基板ダイヤモンドに対する成長ダイヤモンドの量比を求められる可能性があること．

このような考え方から先ず，超高圧力を利用して合成された^{13}C（約95%）からなるダイヤモンドを用いた測定を行った．図12に示したように，^{13}Cのダイヤモンドのラマン線は^{12}Cに比べ低波数側へ48cm^{-1}シフトしている．気相成長への応用には直接関係しないが，高波数側に現われる2次ラマンバンドも示してある．

実際に対象となる系においては，この2種が供存しており，かつ^{13}Cの相対量がかなり小さくても検出，識別し得ることが必要とされる．図13はこのような状況を実験的にシミュレートしたもので，2種のダイヤモンド粒子を適当に混ぜ，2つのラマン線のピーク高さの比が異なるいろいろな

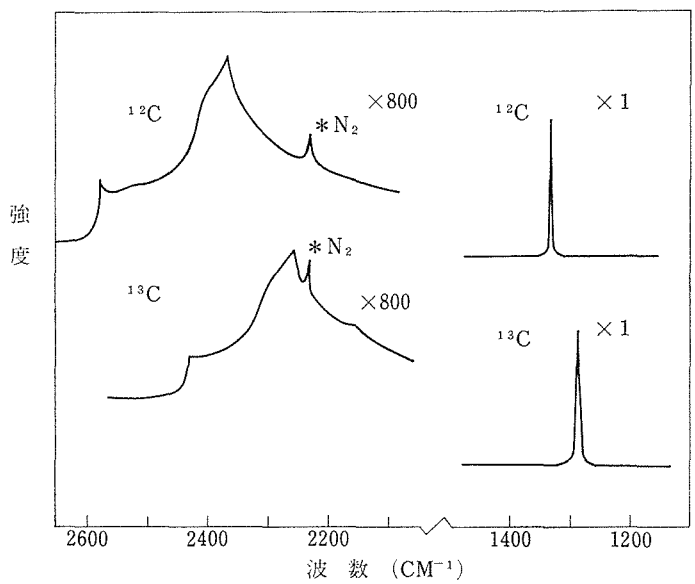


図12　ダイヤモンドのラマンスペクトルの同位体シフト

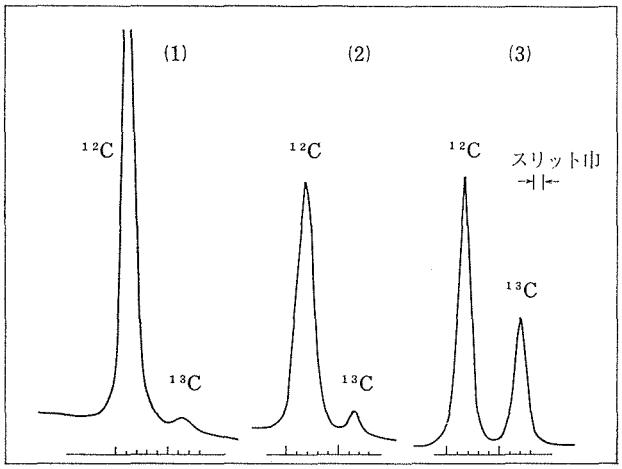


図13　通常のダイヤモンド（^{12}C）及び^{13}Cから成るダイヤモンドが供存する場合のラマンスペクトル．
^{13}Cダイヤモンド/^{12}Cダイヤモンド（ピーク高比），
(1)　1.5/100，(2)　9.5/100，(3)　47/100
縦軸は強度，横軸は波数（1目盛10cm^{-1}）を示す．

ケースの測定を行った結果の一部を示したものである．気相合成の試料測定を行う場合のスリット巾に合わせてあるため（約10cm^{-1}），記録されるラマン線の巾は真の値（約3 cm^{-1}）よりもかなり広くなっている．

この実験の結果から，^{13}Cダイヤモンドの量が基板に対して1％以上あれば検出可能であることがわかった．これは市販の微粉末ダイヤモンドを基板として想定した場合であるが，これらよりも螢光の弱い試料を用いれば検出感度を更に上げることが可能である．

成長ダイヤモンドの検出限界を決める要素として，成長初期においてはラマン線の半価巾も重要である．炭素のラマンスペクトルの例からも明らかなように，結晶子が極めて小さい場合（あるいは構造的に歪みがある場合）ラマン線の線巾は広くなる．この場合，面積強度が一定に保たれるものと仮定すれば，ピーク高は反比例して低くなり，S/N比が悪くなって検出感度が低下することになる．

第7章に報告されている結果をこのような点も考慮して解析するためには，更に基礎的な研究を進める必要がある．

気相合成の基板としては単結晶が望ましいが，微粉末ダイヤモンドを使用したのは検出感度からの制約のためであった．今後は単結晶にも応用する方向での検討を行うことが重要であろう．

8.2.3　焼結体のキャラクタリゼーション

本節では，第3章に記されているダイヤモンド焼結体について得られた興味ある測定結果を報告する．

図14は衝撃加圧法によって合成されたダイヤモンド微粉末とそれを原料とし，コバルトを添加し

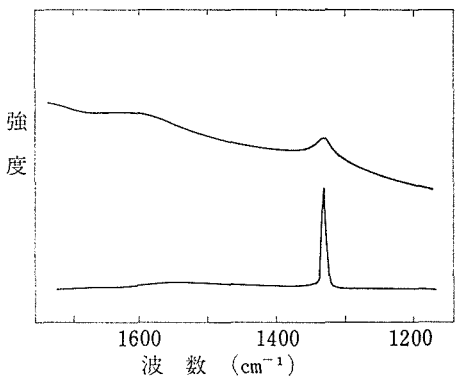


図14　原料及び焼結体のスペクトル
（上）　衝撃加圧によって合成された原料粉末
（下）　1400℃，5.5 GPaで得られた焼結体
両スペクトルは同一のベースライン（枠下線）を基準としている．1300と1400cm^{-1}の間にあるピーク(1332cm^{-1})がダイヤモンドのラマン線である．励起光5145 Å．

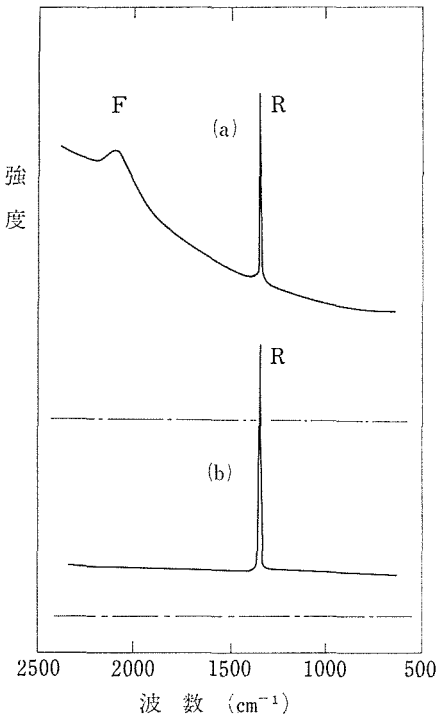


図15　原料及び焼結体のスペクトル
(a)　静的高圧によって合成された粉末原料
(b)　1400℃，5.5 GPa で得られた焼結体
それぞれのベースラインを鎖線で示す．Rはラマン線，Fは螢光ピークを示す．励起光5145 Å

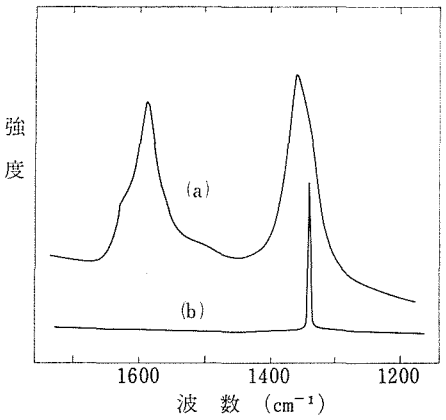


図16　焼結条件によるスペクトルの変化．それぞれ(a)1300℃，5.5 GPa，(b)1400℃，5.5 kbar の条件で処理したもの．(a)のスペクトルのピークは炭素のラマン線（1360cm⁻¹，1600cm⁻¹）によるもの．励起光5145 Å

て5.5 GPa，1400℃で処理して得られた焼結体の2つの試料のスペクトルを示している．2つのスペクトルはいずれもラマン散乱光と螢光から成っている．原料のラマン線の半価巾はかなり広く，これは衝撃加圧によって合成されたダイヤモンドに共通した傾向である．一方焼結体のラマン線は原料に比べ巾が顕著に狭くなっている．

図15には原料として，静的高圧（触媒法）を利用して合成されたダイヤモンド粉末を用い，上記と同様5.5 GPa，1400℃で処理して得られた焼結体のスペクトルを原料と比較して示したものである．この場合にはラマン線の線巾の変化はあまりないが，焼結体のスペクトルには螢光のピーク（F）が極めて弱くしか認められない点が最も大きな特徴と言える．

図14，15は同じ処理条件で原料が異なる場合の比較であるが，図16は原料が同じで，処理条件のうち温度のみを変えた場合の比較である．原料は図15の場合と同じ人工ダイヤモンドであり，コバルトを添加し，圧力5.5 GPa の下で(a)は1300℃，(b)は1400℃で得られた試料のスペクトルを示している．(b)は図15の(b)と同一のものである．この場合，2つのスペクトルは全く異なり，(a)は結晶性の低い炭素に見られるスペクトルに類似している．(a)にはダイヤモンドのラマン線は殆んど認められないにもかかわらず，粉末X線回析像はダイヤモンドのものであり，炭素の（002）回析線は極めて弱くしか認められない．

図14，15に示された結果は，上記の処理によって原料のかなりの部分が再結晶，即ち一度コバルト中に溶解してからダイヤモンドとして再析出するというプロセスを経ていることを示唆している．

図16(a)の試料は，ダイヤモンドのラマン線を示す他の焼結体に比較してかなり硬度が低いという点でも他と異なっている．これらの結果は，1300℃ではコバルトが溶融しないため焼結が進行せず，一方，加熱によってダイヤモンド粒子の表面が黒鉛化したことを示すものであろう．

参考文献

1)　F. Tuinstra and J. L. Koenig: J. Chem. Phys. **53**, 1126 (1970).
2)　F. Tuinstra and J. L. Koenig: J. Composite Mater., **4**, 492 (1970).

3) L. J. Brillson, F. Burstein. A. A. Maradudin and T. Stark: J. Phys. Chem. Solid, Suppl., **32**, 187 (1971).
4) R. A. Friedel and G. L. Carlson: Fuel **51**, 194 (1972).
5) M. Nakamizo, R. Kammereck and P. L. Walker, Jr.: Carbon **12**, 259 (1974).
6) M. I. Nathan, J. E. Smith Jr. and K. N. Tu: J. Appl. Phys, **45**, 2370 (1974).
7) R. J. Nemanich, G. Lucowsky and S. A. Solin: Lattice Dynamics Conference, Paris (1977).
8) M. Nakamizo, H. Honda, M. Inagaki and Y. Hishiyama: Carbon **15**, 295 (1977).
9) R. J. Nemanich and S. A. Solin, Solid State Comm. **23**, 417 (1977).
10) R. J. Nemanich, G. Lucowsky and S. A. Solin: Mater. Sci. Eng. **31**, 157 (1977).
11) M. Nakamizo, H. Honda and M. Inagaki: Carbon **16**, 281 (1978).
12) R. Vidano and D. B. Fischbach: J. Am. Ceram. Soc., **61**, 13 (1978).
13) Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Carbon **16**, 279 (1978).
14) R. Tsu, J. H. Gonzalez. and I. C. Hernandez: Solid State Comm. **27**, 507 (1978).

9. 高温下における圧力補正と高圧下の示差熱分析

9.1 高温下の圧力スケール

9.1.1 はじめに

室温において較正した圧力スケールを用いて，ダイヤモンド，cBN 等の高温高圧合成実験そして高圧下の状態図の研究等が多くの研究者によってなされてきた．

しかしながら高温下における圧力は，以下に示すように高圧力状態に高温を付加することにより，室温において較正した圧力スケールとは明らかに異なることが予想される．

試料部を高温にすることによって生ずる圧力変化の要因として，

(1) 温度上昇の結果生ずる熱膨張による圧力上昇
(2) 圧力媒体の相転移に起因する圧力
(3) 温度変化によるガスケット部の力学的特性の変化による圧力減少
(4) 高圧容器の張力緩和による圧力減少

等が考えられる．

これら圧力変化の要因の真の効果を推定することは，不可能であるし，また圧力を直接測定する方法もないが高温下の圧力スケールを間接的にも決定することは，高圧力下の諸現象を研究する者にとって，重要かつ早急に解決せねばならない問題である．

9.1.2 圧力スケールの決定方法

高温下の圧力スケールを決定する方法は，二つの方法が考えられる．

一つは，プレス荷重や受圧面積にかかわりなく，圧力を決定できる方法として，圧力を熱力学関数として扱い，例えば，NaCl の状態方程式（P—V—T 関係）を理論的又は半経験的に求め，実験的に得られた V，T，の値に対して圧力を決定する方法である．

特に NaCl 等のアルカリ・ハライドは，代表的イオン結晶として，その格子エネルギーが理論的によく計算されているので，標準状態方程式として採用するのによい物質である．

Decker[1,2,3] の計算結果によれば，圧力値が格子定数（体積）及び温度の関数として，0—500 kbar，0—1500 ℃ の範囲にわたって，数表の形で発表されている．

NaCl を圧力基準物質として使用する場合，何らかの方法により，その体積を高圧下で決定せねばならない．

高圧下の体積測定法として，いくつかの方法がある．

(1) X線又は中性子回折により格子定数を決定する
(2) ピストンシリンダー装置を用いて，ピストンの変位を測定する
(3) 超音波測定により弾性定数を求める．

しかしながら高圧装置には，ピストンシリンダー，ブリッジマン・アンビル，ベルト，ガードル，多面体アンビル等いろいろな幾何学的形状の装置がある．幾何学的条件．その他により，体積測定に上記方法が適用できるものはむしろ少ない．

高温下の圧力補正する方法として，もう一つの方法は，相転移を利用する方法[4,5]である．

そこで我々は，高温下の圧力スケールの決定に融点の圧力依存性を利用することを試みた．この方法は，圧力が，圧力＝荷重/断面積，という定義に従って決定できるピストンシリンダー型高圧装置によって決定した融解曲線を基準として利用するものである．

基準とする融解曲線として，Pb，Ag の融解曲線を利用した．高温下の圧力補正をいかにするか，ブロック・ダイヤグラムとして第1図に示す．

図1に示すように，ピストンシリンダー高圧装置により決定した融解曲線は，圧力 P_1 の時，融点 T_1 である．

高温下の圧力補正を必要とする高圧装置を用いて，融解曲線を決定する．この時融点 T_1 に対応する圧力は P_2 である．すなわち温度 T_1 の時，

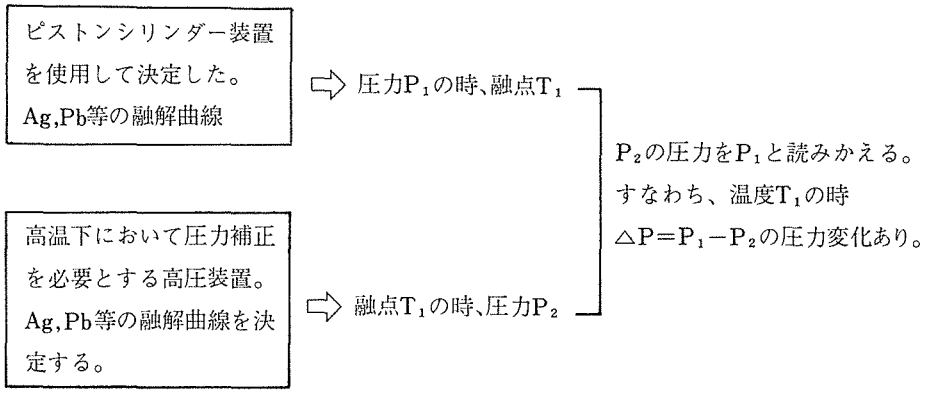


図1　高温下の圧力補正のブロックダイヤグラム

$\Delta P = P_1 - P_2$ の圧力補正を必要とする.

融点の検出は，高圧下におけるサーマル・アレト法及び示差熱分析法を利用した.

各種の装置を用いて，得られた，高温下の圧力補正の結果と高圧下の示差熱分析法を実施する際の技術的手法を以下に順次示す.

9.2　ガードル型高圧装置の高温下での圧力補正

9.2.1　はじめに

15mmϕ の内径をもち，20mm の高さのシリンダーと2個の15mmのアンビルよりなるガードル型高圧装置の高温下の圧力補正を試みた.

室温における圧力補正は，一般的によく用いられている Bi Ⅰ—Ⅱ，Bi Ⅲ—Ⅴ そして Ba Ⅰ—Ⅱ 転移を電気抵抗法により検出する方法をとった.

圧力検定用の Bi と Ba は，圧力発生空間の中心部に垂直に配置した．このガードル型高圧装置は，室温基準において，7.7GPa までの圧力発生が可能である.

高温での圧力補正に用いる基準物質としての鉛（以後，Pb）の融点の検出手段として，高圧下の示差熱分析法を採用した.

9.2.2 ガードル型高圧装置による示差熱分析法

ガードル型高圧装置の示差熱分析法に使用した試料構成を第2図に示す．図2(a)は，ガスケット部を含めた試料構成の全体図を示す．図2(b)は，熱電対のそう入部及び試料部の詳細を示す.

高圧下の示差熱分析を行う際に第一に要請されることは，熱電対を断線することなく，高圧空間より常圧空間へ取り出すことである．熱電対としては，0.3mm のアルメルークロメル熱電対を使

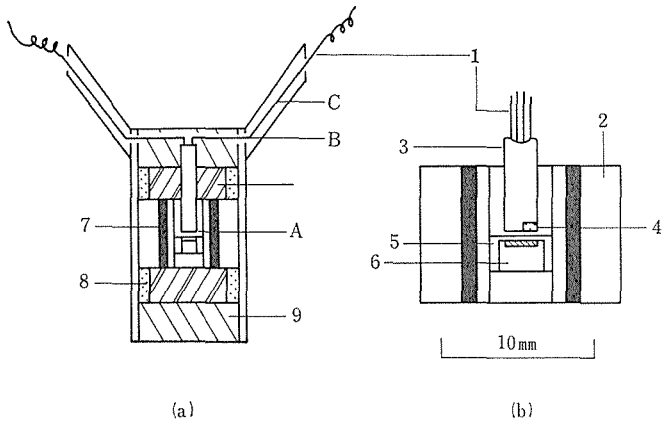


図2　ガードル型高圧装置における示差熱分析用の試料構成

用した.

熱起電力の圧力の補正は，アルメルークロメル熱電対の場合，6.0GPa で 5～6℃ と比較的小さい[6]．それゆえ熱起電力の圧力効果の補正は，しなかった.

図2に示すように，厚さ 2.3mm のガスケット中を 0.3mm の熱電対を取り出すことは，相当困難なことである.

しかしながら，以下の点に注意することにより熱電対の断線の問題は解決することができた.

(1) あらかじめ熱電対の通過する部分における圧力媒体の流動の状態をよく調べる.

(2) 熱電対の固定用に使用する MgO セメントは，急乾燥はさけ，順次熱電対を固定する.

(3) 熱電対はできる限り長さの余裕を与え，径路にそって蛇行するような取出しが望ましい．そうすることにより熱電対に引張り応力が働いても，熱電対が切れるトラブルは減少する.

熱電対の断線のトラブルが解決したところで，示差熱分析用の試料容器の選択を行う.

試料容器としては下記の条件を満たすことが望ましい.

(1) 試料容器そのものが測定範囲の温度，圧力領域において化学的にも物理的にも安定であること.

(2) 測定物質と試料容器が反応しないこと

(3) 機械的加工性にすぐれ，かつ熱伝導率がよく，できれば安価である物質が望ましい.

9.2.3 Pbの融解曲線を用いての圧力補正[7]

Pb の試料は，99.99% の純度のものを使用した．試料容器として純鉄を使用した．実験をつうじて，試料と容器とのコンタミネーションは観測されなかった.

図3に室温基準で，7.5GPa での示差熱分析の結果を示す．図3に示すように，加熱過程と冷却過程では，加熱過程が，わずか高温側に融点の信号を観測できた.

この傾向は，種々の圧力下においても同様である.

昇温及び冷却速度を変えて，融点の速度依存性を調べたが，実験条件として選んだ範囲において，速度依存性は認められなかった．そこで昇温及び冷却速度として比較的早い条件である100℃/

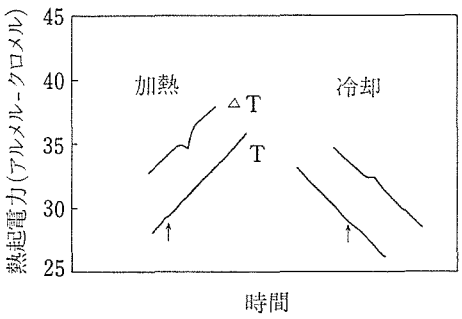


図3　7.5GPa での鉛の融解の示差熱分析結果

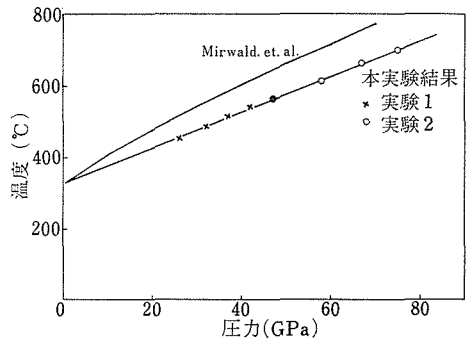


図4　鉛の融点の圧力依存性

min での結果をデータとして採用した.

図4に鉛の融点の圧力依存性を示す．また図4には，Mirwald et, al. のピストンシリンダー装置により得られた結果も合わせて示す.

Mirwald et, al.[8] は鉛の融点の圧力依存性が下に示す，二次式で表わされることを示した.

$$P=a_0+a_1(t-a_2)^2 \quad (t \text{ in } ^\circ C,\ p \text{ in kbar}) \cdots (1)$$

ここで $a_0=-44.349$，$a_1=0.838\times10^{-4}$

$a_2=-400$

図4の横軸の圧力スケールは，Bi Ⅰ—Ⅱ (2.54 GPa)，Ba Ⅰ—Ⅱ (5.5 GPa)，Bi Ⅲ—Ⅴ (7.7 GPa) として，室温における電気抵抗法により決定したものである.

また室温における，Bi Ⅰ—Ⅱ相転移は，示差熱分析法によっても決定したが，電気抵抗法により決定した転移点との相違は認められなかった.

室温において，両方法の間には，有為な摩擦損失の差は存在しないといえる.

Mirwald et, al. の結果の圧力は，荷重/断面積により決定したものである.

表1は，温度に起因する，摩擦損失による圧力変化を示す.

表1　鉛の融点を基準にした高温でのガードル型高圧装置の圧力補正の結果

Tm℃	Pn	P*	⊿P
450	2.6	1.62	0.98
514	3.7	2.57	1.13
560	4.7	3.29	1.41
661	6.7	5.00	1.7

Tm：鉛の融点
Pn：室温における圧力定点を利用して決定した圧力
P*：鉛の融点により較正した圧力
⊿P：Pn−P*

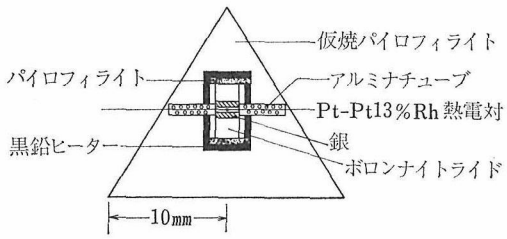


図5　サーマル・アレスト法による銀の融点測定の試料構成

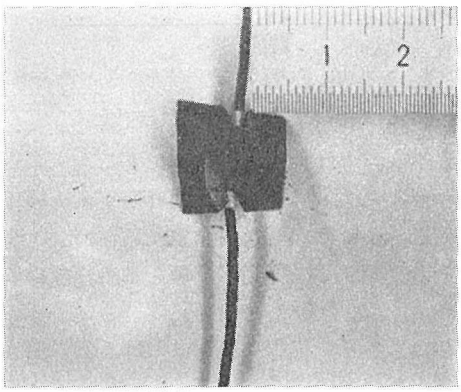


図6　テトラヘドロン削り込みによる熱電対の導出

鉛の融点によるガードル型高圧装置の高温における圧力較正の結果，以下のことが明らかとなった．

高温にすることによる圧力減少，⊿P は圧力，温度の増加と共に次第に増加する．すなわち，高温にすることによる圧力減少の程度を鉛の融点を測定することによりピストンシリンダー型高圧装置による融解曲線を用いて見積ることができた．

ガードル型高圧装置によるダイヤモンド合成実験においても，室温基準における圧力よりも相当減少していることが確認されている．

9.3　テトラヘドラルアンビル高圧装置の高温下の圧力補正

9.3.1　テトラヘドラルアンビル高圧装置

テトラヘドラルアンビル高圧装置は，種々のサイズのアンビルはあるが今回使用したものは，アンビル先端15mmの正三角形の4個のアンビルを同時に駆動させて，1辺20mmのパイロフィライトの正四面体を加圧する装置である．

このテトラヘドラルアンビル高圧装置は，東大物性研に設置されているものであり，このサイズのアンビルを使用して，常時室温における圧力スケールで7.7GPa までの圧力発生が可能である．

ガードル型高圧装置の項で述べたのと同様に，室温における圧力補正は，Bi，Ba の圧力定点を利用して決定した．温度の測定は，Pt—Pt 13Rh 熱電対を用いて測定し，熱起電力の圧力補正はしなかった．

圧力媒体であるパイロフィライトのテトラヘドロンは，700℃ で15分間焼成したものを使用した．ガスケット材のパイロフィライトは未焼成のものである．

高温下における圧力補正に使用した銀は，99.9%の純度をもつ，2 mmϕ の線を使用した．

図5に銀の融点測定に用いた試料構成を示す．

図5に示すように，実験に用いた銀の形状は，2mmϕ×0.5mmt のものを2個を一回の実験に使用した．銀の重さは約40mg である．

9.3.2　熱電対の導出方法

テトラヘドラルアンビル高圧装置の熱電対の導出には二つの方法を試みた．

熱電対の導出における問題とその対策を以下に示す．

(1)　図6に示すようにテトラヘドロンの綾の一部を削り落し，加圧されたときに，セルフ・ガスケッテングする際に，熱電対自身の機械的強度以上に応力がかからないようにして熱電対の断線を防ぐ方法である．

しかしながらこの方法においては，低圧側における銀の融点測定にはそれほど大きな問題はなかったが，高圧側では熱電対の断線の問題はさけら

れなかった．

(2)　図7に示すように，テトラヘドロンの綾に，(1)の方法よりもずっと少なく削りこみを入れ，その部分にガスケットとして，中心に0.5mmの穴のあいた板状のパイロフィライトをMgOセメントで固定し，熱電対の取出しを試みた．

この方法は，あらかじめガスケット形成部以上のパイロフィライトを余分に与え，熱電対に対してサポートを与える方法である．

この方法を採用した結果，熱電対の断線の問題は，解決し，高圧側での銀の融点の測定が可能となった．

このガスケットの作成方法は，5.5mmφのパイロフィライトの棒を作成し，0.5 mmのドリルを使用して穴をあけ，この棒を厚き1.8 mm，長さ5.5mmの平板状のパイロフィライトを作りガスケットとした．

9.3.3　銀の融点のサーマル・アレスト法による検出

サーマルアレスト法により銀の融点を検出し，高温下の圧力補正は市瀬ら[9]によって試みられている．

彼らは，この方法の利点として，熱的接触が確実で試料作成も容易であることを挙げている．

この方法では，銀が熱電対のPt—Pt 13Rhの Ptと合金化するが，貴金属との反応では純Ag (Au, Cu) が最低の融点を示す相であるため図5に示すように，直接接触していても，銀の融点が確実に検出される．

この方法の欠点は，高圧下の示差熱分析法のように，同一試料で圧力を変えて銀の融点を測定できず，一定荷重での銀の融点を測定するだけである．

種々の荷重のもとでの融点の測定には，荷重変化数に相当する試料数が必要である．

図8に，サーマル・アレスト法による銀の融点測定の結果を示す．実験条件は，圧力5.9 GPa，昇温速度70℃/minである．

融解の開始と共に，銀の融解の潜熱と銀と熱電対との合金化による熱起電力の変化が起こり，クニックを生ずる．

図8における矢印の位置をもって，5.9 GPaの銀の融点とした．図8において，熱起電力が，急激に降下したのは急冷したためである．

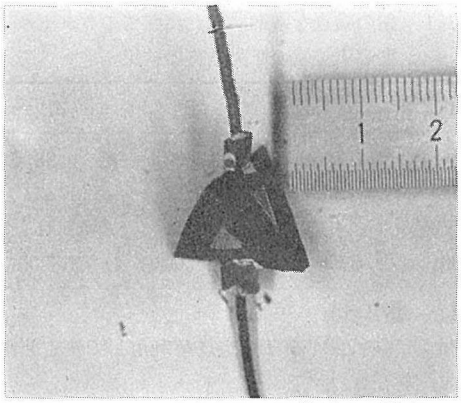


図7　ガスケット付加による熱電対の導出

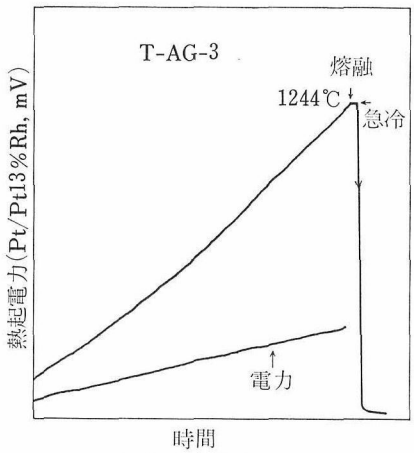


図8　5.9GPaにおけるサーヌル・アレスト法による銀の融点測定結果

サーマル・アレスト法は，繰り返えし実験不可能である．これは，熱電対が銀と合金化するため，その後熱起電力が正常な値を示めさないことによる．

表2は，各種の圧力条件下における銀の融点を表にまとめたものである．

熱電対は，0,2mmφのPt—Pt13Rh熱電対を使用した．1例だけ0.3mmφの熱電対を使用した．

図9は表2の結果をグラフにプロットしたものである．バラツキも比較的少なく，この銀の融解曲線とMirwaldet alのピストンシリンダー装置による銀の融解曲線と比較し，高温下の圧力補正をした．

ピストンシリンダー型高圧装置において，5.0 GPaにおける銀の融点は，1241℃である[10]．

表2　種々の圧力下における銀の融点

Run Number	Calibrated Pressure (kb)	Melting Temprature (℃)	
T-A-16	3.7	1168℃	0.2ϕ Thermocouple
T-A-17	4.4	1197℃	0.2ϕ
T-A-19	5.4	1221℃	0.2ϕ
T-A-21	2.85	1133℃	0.2ϕ
T-A-24	6.45	1280℃	0.2ϕ
T-A-29	5.75	1251℃	0.2ϕ
T-A-33	4.9	1228℃	0.2ϕ
以上テトラヘドロン切り込み法			
T-AG-1	7.6	1309℃	0.2ϕ
T-AG-2	7.0	1276℃	0.2ϕ
T-AG-3	5.9	1244℃	0.2ϕ
T-AG-4	5.6	1231℃	0.3ϕ
T-AG-5	5.6	1221℃	0.2ϕ
以上ガスケットはりつけ法			

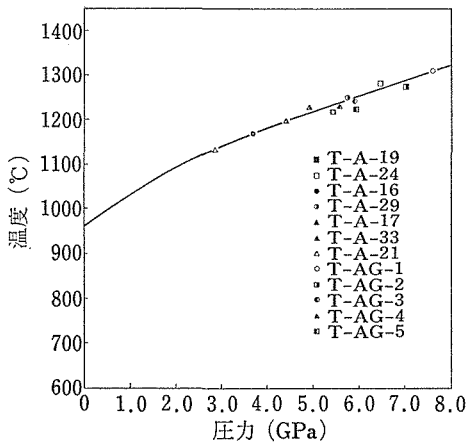


図9　銀の融点の圧力依存性

図9において，1241℃の融点を示す圧力は，テトラヘドラルアンビルプレスの室温基準の圧力スケールで5.9GPaである．この5.9GPaを高温においては5.0GPaと読み替えることにより高温での圧力補正をした．

9.3.4　結論と考察

ピストンシリダー型の高圧装置により決定した融解曲線を基準にして，ガードル，テトラヘドル・アンビル型高圧装置の高温下の圧力補正を試みた．

得られた結果は，室温基準の圧力スケールに比較し，高温下の圧力スケールは，一割以上減少する傾向が明らかとなった．これらの場合の圧力媒体は，パイロフィライトを主体とした試料構成である．この圧力媒体のパイロフィライトが，高温にすることによって，圧力が減少する主な原因の一つと思われる．

25mmϕ のフラットベルトについて，パイロフィライトの代りにNaClを使用したところ，室温基準の圧力に比較して，高温での圧力は，わずか上昇する．NaClは，熱膨張係数が大きく，我々の実験条件において圧力誘起の相転移がないため，高温にすることにより圧力増加の傾向を示すと考えられる．このように高温下の圧力は，圧力媒体に強く依存する．今後の高圧実験において，実験条件により圧力媒体の選択が重要であり，圧力媒体を実験条件により変えていく必要があることを示唆している．

高圧装置の試料構成，加圧方法によっては，圧力媒体として望しいと思われるNaCl等を多量に使用することがブローアウトその他の理由により不可能な場合もある．

高温高圧実験用の圧力媒体として，最も望しい圧力媒体として，CsClが考えられる．しかし，価格が高いという欠点もある．

9.4　高温下での Fe_2SiO_4 のオリビン—スピネル相転移

9.4.1　Fe_2SiO_4 のオリビン-スピネル相転移

Agの融点を利用して，高温において圧力補正した圧力スケールを用いて，Fe_2SiO_4 のオリビン-スピネル相転移の実験を行った．銀の融点測定にできる限り近い試料構成を試みた．図5における銀の代りに Fe_2SiO_4 を入れ，試料の回りは，焼成したBNで囲った．

Fe_2SiO_4 のオリビン-スピネル相転移に関する実験は，テトラヘドラルアンビル型高圧装置を使用しての秋本ら[11]の結果と，高温高圧X線を使用しての井上ら[12]の実験結果が報告されている．

秋本らの実験は，室温における圧力定点を利用して補正した圧力スケールを用いているが，井上らの実験は，ある荷重のもとで，NaClの状態方程式を利用して，圧力補正を行い，同一荷重での Fe_2SiO_4 のオリビン-スピネル相転移を高温高圧

X線による，その場観察によって決定している．

しかしながら，NaCl と Fe_2SiO_4 の同時測定はなされていない．両者の決定した相境界に 1.0 GPa程の差がある．

そこで我々は，銀の融解曲線を利用して決定した高温下の圧力スケールを用いて，再び Fe_2SiO_4 のオリビンースピネル相転移を決定した．相の同定は，粉末X線回折によった．

図10に，秋本らの結果と井上らの結果とともに我々の結果を示す．

図10に示すように，得られた結果は，秋本らの決定した相境界と井上らのそれとのほぼ中間に相境界を得た．どちらかといえば，秋本らの決定した相境界に近い相境界といえる．

現在までのところ，高温高圧X線を使用して相境界を決定する方法は，信頼性の高いものといえる．

しかしながら，井上らの実験において，圧力値を決定する NaCl と Fe_2SiO_4 を同時測定を行っていないという不確定さはある．

高圧装置の試料空間や圧力の均一性の問題を考えるとやむをえないともいえる．

また秋本らの結果と我々の結果が比較的近い相境界を示しているという事実はあるが，秋本らの結果は，室温における圧力スケールを用いているという問題がある．

我々の実験においても，Fe_2SiO_4 のオリビンースピネル相転移の実験の温度条件が，高温において確立した圧力スケール（この時の高温と相転移実験の温度とが異なっている）をそのまま相転移の実験に圧力スケールとして用いている点，圧力の時間変化の問題，試料の充塡の問題等多くの問題点もある．

高温下における圧力スケールを融点を利用して，より正確に決定するには，融点の異なる物質を一定荷重のもとで測定し，温度変化による圧力変化を見積れば，広範囲な温度領域にわたって，高温での圧力スケールを確立できる可能性はある．

9.5　高圧下での示差熱分析法の確立

9.5.1　はじめに

高圧下の示差熱分析法（以下DTAとする）は，

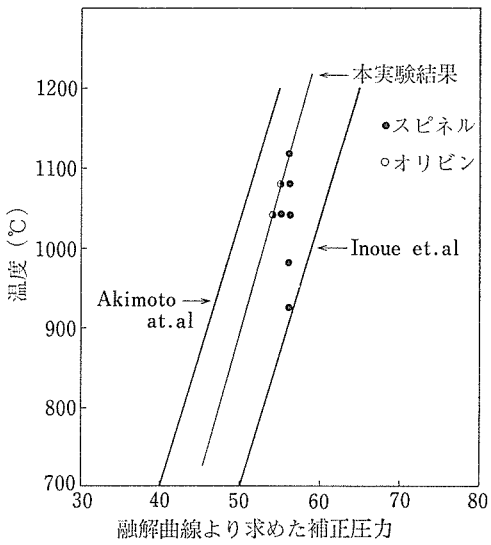


図10　Fe_2SiO_4 銀の融点の圧力依存性図のオリビンースピネル相転移

ピストンシリンダー型の高圧装置を用いて，カルフォルニア大学のケネディらにより高温において 6.0GPa まで[13]，低温において 7.7GPa[14]までの実験技術が確立されている．彼らは，高圧下のDTA を利用して，多くの物質の圧力—温度相図の結果を報告している．

しかしながら，10.0GPa 領域での DTA は，いまだ報告はないようである．高圧下のDTAは，その場観察の研究手段としては，たいへん簡単で便利なものである．

DTA は，他の実験手段たとえば高圧下のX線回折と併用すればより効果的な結果が期待できる．

そこで我々は，東大物性研のキュビック・アンビル装置を使用して，10.0 GPa 領域の DTA を試みた．

多くの研究報告[15,16,17]がある Sn の温度—圧力相図の決定を試み，Sn I (double BCT)→Sn II (BCT) 転移[18]の圧力依存性を10.0GPa まで求めた．

9.5.2　10.0 GPa 領域での示差熱分析

10.0 GPa 発生可能な高圧装置として，1辺の4mm キュービックアンビル型高圧装置を使用した．

圧力測定は，圧力定点としてよく使用されている，Bi (2.54, 7.7)，Sn (9.6 GPa) を用いて行

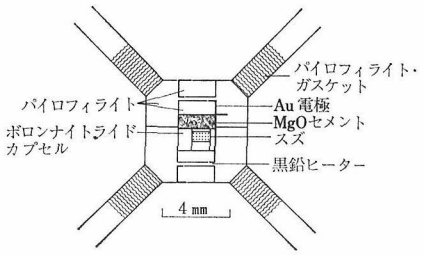


図11　キュービック・アンビル型高圧装置における示差熱分析の試料構成

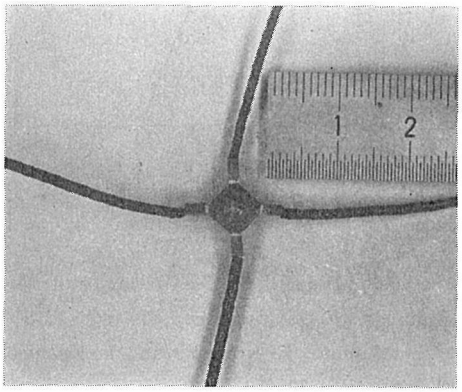


図12　キュビック・アンビル装置における熱電対の導出

った．

温度の測定は，0.2mmφのアルメルークロメル熱電対を用いて測定し，熱電対の e.m.f に対する圧力補正はしなかった．圧力媒体として焼成パイローフィライトを用いた．

立方体の焼成条件は，700℃ で 7 分間焼成である．プレガスケットのパイロフィライトは，600℃で 5 分間焼成のものを使用した．

第11図に試料構成を示す．ガスケットの形状は，1.4mmt×3mm である．1.4mm の厚さのガスケットに 0.5mmφ の穴をあけて，この穴より熱電対を取り出した．

この方法を用いる限り，熱電対の断線のトラブルはほとんどなかった．

測定試料の Sn の純度は，99.99% の粒状のものである．この粒状の Sn を 1mmφ×0.5mmt の大きさに成形した．

試料容器として焼成 BN を使用した．BN は，

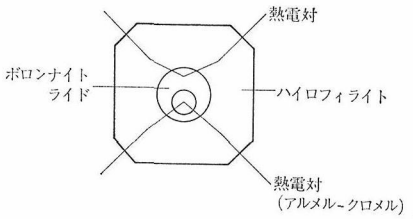


図13　示差用及び測温用熱電対の配置

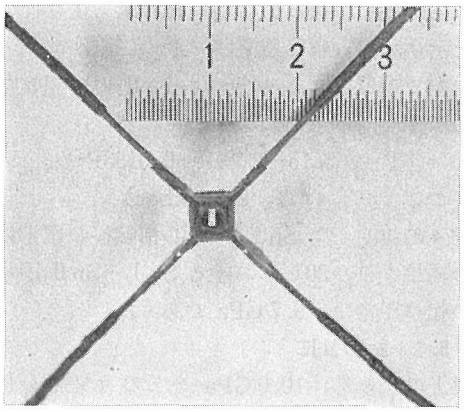


図14　10.0GPa まで加圧後の試料

1250℃で 1 時間30分焼成してから加工した．

図12に DTA の試料構成の全体図を示す．

図13に，熱電対導出の様子と測温用及び示差用熱電対の配置の様子を示す．図13に示す，BN の小さい円の下に試料があり，小さい円上の熱電対は測温用であり，その上方の熱電対は示差用である．

実験終了後取り出したSnの試料は，BN との反応はみられず，BN は，Sn の試料容器として十分に使用に耐える．昇温及び冷却速度は60℃/min である．

図14に，10.0GPa までの DTA 実験終了後，取り出した試料の様子を示す．

図14より，きれいに加圧され，熱電対も安定している様子が理解できる．

圧力の上昇に従って，昇温過程での DTA のシグナルは，検出しにくくなるが，冷却過程における DTA のシグナルは，全圧力領域にわたって，はっきり検出できた．

しかしながら冷却過程でのシグナルは，過冷却の可能性がある．

Decker ら[19]は，キュビック・アンビル高圧装置を使用して，約5.5 GPa までの DTA 実験を液圧下で行った．

彼らは，5.5GPa までの$^{\alpha}_{\beta}$Sn の温度—圧力相図を決定した．Sn Ⅰ⇆Sn Ⅱ の転移について，Sn Ⅱ→Sn Ⅰへの転移がかなり平衡値よりも低い温度で転移が始まり，一度転移が始まるとほとんど平衡値に近い温度まで上昇するという結果を報告している．

図15に Sn Ⅰ→Sn Ⅱ の相転移の圧力依存性の結果を示す．得られた結果は，最小二乗法により二次曲線で近似できる．Sn Ⅰ—Sn Ⅱ の固相転移の圧力依存性は以下の式で表わされる．

$$T=360.15-2.19P-0.0133P^2 \quad \cdots(2)$$

（ここで，T は℃，P は kbar）

我々の決定した Sn Ⅰ—Sn Ⅱ 相転移の圧力依存性の結果より，20℃における Sn Ⅰ—Sn Ⅱ 固相転移の転移圧力は，9.7 GPa であった．

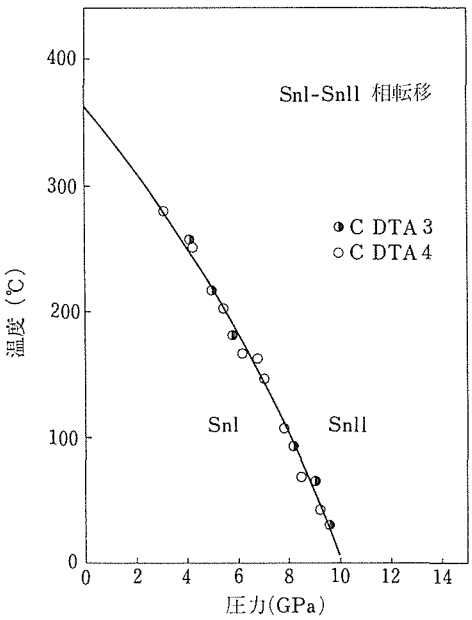


図15　Sn Ⅰ—Ⅱ相転移の圧力依存性

9.5.3　おわりに

以上のように，10.0 GPa までの示差熱分析[20]を行うことに成功したが，常圧下の示差熱分析のように，転移熱や反応熱を求めるところまでは，成功しなかった．

今後，高圧下の示差熱分析をその場観察の実験手段として利用し，高圧下の状態図の作成，高温下の圧力等に活用していきたい．

参　考　文　献

1) D. L. Decker: J. appl. Phys., **36** (1965) 157
3) D. L. Decker: J. appl. Phvs., **37** (1966) 5012
3) D. L. Decker: J. appl. Peys., **42** (1971) 3239
4) 秋本俊一: 応用物理, **46** (1977) 709
5) F. R. Boyd: *in Accurete Characterization of* the High-Pressure Enninronment, ed. E. C. LPoyd (NBS. Spec. Pupl. No. 326, Washington D. C., 1971) 317
6) I. C. Getting and G. C. Kennedy : J. appl. Phys., **41** 4552 (1970)
7) M. Akaishi, H. Kanda, N. Setaka and O. Fukunaga: Japan J. appl. Phys. **16** 1077 (1977)
8) P. W. Mirwald and G. C. Kennedy: J. Phys, Chem. Solds **37** 795 (1976)
9) 市瀬多章，若槻雅男，青木寿男第16回 高圧討論会，名古屋，1975年12月
10) P. W. Mirwald, I. C. Getting and G. C. Kennedy: J. Geoplys. Res., **80** 1519 (1975)
11) S. Akimoto, E. Komada and I. Kushiro: J. Geophys Res **72** 679 (1976)
12) S. Akimoto, T. Yagi and K. Inoue : in High Pressure Research, Applications in Geophysico, New York, 1977) 597
13) J. Akella and G. C. Kemedy: J. Geoplys, Res., **76** 4969 (1971)
14) J. C. Haygarth, H. D. Luedemann, I. C. Getting and G. C. Kennedy: J. appl Phys. So (1969) 1417
15) G. C. Kennedy and R. C. Newton : Solids under Pressure (McGraw-Hill Book Conpany, Inc., New York, 1963) 172
16) R. A. Stager, A. S. Balchan and H. G. Drichaner: J. Chen Phys. **37** 1154 (1962)
17) J. D. Dudley and H. T. Hall: Phys. Rev. **118** 1211 (1960)
18) J. D. Barnett, V. E. Bean and H. T. Hall: J. appl Phys. **37** 875 (1966)
19) D. L. Decker, J. D. Jorgensen and R. W. Youy: High Temp-High Press. **7** 331 (1975)
20) 赤石実，福長脩，浜谷望，秋本俊一：第19回高圧討論会，仙台，1978年10月

10. 残された問題と将来の展望

ダイヤモンド研究グループは高圧力，低圧力下でのダイヤモンド合成に研究目標の中心を置いて研究を推進してきた．したがって得られた結晶の評価に関する研究は今後に残された問題である．

ダイヤモンドを機能材料として発展させるために，シリコンと同様，ドナー，アクセプターとなる不純物をドープしN型，P型の半導体単結晶を育成することが必要である．P型ダイヤモンドは天然に産し，また人工的に合成されているが，N型半導体はまだ合成に成功していないのが現状である．高純度単結晶の育成，並びに 50Gpa 以下の圧力下でダイヤモンド単結晶を育成する触媒を開発することが今後の問題である．

ダイヤモンドの焼結に関してはダイヤモンド—コバルト系のような液相焼結ではなく，固相焼結，あるいは黒鉛を出発原料とし，反応焼結による多結晶体ダイヤモンドの合成，また得られた焼結体を材料として発展させるためには切削性などの動的特性を合成面にフィードバックする評価方法を開拓することが必要であろう．

動的高圧力による合成に関しては，ダイヤモドン合成研究過程で，白色の炭素といわれるカルビンが生成することを見いだした．カルビンには高圧相，低圧相とあり，高圧相は立方晶の窒化硼素より高い硬度を有していることが報告されているが，その物性に関してはほとんど明らかにされていない．このカルビンの生成条件，その物性を明らかにすることが残された問題である．

近年，黒鉛が熱力学的に安定な領域である減圧下で，気相反応法，イオンビーム，スパッタリングなとの技術を利用し，ダイヤモンドの生成可能なことが実験事実によって示されている．これらが背影となって，最近ダイヤモンド合成に関して新しい考え方が芽ばえている．その説は高温高圧はダイヤモンドを生成する必要条件を満しているが，必須条件ではないという考え方である．その骨子は個々に分離した炭素原子を作ること，この各々の炭素原子をある励起状態にする．この励起状態がダイヤモンドの核を形成し，あるいはダイヤモンドに組込まれるまで持続するなどの条件を満たすならば黒鉛が安定な領域においてもダイヤモンドを析出することが可能であるという説である．特に問題となる点は励起状態の炭素の寿命，濃度などの条件の制御である．ダイヤモンドの準安定領域での合成を確立するためにはこれらの条件の制御可能な合成方法を開拓することが必要であろう．

11. 研　究　成　果

11.1 発表論文

1. Growth of Polycrystalline Diamond
<J. Mater. Sci., 11 2336 (1976)>
H. Kanda, K. Suzuki, O. Fukunaga and N. Setaka

2. ニッケル触媒によるダヤモンド合成とその成長機構
<窯業協会誌, 85 2 73 (1977)>
山岡信夫, 小松啓, 飯塚栄一, 福長脩, 瀬高信雄

3. Thermal Desorption Spectra of the Oxidized Surface of Diamond Powder
<Carbon, **15** 299 (1977)>
S. Matsumoto, H. Kanda, Y. Sato and N. Setaka

4. Growth of Diamond with Rhombic Dodecahedral Faces
<J. Cryst. Growth, **37** 349 (1977)>
S. Yamaoka, H. Kanda, H. Komatsu and N. Setaka

5. Etching of Diamond Octahedral by High Pressure Water
<J. Cryst. Growth, **38** 1 1 (1977)>
S. Yamaoka, H. Kanda and N. Setaka

6. Pressure Correction at High Temperatur Using the Melting Curve of Pb.
<J. J. Appl. Phys., **16** 6 1077 (1977)>
M. Akaishi, H. Kanda, N. Setaka and O. Fukunaga

7. Raman Spectra of Carbon at 2600～3300 cm^{-1} Region
<Carbon, **11** 4 279 (1978)>
Y. Sato. M. Kamo. and N. Setaka.

8. 衝撃圧縮によるダイヤモンド合成
<セラミックス, **13** 7 535 (1978)>
瀬高信雄

9. Zur Darstellung von Diamant
<Naturwissenshaften, **66** 50 (1979)>
S. Yamaguchi und N. Setaka

11.2 特許出願（国有特許）

（国　内）

出願年月日	出願番号	発　明　の　名　称	発　明　者
50. 2. 7	50-016603	高温高圧装置	福長　脩，赤石　實，山岡信夫，平岡秀雄，遠藤　忠
50. 2, 7	50-016604	高温高圧装置	福長　脩，赤石　實，山岡信夫，平岡秀雄，遠藤　忠
52. 6. 13	52-69689	ダイヤモンド粉末の製造法	瀬高信雄，澤岡　昭
53. 12. 27	53-163724	ダイヤモンド粉末の合成法	瀬高信雄，山口成人

無機材質研究所研究報告書第20号

ダイヤモンドに関する研究

編集・発行　科学技術庁　無機材質研究所
〒 305　茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話　0298-51-3351