

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：14503

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560787

研究課題名(和文)非平衡重畳プロセスを利用した欠陥誘発型の炭素系物質創製法に関する研究

研究課題名(英文)A study on the generation of new carbon materials by piling up non-equilibrium conditions with defects

研究代表者

庭瀬 敬右 (NIWASE, Keisuke)

兵庫教育大学・学校教育研究科(研究院)・教授

研究者番号：50198545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、これまでに中性子照射した黒鉛が衝撃圧縮下で微結晶ダイヤモンドの極限状態であるアモルファスダイヤモンドに直接変換することを発見している。今回、そのバンドギャップがC60フラレンを初期試料として生成されたアモルファスダイヤモンドと、ほぼ同じ4eVであることが示された。また、約半分の中性子照射量の黒鉛でもアモルファスダイヤモンドに変換することが示された。一方、カーボンナノウォールを初期試料として用いた場合でも透明なタイルの生成が確認されたが、アモルファスダイヤモンドと超硬黒鉛の混在した構造であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Previously, we have discovered transformation from neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) to amorphous diamond under shock compression. Here, we show the band gap energy of amorphous diamond is estimated to be 4 eV, which is similar to the value reported for the amorphous diamond synthesized from C60 fullerene by shock compression. In addition, we utilized HOPG foils irradiated with a neutron dose of about a half of the previous study, and found the transformation to the amorphous diamond. Also, we reported the synthesis of transparent graphitic tiles from carbon nanowalls by shock compression. It was suggested that the transparent tile is a mixture of amorphous diamond and superhard graphitic material.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：金属物性

キーワード：ダイヤモンド 黒鉛 衝撃圧縮 照射 アモルファス 変換 ラマン分光法 欠陥

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 1942年に原子炉が初めて作られたが、このとき黒鉛は中性子の減速材および反射体として用いられている。高エネルギー粒子線照射による黒鉛への蓄積エネルギーをウィグナーが予言し、実際、イギリスの黒鉛型原子炉で火災事故が起こり、黒鉛の蓄積エネルギーが関係していることが判明した。それ以来、次期エネルギー源である核融合炉でも高エネルギー粒子線照射による損傷として、大きな問題となっているが、未だに黒鉛中の欠陥生成に不明な点が多く半世紀に亘る未解決問題として研究が続けられてきた。

筆者らは、黒鉛が照射によってアモルファス化することを見出し、それは、転位双極子の蓄積によって結晶が微細化したアモルファスグラファイトの状態であることを明らかにしてきた。また、核融合炉ではプラズマのエネルギーが炉壁に一瞬に放出されるディスラプション現象があり、炉壁は熱衝撃を受け、放出される原子がプラズマの温度を低下させるという問題点がある。筆者らは、強い電子ビームを短時間黒鉛に照射する模擬実験も行い、核融合炉の損傷やその現象を用いて黒鉛化の研究も行っている。

(2) 一方、人工ダイヤモンドは1955年に初めて黒鉛から直接変換によって生成された。ダイヤモンドの結晶は、天然の固体物質の中で最も硬い物質であるが、結晶面で割れてしまうために衝撃に弱いことが欠点である。近年、高温高压下で生成された数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。多結晶体をさらに微細化することによって、より硬度が高くなることが期待されるが、黒鉛から直接変換によって、そのようなダイヤモンドを創ることはこれまでの技術では困難であると考えられてきた。

(3) 2009年に筆者らは、黒鉛に中性子線照射と衝撃圧縮超急冷法を組み合わせたハイブリッドな手法によって黒鉛からアモルファスダイヤモンドへ直接変換させることに世界で初めて成功し、新たな手法として注目されている。

## 2. 研究の目的

(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が、中性子照射黒鉛の衝撃圧縮下でのアモルファスダイヤモンドの直接変換法にみられるように、粒子線照射や衝撃圧縮などの非平衡環境下での変化は、更なる多様性と発展性を秘めている。

(2) 衝撃圧縮によって生成されたアモルファスダイヤモンドのバンドギャップなどの測定、アモルファスダイヤモンド生成のための中性子照射量依存性、そしてアモルファス

ダイヤモンド生成のための新たな初期試料を見出すこと本研究の目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 本研究では、原子炉で中性子照射された高配向性熱分解黒鉛(HOPG)試料を用いて行う。この試料を、数 $\mu\text{m}$ の厚さにへき開し、金の薄膜で挟んで衝撃圧縮を与える。衝撃圧縮後の回収試料は、電子顕微鏡、ラマン分光法、レーザー顕微鏡などの手法で微視的構造や電子的・光学的特性の観察を行う。また、照射による欠陥生成の状態を明らかにするために、カーボンナノチューブやグラフェンに関する照射も行う。

(2) 中性子照射黒鉛試料からの衝撃圧縮におけるアモルファスダイヤモンド生成に関する中性子照射量の影響を調べるために、約半分の中性子照射量の試料に対して衝撃圧縮を行って、その変化を比較する。また、初期試料としてカーボンナノウォールを用いて、衝撃圧縮下での変化を調べる。

## 4. 研究成果

(1) 高エネルギー粒子線照射によって、黒鉛にどのような欠陥生成および構造変化が起こるかに関して、これまで我々が行ってきた黒鉛の照射研究に関して、レビュー論文を執筆した。

(2) 衝撃圧縮によって中性子照射黒鉛から生成されたアモルファスダイヤモンド試料の透過型電子顕微鏡を用いたXES・EELS観察によって、そのバンドギャップが $C_{60}$ フラーレンを初期試料として生成されたアモルファスダイヤモンドと、ほぼ同じ4eVであることが示された(図1)。

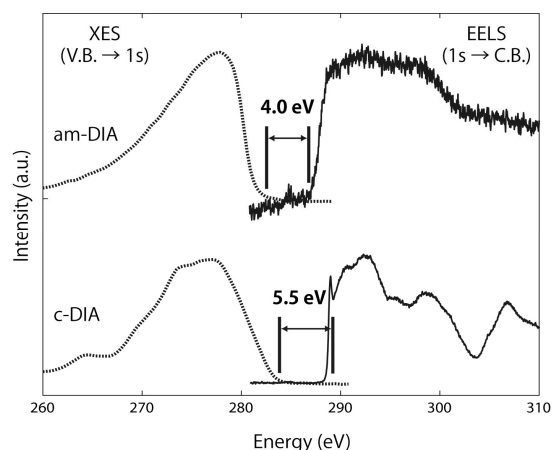


図1 衝撃圧縮によって、中性子照射黒鉛から生成されたアモルファスダイヤモンドのバンドギャップ

(3) 前回の約半分の照射量の $1.4 \times 10^{24} \text{ n m}^{-2}$ の照射量まで中性子照射した高配向性熱分

解黒鉛 (HOPG) に対して 46、51、54GPa の圧力で衝撃圧縮を行った。54GPa の衝撃圧縮後の回収試料は、透明なタイル状のものが観察された。ラマン分光法では、弱いダイヤモンドのピークがみられた。51GPa の圧力では、透明な破片は得られたが(図 2)、ダイヤモンドピークは見られなかった。46GPa の試料では、透明化せず、黒鉛の G,D ピークがみられ、アモルファスダイヤモンドへの変換は起こらなかった。これらの結果から約半分の中性子照射量の黒鉛でも、アモルファスダイヤモンド変換が、ほぼ同様の条件で起こることが明らかとなった。

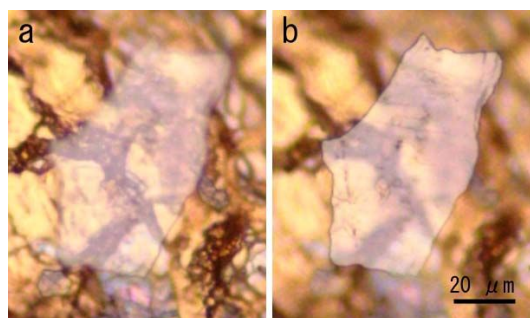


図 2 衝撃圧縮によって、中性子照射黒鉛から生成されたアモルファスダイヤモンド。a は、下地に、b はアモルファスダイヤモンドに焦点を合わせている。

(4) カーボンナノウォールを初期試料として用いた衝撃圧縮でも透明なタイルの生成が確認され(図 3)、アモルファスダイヤモンドと超硬黒鉛の混在した構造であることが示唆された。

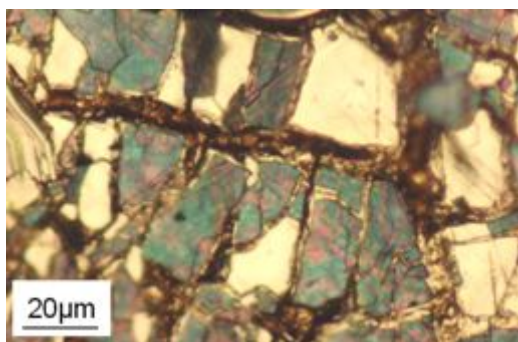


図 3 カーボンナノウォールを初期試料として、衝撃圧縮によって生成された透明な物質

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

Y. Sato, M. Terauchi, K. Niwase, K. G.

Nakamura, T. Atou and T. Iwata, "High energy-resolution electron energy-loss spectroscopy and soft-x-ray emission spectroscopy studies of amorphous diamond transformed from neutron-irradiated graphite", Journal of Physics: Conference Series 査読有 500 (2014) 192013, 5 pages doi:10.1088/1742-6596/500/19/192013

S. Honda, R. Tamura, Y. Noshō, A. Tsukagoshi, M. Niibe, M. Terasawa, R. Hirase, H. Izumi, H. Yoshioka, K. Niwase, E. Taguchi, K.-Y. Lee, M. Oura, "Transformation of multiwalled carbon nanotubes to amorphous carbon nanorods under ion irradiation" 査読有 Japanese Journal of Applied Physics 53 (2014) 02BD06 doi:10.7567/JJAP.53.02BD06

A. Tsukagoshi, S. Honda, R. Osugi, H. Okada, M. Niibe, M. Terasawa, R. Hirase, K. Niwase, M. Oura, "Spectroscopic characterization of ion-irradiated multi-layer graphenes", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 査読有 315, (2013), 64-67 DOI: 10.1016/j.nimb.2013.04.039

K. Nakamura, T. Atou, K. Niwase, K. G. Nakamura, A. Yoshimura, M. Tanimura, K. Kobayashi, and M. Tachibana, "Transparent graphitic tiles synthesized from carbon nanowalls by shock compression and rapid quenching", J. Appl. Phys. 査読有 113, (2013) 044313; <http://dx.doi.org/10.1063/1.4789609> (5 pages)

S. Honda, S. Nanba, Y. Hasegawa, Y. Noshō, A. Tsukagoshi, M. Niibe, M. Terasawa, R. Hirase, H. Izumi, H. Yoshioka, K. Lee, K. Niwase, E. Taguchi, and M. Oura, "Defect Evolution in Multiwalled Carbon Nanotube Films Irradiated by Ar Ions", Jpn. J. Appl. Phys. 51 査読有 (2012) 110202, 3 pages, <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.51.110202>

K. Niwase, T. Atou, K G Nakamura, and T. Iwata, "Effect of Dose and Pressure on the Transformation from Neutron-Irradiated Graphite to Amorphous Diamond" 査読有, Journal of Physics: Conference Series 377 (2012) 012026, doi:10.1088/1742-6596/377/1/012026

K. Niwase: "Raman Spectroscopy for

Quantitative Analysis of Point Defects and Defect Clusters in Irradiated Graphite” International Journal of Spectroscopy, 査読有 2012, 2012, pp.1-14, Jan, doi:10.1155/2012/197609

〔学会発表〕(計 11 件)

庭瀬敬右、平井武志、J. Compan、J. Linke:“熱衝撃を受けた黒鉛の結晶化と照射効果”日本物理学会春季講演大会、(20140330)、東海大学(神奈川湘南)

庭瀬敬右、平井武志、J. Compan、J. Linke:“強照射された黒鉛の熱衝撃と照射損傷による構造変化”日本金属学会秋季講演大会、(20130917)、金沢大学(金沢)

本多信一、納庄裕介、塚越旭、新部正人、寺澤倫孝、平瀬龍二、吉岡秀樹、泉宏和、庭瀬敬右、田口英次、和賀井達也、大浦正樹:“Ar イオン照射された多層カーボンナノチューブの構造変化”日本金属学会春季講演大会、(20130328)東京理科大学(東京)

中村和貴、阿藤敏行、庭瀬敬右、中村一隆、橘勝:“衝撃圧縮によってカーボンナノウォールから生成された透明グラファイトタイル”第 44 回フラーレン・カーボンナノチューブシンポジウム、(20130311)、東京大学(東京)

庭瀬敬右、中村一隆、阿藤敏行、岩田忠夫、“中性子照射と衝撃圧縮の重畳による黒鉛のアモルファスダイヤモンドへの直接変換”、日本物理学会秋季講演大会、(20120920)、横浜国立大学(横浜) 塚越旭、大杉僚、岡田拓、本多信一、新部正人、寺澤倫孝、庭瀬敬右、田口英次、平瀬龍二、吉岡秀樹、泉宏和、和賀井達也、大浦正樹、“イオン照射多層グラフェンの分光学的評価”第 73 回応用物理学会学術講演会、(20120912)、愛媛大学(松山)

本多信一、新部正人、寺澤倫孝、庭瀬敬右、田口英次、平瀬龍二、吉岡秀樹、泉宏和、和賀井達也、大浦正樹:“多価イオン照射垂直配向多層カーボンナノチューブの分光学的評価”、第 73 回応用物理学会学術講演会、(20120911)、愛媛大学(松山)

庭瀬敬右、平井武志、J. Compan、J. Linke:“プラズマ曝露によって黒鉛中に生成された欠陥のラマン分光法による同定”、(20120329)、日本金属学会春期講演大会、横浜国立大学(横浜)

庭瀬敬右、阿藤敏行、中村一隆、岩田忠夫:“中性子照射された黒鉛の衝撃圧縮によるアモルファスダイヤモンド変換に及ぼす照射量および圧力の影響”、日本金属学会、(20111119) 日本金属学会秋期

講演大会 沖縄コンベンションセンター(那覇)

佐藤庸平、寺内正己、庭瀬敬右、中村一隆、岩田忠夫:“TEM-EELS/XES によるアモルファスダイヤモンドの電子構造の研究”、(20110922)、日本物理学会秋季講演大会、富山大学(富山)

庭瀬敬右:“ナノカーボン材料の破壊と創製を誘発する格子欠陥の役割”、(20110919)、第 21 回格子欠陥フォーラム、立山国際ホテル(富山)

## 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: 50198545

### (2) 連携研究者

阿藤敏行(ATOU, Toshiyuki)

東京工業大学、応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号: 40241567

永井康介(NAGAI, Yasuyoshi)

東北大学、金属材料研究所、教授

研究者番号: 10302209

佐藤庸平(SATOU, Youhei) 助教

東北大学、多元物質科学研究所

研究者番号: 70455856

橘勝(TACHIBANA, Masaru) 教授

横浜市立大学、国際総合科学研究科

研究者番号: 80236546