

「研究テーマ名」 高性能ダイヤモンド合成過程における欠陥の役割の解明と新規合成法の開発

兵庫県立大学大学院 工学研究科

本多 信一

1 研究の背景と目的

ダイヤモンドは地球上で最も硬い鉱物であり、また非常に高い熱伝導率を持つ等、産業利用上大変有用な物質であることから、その生成過程の解明や組織コントロールによる物性コントロールは最重要研究テーマの一つである。ダイヤモンドの中で最も硬いものは、理論計算により六方晶ダイヤモンドであることが予想されている。最近、高圧・高温処理によるダイヤモンド合成プロセスにおいて、結晶性の低いガラス状炭素材料を出発材料に用いて六方晶ダイヤモンド合成、極微結晶から構成されるアモルファスダイヤモンド合成等の興味深い報告がなされている。このように、ダイヤモンドの生成では、出発材料の炭素原料の結晶性が大きく影響することが考えられているが、その詳細についてはまだ良くわかっていない。そこで、本研究では、放射光を用いたその場構造解析により、ダイヤモンド成長過程における欠陥の役割を解明することを目的とした。

2 研究方法・研究内容

本研究では、結晶性を変化させる方法として、均一に欠陥を導入可能な中性子照射を利用し、高配向熱分解グラファイト (HOPG) に照射を施したものと未照射 HOPG を出発材料として準備し、高圧・高温処理 (15 GPa 以上、1400°C 以上) を施し、ダイヤモンド化を試み、比較検討した。高圧・高温処理過程において、SPring-8 のビームライン (BL04B1) を用いて、エネルギー分散型 X 線回折によるその場分析をおこない、圧力及び温度に伴う構造変化を調べた。川井型と呼ばれる高圧発生装置を用いており、最大 30 GPa までの高圧下で実験できる。同時に高圧・高温セル内部に搭載されたヒーターにより、2000°C 以上に試料を昇温できる。高圧・高温処理後の回収された試料については、ラマン分光、透過電子顕微鏡 (TEM) 等の汎用装置による評価も行った。

3 研究成果

照射 HOPG と未照射 HOPG を出発材料として、高圧処理並びに高圧高温処理を施し、X 線回折スペクトルの変化、また出発材料の違い、すなわち HOPG の結晶性の違いが高圧処理並びに高圧高温処理後の構造に及ぼす影響を調べた。図 1 に照射 HOPG の X 線回折スペクトルの圧力依存性を示す。圧力は大気圧 (AP) から 16 GPa まで変化させた。照射 HOPG では、グラファイト 002 面 (G(002))、100 面 (G(100)) のピークがブロードになっていることがわかる。この結果は中性子照射により HOPG の結晶性が低下していることを示している。室温下で圧力を上げることで、グラファイト 002 面のピークのエネルギー値が右方向にシフトしていくことがわかる。この結果は結晶の格子間隔が縮みやすいグラファイトの c 軸方向の格子間隔が縮んでいることを示している。また、グラファイト 100 面についても 002 面ほどではないがエネルギー値が右方向にシフトし、13 GPa から菱面体晶グラファイト 101 面 (rG(101)) が出現していることがわかる。

一方、図 2 に未照射 HOPG の X 線回折スペクトルの圧力依存性を示す。未照射 HOPG も照射 HOPG と同様に、グラファイト 002 面のピークのエネルギー値が右方向にシフトしていくことがわかる。また、グラファイト 100 面についても同様にエネルギー値が右方向にシフトし、13 GPa から菱面体晶グラファイト 101 面が出現していることがわかる。

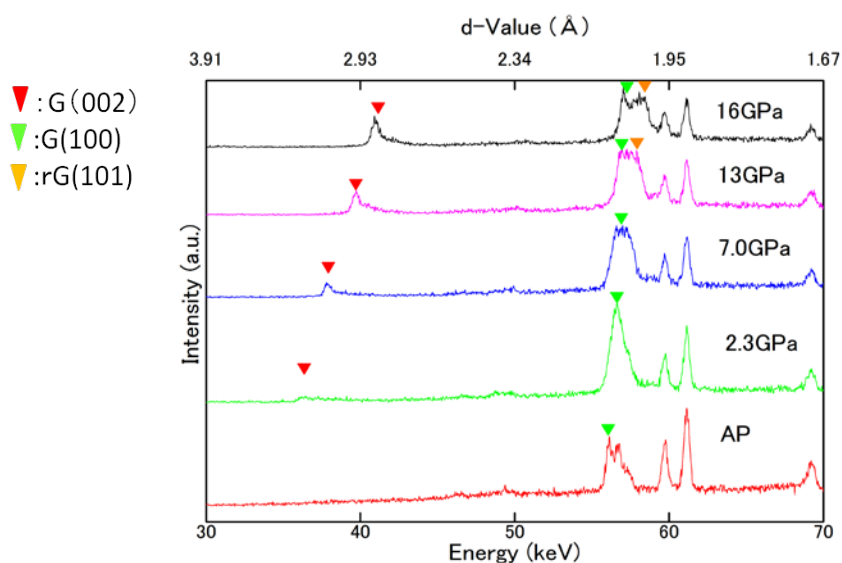


図 1. 照射 HOPG の X 線回折スペクトルの圧力依存性。

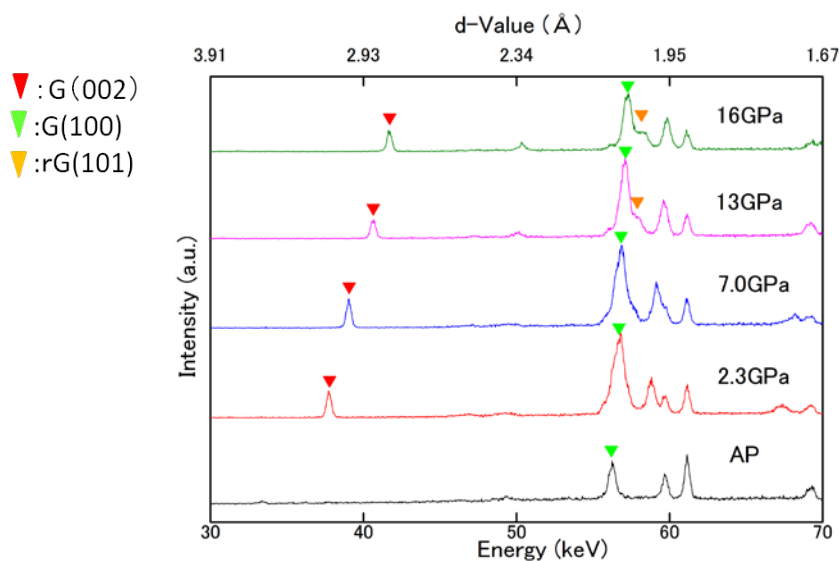


図 2. 未照射 HOPG の X 線回折スペクトルの圧力依存性。

次に、圧力を 16 GPa に固定し、温度を変化させた。図 3 に照射 HOPG の X 線回折スペクトルの温度依存性を示す。温度は、室温 (RT) から 1400 °C まで変化させた。照射 HOPG は温度を上げることにより、加圧で結晶の格子間隔が縮んでいたグラファイトにおいて膨張することで格子間隔が広がり、グラファイト 002 面のピークのエネルギー値が左方向にシフトしていくことがわかる。加えてグラファイト 002 面と菱面体晶 101 面は 1200 °C までは確認できるが、1400 °C になると消えていることがわかる。また、1200 °C では六方晶ダイヤモンド 100 面 (h-dia(100)) のピークが、1400 °C では立方晶ダイヤモンド 111 面 (c-dia(111)) のピークが出現していることがわかる。

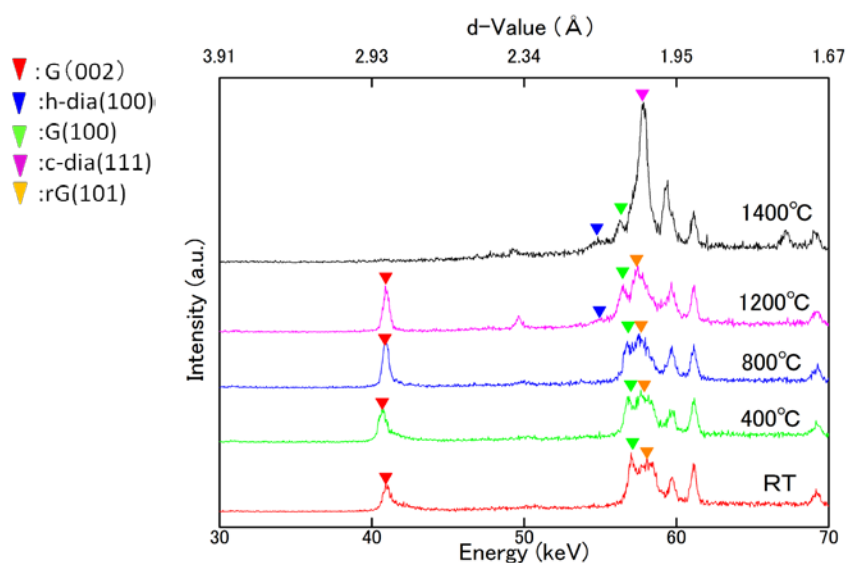


図 3. 照射 HOPG の X 線回折スペクトルの温度依存性。

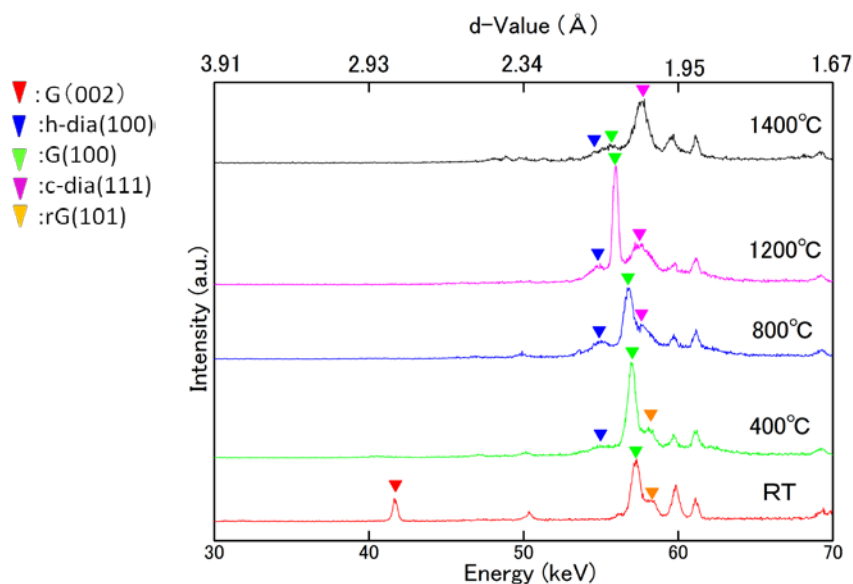


図 4. 未照射 HOPG の X 線回折スペクトルの温度依存性。

一方、図 4 に未照射 HOPG の X 線回折スペクトルの温度依存性を示す。未照射 HOPG は温度を上げることにより、グラファイト 002 面のピークが 400°C の時点で消えていることがわかる。また、400°C でのスペクトルから六方晶ダイヤモンド 100 面のピークが出現し始めていることがわかる。グラファイト 100 面のピークは温度を上げることにより、膨張し結晶の格子間隔が広がり、エネルギー値が左方向にシフトしていくことがわかる。その後 800°C では立方晶ダイヤモンド 111 面のピークが出現し始めていることがわかる。

高圧下で温度を 1400°C まで昇温した後に回収した試料に対して TEM により分析を行った結果を図 5 に示す。照射 HOPG を出発材料に用いた場合には、粒状の立方晶ダイヤモンドが形成されていることがわかった。また、粒状結晶のサイズはナノスケールであり、ランダムに配向していた。一方、未照射 HOPG を出発材料に用いた場合には、粒状のダイヤモンドに加えて、層

状のダイヤモンドが観察された。

以上の結果から相変態の違いは出発材料の炭素原料の結晶性によって大きく異なることがわかり、また相変態の違いにより、ダイヤモンド化したときの結晶粒の形状が異なることもわかった。照射 HOPG を出発材料として用いた場合、照射欠陥を核とした拡散型相転移をメインとして立方晶ダイヤモンドに変態し、未照射 HOPG を出発材料として用いた場合、無拡散型相転移(マルテンサイト変態)をメインとして中間層である六方晶ダイヤモンドを介して立方晶ダイヤモンドに変態していると考えられる。その結果、未照射 HOPG では比較的六方晶ダイヤモンドの割合が多く、照射 HOPG では立方晶ダイヤモンドの割合が多くなる。

本研究における立方晶ダイヤモンド形成では、照射 HOPG を出発材料とした場合に比べて、未照射 HOPG を出発材料とした場合の方が低温でのダイヤモンド化が観察された。しかし、含有される六方晶ダイヤモンドの割合が少なく、均質な立方晶のナノ多結晶ダイヤモンドになるのは照射 HOPG を用いた場合であることがわかった。

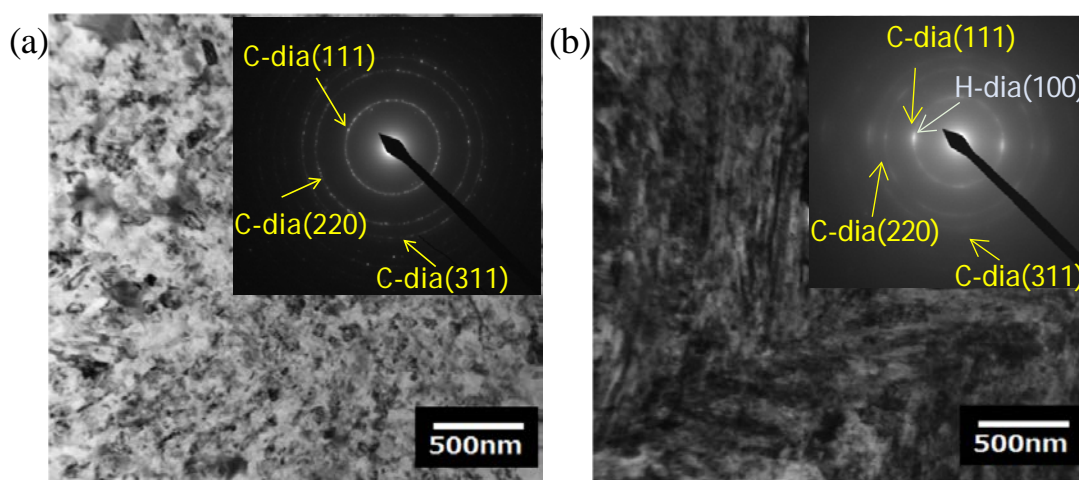


図 5. 高圧高温処理後の TEM 像と電子線回折パターン

(a) 出発材料:照射 HOPG、(b) 出発材料:未照射 HOPG。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究では、人工的に導入した欠陥により、ダイヤモンド化のプロセスを制御する可能性を示した。具体的には、結晶性の高い炭素原料を出発材料とした場合では、高温処理を施しても立方晶ダイヤモンドに加えて六方晶ダイヤモンドが形成されやすい。一方で、中性子を照射し結晶性を低下させた炭素原料を出発材料とした場合では、六方晶ダイヤモンドの成長を抑制し、立方晶ダイヤモンドの割合を高くする。現在、ダイヤモンドは、ドラッグデリバリー、蛍光イメージング等の医療応用、パワーエレクトロニクスにおける次世代基幹材料等、様々な応用が期待されている。本研究で得られた知見は、六方晶ダイヤモンド、アモルファスダイヤモンド等の高性能ダイヤモンドの合成技術の進歩につながるものと期待する。