

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：14503

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06440

研究課題名(和文)アモルファスダイヤモンドの非平衡重畳プロセスを用いた直接変換法に関する研究

研究課題名(英文)A study on the direct transformation to amorphous diamond by piling up non-equilibrium processes

研究代表者

庭瀬 敬右(Keisuke, Niwase)

兵庫教育大学・学校教育研究科・教授

研究者番号：50198545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：我々はいままで、中性子照射した高配向性熱分解黒鉛(HOPG)が、衝撃圧縮によって、アモルファスダイヤモンドへ直接変換することを見出している。今回、高圧高温下での中性子照射黒鉛の振る舞いを調べた。その結果、2300 /15GPaの高圧高温下では、多結晶ダイヤモンドに変換し、1500 /15GPaでは、圧縮黒鉛が生成されることを見出した。これまで未照射HOPGは2300 /15GPaの高圧高温下では層状ダイヤモンドに変換し、圧縮黒鉛は回収の際に元に戻ることが報告されている。そのため、多結晶ダイヤモンドの生成と圧縮黒鉛の回収には中性子照射欠陥が何らかの役割を果たしていると推測される。

研究成果の概要(英文)：We have so far been discovered the transformation from neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) to amorphous diamond. Here, we have investigated the change of the neutron-irradiated HOPG under high pressure in high temperature (HPHT) condition. At 2300 /15GPa, we observed transformation to a polycrystalline diamond. At 1500 /15GP, we observed the formation of compressed graphite. The structural changes are considered to originate in some effect of neutron irradiation-induced defects.

研究分野：材料工学

キーワード：ダイヤモンド 黒鉛 圧縮黒鉛 高圧高温 変換 照射欠陥

1. 研究開始当初の背景

(1) 炭素系物質は、黒鉛やダイヤモンド、フラーレン、グラフェンなどの多様性を示す。黒鉛は、照射によってアモルファス状の乱れた構造に変化することが筆者らの研究で明らかになっているが、照射によってどのような欠陥が生成されるか不明な点も多い。

(2) ダイヤモンドは、天然の固体物質の中で最も硬い物質であるが、衝撃によって結晶面で割れてしまうために脆いことが欠点である。近年、高圧高温下で人工的に生成された数 10nm の粒径のダイヤモンド多結晶体が、ダイヤモンド単結晶を凌駕する硬度を持つことが報告されている[1]。

(3) 筆者らは、2009 年に中性子線照射された高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) に衝撃圧縮を行うことによって、結晶サイズが極限まで小さくなったアモルファスダイヤモンドに直接変換することを見出した[2]。これは、中性子照射によって黒鉛結晶中に生成された、照射欠陥がダイヤモンドの核形成を促進しているためと考えられている。

(4) 一方、未照射黒鉛を室温で加圧することによって圧縮黒鉛が生成され、減圧によってもとの黒鉛の状態に戻ることが報告されている。この圧縮黒鉛はダイヤモンドより硬い可能性があることが報告されている[3]。

2. 研究の目的

中性子照射黒鉛を静水圧条件で加圧し、ダイヤモンドへの変換を調べ、未照射の黒鉛の結果と比較することによって照射欠陥の変換における影響を明らかにする。加圧下での温度は、未照射黒鉛でダイヤモンドへの変換が起こる 2300 を選択する。また、ダイヤモンドへの変換が起こり始める 1500 を選択し、新たな炭素の相の探索を行い、照射欠陥の影響を調べる。以上のように、中性子照射黒鉛の静水圧下での変化を明らかにすることを本研究の目的とする。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、原子炉で 1.4×10^{24} n/m² の照射量まで中性子照射した高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) を試料として用いた。

(2) 中性子照射された HOPG 試料にマルチアンビル型高圧装置を用いて 15GPa の圧力を加え、2300 および 1500 に 20 分間保った。高圧高温処理後の回収試料は、電子顕微鏡、ラマン分光法、レーザー顕微鏡などを用いて分析を行った。

4. 研究成果

(1) ダイヤモンドへの変換

図 1 に中性子照射した黒鉛と 15GPa の圧力で 1500 と 2300 の高温高圧条件からの回

収した試料のラマンスペクトルを示す。中性子照射された黒鉛はブロードなスペクトルであり、照射によって黒鉛がアモルファス化したことを示している。1500 /15GPa と 2300 /15GPa の高圧高温の条件では、共に蛍光がバックグラウンドに現れ、2300 では、ダイヤモンドのシャープなピークが出現している。透過型電子顕微鏡の観察では、多結晶ダイヤモンドが生成されたことが確認された。未照射の HOPG では、層状のダイヤモンドが形成されることが報告されており、中性子照射によって生成された照射欠陥によって多結晶ダイヤモンドの生成が促進されたと考えられる。

1500 では、幅の広いダイヤモンドピークが現れており、ダイヤモンドの微結晶が生成し始めていることを示唆している。

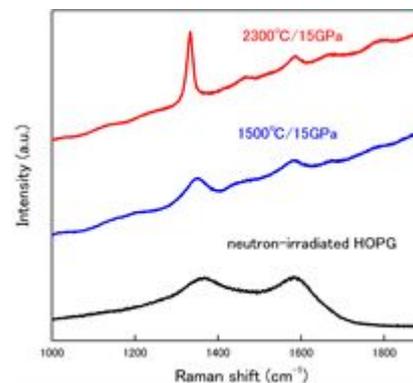


図 1 中性子照射黒鉛を 1500 /15GPa と 2300 /15GPa の条件で高温高圧処理した試料のラマンスペクトル

(2) 圧縮黒鉛への変換

図 2 に 1500 /15GPa の高圧高温の条件で回収された試料の光学顕微鏡写真を示す。写真 a では、表面に圧縮によって生成された皺がみられる。写真 b では、白っぽい領域と黒っぽい領域に分かれており、試料全体が一樣には変換していないことがわかる。

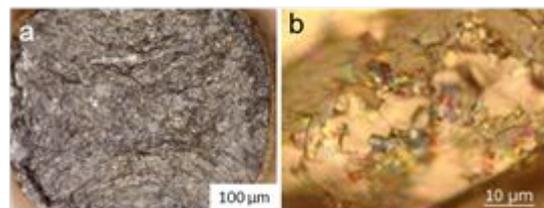


図 2 1500 /15GPa の高温高圧の条件で回収された試料の光学顕微鏡写真

図 3 に 1500 /15GPa の高圧高温の条件で回収された試料の X 線回折 (XRD) パターンを示す。比較のために、未照射 HOPG、中性子照射 HOPG、RT/23GPa の結果を示す。中性子照射によって黒鉛の G002 のシャープなピークが中性子照射によってブロードなスペクト

ルへと変化し、低角度側にシフトしていることが分かる。室温で 23GPa の圧力まで加圧するとスペクトルは少し幅の狭い状態へと変化した。一方、1500 /15GPa では、立方晶のダイヤモンドと六方晶ダイヤモンドが生成されている。また、G002 のシャープなピークは、高角度側にサブピークを従えており、圧縮黒鉛の生成を示唆している。

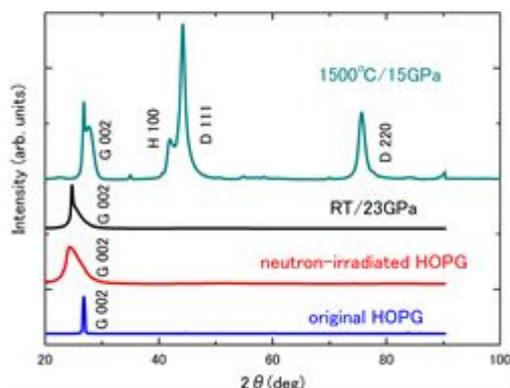


図3 1500 /15GPa の高圧高温条件からの回収試料の XRD パターン。比較のために未照射 HOPG , 中性子照射 HOPG , RT/23GPa の XRD パターンを示す。

図4に 1500 /15GPa の高圧高温処理後の回収試料の高分解能電子顕微鏡像を示す。右側の写真は中性子照射による基底面の折れ曲がりが見れているが、左側の写真では基底面の格子像はほぼ直線であり、その格子間隔も通常のものより幅が狭く、圧縮黒鉛の生成を示している。

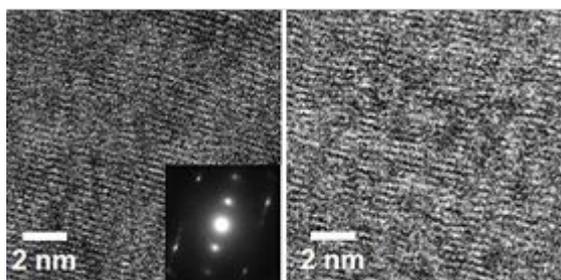


図4 1500 /15GPa の回収試料の異なる領域の高分解能電子顕微鏡像

室温での高圧処理で生成された圧縮黒鉛は、減圧後に元に戻ることで、図4で見られるような圧縮黒鉛が回収された理由として照射黒鉛が関係していると推測される。

<引用文献>

- [1] T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya, Ultrahard polycrystalline diamond from graphite, *Nature*, 421 (2003) 599-600.
- [2] K. Niwase, K. G. Nakamura, M. Yokoo, K. Kondo, and T. Iwata, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 116803.
- [3] Y. J. Wang, J. E. Panzik, B. Kiefer and K. K. M. Lee, *Sci. Rep.* 2 (2012) 520.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Keisuke Niwase, Mititaka Terasawa, Shin-ichi Honda, Masahito Niibe, Tomohiko Hisakuni, Tadao Iwata, Yuji Higo, Takeshi Hirai, Toru Shinmei, Hiroaki Ohfuji, and Tetsuo Irifune, “Quenchable compressed graphite synthesized from neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite in high pressure treatment at 1500 °C”, *Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol. 123, 2018, pp. 161577-1-5

Mititaka Terasawa, Shin-ichi Honda, Keisuke Niwase, Masahito Niibe, Tomohiko Hisakuni, Tadao Iwata, Yuji Higo, Toru Shinmei, Hiroaki Ohfuji, Tetsuo Irifune, “Nano-polycrystalline diamond synthesized from neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)”, *Diamond and Related Materials*”, 査読有, Vol. 82 2018, pp. 132-136

〔学会発表〕(計9件)

庭瀬敬右, 中村一隆, 岩田忠夫: 衝撃圧縮された C₆₀ フラーレンと中性子照射された黒鉛のアモルファスダイヤモンド変換の局所ゆらぎ “ 日本物理学会 (20180323) 東京理科大 (千葉)

庭瀬敬右, 平岩佑介, 石村英士: “黒鉛のポールミリングによるアモルファス化の臨界条件” (20170924) 日本物理学会 岩手大 (盛岡)

M. Terasawa, S. Honda, K. Niwase, T. Hisakuni, M. Niibe, Y. Higo, H. Izumi, E. Taguchi, T. Iwata : “Nano-polycrystalline diamond synthesized from neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite ” DIAM-2016 (20170905) スウェーデン (ヨーテボリ)

K. Niwase, K.G. Nakamura, T. Iwata : “ Transformation to amorphous diamond from neutron-irradiated graphite and C₆₀ fullerenes by shock-compression and local fluctuations in the defective structures ” (20170801) ICDS-29 くにびきメッセ (松江)

庭瀬 敬右, 中村 一隆, 岩田 忠夫: “ 衝撃圧縮による黒鉛-ダイヤモンド変換のレーザー顕微鏡による観察 ” 顕微鏡学会 (20170531) 札幌コンベンションセンター (札幌)

K. Niwase, K.G. Nakamura, T. Iwata, “Fluctuations in the transformation to

amorphous diamond from neutron-irradiated graphite and C₆₀ fullerenes under shock-compression”, APS-2017 March Meeting (20170316)
Ernest Morial Convention Center
(ニューオリンズ)

K.Niwase, K.G. Nakamura, T. Iwata,
“Transformation from neutron-irradiated graphite to amorphous diamond by shock-compression”,
Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai- (SSSN-Kansai),
(20170125) 京都国際交流会館 (京都)

K. Niwase, K.G. Nakamura, T.Iwata
“Local fluctuation of transformation to amorphous diamond from irradiated graphite and C₆₀ fullerenes under shock-compression”, 27th International Conference on Diamond and Carbon Materials 2016 (20160806) THE COLUM (モンペリエ)

K.Niwase, “Amorphous diamond transformed from neutron-irradiated graphite by shock-compression”, the 2nd Annual World Congress of Smart Materials-2016, (20160306) Grand Copthorne Waterfront Hotel, (シンガポール)

6. 研究組織

(1)研究代表者

庭瀬敬右 (NIWASE, Keisuke)
兵庫教育大学、学校教育研究科、教授
研究者番号： 5 0 1 9 8 5 4 5

(2)連携研究者

本多信一 (HONDA, Shin-ichi)
兵庫県立大学、工学部
教授
研究者番号： 9 0 3 2 4 8 2 1

(3)連携研究者

大藤弘明 (Ohfuji, Hiroaki)
愛媛大学、地球深部ダイナミック研究センター
教授
研究者番号： 8 0 4 0 3 8 6 4