

博士論文

三次元X線トポグラフィによるダイヤモンド結晶中の
格子欠陥の研究

2020年1月

森川 公彦

島根大学大学院 総合理工学研究科
博士後期課程
マテリアル創成工学 専攻

概要

ダイヤモンドは次世代半導体素子などの素材として期待されているが、結晶評価や内部の格子欠陥の研究は他の半導体材料などに比べて大きく遅れている。この原因としては X 線トポグラフィの試料として使える大きな合成結晶が 1990 年代になるまで得られなかったことに加え、硬度が高いため塑性の実験を手軽に実施できなかったことなどがあげられる。一方で、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた高圧実験を手軽に行えるようになってきているが、目標とする圧力に到達する前に結晶が破損してしまうことがある。さらに、どのような結晶が破損するかについては全く分かっていない。

そこで、高温高圧法で造られた合成ダイヤモンド結晶とダイヤモンドアンビルセル (DAC) として使用される天然ダイヤモンド結晶について三次元トポグラフィを使用して格子欠陥の三次元的な評価を行った。

三次元トポグラフィの撮影は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設 (KEK-PF) の白色・単色 X 線トポグラフ撮影装置を用いて行った。試料をスキャンしつつ CCD カメラで約 300 ~ 500 枚の断層写真を撮影し、画像処理ソフト Image-J により、三次元トポグラフ像を作成した後、任意の結晶面で切断して、欠陥を観察した。

合成ダイヤモンド結晶は住友電工製スミクリスタル製の単結晶を使用した。回折面は(004)面と 4 つの等価な{111}面および{12 12 8}面を用いて観察した。回折面が (004)と{111}の撮影では単色 X 線 (それぞれ波長 $\lambda=0.0521\text{nm}$ および 0.0700nm) を用いた。回折面{12 12 8}面の撮影では強度の関係で白色 X 線を用いた。その結果、合成ダイヤモンド結晶では{111}面上と{332}面上に存在する面欠陥が観察された。さらにこの面欠陥の形状は種結晶を発生源としたピラミッド状を成していた。また、{111}面上の欠陥像は規則的な回折面依存を示したため、変位ベクトルが $\langle 110 \rangle$ 方向を有する積層欠陥であること確認した。{332}面上の欠陥像は回折面依存を示していなかったため規則的な歪み場をもたない面欠陥であることを確認した。この欠陥は結晶学的な解析から、[001]方向と $\langle 111 \rangle$ 方向に異なる速度で成長した結晶の競合境界面における歪み緩和により発生したものであると考えられる。

天然ダイヤモンドアンビル結晶は、ひとつの天然ダイヤモンド結晶に関して、ダイヤモンドアンビルとして整形前の状態と整形後の未加圧状態、50GPa、70GPa および 99.4GPa の高圧を印加した後の結晶を観察した。回折面は(004)面、{333}面、{404}面および{224}面を用いた。使用した単色 X 線の波長はそれぞれ波長 $\lambda=0.0521\text{nm}$ および 0.0700nm であった。その結果、頂点がほぼ同じ軸を共有する多重のピラミッド状の形状を示す{111}面の面欠陥が観察された。{111}

面上の欠陥は回折面依存より、合成ダイヤモンドとは異なり、 $\langle 111 \rangle$ 方向の変位ベクトルを持つ積層欠陥であった。これは成長条件の違いに起因する可能性がある。また、ダイヤモンドアンビルとして加圧した一対の天然ダイヤモンド結晶では 99.4GPa で一方が破砕するまで、高圧力の印加による面欠陥の顕著な変化は観察できなかった。99.4GPa で破砕した結晶と破砕しなかった結晶の多重ピラミッド状積層欠陥を比較すると、破砕した結晶には多重ピラミッド状積層欠陥の中心のずれが観察された。ダイヤモンドアンビルとして天然ダイヤモンド結晶が耐えうる圧力の違いは積層欠陥の分布の違いに起因する可能性を指摘した。

目次

\$1. 序論	・・・	1
\$2. 実験方法		
2-1. トポグラフィ		
2-1-1. X線の回折	・・・	7
2-1-2. X線トポグラフィ	・・・	8
2-1-3. 放射光トポグラフィ	・・・	10
2-1-4. 三次元トポグラフィ	・・・	11
2-2. 試料		
2-2-1. 合成ダイヤモンド結晶	・・・	16
2-2-2. 天然ダイヤモンド製アンビル結晶	・・・	18
\$3. 実験結果		
3-1. 白色X線トポグラフィとの比較	・・・	21
3-2. 合成ダイヤモンド中の格子欠陥	・・・	21
3-3. 天然ダイヤモンドの整形による影響	・・・	27
3-4. 天然ダイヤモンドアンビル中の格子欠陥	・・・	28
3-5. 高圧力の印加による格子欠陥への影響	・・・	33
3-6. 99.4GPaで破碎した結晶の特徴	・・・	34
\$4. 考察		
4-1. 合成ダイヤモンド中の格子欠陥の同定	・・・	36
4-2. 天然ダイヤモンド製アンビル結晶中の格子欠陥	・・・	39
4-3. 高圧力下における格子欠陥の挙動	・・・	44
\$5. 結論	・・・	47
参考文献	・・・	48
謝辞	・・・	51

\$1. 序論

近年、地球環境保護のため温室効果ガスである CO₂ 排出削減が重要視されている。CO₂ は電力を生み出すときにその副生成物として排出される。電力を効率よく利用することで、CO₂ 排出量を低減することが可能となる。電力変換の際の電力ロスを減らすためのキーデバイスとしてパワー半導体の開発が盛んになっている。ダイヤモンドは高い熱伝導率やキャリア移動度などの優れた性質によりパワー半導体として、最良の半導体材料の候補として考えられている。^{1),2)}

パワー半導体として期待されている物質の中でダイヤモンドは、極めて硬いという特性から、研磨、研削や切削などの機械加工用工具材として多量に利用されてきた。工業用に使われるダイヤモンドの使用量は、宝石用途よりも圧倒的に多い。機械加工用工具材としての工業用ダイヤモンドの 9 割近くは高温高压法(High Pressure High Temperature, HPHT 法)で造られた粉末状の合成ダイヤモンドで、その合成は 1955 年にゼネラル・エレクトリック社 (GE) で開発された方法がベースとなっている。この合成ダイヤモンドの粉末は、1960 年代より研磨剤や研削材として実用化され、現在も多量に生産、消費されている。高温高压下における合成法は装置構成や触媒の種類にもよるが、5 万気圧(5GPa)以上の圧力で約千数百°Cの高温が必要とされる。しかし、近年では装置の改良や触媒の工夫などにより、この方法で合成されるダイヤモンドは直径数 mm 程度の結晶も得られている。^{3),4)}

工業用途以外にも、ダイヤモンドは、物質中で最も高い硬度、圧縮強度を有し、紫外線から遠赤外の広い領域の光や X 線に対して透明である特性から様々な科学技術に用いられている。特に 1962 年に Piermarini と Weir によりダイヤモンドアンビルセル (Diamond anvil cell, 以下 DAC) が開発され、1970 年代の Mao らによる独自の技術開発を経て超高压発生装置として大きく発展した。⁵⁾⁻¹⁰⁾ DAC は 2 つのダイヤモンド単結晶を一組として向かい合わせ、その間に試料を挟み圧縮する装置である。ダイヤモンドは円錐台形を模した多面体形状に研磨したものを使用する。試料にかかる圧力は、試料と共に圧力下での挙動が判明しているルビー等の圧力マーカーで測定する。先の尖ったキュレット部に試料と圧力マーカーそして圧力媒体を詰め込んで圧縮して圧力を発生させる。アンビルとして使用しているダイヤモンド単結晶が透明であるため、X 線、紫外線や可視光線により、高压下の物質変化を直接的に観察・測定することが可能である。DAC を使用して、高压力下におけるハイドレート化合物の研究など、多くの研究が報告されてきた。¹¹⁾⁻¹³⁾ さらに DAC は実験室において惑星内部の圧力と温度条件のシミュレーションを可能とするため、地質学や惑星科学の分野で使用されている。¹⁴⁾⁻¹⁶⁾

ところが DAC による高压実験中、目標圧力へ到達する前にダイヤモンド結晶

の一方または両方とも割れることがある。破壊したダイヤモンド結晶を観察するとベール部（周辺の傾斜部）に{111}面の4つの面に沿って剥離が見られたため、ダイヤモンド結晶の破壊は、{111}面への応力集中によるすべりに関係すると考えられている。^{17), 18)}しかし、破壊したダイヤモンド結晶の格子欠陥の直接的な観察は行われておらず、破壊の理由はまだ明らかになっていない。また、高圧印加後の破壊していないダイヤモンド結晶の格子欠陥の状態についても今まで直接的な観察は行われていない。従って、今後の安定した高圧実験を行うためにはDAC使用前に天然ダイヤモンド結晶内の格子欠陥の観察・評価を行い、耐え得る圧力を前もって予想することが効率的な高圧力実験の遂行には必要不可欠になると考えられている。

これまで、高圧印加後のダイヤモンド結晶内の格子欠陥の観察については、ヌープ硬度測定時の塑性変形の報告のみである。¹⁹⁾ヌープ硬度とは試験対象にくぼみをつけたときの荷重を、くぼみ表面積で割った値で定義される。完全性が高い合成ダイヤモンド結晶のヌープ硬度測定時にできたくぼみに亀裂のない変形領域があることが原子間顕微鏡により観察され、さらに透過型電子顕微鏡によりくぼみには{111}上にバーガスベクトル $\langle 110 \rangle$ をもつ転位線が多く観察された。これらの結果からダイヤモンドの塑性変形が室温で発生しており、塑性変形は{111} $\langle 110 \rangle$ すべり機構であると報告されている。¹⁹⁾しかし、ダイヤモンド結晶表面のくぼみに対する結晶評価のみであり、DACの破壊と変形に関するダイヤモンド結晶内部の結晶評価はなされていない。

ダイヤモンドの結晶評価の手法としては光学的な観察が古くから行われている。しかし、透明結晶とはいえ、内部の格子欠陥をはじめとするミクロな格子不整を観察するには能力不足である。結晶中に存在する格子欠陥の性質の評価には、まず透過電子顕微鏡（Transmission Electron Microscopy: TEM）が挙げられる。画像の観察だけでなく、電子線の回折現象の利用により、転位の歪み方向を表すバーガスベクトル（Burgers vector）のように欠陥の歪み特性を決定することが可能である。しかし、観察の倍率が高いために欠陥が少ない高品質の結晶では欠陥を視野に入れることが非常に難しく、大きな結晶や広範囲に広がる欠陥の観察には適さない。さらに、試料を薄膜化して観察する必要があるため、非破壊的な観察は不可能である。このため、ダイヤモンド結晶の研究は極限られた報告しかない。完全性が比較的高い大きな結晶を非破壊的に評価したい場合にはX線トポグラフィ（X-ray Topography, X線回折顕微法ともいう）がダイヤモンドに限らず適している。X線トポグラフィは、X線の回折現象を利用して、単結晶中の格子欠陥の空間分布や格子ひずみを画像化する技術である。

精密X線回折技術を有しない研究者でも使えるようなX線トポグラフィは、1930～1940年代にX線ビームを単結晶表面に照射して入射面側に出てくる

回折ビームの像に、結晶の微細構造が観察されたことから始まった。この表面反射トポグラフィはベルグバレット法 (Berg-Barret 法) と呼ばれ、単結晶試料の表面近傍の欠陥観察に用いられた。^{20), 21)} 1950 年代には、試料と検出器 (原子核乾板や X 線フィルム) を同期して走査することにより、結晶試料の広い範囲を透過した回折 X 線で撮影できるトラバーストポグラフィとしてラング法 (Lang 法) が開発された。²²⁾ このラングカメラを開発した A.R.Lang らは当時入手できる完全性の比較的高い結晶として天然ダイヤモンドの格子欠陥を観察した。しかし、利用できる X 線強度が非常に低く、1mm 以下の厚さにした結晶しか観察できなかった。そのため、転位線のバーガースベクトルや面欠陥の同定までは行えたが、面欠陥の形状や分布の三次元的な解析は行っていない。^{23), 24)} また、2 枚の完全性が高い結晶 (Si など) をモノクロメーターとして単色 X 線化に利用し、微小な局所ひずみを与える欠陥像の観察に適した二結晶トポグラフィも開発された。²⁵⁾ 1960 年代に入ると、半導体エレクトロニクスが進展するとともに、Si など基板材料の高品質化が要求され、X 線トポグラフィによる結晶評価が盛んになった。その結果、トポグラフィ用微小焦点 X 線発生装置、ラングカメラ、二結晶カメラなど、従来は研究者が自ら製作していた装置が市販されるようになり、X 線トポグラフィが広く普及した。さらに 1970 年代に、回転対陰極型の強力 X 線発生装置とテレビカメラを用いて、高温での実時間観察 (その場観察) も試みられた。²⁶⁾ しかし、電子をターゲットに照射するタイプの X 線発生装置では得られる X 線強度に限界があるため、新しい原理の X 線源の出現が期待された。

新しい X 線源としては、放射光 (シンクロトロン放射光) が使用されるようになった。高エネルギー物理学実験の立場から見ると、放射光は円形加速器 (シンクロトロン) の制動輻射で発生するため、エネルギーの損失に過ぎないとされていた。この欠点を逆手にとって、積極的に物性研究に利用しようとしたことが、放射光利用のスタートであった。シンクロトロン放射光を使った本格的な物性実験は 1963 年に NBS (National Bureau of Standard, USA) で行われ、真空紫外領域の分光学的研究に威力を発揮した。²⁷⁾ 1970 年代前半には、Hamburger Synchrotronstrahlungs Labor (HASY-LAB, Hamburg, Germany) で放射光を利用した X 線トポグラフィが試みられた。放射光光源である蓄積リング (入射エネルギー以上に加速しないシンクロトロン加速器) 内を周回する電子ビームから放射される白色 X 線ビームを単結晶に照射して得られるラウエパターンの一つの斑点を拡大して、結晶欠陥像を観察するもので、一般に白色 X 線トポグラフィと呼ばれる。²⁸⁾ 白色 X 線は連続波長を有するために、結晶に照射すれば常に回折条件を満たす波長が存在するため回折線の観察が可能である。さらに放射光は光速に近い速度まで加速した電子から作られる直径が数十 μm の電子ビームを

周回させている蓄積リングから制動輻射により放出されるため、X線の平行度が 10^{-6} rad程度と非常に高く、回折面のわずかなズレがそのまま回折線に含まれて検出器で画像化される。このように放射光X線はトポグラフィをはじめとするX線イメージング法に適した線源である。その後、白色放射光をモノクロメーターで複数回回折させることにより単色化したX線を利用する単色X線トポグラフィが開発された。²⁹⁾ この手法では回折条件を満足させることとその回折条件を保持することが難しい欠点がある。しかし、トポグラフィの欠陥像が白色に比べ、鮮明になり、より高い分解能の写真が得られる。日本においても、1983年に茨城県つくば市の高エネルギー物理学研究所（現高エネルギー加速器研究機構物質構造研究所）のフォトン・ファクトリー（Photon Factory, PF）で高速X線トポグラフィ用のビームラインが整備された。放射光を利用したX線トポグラフィは、発光点から回折カメラまでの距離が数十mと長く、平行度がより向上するのに加え、X線ビームの直径が大きくなるため（数十mm ϕ ）、リング法のように試料を走査しなくても、大きな結晶を観察することが可能である。さらに、X線管球のような従来型の光源に比べてX線強度が $10^3\sim 10^6$ 倍と桁違いに大きく、写真の撮影時間も数秒程度と極端に短くなる。さらに、加速器技術の進歩により、2000年前後から連続的に前段の加速器から蓄積リングへ電子を入射させて蓄積電流を一定に保つトップアップ運転が実用化されたため、蓄積電流の減少によるX線強度の低下が避けられるようになった。³⁰⁾ そのため、数十時間にわたり回折条件を厳密に一定に保つことが可能になり、単色X線トポグラフィの一つの問題点を超越することができた。

X線トポグラフィは結晶中の格子欠陥や格子ひずみを非破壊的かつ広範囲を観察できる実験手法だが、三次元的に分布する格子欠陥や立体的な欠陥構造を乾板やCCDカメラ等の二次元検出器に平面に投影して観察するため、格子欠陥の位置や形状の再現にどうしても任意性が残る。また、一般の放射光を用いるX線トポグラフィの場合、X線ビームの上下幅を数nm以上としているため、X線の照射された範囲内の格子欠陥像が重なって投影され、個々の格子欠陥の位置や形状を正確に特定できない可能性がある。これらのX線トポグラフィの欠点を乗り越える工夫が古くから行われてきた。

最も古い手法はLangにより行われたステレオ観察である。回折面(hkl)と(-h-k-l)のX線トポグラフィ像のペア、もしくは回折面に垂直な回折ベクトルを回転中心として試料を数 $^{\circ}$ 回転させて得られた2枚のX線トポグラフィを両目でそれぞれを観察する方法である。^{31), 32)} しかし、この方法は回折ベクトルの周りの回転が技術的に非常に難しく、場合によっては回転できないことがある。

次に開発された手法がAndersonとGerwardにより提案されたステップスキャンニングセクショントポグラフィである。³³⁾ この手法はX線ビームの上下幅を

10 μ m 程度に制限したトポグラフ（断層写真またはセクショントポグラフと呼ばれる）を撮影する。この写真では試料の非常に薄い領域しか観察できないため、試料をビーム幅分だけ上下方向に移動させ、その状態で再度セクショントポグラフを撮影する。この過程を試料全体にわたって繰り返し、数十以上のトポグラフを撮影する。この写真の欠陥像を三次元的に再構成する方法である。しかし、このアイデアの提案は古くからあったが、実験室系の X 線源を用いた X 線トポグラフィでは技術的な問題のため、欠陥像の三次元再構成までには至っていなかった。すなわち三次元再構成には多数の写真が必要であるが、実験室系の X 線源は強度が低く現実的な時間で多数の画像を得ることが事実上不可能であった。しかし、近年になり大強度の放射光 X 線の利用とトップアップ運転による回折条件の長時間にわたる安定性の向上から効率的に同じ回折条件で撮影された多数のセクショントポグラフを撮影できるようになり、短い時間で三次元画像の再構成が可能となった。また、三次元化は、X 線用高分解能 CCD カメラの開発やコンピューターの画像処理能力の向上によるところも大きい。

また 2001 年には、数軸の試料用回転ステージを取り付けた放射光 X 線用大型トポグラフィックカメラを開発して回折ベクトルの周りに試料を回転させて数百枚の白色 X 線トポグラフ像を X 線 CCD カメラで撮影し、三次元画像を再構成する X 線トポ・トモグラフィ(topo-tomography)が報告された。³⁴⁾

トポ・トモグラフィとステップスキヤニングセクショントポグラフィの手法を比較すると、測定可能な試料の大きさが異なる。すなわち、トポ・トモグラフィでは試料を回転走査して観察するため、試料を回転させても常に試料が検出器の視野に収まる比較的小さな試料でなければならない。一方、ステップスキヤニングセクショントポグラフィは、試料を並進走査して観察するため、試料が検出器の視野内に収まる必要がない。また、トポ・トモグラフィでは試料の回転に際してトポグラフ像の位置が変化しないように回折ベクトルと回転軸とを厳密に一致させる必要がある。上記実験では、この問題点を軽減するため、白色 X 線を用いたトポグラフを撮影している。ところがステップスキヤニングセクショントポグラフィでは、試料の並進移動のみであるため、試料の大きさの制約が少ない上、トポ・トモグラフィと比較すると三次元トポグラフ像の撮影は容易である。

ステップスキヤニングセクショントポグラフィを用いた研究では、梶原らが 2007 年にシリコンのネッキング部分の転位の三次元的分布について白色 X 線を用いた研究を報告している。³⁵⁾ 白色 X 線によるトポグラフでは、回折条件が厳密ではない場合でも撮影が可能であるが、欠陥に起因するわずかな歪曲した結晶面で強い回折を起こすため、格子欠陥像が重複する可能性が高い。このような場合には欠陥の数密度や歪方向などを決定することは容易ではない。そのた

め、彼らの研究は転位密度の非常に低いシリコンの無転位になる部分の解明に留まっている。

X線ラングカメラが実用化された当時、拡大することなく孤立した格子欠陥を観察できる完全性の高い結晶は天然ダイヤモンドしか存在しなかった。しかし、半導体デバイスの性能向上や生産の歩留まりの向上のため、半導体結晶の結晶成長技術は急速に発展した。そのため、X線トポグラフィによる半導体結晶の評価をはじめとしてトポグラフィの試料は半導体結晶が主体となった。特にSiは欠陥密度が低く任意のサイズの結晶を得られるため、X線トポグラフィを用いた格子欠陥の研究の試料として主流になった。さらにダイヤモンドは非常に堅く塑性の研究にも不向きなため、初期の天然ダイヤモンドに関する研究を除いてX線トポグラフィによるダイヤモンド結晶の格子欠陥の研究はほとんど行われてこなかった。

1996年になり、住友電工が高温高压法により数mm四方の大きなダイヤモンド結晶の合成に初めて成功した。^{36),37)} この結晶は完全性が非常に高いため、大強度の放射光X線を用いればX線トポグラフィによる結晶評価が可能であった。そのため、数多くの研究が行われ、積層欠陥をはじめとする面欠陥や転位線の性質についての研究が報告されている。³⁸⁻⁴⁹⁾ しかし、三次元X線トポグラフィによる格子欠陥の立体的な評価や変形機構の検討などはまだ行われていない。しかし、合成ダイヤモンド結晶については、良質な半導体薄膜の基板を得るために、また天然ダイヤモンド結晶については、DACが破損せず安定した高压までの実験を行うために格子欠陥の理解が必要とされる。そのためには、格子欠陥の位置や形状を正確に把握できる三次元的な観察を行う必要がある。

そこで、本研究では、単色X線を用いた三次元トポグラフィ（ステップスキヤニングセクショントポグラフィ）により合成ダイヤモンド結晶と天然ダイヤモンド結晶中の格子欠陥の三次元的な評価を行う。単色X線を利用した三次元トポグラフィの観察を複数の回折面で行うことにより、合成ダイヤモンド結晶においては、従来観察されていない格子欠陥の検出や同定が期待される。また天然ダイヤモンド結晶では、X線トポグラフィによるDACで使用されるダイヤモンド結晶の変形機構の解明につながる知見が得られることにより、アンビル結晶の加圧前の事前評価で耐えられる圧力の目安が得られる可能性が期待される。

\$2. 実験方法

2-1. トポグラフィ

2-1-1.X線の回折

結晶では、原子または原子の集団が周期的に配列して空間格子をつくっている。そのため、結晶面と呼ばれる規則的に配置された原子（団）からなる平面が結晶中には多数存在する。その間隔は金属結晶や無機結晶の場合、0.1～数 nm である。この結晶面に波長が結晶面の間隔と同程度以下の電磁波である X 線が入射すると、多数の平行な結晶面が回折格子の役目をして、特定の方向へ強い X 線が放出される。すなわち、原子により散乱された電磁波のうち特定の条件を満たす波だけが互いに強め合う。この干渉現象を結晶による回折という。

この現象を以下に詳細に説明する。図 2-1 に示すように面間隔が d の格子面に入射角 θ_B で波長 λ の X 線が入射とする。まず結晶表面から一枚の格子面 A に照射される X 線を考える。入射角 θ_B と回折角 θ_B が等しければ、各散乱波の位相はそろい、X 線は干渉し互いに強め合う。次に、格子面 A と平行で隣接した結晶内部の格子面 B により回折した X 線と格子面 A で回折した X 線の干渉を考える。格子面 A, B の面間隔を d 、B 面での回折角も θ_B とするとふたつの X 線の光路差は $2d\sin\theta_B$ となる。この光路差が波長の整数倍に等しければ、散乱波の位相が揃って X 線は強め合い、回折が起こる。⁵⁰⁾

すなわちブラッグ条件（回折条件）と呼ばれる次式が成り立つ、

$$2d\sin\theta_B = n\lambda \quad (2.1)$$

ここで n は整数であり、ブラッグ反射の次数とよばれる。

なお、 $|\sin\theta_B| \leq 1$ なので(2.1)式から分かるように、X 線の波長が $\lambda \leq 2d$ でなければ回折はおこらない。

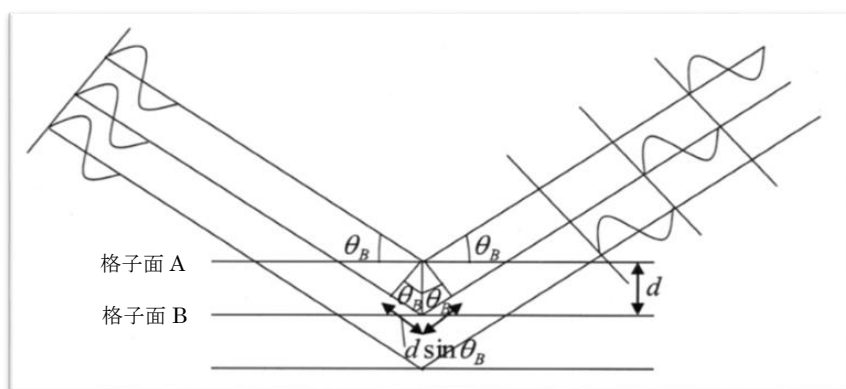


図 2-1. ブラッグ条件

次に(2-1)式を結晶格子の面指数で表現する。面指数 h,k,l で指定される格子面の面間隔 d_{hkl} は結晶が立方晶の場合、格子定数 a を用いて

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.2)$$

と表すことができる。従って面間隔 d_{hkl} の面指数 (hkl) の格子面による n 次のブラッグ反射は、

$$2 \left(\frac{d_{hkl}}{n} \right) \sin \theta_B = \lambda \quad (2.3)$$

となる。

2-1-2. X線トポグラフィ (X線回折顕微法)

X線は管球から発生させるのが一般的である。しかし、このようなX線は平行度が低く、回折に寄与する結晶内のある一点が検出器上のX線像中の一点に規則的に対応しない。そのため、回折したX線の斑点から結晶の局所的な情報を得ることはほとんど不可能である。しかし、平行度の高いX線を用いれば結晶内の格子内の原子配列の乱れの情報を得ることが可能である。

X線トポグラフィは、平行度の比較的高いX線を使って試料結晶内の格子欠陥などを回折効果を利用して観察する方法である。この手法はX線を用いるため非破壊的に厚い試料を観察できる特徴がある。そのため、電子顕微鏡法などとは異なり、バルク状態での観察が可能である。

図 2-2 に一番単純なX線トポグラフィの平面図を示す。平行性の高く幅の狭い単色X線が結晶に入射して、回折すれば、X線は透過X線 (AB) と回折X線 (AB') で囲まれた領域 (ボルマンファン) に広がる。一般に入射線幅が 1mm 以下の場合、検出器 (X線フィルム, 原子核乾板や CCD カメラ) 上に得られる図形をセクショントポグラフ (断層写真) と呼ぶ。セクショントポグラフでは、試料表面から深さ方向の欠陥分布が得られるが、ボルマンファン内の情報しか得られない。試料のより広い領域のトポグラフを得るための代表的な方法はラング法である。²²⁾ この手法の平面図を図 2-3 に示す。

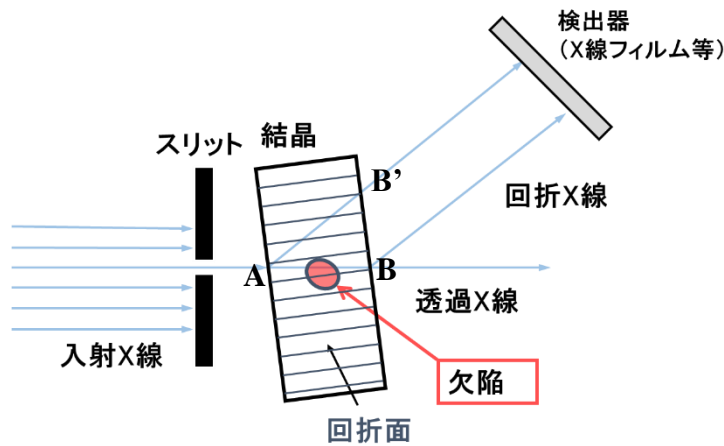


図 2-2. セクショントポグラフの平面図

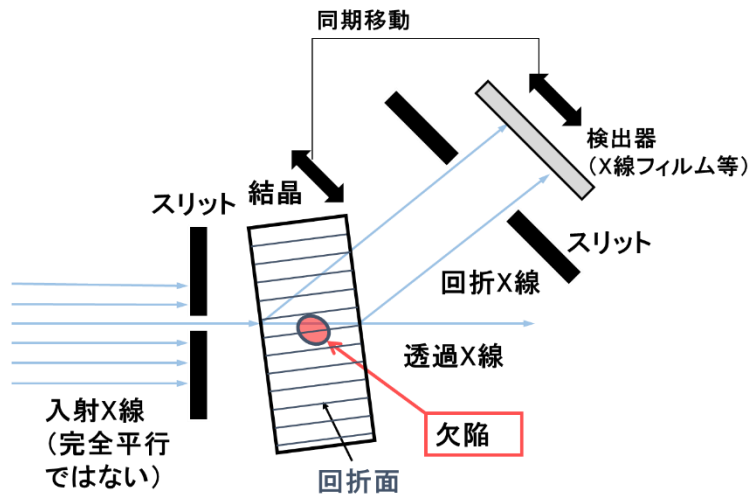


図 2-3. ラング法の平面図

まず、点光源から出る特性 X 線（単色 X 線）を数十 μm まで細くしたスリットを通して結晶に照射する。X 線は結晶を透過するとともに、ブラッグ条件を満たした格子面で回折を生じる。この回折 X 線を、再び数十 μm まで細くしたスリットを通して X 線フィルムなどの検出器に記録する。ここで、結晶と検出器を同期させて移動することにより、結晶全体のトポグラフ像を得ることが可能である。このとき、もし結晶が完全な周期性を持っていて、厚みが一樣ならば、回折に寄与した格子面は平面であり回折 X 線強度は結晶のどこでも一樣である。しかし、現実の結晶には格子周期の乱れである格子欠陥が存在しており、これに伴い格子面も歪む。そのため、歪みにより回折条件がより満足された部分は強い強度で、回折条件からずれた部分は弱い強度で検出器に記録される。このようにして、結晶の内部に存在する欠陥の分布を検査することが可能となる。

しかしながら、この手法は撮影時間が 1 日程度かかるとともに、一般に用いられる X 線管のターゲット（銅など）の特性 X 線ではエネルギーが低く透過力が弱いため、結晶を薄く整形することが必要となる。そこで、近年の放射光源の普及により、放射光を使った手法が広く用いられるようになってきている。以下にこの手法の概要を述べる。

2-1-3. 放射光トポグラフィ

光の速さに近い速度で走る電子がローレンツ力を受けて軌道が曲げられる場合、制動輻射により電子軌道の接線方向に電子のエネルギーの一部が電磁波となって放出される。この強度の大きい電磁波をシンクロトン放射光と呼ぶ。放射光には赤外線から γ 線までの波長領域が含まれている。この電磁波のうち波長が 0.01~10 nm の間を放射光 X 線という。放射光 X 線は通常の実験室で発生できる X 線と比べて非常に指向性、強度、平行性が高く、電子の軌道面に平面偏光した電磁波であり、その非常に優れた性質より、広い分野で利用されている。

放射光を発生させるためには、電子を線形加速器で加速し、蓄積リング（ストレージリング）と呼ばれるシンクロトン型の円形加速器へ入射させる。蓄積リングは電子を円形軌道上に閉じ込めて、長時間一定のエネルギーを保ったまま周回させておく加速装置である。蓄積リングは電子の軌道を曲げる働きをする偏向電磁石をほぼ円形や楕円形のリング状に配置したもので、電磁石で放射光を発生する。電磁石の中心部には真空ダクトがはめ込まれ、大気を構成している気体分子と周回する電子とが衝突することなしにリングを多数回、回れるようになってきている。放射光を放出した電子はエネルギーを失うので、周回路に置かれた高周波加速空洞でエネルギーを補給する。従来、長時間におよぶ実験では蓄積リング内の電子が残留気体などとの衝突により、蓄積電流が徐々に減少する。このことにより、加速器やビームライン上の光学素子への熱負荷が一定にならないことが起き、光学素子で整形・加工された X 線ビームが安定した状態を長時間保持することは出来なかった。しかし近年、電子を蓄積リングに連続的に入射させことで、放射光の強度を一定に保つトップアップ運転（Top up 運転）が実施可能になり、加速器やビームライン光学素子への熱負荷が一定になるため、ビームが変化せず安定した長時間の実験が可能になった。³⁰⁾

この放射光 X 線の特徴を生かした回折顕微法が放射光トポグラフィである。図 2-4 に示すように、放射光光源からの高平行度の X 線を結晶に照射し、回折面による X 線を回折させ、画像を二次元検出器で得る。この場合、入射 X 線のビームサイズの上下幅を数 mm 以上とすれば、検出される画像には図 2-4 の結晶中の灰色部分の格子不整の情報が含まれている。このようにして、一度に結晶の内部を観察することが可能となり、ラング法に比べ簡便で数秒以下の露出

時間で観察が可能となった。また、放射光は大強度に加え、短波長の X 線を含むため、高エネルギー X 線を使用すれば、透過力が高く、結晶を薄く加工する必要もなくなった。しかし、ラング法も同様であるが、用いる検出器は二次元検出器であるため、回折 X 線に沿った方向（すなわち奥行き方向）の情報は得られない。例えば、図 2-4 に示すように、格子欠陥像が観察できても、その存在場所は一義的には決定できない。すなわち欠陥の存在場所 A と B の区別はトポグラフからは不可能である。X 線トポグラフィでは、このような不確かさを解決するため、ステレオ観察などのように複数の結晶方位から観察し、欠陥の位置や方位等を決定する。しかしながら現実には、少ない情報から三次元的な配置を予想するため、特に複雑な形状の欠陥に対しては任意性が残る。そこで、結晶内部の欠陥の三次元構造を観察するため本研究にも用いた手法である三次元トポグラフィが考案された。³³⁾

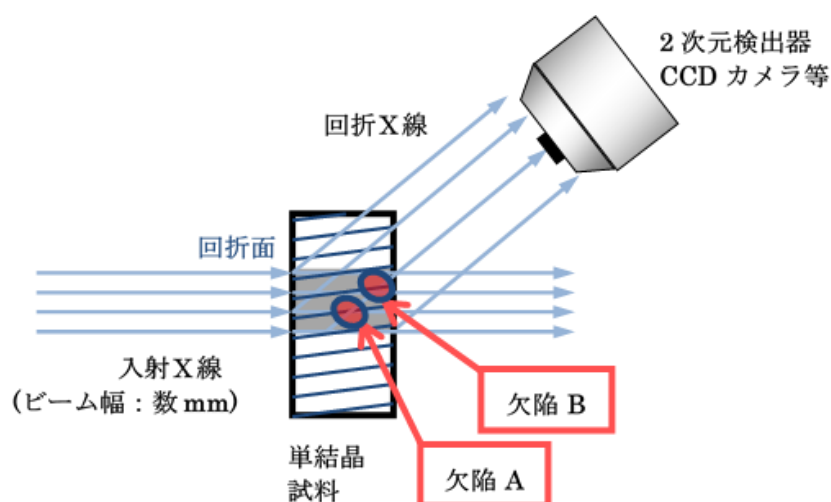


図 2-4. 一般の X 線トポグラフィによる欠陥像の投影

2-1-4. 三次元トポグラフィ

三次元トポグラフィ法は、三次元的に分布する結晶中の格子欠陥を二次元に投影するトポグラフィの弱点を補うために考え出された。二次元画像から三次元分布の再構成を行うため、多数の二次元画像を撮影して三次元に再構成する原理を用いている。二次元に近い領域のトポグラフィを撮影するため、図 2-5 のように入射 X 線の上下幅をスリットにより数 μm に絞り、横長の帯状の X 線ビームに整形して結晶に入射させセクショントポグラフィを撮影した。

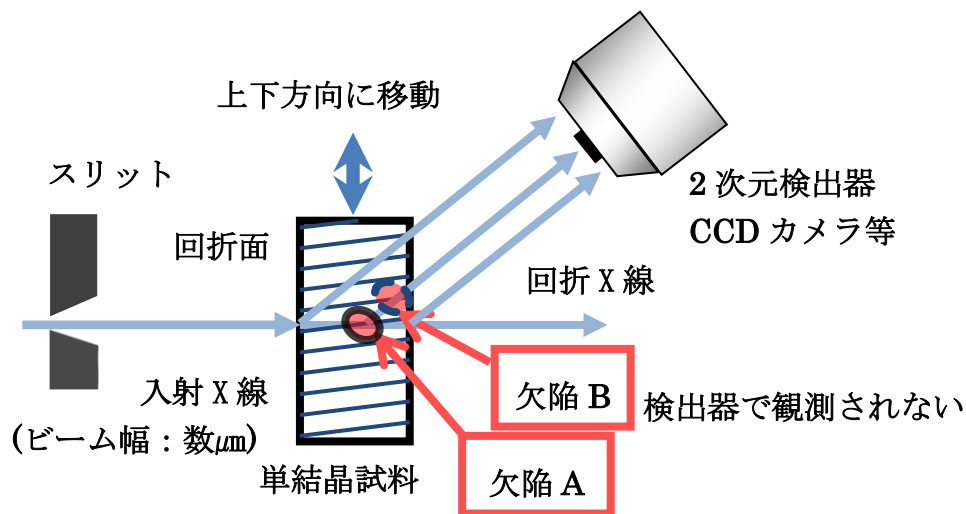


図 2-5. 三次元トポグラフィによる欠陥像の投影

このようにして撮影したトポグラフにおいて、図 2-5 に示すように、検出器で観察できた格子欠陥は位置 A に存在し、通常のトポグラフでは区別できなかった位置 B の欠陥と分離できる。つまり、このセクショントポグラフでは欠陥 A と B を分離して観察することが可能である。しかし、この方法では X 線の透過する結晶のごく一部の領域しか観察することができない。そこで、結晶全体を観察するために、結晶を X 線ビームの上下幅ほどの大きさだけ上下に動かし、その条件で再度、セクショントポグラフを撮影する。この動作を結晶全体をカバーするまで繰り返し、結晶全体を観察した多数のセクショントポグラフを得る。そして、各位置で得られた結晶の断層写真をまとめて、パーソナルコンピュータ（以下 PC）上で画像処理ソフトを用いて三次元像を構築する。これはステップスキニングセクショントポグラフ法と呼ばれる三次元トポグラフ法である。³³⁾ この原理は半世紀以上昔に提案されていたが、多数の写真を同じ回折条件で撮影することが技術的に難しく、放射光 X 線、それも蓄積リングのトップアップ運転が実用化され、蓄積電流を一定に保つ技術が確立されてから用いることが可能になった。セクショントポグラフの再構成で得られた三次元像は、一つ一つのボクセル（CCD カメラの撮像素子の最小単位の大きさ（ピクセル）に立脚した三次元像を作る最小単位の立方体）が欠陥の分布を反映した X 線強度情報を持っており、任意の方向から切断し断面を観察することが可能である。すなわち、格子欠陥の三次元分布や形状を詳細に観察することが可能である。この三次元像を得る方法が三次元トポグラフィと呼ばれる。

セクショントポグラフは結晶の断面を撮影するが、得られたトポグラフ像と

実際の試料の断面の大きさは回折が間で起こるため異なる。得られたセクショントポグラフ像を使用して、そのまま三次元再構成を行うと、結晶方位を正確に決定することができない問題点がある。たとえば図 2-6 に示した幾何学的配置図の場合、実際の結晶の断面形状と、CCD 画像として得られる断層像とは形状が異なっている。図 2-6 の配置では、CCD カメラで得られる画像は上下方向に歪んでいる。この歪みを補正するためには、幾何学的配置から得られる関係を用いて画像の形状を補正する必要がある。幾何学的配置から、CCD カメラに得られる像は、入射 X 線の進行方向に x/l 倍だけ歪んでいる。これをブラッグ角 θ_B で表現すると次式のようになる。

$$\frac{x}{l} = \frac{l \sin(2\theta_B)}{l} = \sin(2\theta_B) \quad (2.4)$$

そこで、得られた像を実際の断面形状に戻すためには、上下方向にのみ $1/\sin(2\theta_B)$ 倍すればよい。

図 2-7 に補正の実例を示す。図 2-7(a)は、今回の実験で使用した合成ダイヤモンド単結晶の (004) を回折面としたセクショントポグラフであり、形状を補正する前の撮影したままの写真である。図 2-7(b)は(a)を X 線の入射方向に $1/\sin(2\theta_B)$ 倍引き伸ばした画像である。なお、(004) を回折面とした場合、ダイヤモンドの格子定数は $a=0.357 \text{ nm}$ であるため、式(2.2)を用いて $d_{004}=0.0892 \text{ nm}$ となる。このとき、使用した X 線の波長は $\lambda=0.0521 \text{ nm}$ の X 線に対するブラッグ角は $\theta_B=17.0^\circ$ であるため、 $1/\sin(2\theta_B)=1.79$ となる。そのため、(b)に示す写真は(a)に示した写真を入射方向(この図では上下方向)へ 1.79 倍したものである。この画像処理はアメリカ国立衛生研究所(NIH)で開発された画像処理ソフト Image-J⁵¹⁾を用いて、全ての断層写真に対して補正を行った。

補正済みのセクショントポグラフを重ね合わせ合成し、三次元的な画像を得た。合成処理の様子を図 2-8 に示す。この三次元的画像は自由に回転させることが可能であるため、任意の面で切り出すことができる。このようにして任意の結晶方向から格子欠陥像を観察することを可能にした。

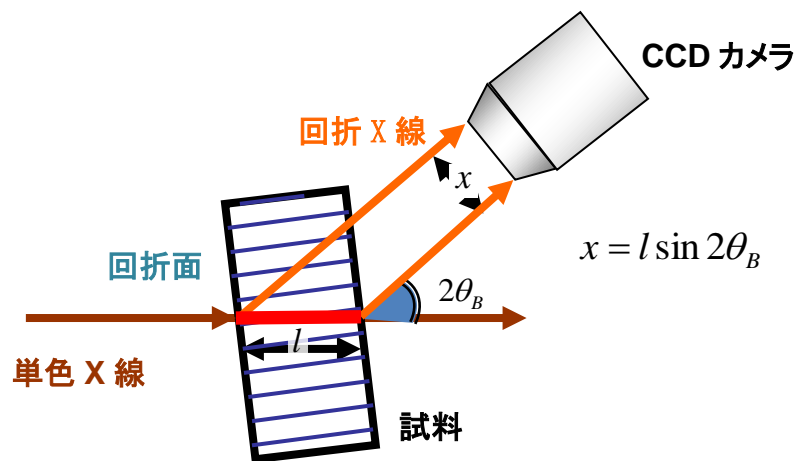


図 2-6. 三次元トポグラフィの幾何学的配置図

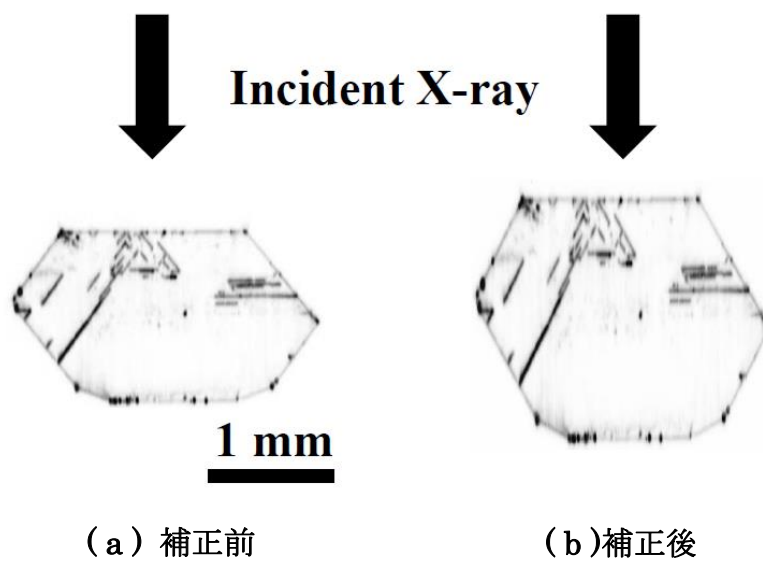


図 2-7. 補正前後のセクショントポグラフィ像

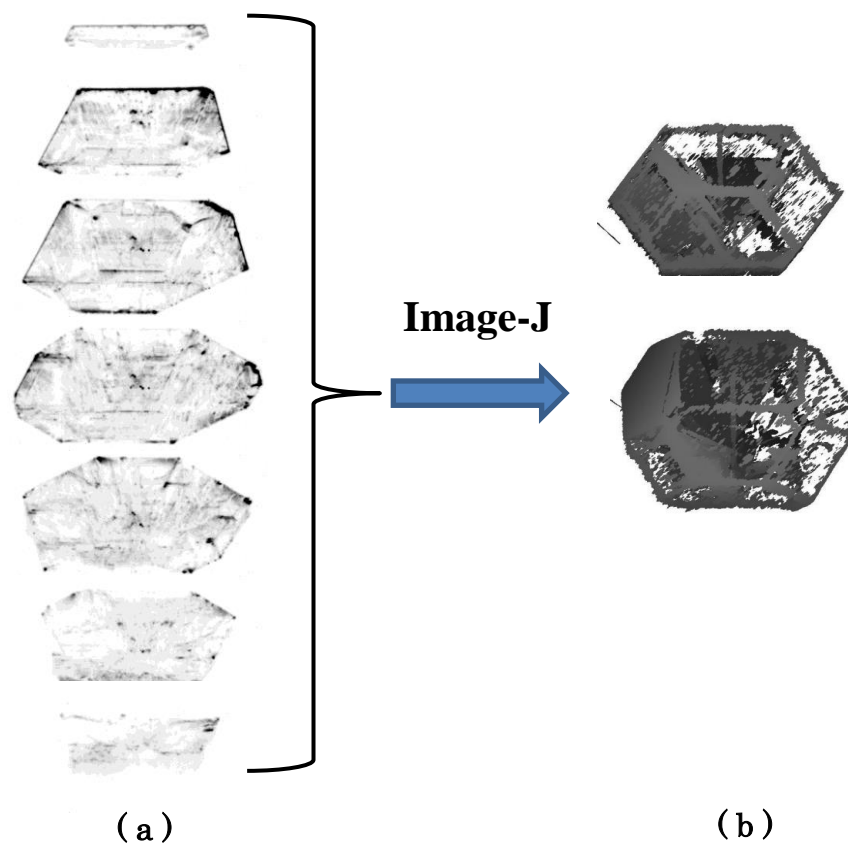


図 2-8. (a) (004)回折のセクショントポグラフ. (b) 3次元化した画像.

三次元トポグラフィの撮影は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設 (KEK-PF) のビームライン BL-20B の白色・単色 X 線トポグラフ撮影装置を用いて行った。本実験では結晶方位の厳密な決定と保持が必要であるため、回折計に試料を設置後、まず白色 X 線を用いて、ラウエ写真を撮影して方位を決定したのち、回折線が結晶の斜め上方に出るような条件に設定した。その後、単色 X 線に切り替えてトポグラフを撮影した。単色化の際、試料は回折系全体を 25 mm 上昇するだけで、回折系から取り外す必要が無いので結晶方位は厳密に白色 X 線で決定した方位を保っている。単色 X 線は偏向電磁石により発生した白色 X 線をビームラインに設置してあるシリコン(Si 111)二結晶モノクロメーターを使用して 0.0521 nm または 0.0700 nm に調整した。図 2-9 に実験装置の概略図を示す。

蓄積リング内の蓄積電子のエネルギーは 2.5GeV で、蓄積電流はトップアップ運転のため、常に 400mA に保たれていた。セクショントポグラフ撮影のために

使用した X 線ビームの断面はスリットを使って $10\mu\text{m} \times 10\text{mm}$ に整形した。回折像は CCD カメラ (Photonic Science 社製, XFDI) を用いて記録した。画素サイズ (ピクセルサイズ) は $6.7 \times 6.7\mu\text{m}^2$ であり, 各画像のサイズは 1383×1032 画素であった。露出時間は 1~7 秒であった。試料が一番下げた状態でセクショントポグラフを撮影した後, 上方に試料を $10\mu\text{m}$ ずつ移動させて撮影を繰り返した。撮影したトポグラフの枚数は約 300~500 であった。これらのセクショントポグラフを前述したように画像処理ソフト Image-J を用いて重ね合わせ, 三次元トポグラフ像を PC 内で作成した。さらに得られた三次元トポグラフ像から任意の結晶面で切り出した画像を得て, 観察した。

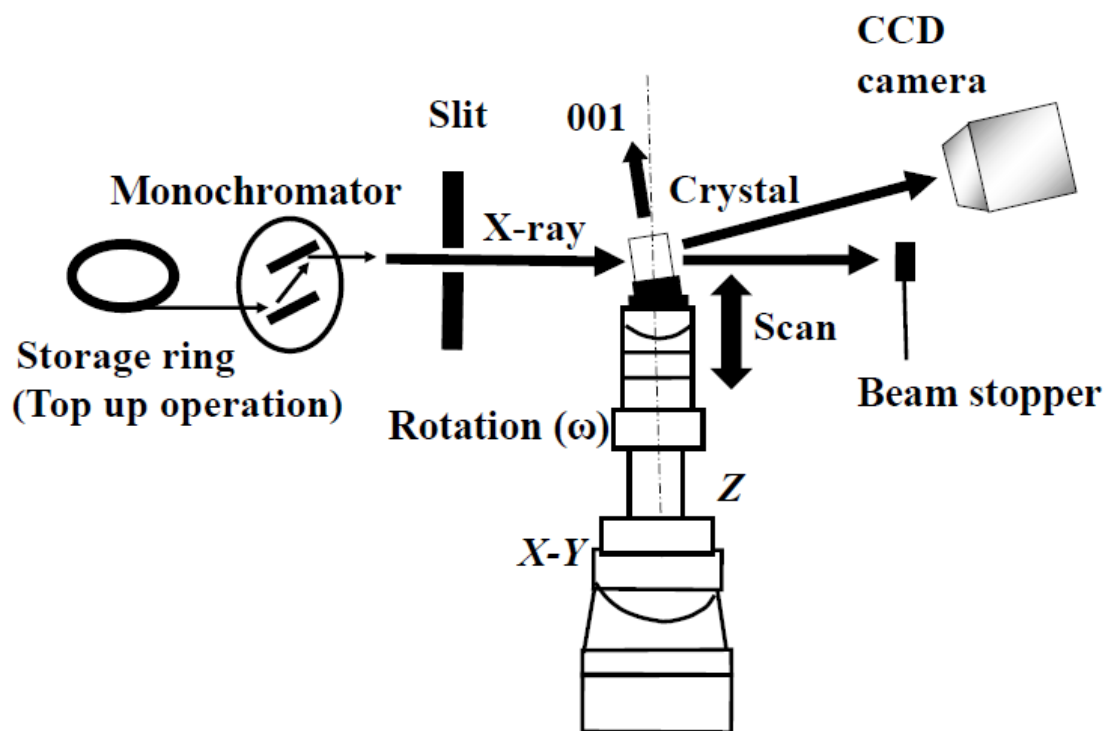


図 2-9. 単色 X 線を用いた場合の実験装置.
(KEK-PF BL-20B)

2-2. 試料結晶

2-2-1. 合成ダイヤモンド結晶

1954 年に GE の H. T. Hall らは高温高压法 (HPHT 法) を用いて初めてダイヤモンド結晶の合成に成功した。^{3), 4)} しかし, その大きさは直径 0.15 mm 程度であり, とてもトポグラフィの試料とすることはできなかった。その後, 多大な努力が

なされたが、完全性の高い結晶まではなかなか作製できなかった。化学的気相成長法(CVD 法)による薄膜結晶を除けば、トポグラフィの試料に使えるような直径数 mm で完全性の高い結晶は住友電工が 1996 年に初めて合成した。^{36), 37)} この結晶の完全性の評価はすでに行われているが³⁸⁻⁴⁹⁾、評価に用いた X 線トポグラフィは放射光 X 線を用いた研究でも、X 線フィルムや CCD カメラなどの二次元検出器を用いており、三次元的な評価はまだ行われていない。そこで任意の結晶面の状況を観察できる三次元トポグラフィを用いて、従来は観察されていない複数の結晶成長方向の境となる面（セクター境界）の観察を試みた。

本研究で試料として使用した合成ダイヤモンド結晶は、住友電工製スミクリスタルで、窒素を含む（窒素不純物含有量 10~200ppm）黄色味を帯びた I b 型と呼ばれるタイプの結晶である。この結晶は超高压高温発生装置を使用した 5.5GPa, 1673 K の条件において溶媒金属の中で合成された。試料サイズは約 $3 \times 3 \times 2 \text{mm}^3$ であった。図 2-10(a)および(b)に、それぞれ試料結晶の外形写真と結晶方位を示す。

回折面は(004)面と 4 つの等価な{111}面および{12 12 8}面を用いた。回折面が(004)と{111}の撮影では単色 X 線（それぞれ波長 $\lambda=0.0521 \text{nm}$ および 0.0700nm ）を用いた。回折面{12 12 8}面の撮影では強度の関係で白色 X 線を用いた。

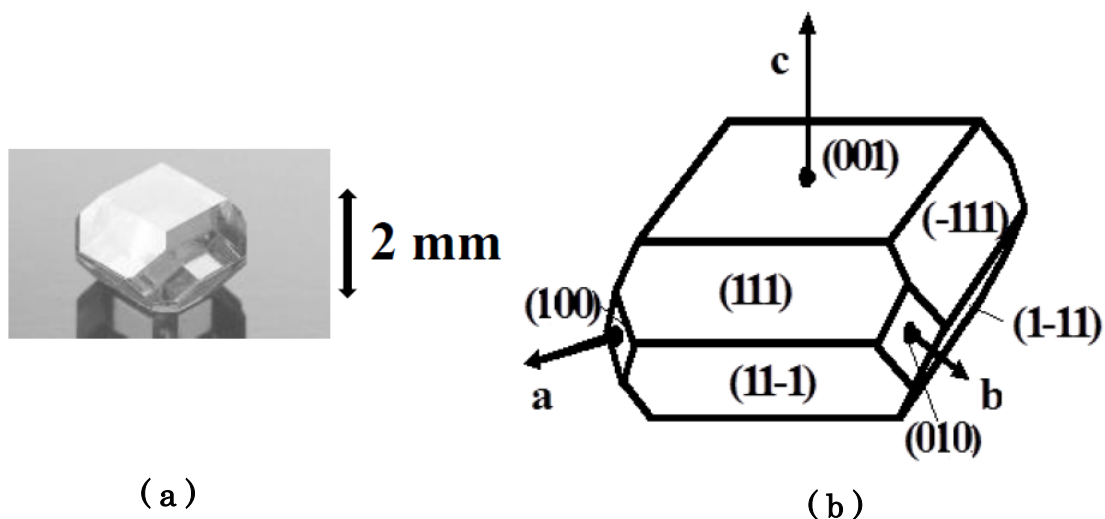


図 2-10. (a) 合成ダイヤモンド結晶外形. (b) 結晶方位.

2-2-2. 天然ダイヤモンド製アンビル結晶

高圧実験に用いられるダイヤモンドアンビルセル (Diamond anvil cell, 以下 DAC) に用いるダイヤモンド結晶は大きさ, 透明度と価格から現在でも天然結晶が主流である。そのため, 本研究でも天然ダイヤモンド結晶を DAC 用に整形加工する過程および DAC として加圧しながら破壊するまでの格子欠陥の変化を三次元トポグラフィで追跡した。本研究に用いた天然ダイヤモンド結晶の試料は (株) シンテックから提供された窒素を含まない (窒素不純物含有量 1ppm より小さい), 透明な IIa 型天然ダイヤモンド結晶である。アンビル結晶に整形前の八面体状の原石の光学写真と結晶方位を図 2-11(a)と(b)にそれぞれ示す。

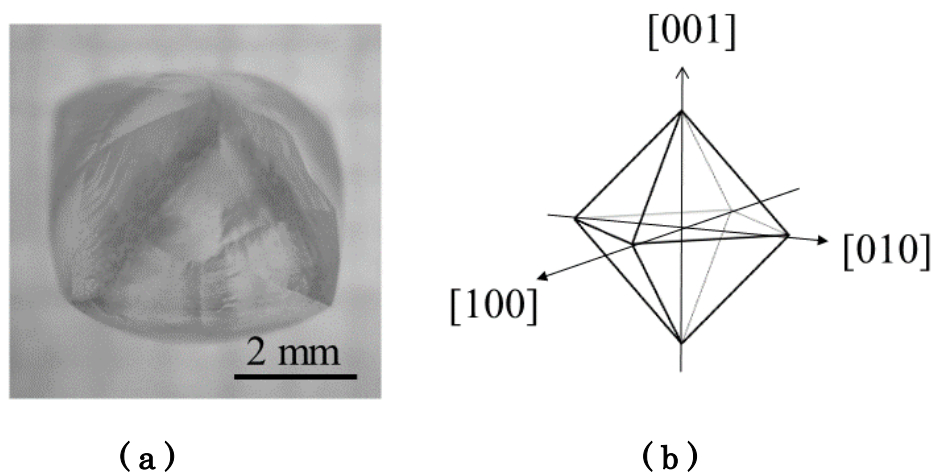


図 2-11. (a) DAC 整形前の天然ダイヤモンド結晶外形. (b) 結晶方位.

まず原石の状態で三次元トポグラフィを撮影した。その後, 図 2-12(a)に示すようにブリリアントカット型(brilliant-cut)に類似の一对のアンビル結晶を切り出した。整形後のアンビル結晶の大きさはガードル部分 (結晶の最も外周の部分) の直径が 3.5mm, 高さが 2mm, 頂上の加圧するキュレット部の直径が 0.3mm であった。図 2-12(b)および(c)にそれぞれアンビル結晶の写真および結晶方位を示す。整形加工はシンテック社に依頼したが, 企業秘密とのことで詳細は不明である。

回折面は, (004) 面と 4 つの等価な {224} 面, {440} 面, {333} 面を用いた。各回折面による撮影条件は表 2-1 に示す。合成ダイヤモンドの実験時と異なり, 撮影を自動的に行えるように回折計の制御プログラムを改良したため, 約 500 枚の写真を撮影した。その後の画像処理もまったく合成ダイヤモンドの実験と同様である。

その後、アンビル結晶を高圧実験用アンビルに取り付け、まず 50 GPa まで加圧した。アンビル結晶の加圧軸は[001]であり、圧力媒体としてはアルゴンガスを用い、圧力マーカーとしてルビーの微小片を試料室に封入して加圧した。印加圧力の測定は、ルビー蛍光法で決定された。DAC を 50 GPa まで加圧した後、圧力を取り除き、アンビル結晶を取り外し、再度三次元トポグラフの撮影を行った。撮影条件は加圧前に行った撮影とまったく同一である。後述するようにこの加圧による格子欠陥の変化が観察できなかったため、アンビル結晶を再度アンビルに取り付け、70 GPa まで 50 GPa と同様な条件で加圧した。常圧に戻した後、前回と同様アンビル結晶を取り外し、三次元トポグラフの撮影を行った。この時も格子欠陥の変化が見られなかったため、再々度、ドアンビル結晶の加圧を実施した。しかし、印加中の 99.4 GPa で片方のアンビル結晶は粉々に粉碎した。もう一方の結晶は周辺部が多少欠ける程度の損傷しか無かったため、この結晶については三次元トポグラフを同様な回折条件で撮影した。なお、三次元トポグラフを撮影した時の、結晶の加圧条件を表 2-2 にまとめて示す。

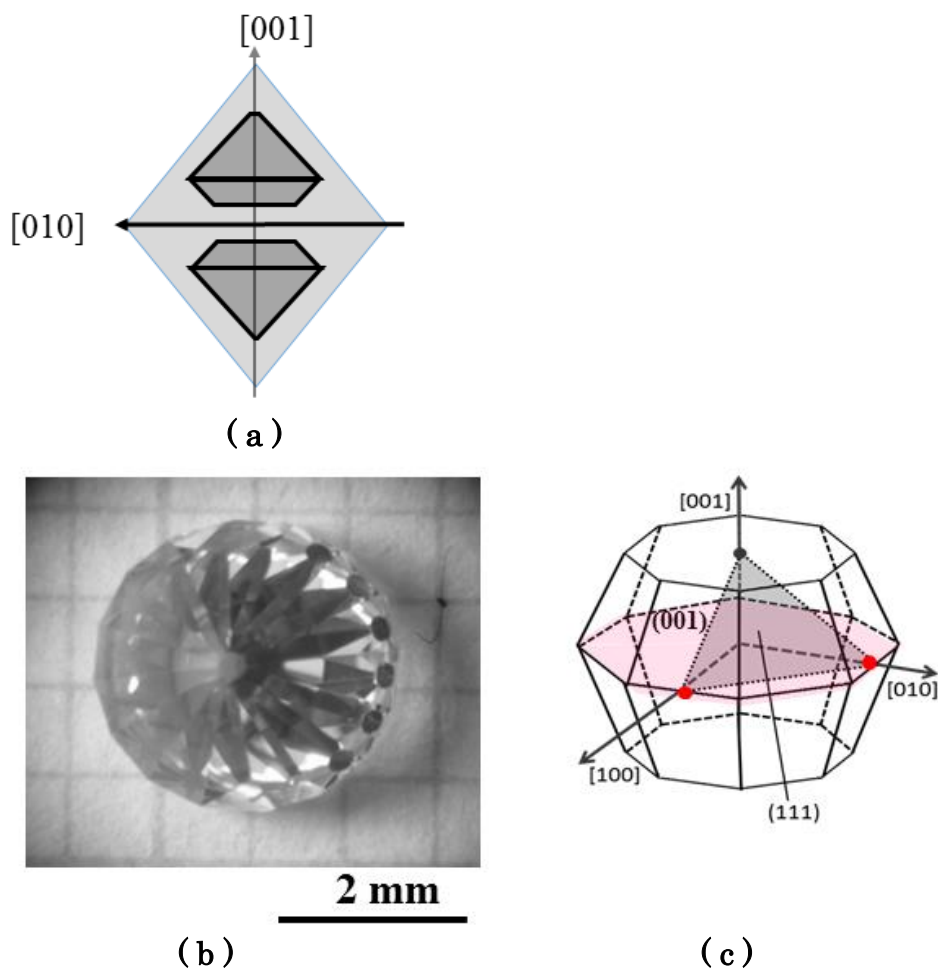


図 2-12. (a) 原石からアンビル結晶への切り出し位置. (b) DAC 整形後の天然ダイヤモンド結晶外形. (c) 結晶方位.

表 2-1. 三次元トポグラフ撮影条件.

回折面 (hkl)	回折角 θ_B [deg]	波長 λ [nm]
{224}	28.75	0.0700
{440}	24.40	0.0521
{333}	22.32	0.0521
(004)	17.00	0.0521

表 2-2. 三次元トポグラフを撮影した天然ダイヤモンド結晶の状態.

三次元トポグラフを撮影した 天然ダイヤモンド結晶の状態
原石の状態
アンビル結晶に整形後 (無加圧)
50GPa 印加後
70GPa 印加後
99.4GPa 印加後

§3. 実験結果

3-1. 白色 X 線トポグラフィとの比較

本節において、まず白色X線と単色X線を用いたトポグラフィの違いを示す。白色X線は連続する波長のX線を含むため、結晶に照射されると必ずいくつかの結晶面がブラッグ条件を満足し、回折線が生じる。そのため、結晶や照射ビームがずれても必ず回折線が生じるため、回折実験に際しては非常に扱いやすいX線である。逆に単色X線は数秒でもブラッグ条件からずれると回折線は消え、観察が不可能になる。そのため、本手法が初めて実用化されたのは白色X線を用いた研究である。³⁵⁾ そこで本研究では白色X線が実験に適するかを評価した。

白色X線と単色X線を同じ条件で撮影した合成ダイヤモンドのセクショントポグラフィ像を図3-1に示す。図3-1(a)および(b)はそれぞれ、同じビームサイズ(断面が10 μm x 10 mm)で回折面が(004)の白色X線トポグラフィ像と単色X線トポグラフィ像である。図3-1(a)に示す白色X線トポグラフィ像ではダイヤモンド結晶表面のひずみにより、画像処理を行なったにもかかわらず、結晶内部の欠陥像はほとんど見られなかった。図3-1(b)は同じ条件で撮影した単色X線トポグラフィ像($\lambda=0.0521$ nm)では結晶内の格子欠陥をはっきりと確認できた。この原因としては、白色X線の場合、結晶内部の格子欠陥による回折強度よりも表面近傍のひずんだ領域での回折強度が遙かに大きいため、相対的に欠陥像が撮影できなかつたためと考えられる。以上の結果から本研究では単色X線を結晶内の格子欠陥観察に用いている。

3-2. 合成ダイヤモンド中の格子欠陥

高温高压法(HPHT法)で作製したダイヤモンド中の格子欠陥の評価について述べる。合成ダイヤモンドの(004)を回折面として撮影した三次元トポグラフィから異なる断面で切り出した写真を図3-2に示す。図3-2(a)および(b)はそれぞれ、(110)と(1-10)で切り出した写真である。どちらの写真にも種結晶から斜め上方に伸びる直線状の像が観察できた。その直線は図3-2(a)では試料の上面である(001)と55°を、(b)では62°で交差していた。(001)面に対して55°または62°をなしている面を幾何学的に評価すると、それぞれ(111)面と(332)面であった。さらに(001)と55°と62°をなす角度の直線は他の{110}断面写真でも観察できた。このことから、図3-2の斜めの直線像は、{111}面と{332}面上の面欠陥と考えられる。

図3-3は、3次元トポグラフィの(001)断面図である。この図において太い矢印で示すように、面欠陥(111)および(332)は、(001)断面写真において $\langle 110 \rangle$ に平行な短い直線として観察された。したがって、トポグラフィで観察された面欠陥の形状はピラミッド状を成していると判断できた。

以上の結果から、図 3-4 に示すような、種結晶から{111}と{332}の面欠陥によって囲まれた複数のピラミッドが形成されたことが示唆される。図 3-4(a), (b) はそれぞれ {111}と{332}の面欠陥の図である。そこで、面欠陥の正体を明らかにするため、4つの等価な{111}回折面による欠陥像の回折面依存を調べた。

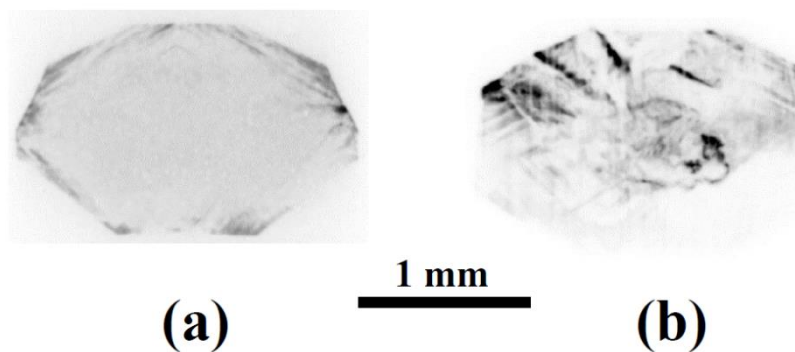


図 3-1. 回折面(004)で撮影した同じビームサイズのセクショントポグラフ像。
(a) 白色 X 線. (b) 単色 X 線.

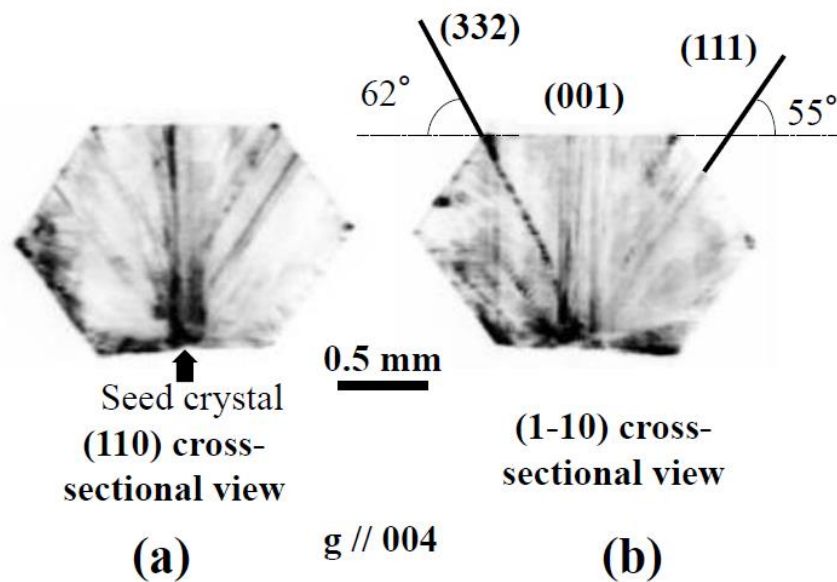


図 3-2. (004)回折像の断面図. (a) (110)断面. (b) (1-10)断面.

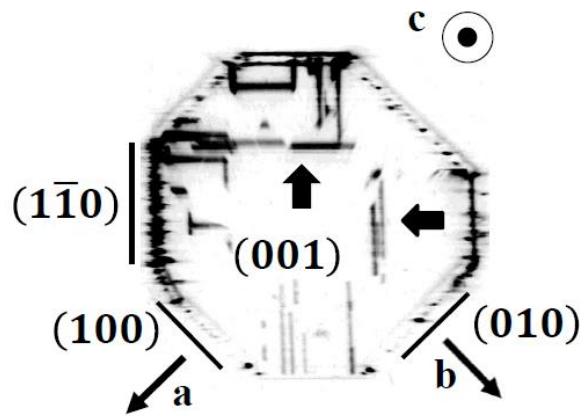


図 3-3. (004)回折像の(001)断面図.

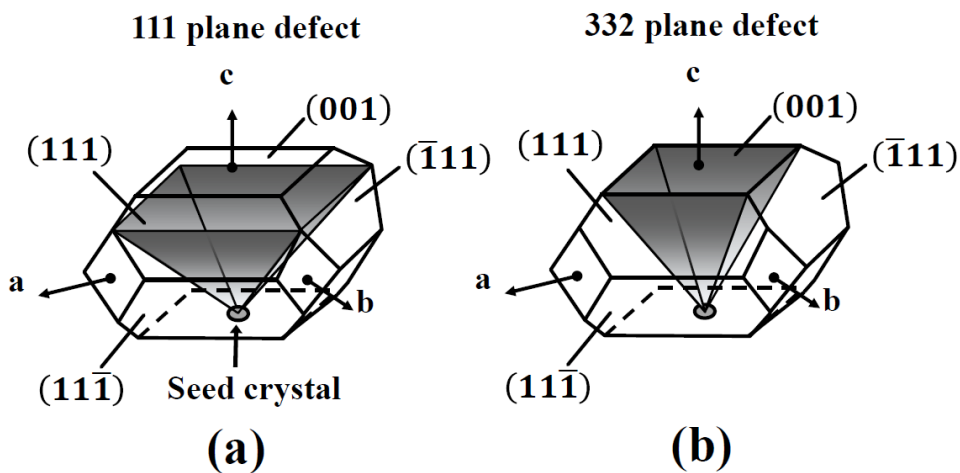


図 3-4. 面欠陥によって形成されたピラミッド状の欠陥の模式図.
 (a) $\{111\}$ の面欠陥. (b) $\{332\}$ の面欠陥.

図3-5は観察する切断面と平行および直交する回折面を用いた三次元トポグラフの結果を示す。すなわち、観察面(1-11)と平行な回折面として(1-11)および垂直な回折面として(-111)を用いて作製した三次元トポグラフである。図3-5(a)では面欠陥の境界である直線は見られるが面自体の像は見られない。それに反して(b)は(a)では確認できなかった矢印で示す面欠陥の像が見られる。それも一つの三角形が複数の面欠陥の重なりからできていることが確認できた。以上の結果から、 $\{111\}$ に存在する面欠陥は回折面依存を示すことが確認できた。また、この面欠陥は一つの結晶面上に全面的に広がって存在するのではなく、近傍の同じ指数の結晶面上に部分的に広がって存在することが明らかになった。

この面欠陥は回折面依存を持つことが明らかになったので、他の $\{111\}$ 系の回

折面による像の出現・消滅を調べた。回折面と断面図の切り出し面との関係を表3-1にまとめた。図3-5(b)に示す面欠陥が見えている場合を○, 見えていない場合を×とした。表3-1より, 面欠陥像のコントラストの明暗は, 回折面に依存していることが分かった。まとめた結果を, 表3-1に示す。この表によると回折面が面欠陥と平行な場合は欠陥像を観察することができない。従って, この面欠陥は平行な回折面に対してしか変位を有していないことが分かる。この事から面欠陥の正体は積層欠陥と考えられる。

(1-11) cross-sectional view

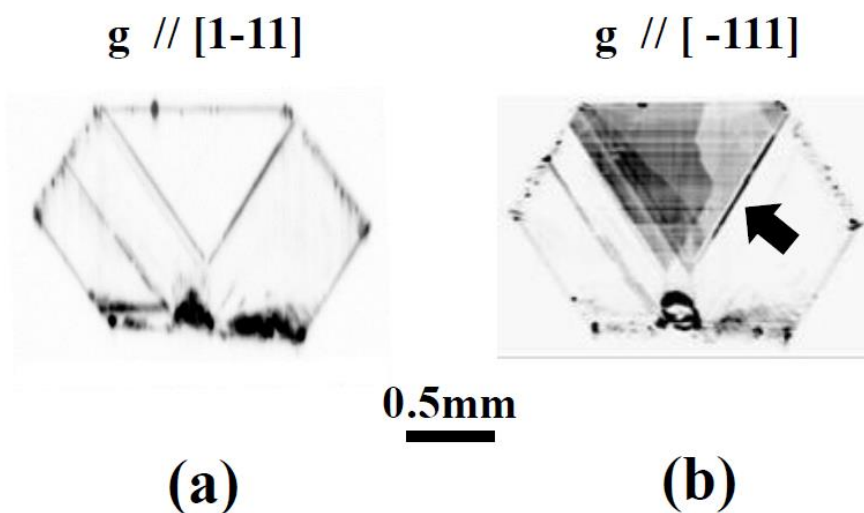


図 3-5. (a) (1-11)回折像の(1-11)断面図.
(b) (-111)回折像の(1-11)断面図.

表 3-1. 面欠陥像のコントラストの回折面依存:

(○) 像が見えている場合. (×) 像が見えていない場合

切り出し面	回折面			
	(111)	(-111)	(1-11)	(-1-11)
(111)	×	○	○	○
(-111)	○	×	○	○
(1-11)	○	○	×	○
(-1-11)	○	○	○	×

次に、同じ手法で{332}のピラミッド状の面欠陥について調べた。図 3-6(a)および(b)は、それぞれ、(12 12 -8)を回折面として再構成された3次元トポグラフの(1-10)断面図と(-110)断面図である。図 3-2(b)で示した(004)回折面の{110}断面図と同様に、試料の上面である(001)と62°をなす直線が見られる。さらに直交する切断面による違いは認められない。

図 3-7(a), (b)は、回折面(12 12 -8)の3次元トポグラフであるが図 3-6 と異なり、それぞれ(332)断面図および直交する(3-32)断面図である。これらの写真の面欠陥に相違は認められず、同様な欠陥像が得られた。このような面欠陥の像は等価な{332}断面図のすべてで確認できた。さらに、面欠陥の回折面依存についても調べた。図 3-8 は、等価な4種類の{12 12 8}を回折面として得た3次元トポグラフの(-332)面の断面図である。図 3-8 をみると、すべての(-332)断面図で面欠陥像が確認できた。したがって、{332}面に存在する面欠陥は回折面依存を示さなかった。この事から{332}上の面欠陥は規則的な歪み場を持たないことが明らかになった。この結晶は図 2-10(b)に示したような方位を有している。さらに結晶の成長方向は[001]と4種類の<111>であった。そのため、{332}の点線の三角で囲んだ領域は[001]と<111>の境界面にあたる。つまり、[001]方向に成長した結晶と<111>方向に成長した結晶が競合する面である。成長速度が異なると競合する結晶面で格子不整が生じ、歪みの緩和が起こる。そのため、競合面には格子欠陥の存在が予想されるが、従来この面の格子欠陥を確認した例がなかった。図 3-8 は競合境界面(sector boundary)の格子欠陥を初めて観察した写真である。この写真では歪みの緩和が規則的な歪み場を持つ格子欠陥で行われているのではなく、多種多様な欠陥の総和でなされていることが明らかになった。

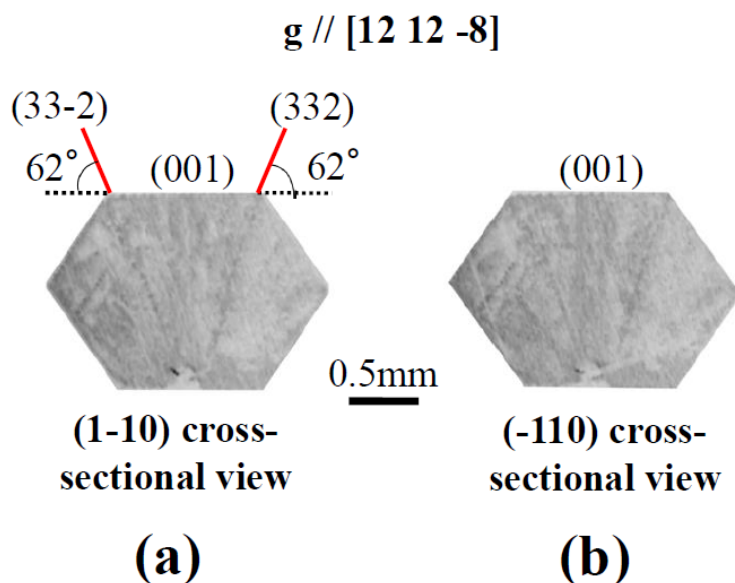


図 3-6. (12 12 -8)回折像の断面図. (a) (1-10)断面. (b) (-110)断面.

3-3. 天然ダイヤモンド結晶の整形による影響

今回の加圧したダイヤモンドアンビル結晶は天然ダイヤモンド鉱石から整形加工した。そこでまず整形加工による格子欠陥の変化を調べた。鉱石の産出国や採掘した鉱山は企業秘密のため不明である。図 3-9 は整形前の天然ダイヤモンド結晶の回折面(004)を使用した三次元トポグラフから得た断面図である。図 3-9(a)は(110)断面図、(b)は(a)と垂直方向の(-110)断面図そして(c)は(a)、(b)とは垂直な(001)断面図である。図 3-9(a)と(b)の中に見られるひし形の像と、(c)の中の長方形の像は後述する{111}面上の八面体形状を有する面欠陥に起因する。

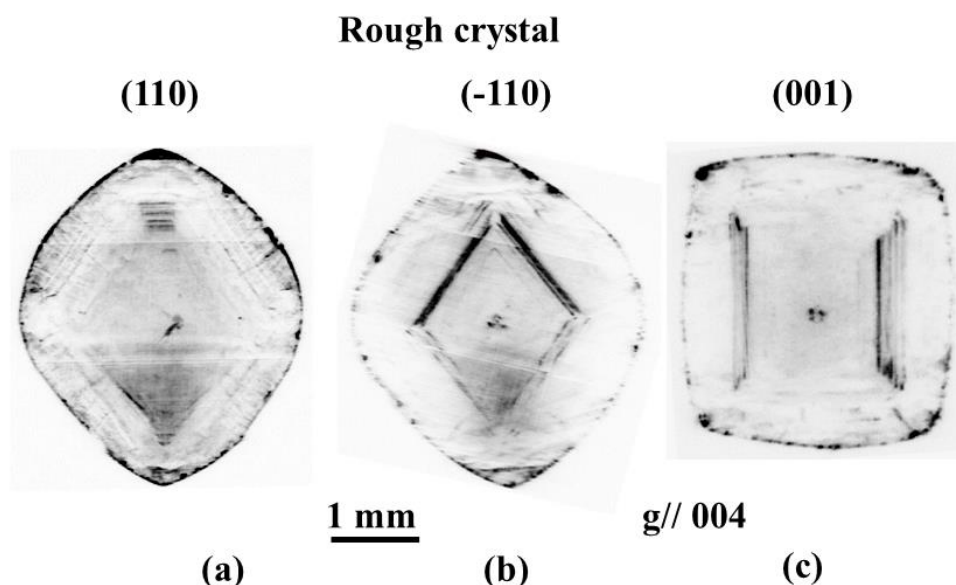


図 3-9. (004)回折像の断面図.

(a)(110)断面. (b)(-110)断面. (c)(001)断面.

図 3-10 はダイヤモンドアンビル整形前後の回折面(004)を使用した三次元トポグラフから切り出した(1-10)断面図である。図 3-10(a)はダイヤモンドアンビル整形前であり、点線に沿って対照的に 2 個のダイヤモンドアンビル結晶が切り出され、その後研磨された。切断や研磨の方法等も企業秘密との事で不明である。図 3-10(b)は(a)に示されているアンビル結晶の上方の結晶の整形後を示す。この写真には図 3-10(a)で観察できる欠陥とほぼ同じ画像が確認できた。しかし、(b)の整形後の写真には上方の狭い平面(キュレット部)に歪のコントラストが観察された。図 3-9 のダイヤモンド整形前ではキュレット部となる部分には歪は見られなかった。したがって、図 3-10(b)の整形後のキュレット部付近の歪は整形と研磨により導入されたと考えられる。ただ、整形による歪みは他の部分では観察できなかつた。しかしながら整形方法は社外秘密であるため、キュレット部付近の歪に関してはこれ以上明らかにできなかつた。

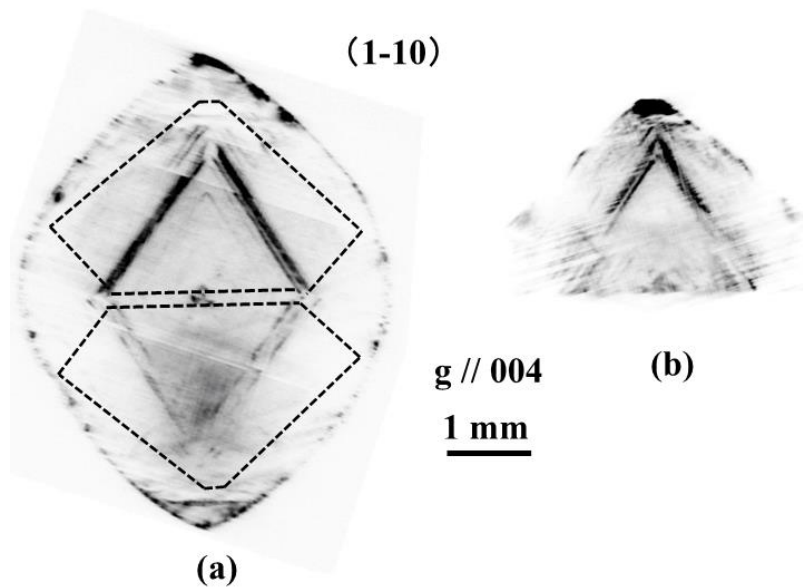


図 3-10. (004)回折像の(1-10)断面図。
 (a)アンビル結晶整形前. (b)アンビル結晶整形後.

3-4. 天然ダイヤモンドアンビル中の格子欠陥

本節では鉍石から整形されたダイヤモンドアンビル結晶中の格子欠陥を評価する。図 3-11(a)および(b)はそれぞれ、(004)を回折面とした天然ダイヤモンドアンビル結晶の三次元トポグラフから切り出した(110)と(1-10)の断面図である。図 3-11(a)と(b)の両方に試料の上辺である(001)と 55° をなす角度の対称的な斜めの直線像が見られた。(001)面に対して 55° をなしている面を幾何学的に計算すると、{111}面であった。図 3-11(b)に示すような(001)と 55° をなす角度の直線像は他の{110}断面図にも確認できた。したがって、図 3-11 の斜めの直線像は{111}面上の面欠陥と考えられる。

図 3-12 は結晶の[001]方向について異なった高さで切り出した三次元トポグラフの(001)断面図である。図 3-12(a), (b)および(c)に示すとおり、面欠陥(111)は、(001)断面図において $\langle 110 \rangle$ に平行な直線を持つ長方形として現れる。さらに上方になるほど四角形の辺の長さが短くなっている。したがって、図 3-13 に図式化したようにトポグラフで観察された欠陥は面欠陥であり、その形状はピラミッド状であると考えられる。

以上の結果から、結晶中で観察された欠陥は図 3-13 に示すような、(111)面上の面欠陥によって囲まれた多重ピラミッド状の形状を持つことが示唆された。この面欠陥の同定は欠陥像の回折面依存により行った。はじめに4つの等価な{333}回折面による欠陥像の回折面依存について調べた。

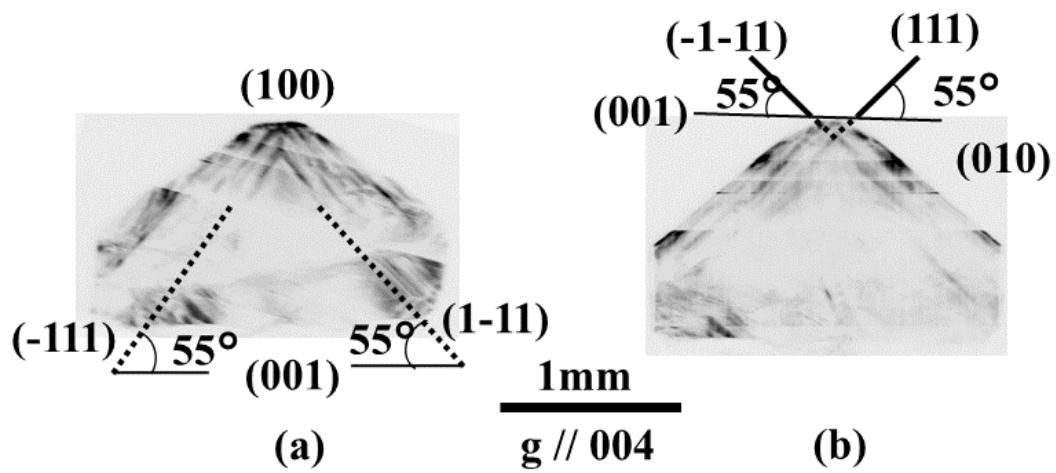


図 3-11. (004)回折像の断面図.
 (a)(110)断面. (b)(1-10)断面.

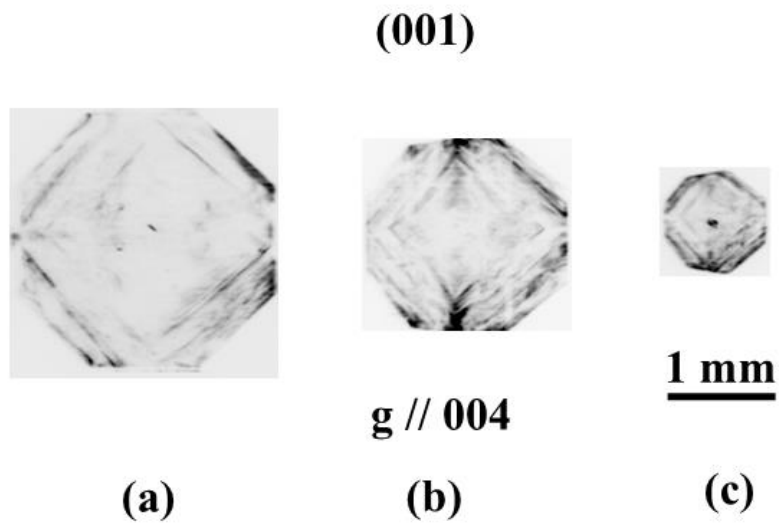


図 3-12. [001]方向について異なった高さで切り出した(001)断面図.

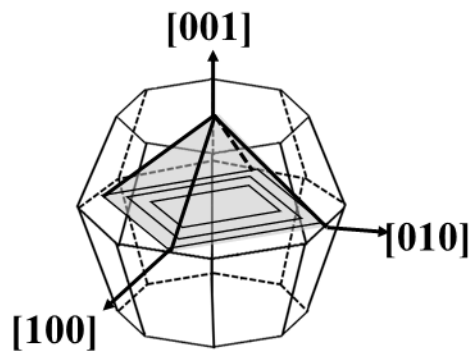


図 3-13. {111}の面欠陥によって形成されたピラミッド状の欠陥の模式図.

図 3-14 は観察する切断面と平行および直行する回折面を用いた三次元トポグラフィの結果を示す。すなわち、観察面(333)と平行な回折面として(333)および垂直な回折面として(3-33)を用いて作成した三次元トポグラフィである。観察面と平行な回折面を用いた図 3-14(a)では、明確に面欠陥の像が見られた。観察面と垂直な回折面を用いた図 3-14(b)においても、明確な像ではないが面欠陥の像が見られた。以上の結果から、天然ダイヤモンド結晶では合成ダイヤモンド結晶とは異なり{111}に存在する面欠陥は回折面依存を示さなかった。

そこで、回折面と面欠陥が垂直であれば、深さ方向で面欠陥が境界となることはないため、{111}面上の面欠陥と垂直な回折面である{224}と{404}を用いて面欠陥の回折面依存を調べた。

図3-15 (a)と (b)は、それぞれ(224)および(2-24)を回折面として再構成された三次元トポグラフィの(110)断面図である。図3-15 (c)と(d)は、それぞれ(224)および(2-24)を回折面として再構成された三次元トポグラフィの(-110)断面図である。すなわち、図3-15の(a)と(c)、および(b)と(d)は同じ回折面で撮影した三次元トポグラフィを垂直な{110}系の面で切り出した写真である。図3-15のすべての写真に見られるハの字型の傾いた直線像は{111}上の面欠陥の断面である。

次に図3-16(a), (b), (c), (d)は、それぞれ(404), (-404), (044), (0-44)を回折面として再構成された三次元トポグラフィの(001)断面図である。すなわち図3-15に示す結晶を上方から眺めた(001)面の{440}系回折面依存を示す写真である。図3-15から予想すると多重のピラミッド状の面欠陥を(001)で切り出した4本の<111>方向の直線からなる四角形の像が期待できる。しかし、図3-16では4辺のうち、隣接する2辺しか観察されない。そして消滅した辺の存在する面指数は回折面が異なるとそれに依りて変化していた。つまり回折条件により2つの面欠陥像しか確認できなかった。回折面の面指数と面欠陥の存在している結晶面の指数との関係を表3-2にまとめた。面欠陥が観察できる場合を○、消えている場合を×とした。この表によると、{111}上の面欠陥像の消滅・出現は、回折面が面欠陥と平行な場合でも面欠陥像を観察することができたが、回折面が面欠陥と垂直な場合は面欠陥像を観察することができなかった。回折面が面欠陥と垂直な場合に面欠陥像を確認できないことから面欠陥は積層欠陥と考えられる。しかし、回折面が面欠陥と平行な場合では面欠陥の消滅・出現の回折面依存がないため、合成ダイヤモンドとは異なる型の積層欠陥と考えられる。

(111) cross-sectional view

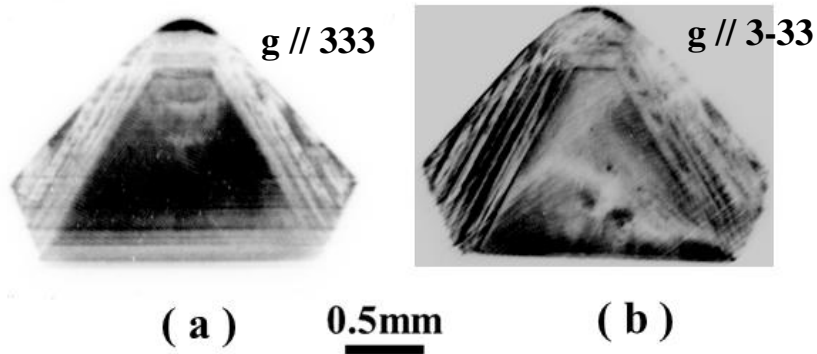


図 3-14. (a) (333)回折像の(111)断面図.
(b) (3-33)回折像の(111)断面図.

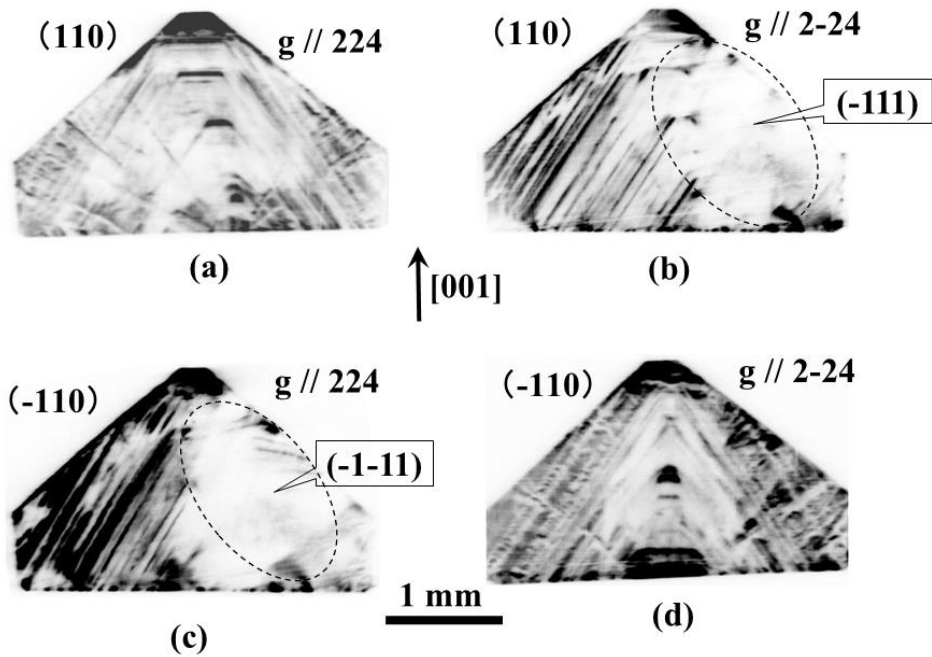


図 3-15. (a) (224)回折像の(110)断面図.
(b) (2-24)回折像の(110)断面図.
(c) (224)回折像の(-110)断面図.
(d) (2-24)回折像の(-110)断面図.

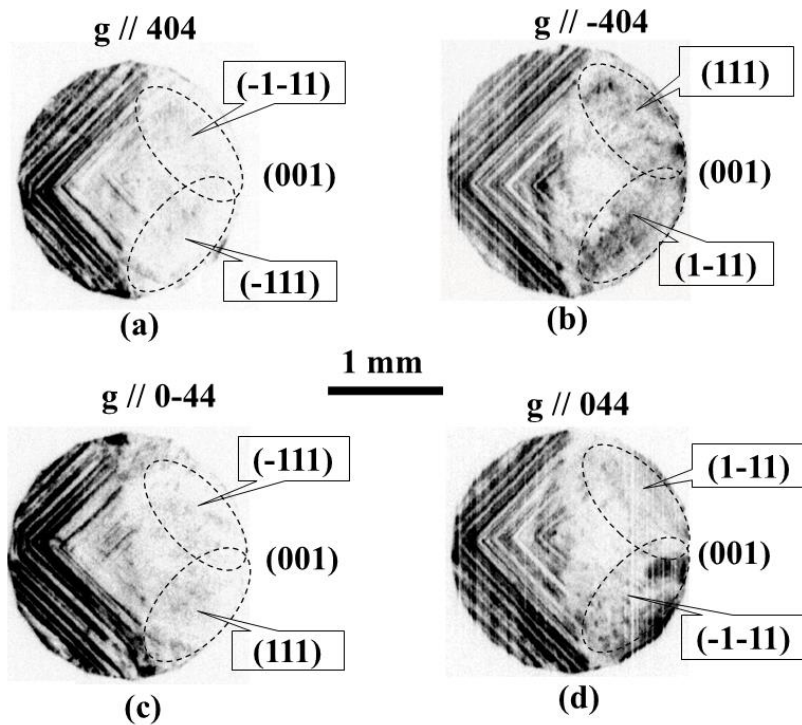


図 3-16. {404}回折像の(001)断面図

(a) (404)回折像. (b) (-404)回折像. (c) (0-44)回折像. (d) (044)回折像

表 3-2. 面欠陥像のコントラストの回折面依存:

(○) 像が見えている場合. (×) 像が見えていない場合

切り出し面	回折面			
	(333)	(-333)	(3-33)	(-3-33)
(111)	○	○	○	○
(1-11)	○	○	○	○
(-1-11)	○	○	○	○
(-111)	○	○	○	○

切り出し面	回折面							
	(224)	(2-24)	(-2-24)	(-224)	(404)	(0-44)	(-404)	(044)
(111)	○	○	×	○	○	×	×	○
(1-11)	○	○	○	×	○	○	×	×
(-1-11)	×	○	○	○	×	○	○	×
(-111)	○	×	○	○	×	×	○	○

3-5. 高圧力の印加による格子欠陥への影響

本節ではダイヤモンド結晶を高圧力実験用アンビルに取り付け、50, 70 および 99.4GPa を加えた後にアンビルから取り外した結晶の三次元トポグラフを示す。図 3-17 は(3-33)を回折面として撮影後に再構成された 3 次元トポグラフィの(110)断面図である。図 3-17 (a)は加圧する前、(b)は 50GPa の加圧後、(c)は 70GPa の加圧後、(d)は 99.4GPa まで加圧後、圧力を取り除いた後の結晶の写真を示す。なお、図 3-17 で示したダイヤモンド結晶は 99.4GPa で破損しなかったものである。写真では斜めの直線として観察される多重ピラミッド状面欠陥の周りの局所的な強い歪を除いては、高圧力の印加による面欠陥の顕著な変化は観察できなかった。なお、図 3-17(a)から得た面欠陥の数密度は $5\text{mm}^2/\text{mm}^3$ であった。

図 3-18 は 99.4GPa 高圧実験で粉々に砕けたダイヤモンドアンビルセル結晶の図 3-17 と同様の(3-33)回折面で撮影後の(110)断面のトポグラフである。そのため、図 3-17(d)に対応する 99.4GPa 加圧後の写真は存在しない。図 3-18 で示した写真からは図 3-17 と同様に格子欠陥の圧力による変化はほとんど見られなかった。したがって、70GPa の高圧下ではダイヤモンド結晶の塑性変形は起こらなかった。図 3-18(a)から得た面欠陥の数密度は $7\text{mm}^2/\text{mm}^3$ であった。従って 99.4GPa で割れたダイヤモンド結晶と割れなかったダイヤモンド結晶の面欠陥の数密度は 3 割程度の差であり、測定精度を考えると欠陥濃度としては同程度と見なすことができる。

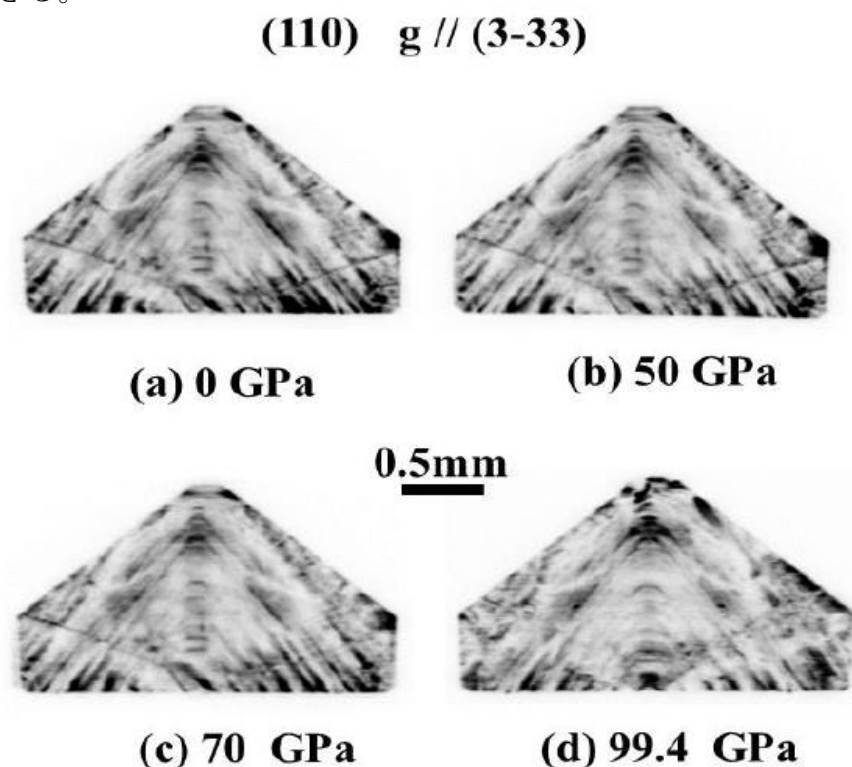


図 3-17. 割れなかった結晶の(333)回折像の(110)断面図
(a) 加圧前. (b)50GPa 加圧後. (c)70GPa 加圧後. (d)99.4GPa 加圧後.

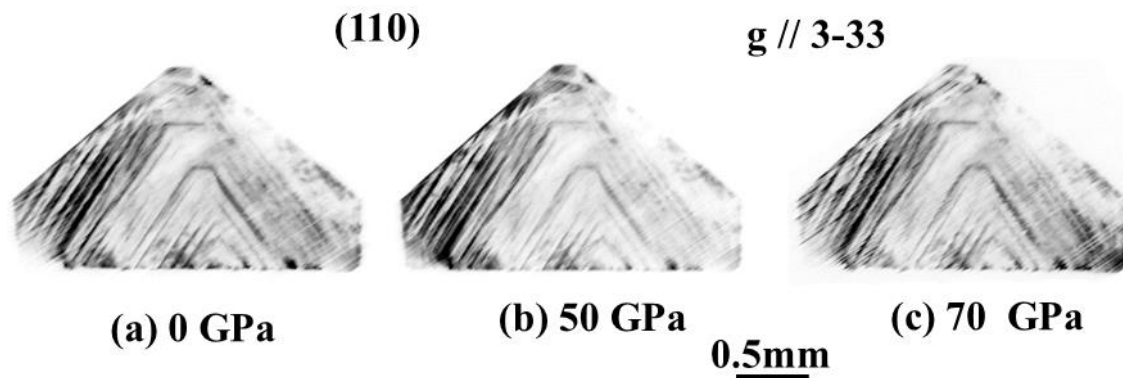


図 3-18. 割れた結晶の(333)回折像の(110)断面図
 (a) 加圧前. (b) 50GPa 加圧後. (c) 70GPa 加圧後.

3-6. 99.4GPa で破砕した結晶の特徴

図 3-19 は 99.4GPa で割れなかったダイヤモンドアンビル結晶(a)と割れたダイヤモンドアンビル結晶(b)の三次元トポグラフ像である。回折面は(333)であり、三次元に再構成後、(110)面で切り出した断面写真である。図 3-19(a)に示すように割れなかった結晶は複数のピラミッド状の面欠陥の中心線(点線)がキュレット内で重なり合っている。しかしながら、図 3-19(b)に示すように割れた結晶は点線のように複数のピラミッド状の面欠陥の中心線が異なった位置にあった。観察されたピラミッド状の面欠陥の中心線のずれは最大で 0.32mm であった。

図 3-20 は図 3-19 と同じく 99.4GPa で割れなかったダイヤモンドアンビル結晶(a)と割れたダイヤモンドアンビル結晶(b)の三次元トポグラフ像である。回折面は(333)であり、三次元に再構成後、(110)面と垂直な面である(1-10)面で切り出した断面写真である。図 3-19(a)と同様に図 3-20(a)においても割れなかった結晶は複数のピラミッド状の面欠陥の中心線(点線)がキュレット内で重なり合っている。(110)面で切り出した場合と異なり図 3-20(b)に示すように割れた結晶も複数のピラミッド状の面欠陥の中心線(点線)がキュレット内で重なり合っていた。

(110)面で切り出した図 3-19 と(110)と垂直な面である(1-10)面で切り出した図 3-20 より、割れた結晶のピラミッド状の面欠陥のずれは図 3-21 に図式化したように、[1-10]方向にのみ偏った状態であった。

99.4GPa で割れなかったダイヤモンドアンビル結晶と割れたダイヤモンドアンビル結晶は、同じ天然ダイヤモンド結晶から加工し、同程度の面欠陥密度であった。しかしながら、結晶の加工後に面欠陥の分布にわずかな違いが観察された。ダイヤモンドアンビルセルの破壊強度は格子欠陥の分布に依存すると考えられる。

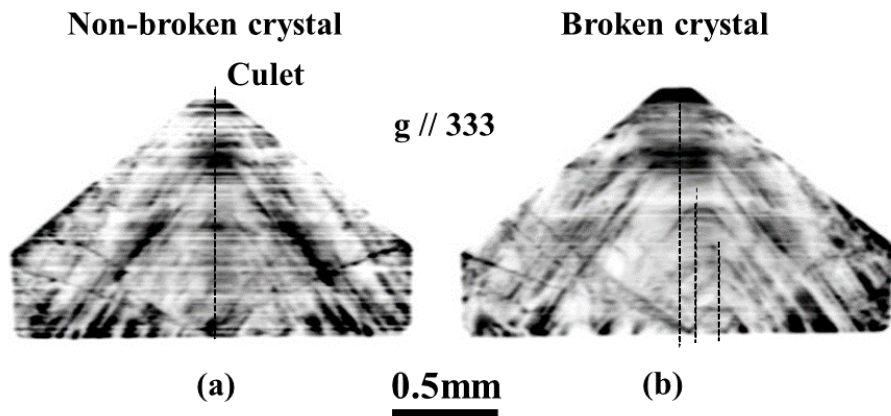


図 3-19. (333)回折像の(110)断面図
 (a)割れなかった結晶. (b)割れた結晶

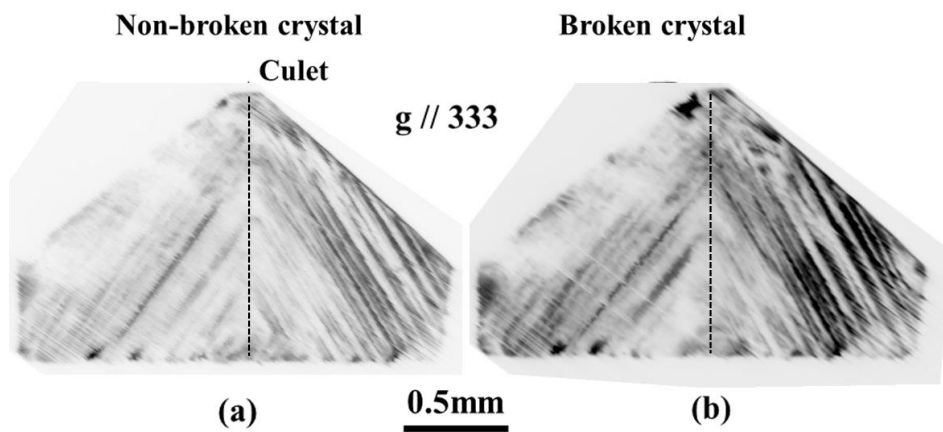


図 3-20. (333)回折像の(1-10)断面図
 (a)割れなかった結晶. (b)割れた結晶

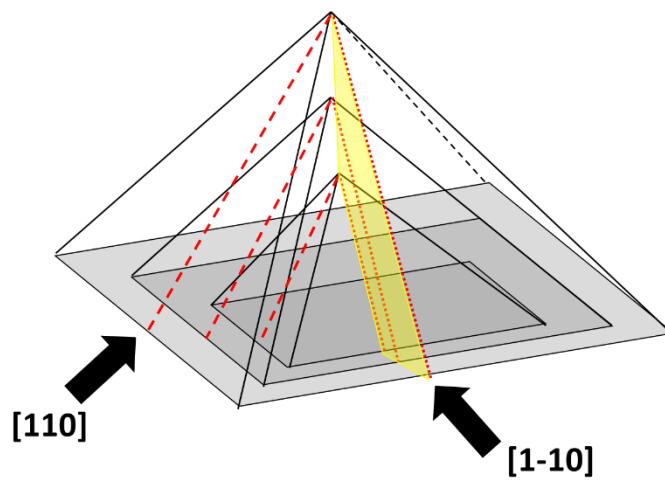


図 3-21. ピラミッド状面欠陥のずれの模式図

\$4. 考察

4-1. 合成ダイヤモンド中の格子欠陥の同定

3-2 節で観察した{111}上の面欠陥像のコントラストの明暗は、回折面に依存していることが分かった。表 3-1 によると回折面が面欠陥の存在する結晶面と平行な場合は欠陥像を観察することができない。従って、この面欠陥は変位を有しないか有していても回折面と平行な欠陥面内に原子位置を乱さない変位を有していると考えられる。このような条件を満たす面欠陥としては積層欠陥が考えられる。そこでこの事を確認するために格子欠陥の固有歪と回折面との関係による欠陥像の消滅則を使って格子欠陥の同定を行う。

ここでは理解しやすいようにバーガースベクトル \mathbf{b} を有する完全転位を例に像の消滅・出現の状況を説明する。X 線動力学的回折理論によると転位のバーガースベクトル \mathbf{b} と回折面ベクトル \mathbf{g} の関係が $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ となる場合、コントラストは消失する。例として図 4-1 に単純格子に刃状転位が紙面に垂直に存在する場合の模式図を示す。図 4-1(a)では、刃状転位のバーガースベクトル \mathbf{b} と回折ベクトル \mathbf{g} が平行（回折面は \mathbf{b} と垂直）であり、転位の存在する部分では結晶面が曲がるため、回折条件が他の場所とは異なっている。そのため、結晶中を進む X 線の消衰効果が妨げられ、X 線強度が減少しないため、回折像に転位線のコントラストが発生する。図 4-1(b)では、刃状転位のバーガースベクトル \mathbf{b} と回折ベクトル \mathbf{g} が垂直（回折面は \mathbf{b} と並行）であるため、回折面の変位が発生しない。そこで、X 線の消衰効果は他の場所と同様に起こり転位線は写らない。転位の消滅則 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ より回折像で転位が消失する 2 つの回折ベクトル $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2$ を見つけることができれば、図 4-1(c)に示すように、その転位線のバーガースベクトル \mathbf{b} の方向（歪方向）を決定することができる。

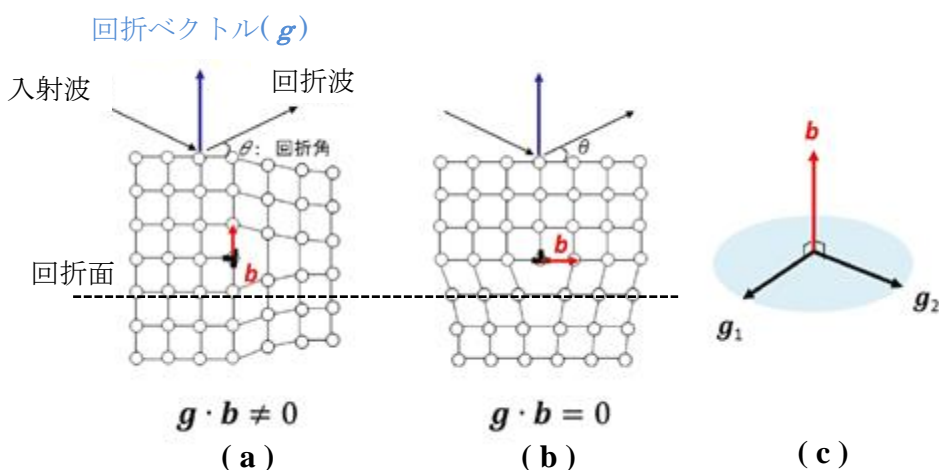


図 4-1. バーガースベクトル \mathbf{b} と回折ベクトル \mathbf{g} の関係

(a) $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \neq 0$. (b) $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$.

(c) $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ を満たす 2 つの回折ベクトルとバーガースベクトル \mathbf{b} の関係.

面心立方構造を副格子とするダイヤモンド構造において、最密面である 4 つの等価な{111}すべり面((111), (-111), (1-11), (-1-11))に存在する積層欠陥は、図 4-2 に示すとおり、ひとつの(111)面上に等価な<110>すべり方向([1-10], [-101], [01-1], [-110], [10-1], [0-11])を持つ完全転位が積層欠陥の周囲に存在することが知られている。⁵²⁾

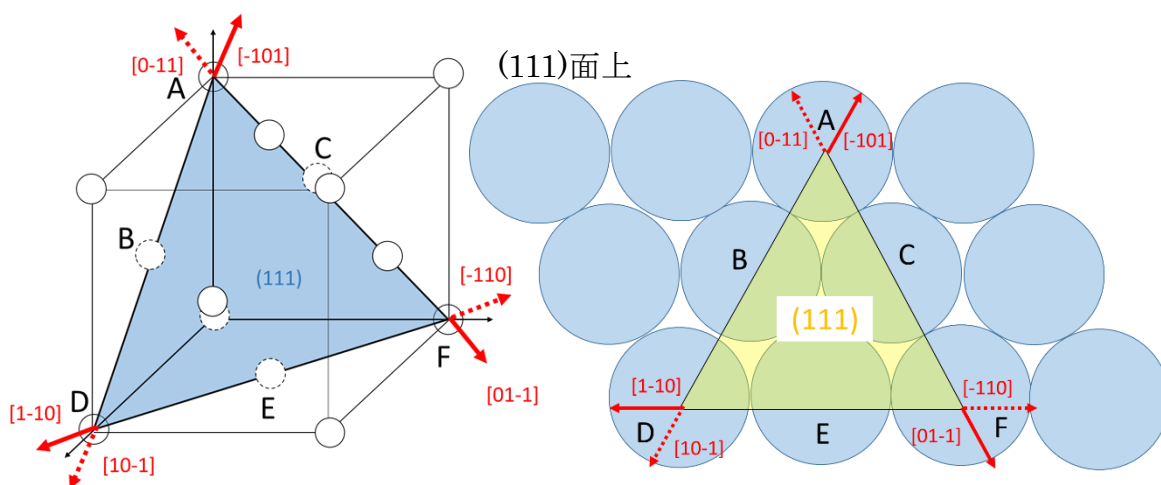


図 4-2. 面心立方構造のすべり面(111)とすべり方向<110>の関係。

そこで、変位ベクトルを \mathbf{u} として \mathbf{u} が<110>であり、{111}回折面で撮影した場合の消滅則を表 4-1 にまとめた。 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{u} \neq 0$ の場合、すなわち像を観察できる場合を○、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{u} = 0$ の場合を×とした。図 4-2 の[-101]と[10-1]のように 180 度反対方向をあらわしている方位は同じ行とした。表 4-1 から変位ベクトル \mathbf{u} を含む{111}上の面欠陥がすべて $\mathbf{g} \cdot \mathbf{u} = 0$ (表 4-1 の (×)) となる場合を表 4-2 にまとめた。例えば、(111)面上の面欠陥は [1-10], [-101], [01-1], [-110], [10-1], [0-11] 方向を持つ。この方位は表 4-1 より(111)回折面の場合のみすべて×となるため、(111)面と回折ベクトル[111]の関係は像が見えない場合 (×) とした。

表 3-1 の(111)断面における面欠陥像の出現・消滅についての回折面依存と比較すると、面欠陥が見えていない場合の (×) と表 4-2 の (×) が一致している。したがって、{111}上の面欠陥は<110>方向の変位を持つ積層欠陥であると言える。

表 4-1. 回折ベクトル g と変位ベクトル $u = \langle 110 \rangle$ の関係:

(○) $g \cdot u \neq 0$, (×) $g \cdot u = 0$.

$g \cdot u$		g			
		[111]	[-111]	[1-11]	[-1-11]
u	[110] [-1-10]	○	×	×	○
	[1-10] [-110]	×	○	○	×
	[101] [-10-1]	○	×	○	×
	[10-1] [-101]	×	○	×	○
	[011] [0-1-1]	○	○	×	×
	[0-11] [01-1]	×	×	○	○

表 4-2. 回折ベクトル g と変位ベクトル $u = \langle 110 \rangle$ を含む面欠陥の出現・消滅関係:

(○) 像が見える場合. (×) 像が見えない場合

u を含む面	g			
	[111]	[-111]	[1-11]	[-1-11]
(111)	×	○	○	○
(-111)	○	×	○	○
(1-11)	○	○	×	○
(-1-11)	○	○	○	×

4-2. 天然ダイヤモンド製アンビル結晶中の格子欠陥

3-4 節の表 3-2 によると天然ダイヤモンド結晶では{111}上の面欠陥像の出現・消滅は回折面{333}, {224}, {404}に依存している。すなわち, {111}上の面欠陥像のコントラストの出現・消滅は, 合成ダイヤモンドと同様に回折面に依存していることが分かった。そこで, 合成ダイヤモンドの場合と同様に格子欠陥像の消滅則を使って格子欠陥の同定を行った。

表 4-3 に変位ベクトルを \mathbf{u} として \mathbf{u} が $\langle 110 \rangle$ である積層欠陥が存在した場合の消滅則をまとめた。面欠陥像の出現・消滅についての回折面依存結果の表 3-2 と比較すると, 回折面{333}の場合に面欠陥が消えていないため, 合成ダイヤモンドとは異なる面欠陥であることがわかった。そこで $\langle 110 \rangle$ とは別の変位ベクトルをもつ積層欠陥ではないかと考えた。

面心立方構造の{111}面は原子の二次元最稠密充填構造から成る。図 4-3 に示すように原子の積み重ねを見ると{111}面は A, B, C の三種類に区分される。すなわち, 面心立方構造は{111}面を ABCABC...の順で積層したものである。互いに接する原子の中心を結ぶベクトルはすべて $\mathbf{a}/2\langle 110 \rangle$ である。ここで \mathbf{a} は格子定数である。(1-11)上の完全転位を考えれば, そのバーガスベクトルは $\mathbf{a}/2[110]$, $\mathbf{a}/2[011]$, $\mathbf{a}/2[10-1]$ のいずれかである。いま転位のバーガスベクトルが $\mathbf{b} = \mathbf{a}/2[110]$ であるとする。しかし, 図 4-3 の \mathbf{b}^I のようにずれた場合, $\mathbf{b} = \mathbf{b}^I + \mathbf{b}^{II}$ と変異することが考えられる。したがって,

$$\frac{\mathbf{a}}{2}[110] = \frac{\mathbf{a}}{6}[121] + \frac{\mathbf{a}}{6}[21\bar{1}]$$

に分解することができると考えられる。この分解した転位をショックレーの部分転位という。転位の自己エネルギーはバーガスベクトルの大きさの 2 乗に比例するため, この分解は起きたほうが転位のエネルギーは低くなり転位を含む系は安定である。また, 2 本の部分転位のうちはじめの $\mathbf{b}^I = \mathbf{a}/6 [121]$ と 2 本目の $\mathbf{b}^{II} = \mathbf{a}/6 [21-1]$ が離れてしまい, その間に存在する変位した部分は積層欠陥であるから, 積層欠陥の帯をはさんで 2 本の部分転位に分解したと見なすことができる。

[110]を分解する方向は [121], [21-1]と[211], [12-1]の 2 方向が存在する。表 4-4 よりこの 2 方向の歪れを持つ場合の消滅則を調べると[121], [21-1]では回折面(3-33)で, [211], [12-1]では回折面(-333)でそれぞれ消滅則を満たすことが分かる。しかし, 表 3-2 と比較すると, 回折面(-333)の場合に面欠陥が消えておらず実験結果とは一致しないため, ショックレーの部分転位に挟まれた積層欠陥ではない。

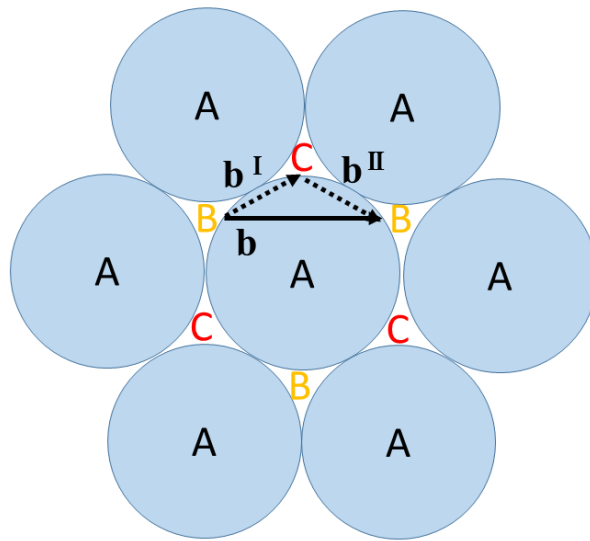


図 4-3. 面心立方構造における{111}面の積層

面心立方構造の転位にはショックレーの部分転位の他にも重要なものが知られている。フランクの転位ループは{111}面への点欠陥の凝集によって形成される積層欠陥である。⁵²⁾ フランク型の積層欠陥には、図 4-4(a)のように{111}に 1 枚余分な原子面が挿入され結晶法線方向対し平行に $\mathbf{a}/3\langle 111 \rangle$ だけ移動してできるエクストリンシック型 (extrinsic type) がある。逆に図 4-4(b)のように{111}から 1 枚抜いて結晶法線方向対し平行に $-\mathbf{a}/3\langle 111 \rangle$ だけ移動してできるイントリンシック型 (intrinsic type) がある。この積層欠陥には変位ベクトル $\mathbf{u} = \mathbf{a}/3\langle 111 \rangle$ が存在する。変位ベクトル $\mathbf{u} = \mathbf{a}/3\langle 111 \rangle$ をもつ積層欠陥像の出現・消滅を表した表 4-5 と実験結果の表 3-2 を比較すると、同じであることがわかる。イントリンシック型かエクストリンシック型かは不明であるが、天然ダイヤモンドアンビル結晶中の格子欠陥は{111}上のフランク型の積層欠陥であることがわかった。

本節では天然ダイヤモンドアンビル結晶中の多重に重なり合ったピラミッド状の面欠陥の同定を行った。完全転位からなる積層欠陥像、ショックレーの部分転位からなる積層欠陥像とフランク型積層欠陥像の出現・消滅条件と 3-4 節の実験結果より天然ダイヤモンドアンビル結晶中の積層欠陥は合成ダイヤモンド結晶の積層欠陥とは異なり、 $\langle 111 \rangle$ 方向の変位を持ったフランク型の積層欠陥であると考えられる。

天然ダイヤモンド結晶は、地中のマントル層で成長するため、一般に合成ダイヤモンド結晶より成長温度が高い。その後、地殻変動等により地表付近に急速に移動する。そのため、高温で熱平衡状態を保つために存在していた点欠陥が多量に急冷凍結されると考えられる。これらの過剰点欠陥が結晶面上に析出するか集合体を作りそれが緩和されて、積層欠陥に変化した可能性がある。合

成結晶の場合，積層欠陥は種結晶から発生しているが，天然結晶である本試料の場合，原石状態で種結晶の見られない八面体をなす積層欠陥が観察されていることもこの推論を支持していると考えられる。

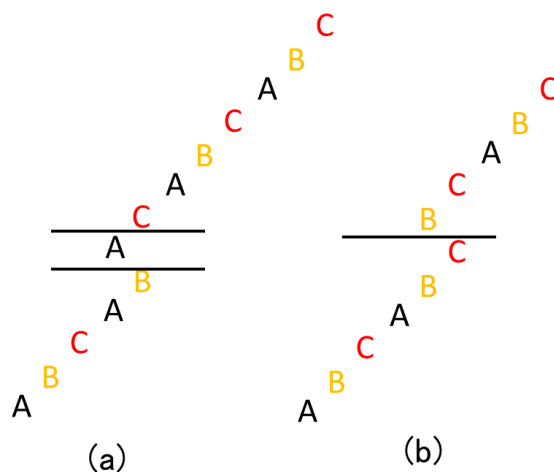


図 4-4. 積層欠陥の模式図（図 4-3 の $\{111\}$ 面 A, B, C と対応している）
 (a) エクストリンシック型. (b) イントリンシック型.

表 4-3. 回折ベクトル \mathbf{g} と変位ベクトル $\mathbf{u} = \langle 110 \rangle$ の関係:

(○) $\mathbf{g} \cdot \mathbf{u} \neq 0$, (×) $\mathbf{g} \cdot \mathbf{u} = 0$.

$\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}$		\mathbf{g}			
		[333]	[-333]	[3-33]	[-3-33]
\mathbf{u}	[110] [-1-10]	○	×	×	○
	[1-10] [-110]	×	○	○	×
	[101] [-10-1]	○	×	○	×
	[10-1] [-101]	×	○	×	○
	[011] [0-1-1]	○	○	×	×
	[0-11] [01-1]	×	×	○	○

$\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}$		\mathbf{g}							
		[224]	[2-24]	[-2-24]	[-224]	[404]	[0-44]	[-404]	[044]
\mathbf{u}	[110] [-1-10]	○	×	○	×	○	○	○	○
	[1-10] [-110]	×	○	×	○	○	○	○	○
	[101] [-10-1]	○	○	○	○	○	○	×	○
	[10-1] [-101]	○	○	○	○	×	○	○	○
	[011] [0-1-1]	○	○	○	○	○	×	○	○
	[0-11] [01-1]	○	○	○	○	○	○	○	×

表 4-4. 回折ベクトル g と変位ベクトル $u = \langle 112 \rangle$ の関係:

(○) $g \cdot u \neq 0$, (×) $g \cdot u = 0$.

$g \cdot u$		g			
		[333]	[-333]	[3-33]	[-3-33]
u	[112]	○	○	○	×
	[1-12]	○	×	○	○
	[-1-12]	×	○	○	○
	[-112]	○	○	×	○
	[121]	○	○	×	○
	[1-21]	×	○	○	○
	[-1-21]	○	×	○	○
	[-121]	○	○	○	×
	[211]	○	×	○	○
	[2-11]	○	○	○	×
	[-2-11]	○	○	×	○
	[-211]	×	○	○	○

$g \cdot u$		g							
		[224]	[2-24]	[-2-24]	[-224]	[404]	[0-44]	[-404]	[044]
u	[112]	○	○	○	○	○	○	○	○
	[1-12]	○	○	○	○	○	○	○	○
	[-1-12]	○	○	○	○	○	○	○	○
	[-112]	○	○	○	○	○	○	○	○
	[121]	○	○	○	○	○	○	×	○
	[1-21]	○	○	○	○	○	○	×	○
	[-1-21]	○	○	○	○	×	○	○	○
	[-121]	○	○	○	○	×	○	○	○
	[211]	○	○	○	○	○	×	○	○
	[2-11]	○	○	○	○	○	○	○	×
	[-2-11]	○	○	○	○	○	○	○	×
	[-211]	○	○	○	○	○	×	○	○

表 4-5. 回折ベクトル g と変位ベクトル $u = \langle 111 \rangle$ の関係:

(○) $g \cdot u \neq 0$, (×) $g \cdot u = 0$.

$g \cdot u$		g			
		[333]	[-333]	[3-33]	[-3-33]
u	[111]	○	○	○	○
	[1-11]	○	○	○	○
	[-1-11]	○	○	○	○
	[-111]	○	○	○	○

$g \cdot u$		g							
		[224]	[2-24]	[-2-24]	[-224]	[404]	[0-44]	[-404]	[044]
u	[111]	○	○	×	○	○	×	×	○
	[1-11]	○	○	○	×	○	○	×	×
	[-1-11]	×	○	○	○	×	○	○	×
	[-111]	○	×	○	○	×	×	○	○

4-3. 高圧力下における格子欠陥の挙動

X 線トポグラフィで観察された天然ダイヤモンドアンビル結晶中の面欠陥は {111} 上の積層欠陥であることがわかった。さらにひとつの原石から対称的に整形され、積層欠陥密度の差がほとんど無いにもかかわらず、99.4GPa で破壊した結晶と破壊しなかった結晶の存在が明らかになった。そこで破壊強度の違いの原因を考察する。まず、ダイヤモンドアンビル結晶内の {111} 上の積層欠陥への圧力の影響を調べるため、臨海せん断応力について評価する。単純化するために、図 4-5 に示すような円筒形の単結晶試料の圧縮変形を考える。すべり変形を開始する臨界せん断応力 τ は以下の式で表すことができる。

$$\tau = \frac{F}{A} \cos \varphi \cos \lambda \quad (4.1)$$

ここで、 F は印加された全圧縮力、 A は断面積である。そのため、 F/A は圧縮応力を示す。また、 φ は圧縮応力の方向とすべり面の法線との間の角度、 λ は圧縮応力とすべり方向のなす角度である。圧縮応力の作用する方向は [001] で {111} 上のすべり方向は $\langle 110 \rangle$ である。したがって圧縮応力の作用する方向 [001] とすべり面の法線方向 [111] とのなす角度は $\varphi = 54.7^\circ$ であり、圧縮応力方向 [001]

とすべり方向[10-1]のなす角度は $\lambda = 45.0^\circ$ となる。圧縮応力は印加圧力の最大値 99.4GPa と考えて、臨界せん断応力の最大値は $\tau = 41 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ と評価した。Tysonらは、(111)上のダイヤモンド結晶について理論的に計算された臨界せん断応力は $125 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ であることを報告している。⁵³⁾ この理論計算では格子不整の存在していない完全格子からなるダイヤモンド結晶での臨界せん断応力をパイエルス応力から求めている。今回の実験で破壊した結晶の臨界せん断応力は、Tysonらの値の半分以下であった。そのため破壊強度が格子欠陥の影響を受けて、大幅に低下した可能性がある。本研究では、ダイヤモンド原石の状態から{111}上の積層欠陥を確認しており、この積層欠陥が影響して理論値の半分以下のせん断応力で一方の結晶だけ破壊に至ったと考えた。

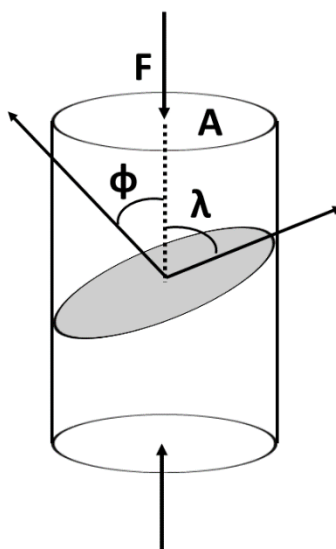


図 4-5. 円筒形の単結晶試料の圧縮変形.

変位ベクトル $\mathbf{u} = \mathbf{a}/3\langle 111 \rangle$ をもつ積層欠陥はすべり面{111}と垂直であるため、欠陥面を起点とするすべり変形は起きない。3-5 節で示した通り、99.4GPa を印加するまでダイヤモンドアンビルセル結晶内の積層欠陥に変化は見られなかった。印加により積層欠陥に変化がないこともダイヤモンドアンビルセル結晶内の面欠陥は変位ベクトル $\mathbf{u} = \mathbf{a}/3\langle 111 \rangle$ をもつ積層欠陥であることを示唆している。

また、99.4GPa を印加することにより割れたダイヤモンドアンビルセル結晶と割れなかったダイヤモンドアンビルセル結晶があった。どちらの結晶も同一の天然ダイヤモンド結晶から整形したため、積層欠陥密度はそれぞれ $7 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$ と $5 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$ であり同じであった。3-6 節の図 3-19 に示すとおり三次元トポグラフの観察結果からピラミッド状になった{111}の積層欠陥の分布にわずかな違い

が見られた。割れなかった結晶は複数のピラミッド状の面欠陥の中心がキュレット内で重なり合っているが、割れた結晶は複数のピラミッド状の面欠陥の中心が異なった位置にあった。図 4-6(a)は均等にピラミッド状の積層欠陥に圧縮応力が印加されている模式図である。割れた結晶はピラミッド状の積層欠陥の中心がずれており、図 4-6(b)に示すように偏って圧縮応力が印加されていると考えられる。また、DAC 内のダイヤモンドアンビル結晶と試料を封入するガスケット(硬い金属のプレート)間の圧縮応力を有限要素法により計算すると、ダイヤモンドアンビル結晶の上方の狭い平面(キュレット部)の中心から端へ向かい $1.3\text{GPa}/\mu\text{m}$ (300GPa の場合) で圧縮応力が下がることが報告されている。⁵⁴⁾ 本実験では圧縮応力 99.4GPa であったためキュレット部の応力が $0.4\text{GPa}/\mu\text{m}$ で中心から端に向かって下がるとすると、キュレット部の半径が $150\mu\text{m}(0.15\text{mm})$ であるため、有限要素法の計算結果からキュレット中心とキュレットの端では、最大 60GPa の応力差が生じていると考えられる。3-6 節の図 3-19(a)から見積もると積層欠陥の中心のずれは最大で 0.32mm であり、キュレット部の半径を超えているため、割れた結晶と割れなかった結晶の積層欠陥には最大の応力差 60GPa が生じたと考えられる。図 4-5(b)に示すように、圧縮応力の中心と積層欠陥の分布の違いによって、天然ダイヤモンドアンビルセル結晶として、耐える圧力に違いが生じたことが分かった。X 線トポグラフィの事前評価で天然ダイヤモンドアンビル結晶として耐える圧力の目安までは算出できなかったが、積層欠陥の中心のずれがキュレット部の径を超えている場合、DAC としての天然ダイヤモンドアンビル結晶は 100GPa 程度で破壊される可能性があることが明らかになった。

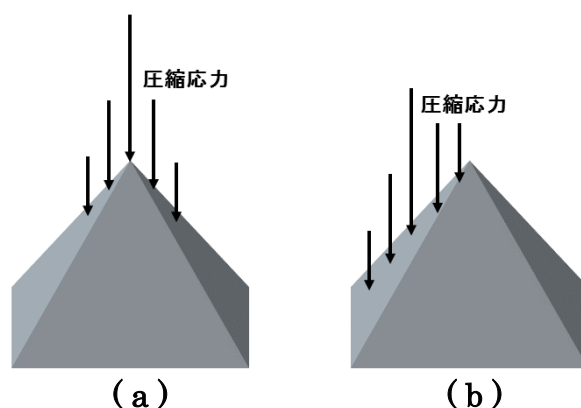


図 4-6. ピラミッド状の積層欠陥への圧縮応力が印加されている模式図
(a)割れなかった結晶の場合. (b)割れた結晶の場合.

§5. 結論

(1) 単色放射光 X 線を用いた三次元トポグラフィ(ステップスキヤニングセクショントポグラフィ)により合成ダイヤモンド結晶と天然ダイヤモンド結晶中の格子欠陥の三次元的な評価を行った。

(2) 合成ダイヤモンド結晶では{111}面上と{332}面上に存在する面欠陥が観察された。さらにこの面欠陥の形状は種結晶を発生源としたピラミッド状を成していた。

(3) 合成ダイヤモンド結晶の{111}面上の欠陥像は規則的な回折面依存を示したため、変位ベクトルが $\langle 110 \rangle$ 方向を有する積層欠陥であること確認した。{332}面上の欠陥像は回折面依存を示していなかったため規則的な歪み場をもたない面欠陥であることを確認した。この欠陥は結晶学的な解析から、[001]方向と $\langle 111 \rangle$ 方向に異なる速度で成長した結晶の競合境界面における歪み緩和により発生したものであると考えられる。

(4) ひとつの天然ダイヤモンド結晶に関して、ダイヤモンドアンビルとして整形前の状態と整形後の未加圧状態、50GPa、70GPa および 99.4GPa の超高压を印加した後の結晶中の格子欠陥を三次元トポグラフィで観察した。回折面は(004)面、{333}面、{224}面および{404}面を用い、多重のピラミッド状の形状を示す{111}面の面欠陥が観察された。

(5) 天然ダイヤモンド結晶の{111}面上の欠陥は回折面依存より、合成ダイヤモンドとは異なり、 $\langle 111 \rangle$ 方向の変位ベクトルを持つ積層欠陥であった。これは成長条件の違いに起因する可能性がある。

(6) ダイヤモンドアンビルとして加圧した一対の天然ダイヤモンド結晶では 99.4GPa で一方が破砕するまで、高压力の印加による面欠陥の顕著な変化は観察できなかった。

(7) 99.4GPa で破砕した結晶と破砕しなかった結晶の多重ピラミッド状積層欠陥を比較すると、破砕した結晶には多重ピラミッド状積層欠陥の中心のずれが観察された。ダイヤモンドアンビルとして天然ダイヤモンド結晶が耐えうる圧力の違いは積層欠陥の分布の違いに起因する可能性を指摘した。

参考文献

- 1) H. Umezawa, N. Tokuda, M. Ogura, S. G. Ri, and S. Shikata, *Diamond Relat. Mater.* **15**, 1949 (2006).
- 2) J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstrom, D. J. Twichen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, and A. Scrsbrook, *Science* **297**, 1670 (2002).
- 3) F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf, *Nature* **176**, 4471 (1955).
- 4) H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf, *Nature* **184**, 4693 (1959).
- 5) G. J. Piermarini and C. E. Weir, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **66**, 325 (1962).
- 6) H. K. Mao and P. M. Bell, *Science*, **191**, 851 (1976).
- 7) H. K. Mao and P. M. Bell, *Science*, **200**, 1145 (1978).
- 8) K. A. Goettel, H. K. Mao, and P. M. Bell, *Rev. Sci. Instrum.*, **56**, 1420 (1985).
- 9) H. K. Mao, Y. Wu, L. C. Chen, J. F. Shu, and A. P. Jephcoat, *J. Geophys. Res.* **95**, 21737 (1990).
- 10) A. Jayaraman, *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 1013 (1986).
- 11) S. Nakano, R. J. Hemley, E. A. Gregoryanz, A. F. Goncharov, and H. K. Mao, *J. Phys., Condensed Matter*. **14**, 10453 (2002).
- 12) T. Moriwaki, Y. Akahama, H. Kawamura, S. Nakano, and K. Takemura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 074603 (2006).
- 13) S. Nakano, H. Fujihisa, H. Yamawaki, and T. Kikegawa, *J. Phys. Chem. C*. **119**, 3911 (2015).
- 14) H. K. Mao and W. L. Mao, *Treatise on Geophysics*, 2nd ed., (Elsevier, Amsterdam, 2007), p.231.
- 15) A. Sano-Furukawa, H. Kagi, T. Nagai, S. Nakano, S. Fukura, D. Ushijima, R. Iizuka, E. Ohtani, and T. Yagi, *American Mineralogist*. **94**, 1255 (2009).
- 16) A. Shinozaki, H. Kagi, H. Hirai, H. Ohfuji, T. Okada, S. Nakano, and T. Yagi, *Phys. Chem. Minerals*. **43**, 277 (2016).
- 17) 赤浜裕一, 高圧力の科学と技術, **16**, 137 (2006).
- 18) 赤浜裕一, 川村春樹, 高圧力の科学と技術, **19**, 248 (2009).
- 19) H. Sumiya, K. Yamaguchi and S. Ogata, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 161904 (2006).
- 20) W. F. Berg: *Naturwissenschaften* **19**, 391 (1931).
- 21) C. S. Barrett: *Trans. Metal. Soc. AIME* **161**, 15 (1945).
- 22) A. R. Lang: *J. Appl. Phys.* **29**, 597 (1958).
- 23) A. R. Lang, *J. Cryst. Growth*, **24-25**, 108 (1974).
- 24) B. K. Tanner, *X-ray Topography*, (Pergamon Press, Oxford, 1976) p. 145.
- 25) U. Bonse: *Z. Phys.* **153**, 278 (1958).

- 26) J. Chikawa, I. Fujimoto and T. Abe: Appl. Phys. Lett. **21**, 295(1972).
- 27) 高良和武, 日本物理学会誌, **51**, 879(1996)
- 28) T. Tuomi, K. Naukkarinen and P. Rabe: phys. stat. sol. (a) **25**, 93 (1974).
- 29) M. Sauvage: Nucl. Instr. and Meth. **152**, 313 (1978).
- 30) S. Nakamura, M. Ohno, N. Awaji, A. Chiha, R. Kitano, H. Nishizawa, O. Asai, M. Takanaka, T. Iida, Y. Yamamoto, M. Shiota, M. Mizota, S. Kawazu, M. Kodaira, K. Kondo, and T. Tomimasu, Proc. 2nd European Particle Accelerator Conf. **1**, 472(1990).
- 31) A. R. Lang: Acta Cryst. **12**, 249 (1959).
- 32) K. Haruta: J. Appl. Phys. **36**, 1789 (1965).
- 33) A. L. Andersen and L. Gerward: Phys. Status Solidi a **23**, 537(1974).
- 34) W. Ludwig, P. Cloetens, J. Hartwig, J. Baruchel, B. Hamelin and P. Bastie: J. Appl. Cryst. **34**, 602 (2001).
- 35) K. Kajiwara, S. Kawado, S. Iida, Y. Suzuki, and Y. Chikaura, Phys. Status Solidi A **204**, 2682 (2007).
- 36) H. Sumiya and S. Satoh, Diamond Relat. Mater. **5**, 1359 (1996)
- 37) H. Sumiya, J. Cryst. Growth, **178**, 485 (1997)
- 38) W. Wierchowski and M. Moore, Acta Phys.Pol.A **82**, 185(1992).
- 39) A. R. Lang, Diamond Relat. Mater. **2**, 106(1993).
- 40) A. Yacoor and M. Moore, Mine. Mag. **57**, 223(1993).
- 41) A. R. Lang, J. Appl. Crystallogr. **27**, 988(1994).
- 42) W. Wierchowski and M. Moore, ActaCrystallogr. Sect. A: **51**, 831(1995).
- 43) G. Kowalski, M. Moore, G. Gledhill, and Z. Maricic, Diamond Relat. Mater. **5**, 254(1996).
- 44) M. Moore and W. Wierchowski, Philos. Trans. R. Soc. London. **A357**, 2671(1999).
- 45) M. Moore, J. Phys.: Condens Matter **21**, 364217(2009).
- 46) H. Sumiya and K. Tamasaku, Jpn.J.Appl.Phys.**51**, 090102(2012).
- 47) Y. Kato, H. Umezawa, H. Yamaguchi, and S. Shikata, Jpn. J. Appl. Phys.**51**, 90103(2012).
- 48) M. Kasu, R. Murakami, S. Masuya, K. Harada, and H. Sumiya, Appl. Phys. Express **7**, 125501(2014).
- 49) M. Moore, S. G. Nailer, and W. Wierchowski, Crystals **6**, 71(2016).
- 50) 菊田惺志, X線散乱と放射光科学 (基礎編), 東京大学出版会, (2011).
- 51) C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, Nature Methods **9**, 671, (2012).
- 52) 金属物理学序論, 幸田成康, コロナ社 (1973).
- 53) W. R. Tyson, Philos. Mag., **131**, 925(1966).

54) S. Merkel, R. Hemley, H. Mao, Appl. Phys. Lett., **74**, 656(1999).

謝辞

本研究を行うにあたり，終始暖かい激励と多くのご指導，ご鞭撻を賜りました水野 薫教授（島根大学総合理工学部（現：島根大学教育学部））に心より感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり，多くのご意見，ご指導を賜りました山田容士教授（島根大学総合理工学部）に深く感謝いたします。

放射光実験を行うにあたり，多くのご指導，ご援助を賜りました岡本博之先生（金沢大学医薬保健研究域保健学系）に心より感謝いたします。

また，画像処理についてご指導を賜りました藤森 茜先生（つくば国際大学保健医療学部）にも厚くお礼申し上げます。

放射光の実験に協力いただいた海野秀友様（金沢大学），鈴木和哉様（島根大学），高野駿太郎様（金沢大学）に心よりお礼申し上げます。

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設での実験にあたり，多くのご支援を賜りました同施設の杉山 弘先生と平野馨一先生にも厚くお礼申し上げます。

最後に本研究を行うために必須である超高压実験用のダイヤモンドを提供していただき，さらに高压力の印加まで行っていただいた，中野智志先生（物質・材料研究機構）に深く感謝いたします。