

実習 高温高压ビームライン：BL04B1

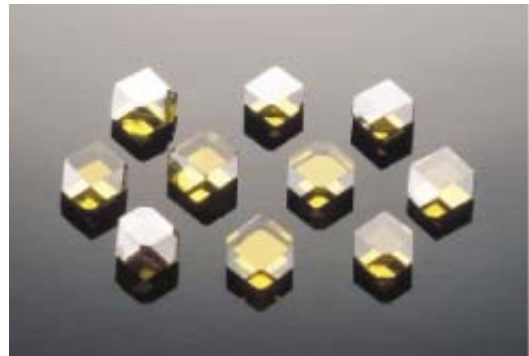
(財)高輝度光科学研究センター 舟越賢一

はじめに

温度や圧力が変わると物質の状態（性質）は通常我々が見ている状態（性質）とは大きく異なったものに変化する。例えば柔らかい黒鉛に一定以上の温度圧力をかけると非常に硬いダイヤモンドへと変化する。天然のダイヤモンドは、地球深部の高温高压状態におかれた黒鉛が変化して生成されたものである（図1）。本実習では、実際に黒鉛に高温高压をかけたときにダイヤモンドができるかどうかを体験する。



天然ダイヤモンド



人工ダイヤモンド

図1 天然および人工ダイヤモンド

ダイヤモンド合成

ダイヤモンドの人工合成は、1955年にアメリカの General Electric (GE)社によって初めて報告された。近年では、さらに技術開発が進んで1カラットサイズ（5～6mm 径）以上の大粒で良質なダイヤモンド結晶が生産されるようになってきている。

ダイヤモンドの合成方法にはいくつかあるが、現在実用化している方法としては 静的高圧下で金属溶媒を用いる合成法、 衝撃加圧（動的高圧）による黒鉛の直接変換法、 低圧下での気相合成法（CVD）がある。この中で、単結晶が比較的再現性良く合成できるのが の方法で、膜成長法と温度差法の2つの方法がある。膜成長法は、1mm以上の大型の単結晶は合成できないが、ダイヤモンド合成に必要な温度圧力条件を与えれば、比較的短時間に合成することが可能である。一方、

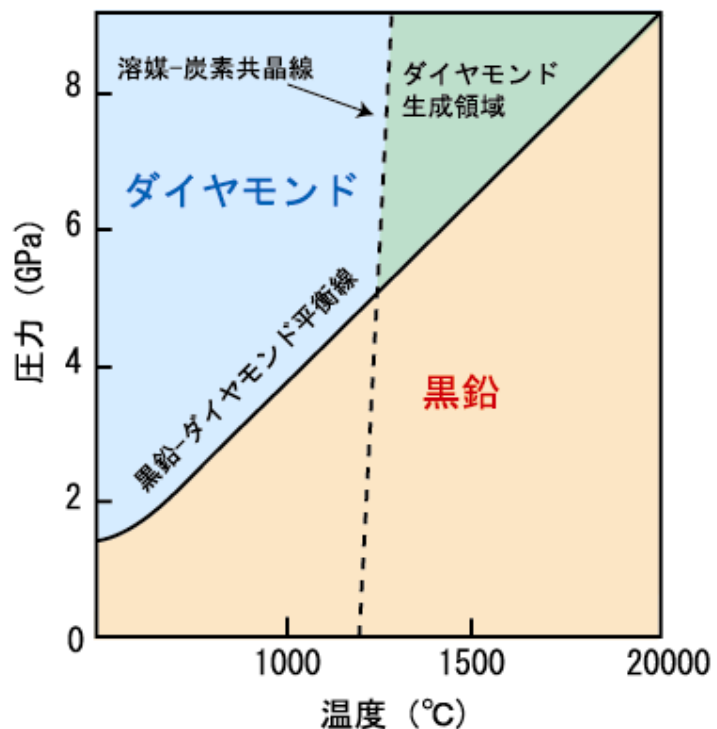


図2 金属溶媒を用いたときのダイヤモンド生成領域

温度差法は、数ミリ程度の良質な大型単結晶の合成が可能であるが、実験手法が複雑であり、また適切な温度圧力条件を長時間保持する必要がある。本実習ではこの膜成長法を用いる。

膜成長法は1955年に初めて成功した人工ダイヤの合成法で、黒鉛と鉄、ニッケル、コバルトなどの金属溶媒を共融点以上の温度で、かつダイヤモンドが熱力学的に安定な温度、圧力条件に保持して、黒鉛をダイヤモンドへ変換する。ダイヤモンド合成のために必要な温度圧力条件を図2に示す。黒鉛-ダイヤモンド平衡線と、溶媒-炭素共晶線に囲まれた領域、すなわち1300、5 GPa以上の温度圧力になると黒鉛が溶媒中に溶解し、その溶液からダイヤモンドが晶出する。

いったんダイヤモンドが生成すると、黒鉛とダイヤモンドの界面には数十マイクロメートルほどの金属膜が形成され、この膜を通して黒鉛から炭素が運び込まれてダイヤモンド結晶が成長していく（図3）。このことから、この合成法は膜成長法と呼ばれ、肉眼では観察できない小さな粉末状（数十ミクロン程度）のダイヤモンド結晶が多数得られる。

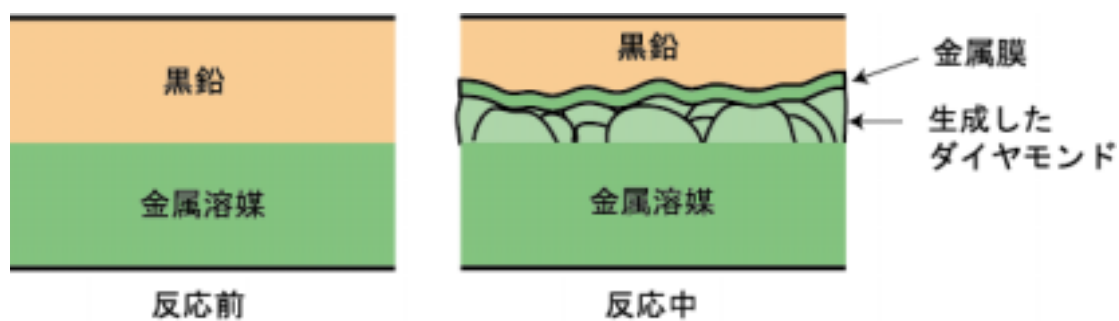


図3 ダイヤモンドの生成状態（膜成長法）

高温高圧実験

膜成長法によるダイヤモンド合成は、黒鉛と金属溶媒とを収容した試料セルを高温高圧装置に収容し、およそ 1400 、7 万気圧（約 7 GPa）の高温高圧条件に保持して行う。実験に使用する高温高圧装置は BL04B1 ビームラインに設置されている SPEED-1500 を使用する（図4）。



図4 高温高圧装置（SPEED-1500）

SPEED-1500 は上部のピストンを油圧によって押し出してアンビルと呼ばれる金型を圧縮する高圧装置である（図5）。アンビルは第1段、第2段に分かれており、実験に使用する試料セルは第2段アンビルの内部に設置される。

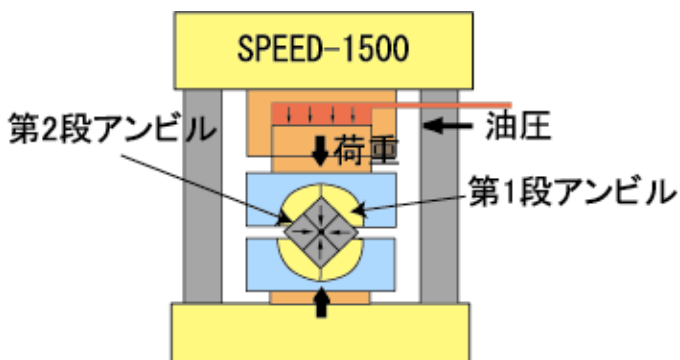


図5 高温高圧装置の加圧方法

黒鉛からダイヤモンドへ変化する様子は放射光を使ったX線回折法によって

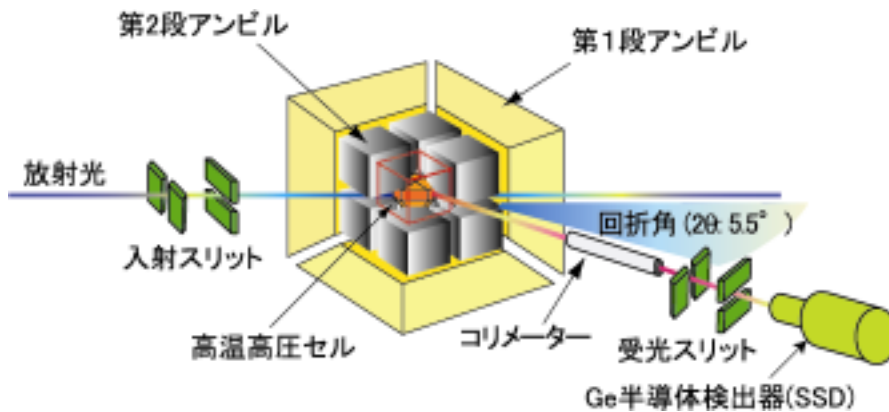


図6 高温高压X線回折測定

観察する。図6にX線回折測定の図を示す。高温高压下のX線回折測定は、放射光をアンビルの隙間を通して入射し、試料からの回折X線を検出する。X線回折法は、入射X線の波長(λ)と回折角(2θ)とを変化させることにより、試料の格子定数(d)を計測する。図6において、入射するX線の波長を λ ()、回折角(2θ)、試料の格子定数を d () とすると、Bragg の法則より次のような関係になる。

$$2d\sin\theta=\lambda$$

ここで入射X線のエネルギーを E (KeV) とすると、 $E=12.398/\lambda$ の関係が成り立つので、上式は次のように書き直される。

$$2d\sin\theta=12.398/E$$

X線回折測定は図6のように回折角(2θ)を固定して検出器(Ge 半導体検出器)を設置した場合、エネルギー E_i のX線が試料に入射したときに Bragg の法則によってそれに対応する格子定数 d_i の回折線が検出される。したがって、入射するX線エネルギー E を幅広く変化させると、複数個の

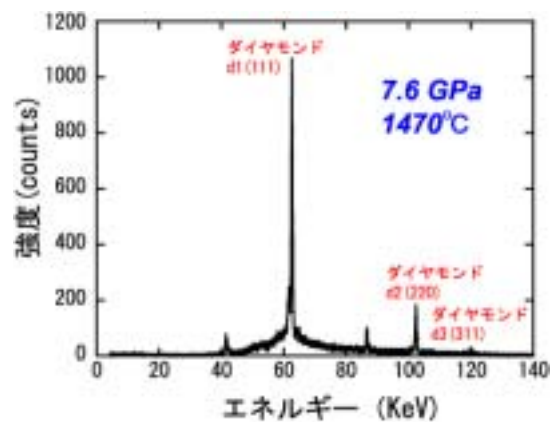


図7 ダイヤモンドのX線回折パターン

格子定数 (d_1 , d_2 , d_3 , ...) に対応する回折 X 線が検出される。BL04B1 では入射 X 線にエネルギー幅がおよそ 20 ~ 150KeV の白色 X 線を使用する。図 7 にダイヤモンドの X 線回折パターンを図を示す。試料セルに黒鉛を入れて高温高压状態にすると、黒鉛の回折パターンからダイヤモンドの回折パターンへ変化する様子が観察できる。

実習手順

1. 試料カプセルの中にグラファイトディスクと溶媒金属(Fe-Co)を交互に入れて蓋を閉じる(図 8)。
2. 用意されている試料セル(8面体)のパーツを順に組み立てる。

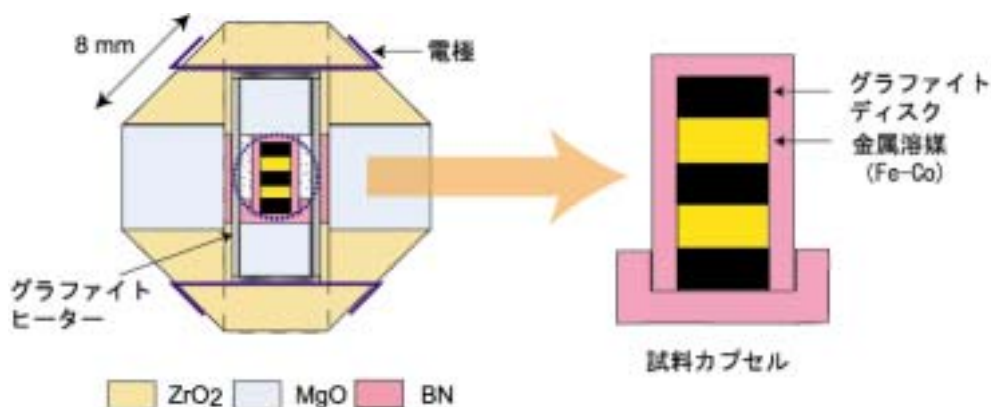


図 8 高温高压試料セル(8面体)の断面

3. 試料セルを第 2 段アンビル(1 辺 27mm 角のタングステン・カーバイド製)中にセットする(図 9)。
4. 組み上がった第 2 段アンビルを高温高压装置(SPEED-1500)の第 1 段アンビル中にセットする。
5. CCD カメラで試料セルを観察し、測定する位置を決める。
6. 回折角(2θ)を 5.5° に固定し、グラファイト試料の X 線回折測定を行う。

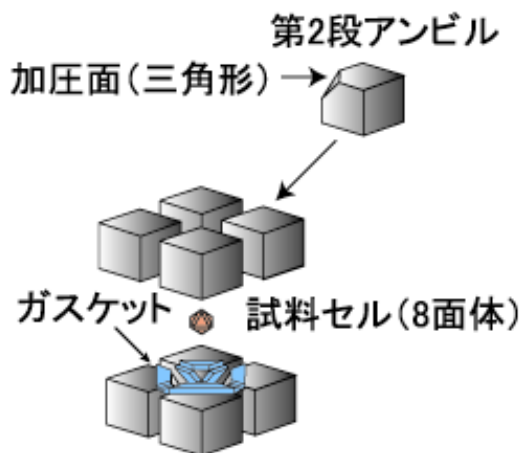


図 9 試料セルとアンビルの組み上げ

7. 試料セルを約 7 GPa まで加圧した後、交流電源から電気を流して試料セル内部のヒーターを加熱する。上手くいけば、およそ 1400 くらいでダイヤモンドが生成する。
8. ダイヤモンドの核生成を X 線回折測定によって確認できたら、さらに押し込んで核を成長させる。
9. 核成長したダイヤモンドを X 線回折測定により確認した後、試料セルを急冷して徐々に減圧する。
10. 試料セルを高温高压装置 (SPEED-1500) から取り出し、試料カプセル中に生成したダイヤモンドを顕微鏡によって観察する。