

# 人工ダイヤモンド

## (3)

人工ダイヤモンド結晶の表面構造については Tolansky と筆者が 位相差顕微鏡および干渉法によって詳細な研究を行ない 天然ダイヤモンドとは異なった2・3の特徴を明らかにした。その結果は次のごとくである。八面体面には 二種類の全く異なった表面構造が観察された。第1の構造は ちょうどサンゴの枝のような構造で 1例を第18図 a b に示した。a 図は位相差顕微鏡写真 b 図は干渉写真である。この構造は八面体面の対称性に全くしたがわらない 非結晶学的な方位をもっており 幹の部分 (位相差顕微鏡写真上で白くあらわれている部分) が主山脉で 枝の部分がこれからわかれている尾根 枝と枝との間が谷となっている。したがって この構造は おそらくダイヤモンド自身のものではなく この面を被覆している Ni 等の金属触媒の薄膜のもつ構造であろうと推定される。

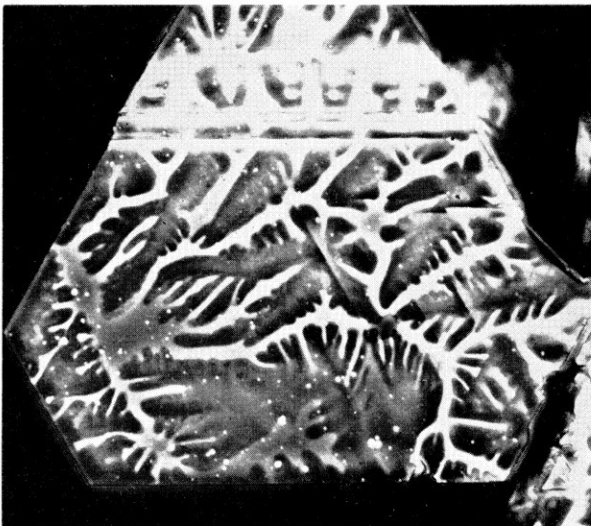
既述のように 石墨から人工ダイヤモンドへの転移は金属触媒の薄膜を通して行なわれるのであるから これがそのまま結晶面上を被覆しているのであろう。

しかし ここで注意しなければならないことは 第18図 a b 両図に明りように認められ また第19図の高倍率写真にもみられるように 八面体面に平行な方位をもつ三方向の線群の存在である。これらの線のところで構造が少しずつつれているから これらの線は 成長中に起こったすべりないし断層による線であろう。しかもそれらは ダイヤモンドの対称性に完全に支配されている。つまりこのことは 八面体面を被覆している上記

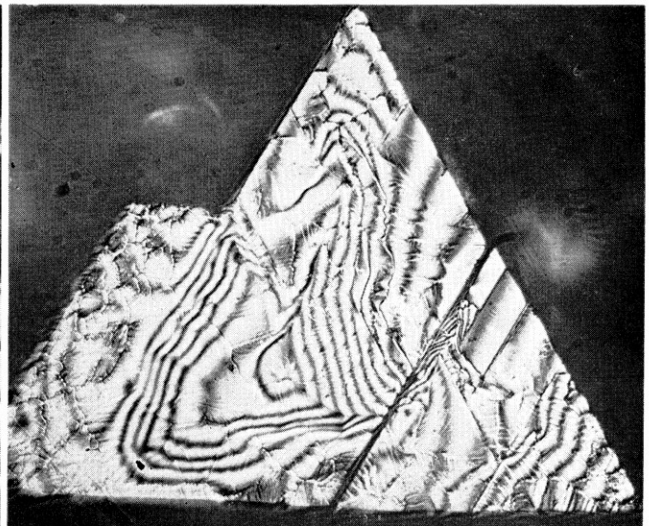
の金属触媒の薄膜が 結晶構造的に内部のダイヤモンドとほとんど連続的 いかえれば平行連晶位置をもって存在することを示している。これについては 後述の X-線の研究結果でも示されており 現在では人工ダイヤモンドが金属触媒の存在なしには成長しえないことを考え合わせると まことに興味深いものがある。

第2の表面構造は 天然ダイヤモンドと性質的には全く同じ構造で 1例を第20図 a b で示す。これは 明らかにダイヤモンドそのものの構造で 天然ダイヤモンドの場合と全く同様に 八面体面の三角形と同方位をもつ三角形の成長丘 成長層および逆方位をもつ三角形のくぼみの trigons の存在が認められる。同時に 三方向に走るすべり線 断層線が多数認められ 干渉写真上の干渉縞のずれからこれらの線が 渦巻転位ないし FrankRead 源の転位の性質をもっていることがわかる。(第21図 ab) つまり これらの線の一端では ずれが零で他の端に行くにしたがって ずれの量がふえているかあるいは 線の両端でずれが零で中央部で最大値に達していることが認められる。第22図 a b は この種の構造の高倍率位相差顕微鏡写真であるが 多数の微細な trigons と不完全菱形の凹所がみられる。この写真でとくに注意をひかれる点は trigons と不完全菱形凹所等がすべり線 断層線に沿って配列していることである これにより trigons 等の成因について 次のように考えることができる。

ダイヤモンドが成長している途中に 結晶内部の各所で何回にもわたってすべりや断層が起り この線が表面上にずれを生ずる。あるいは不純物の存在 積み重なり不整等によって転位が形成され それが累積される結果 成長中の結晶表面にずれが作られる。八面体面に平行にひろがる成長層は このずれないし断層崖に達したとき これをのり越えることができず そこでひろ



第18図 a. 人工ダイヤモンドの八面体面上にみられるサンゴ状の模様 (位相差顕微鏡写真)



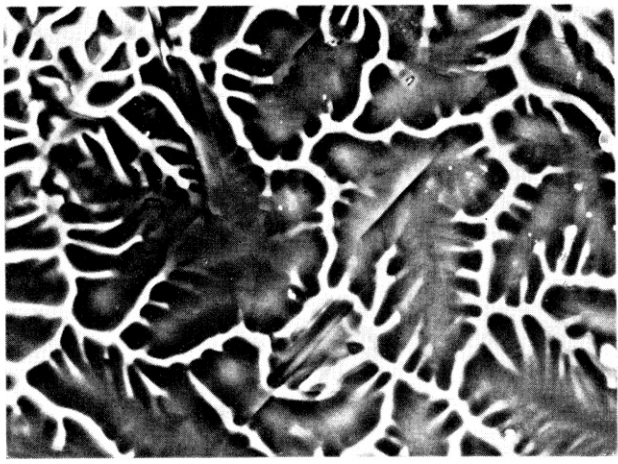
第18図 b. 左に同じ (干渉写真)

がりを停止する。断層線は三方向に走り 成長層もまた三角形をとるから この結果直線の稜をもった正三角形のくぼみ すなわち trigons ないしは二辺のみからなる不完全菱形のくぼみが形成されるのである。つまり trigons 等の成因は この結果からみると明らかに成長の結果形成されたもので etching によるものではない。

この目で天然ダイヤモンドの八面体面をみなおしてみると 多くの trigons が一線上に配列していることがわかる。つまり天然ダイヤモンドの場合 trigons は人工ダイヤモンドの場合と全く同じ機構で形成されたのであるが 成長がゆっくりと行なわれたために 断層線 すべり線などが明りように表面にあらわれなくなってしまったのであるということができよう。

以上のほかに 人工ダイヤモンドの八面体面の表面構造で天然のそれと著しく異なる点は 第23図 a b にその例を示したような骸晶状の表面構造が しばしば認められる点である。この種の表面構造は天然の場合ほとんど認められない。この構造は明らかに結晶成長が急速に行なわれた結果 面を完全に形成することができず 一部分を埋め残したためにつくられた構造である。天然と人工との成長条件の相違が こういうところにもはっきりとあらわれているのだといえよう。

十二面体面には とくに特徴的な表面構造は観察されなかったが 六面体面は 天然のそれとは全く異なった表面構造を示している。この面上で 天然ダイヤモンドでは従来観察されなかった渦巻模様が観察されたのである。第24.25.26図にその数例を示す。これらは位相差顕微鏡写真である。いずれも典型的な渦巻模様をもっており 六面体面の4回対称性に応じた四角型に近い形をとっている。それに稜に沿ってみられる細かい構造もまた四角形をとっているので この構造が明らかにダイヤモンド自身のものであることがわかる。渦巻の中心は 偶に近いところに存在する場合は最も多く

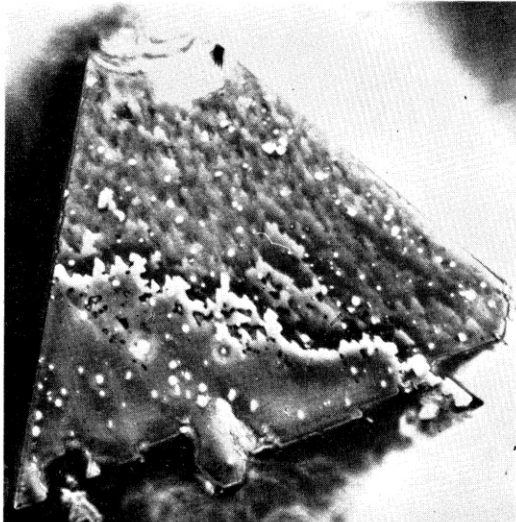


第19図 人工ダイヤモンドの八面体面上のサンゴ状模様 三方向に走るすべり線に注意 (位相差顕微鏡写真)

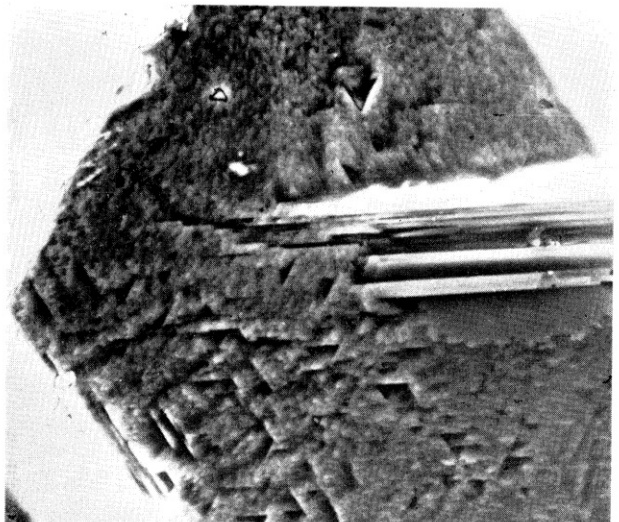
まれには面の中央に存在することもある。また転位が成長中か 成長停止後に移動したことを示す線も観察されている。(第27図)

渦巻成長層の厚さは 数百 Å のオーダーである。このような渦巻模様は 結晶面上に渦巻転位が露呈している場合につくられる表面構造で その過程は 第28図に概念的に示した。

従って 渦巻模様が存在するという事は ダイヤモンドの結晶中に 内部的ゆがみが存在することを示しているといえ これは おそらくダイヤモンド構造の一部を置換して存在する Ni<sub>3</sub>C に帰因するものと考えられる(詳しくは後述) また人工ダイヤモンドの六面体面の特徴でとくに強調されるべきことは 天然ダイヤモンドの同種面が常に粗で 成長層の発達が発達が全然認められなかったのとは対比的に 人工ダイヤモンドの六面体面上には第29図の位相差写真 第30図の干渉写真からもよくわかるように 成長層が発達しており かつ面が非常に平坦なことである。既に述べたように 結晶構造的



第20図 a. 人工ダイヤモンドの八面体面 (位相差顕微鏡写真)



第20図 b. 人工ダイヤモンドの八面体面の位相差顕微鏡写真 (trigonsが見られる)

に また原子間の結合のしかたからダイヤモンドを解析すると ダイヤモンドが安定条件下で成長した場合には成長層は八面体面上にのみ発達し 六面体面上には全く発達しないはずである。人工ダイヤモンドの六面体面上に成長層が発達しているという事実は 人工ダイヤモンドが広い意味で安定な条件外 (たとえば 低温域とか急速な成長などの) で成長したことを示しているものといえよう。

### X 線 的 性 質

人工ダイヤモンドの X-線の研究は Lonsdale と Milledge によって行なわれ 天然ダイヤモンドとはかなり違ったX-線反射を示すことが明らかにされた。なお これより前 General Electric Co, の研究所の人たちによって 人工ダイヤモンドは天然のものと全く同じ X-線反射を示し 両者の間に区別をつけることはできないと報告されていた。Lonsdale, Milledge によると 人工ダイヤモンドは 天然のものと全く同じ X-線反射点を示すが その上につぎのような余分の反射点が存在するという。

- (1) 天然のものには全くみられない 200 反射が 人工ダイヤモンドにはかなり強くあらわれる
- (2) ダイヤモンドの構造には許されていない反射 すなわち  $hkl$  が偶数  $h+k+l=4n+2$  などの反射が認められる
- (3) 通常のダイヤモンドの反射点のほとんどすべてがかすかな衛星状の反射点を伴っている この反射点は  $a_0=3.539\text{\AA}$  の面心立方格子をもった物質の反射点に相当する
- (4) G. E. 製のダイヤモンドは ほとんど双晶をなしており かつそれと平行して衛星状反射点のものをなす物質も 同じように双晶している

このような事実から 人工ダイヤモンドは 実には純粹

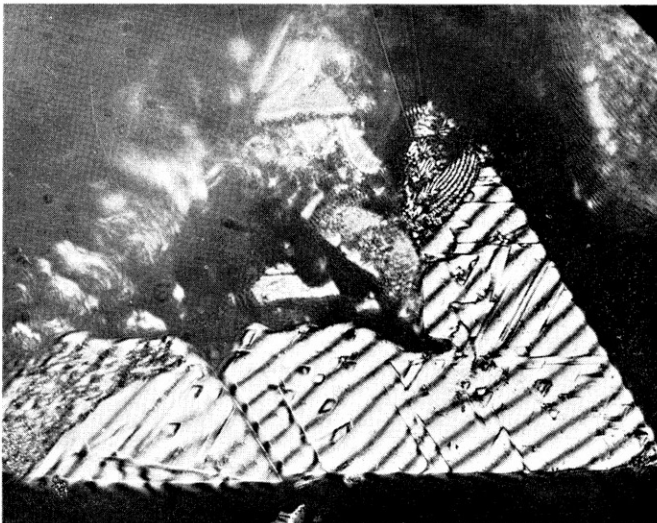
なダイヤモンドだけで構成されているのではなく ダイヤモンドの結晶格子の一部が 他の物質によって置きかえられており かつその物質はダイヤモンドの構造と全く同方位をもって存在しているのであろうと 想像される。そのような可能性のある物質として 面心立方格子をもった  $Ni Ni_xC$  ないしはほかの  $Ni$  化合物が考えられるのである。事実 G. E. 製の人工ダイヤモンドを分析すると ふつう約 0.2% 最大 3% の  $Ni$  が含まれており この量は 上記の反射を与えるのに十分な含量である。このことは 人工ダイヤモンドが  $Ni$  などの金属触媒の薄膜を通して晶出することと まことによく対応しており また既述の八面体面を被覆し かつダイヤモンドの構造と連続的で同方位をもった触媒膜の存在とも密接な関連をもっていることといえよう。つまり この種の金属触媒の薄膜の一部がダイヤモンドの成長に伴って 構造中にとりこまれてきたのであろう。

このような事実 および ダイヤモンドと石墨との結晶構造的類似性からおしはかって Lonsdale および Milledge は 石墨からダイヤモンドへ転移する過程をつぎのように考えている。第 31 図に示したように 六方晶系の石墨の結晶構造から 菱面体晶系の石墨に移り その C 軸方向の長さが高圧によって圧縮され 中間的な段階を通してダイヤモンドの結晶構造へと転移する。その過程で  $Ni$  ないし  $Ni_xC$  がダイヤモンド格子中に入りこむのであろうと考えられる。

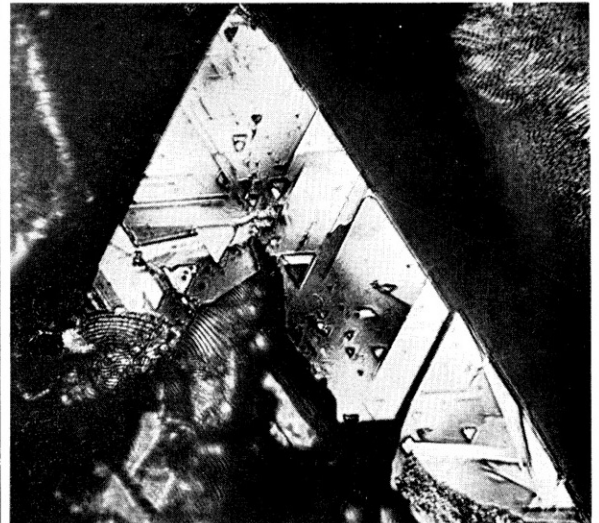
### 天然と人工のダイヤモンドの 特性の違いが生ずる原因

さてここで両者の相違点をまとめてみよう 両者の間でとくに著しく相違する点は

- (1) 人工ダイヤモンドだけに樹枝状晶 骸晶状構造が認められる
- (2) 人工ダイヤモンドだけに渦巻模様が観察された



第 21 図 a. 人工ダイヤモンドの八面体面の干渉写真



第 21 図 b. 同左 高分数干渉写真(trigonsおよびすべり線に注意)

- (3) 人工ダイヤモンドのみに 六面体面上に成長層が観察された
- (4) 天然ダイヤモンドでは きわめてまれな六面体型の結晶が 人工ダイヤモンドには多くみられる
- (5) 人工ダイヤモンドの結晶格子の一部は  $NiNi_3C$  など置換されている

そして人工ダイヤモンドと天然ダイヤモンドとの晶出条件の根本的な相違は

- a) 天然ダイヤモンドは 地質学的な長時間を要して晶出したのに対して 人工ダイヤモンドは せいぜい10分くらいで晶出している
- b) 天然ダイヤモンドには触媒が存在したとは考えられないが 人工ダイヤモンドの晶出には 金属触媒の存在が必須の条件である

の2点である。この相違点から 両者の特性の相違を考えると (1)の事実は明らかに a)に帰因し (5)は b)に帰因するものといえる。また(2)の事実は  $Ni_3C$  などの置換によって生じた格子のゆがみに原因するものと考えられ (3)はすでに論じたように 広義の安定でない条件下で人工ダイヤモンドが晶出したことによるものであろう。また(4)の事実は 人工ダイヤモンドがしばしば低温 (2,000°C前後) で晶出したためにあらわれた現象である。こうして考えてくると 両者の特性の差は まことにみごとに 両者の晶出条件の差と対応していることがわかる。つまり現在の合成技術・知識によって ダイヤモンドを合成しようとする際 触媒を用いるといったような いわばある種のゆがみを結晶化の過程に導入しないかぎり 合成が不可能であり そのためこのように天然のダイヤモンドとは異なった特性をもつに至ったのだといえる。

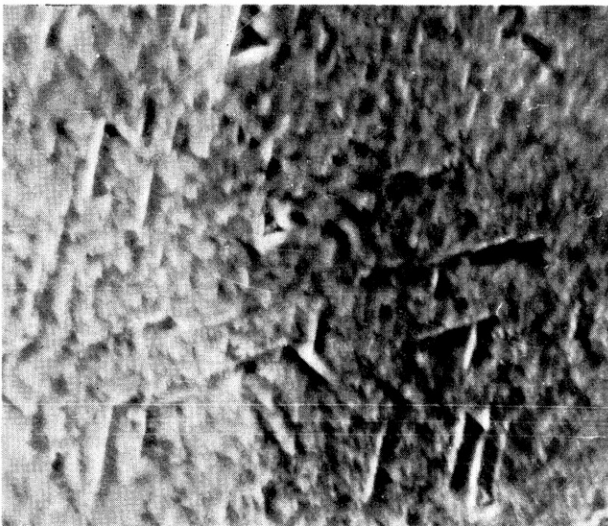
### 人工ダイヤモンドの将来・応用

たとえ多少ゆがんだ形ではあるが ともかく科学者の

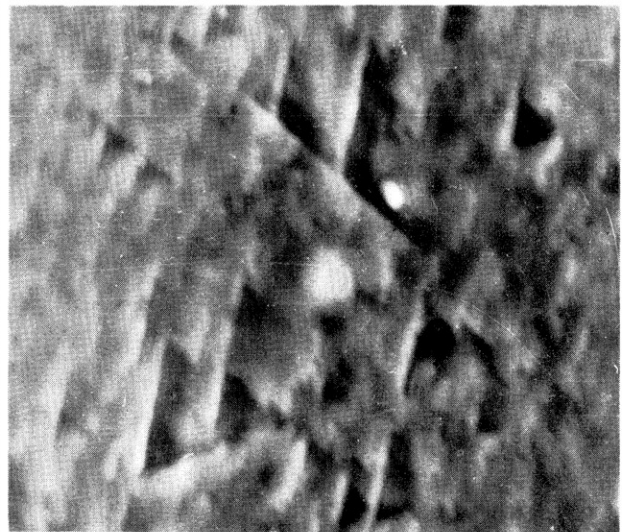
長い夢であったダイヤモンドは ついに人間の手で作られるに至った。G. E. では 1957年10月までに 上記の方法で 10万カラットの人工ダイヤモンドを合成し 1958年中には100万カラットあまりを合成した。これは天然ダイヤモンドの市場価格に ある程度の影響をおよぼすに十分なほど大きな量である。これらの人工ダイヤモンドはすでに市販され出し 工業用途として使われ始めている。ただ現在では 粒度がはなはだ小さいため 研磨材等のかぎられた用途にしか使い道がないが おそらくいずれは大型の結晶ができるようになり ダイヤモンドビットなどにも使える時代がくることであろう さらに宝石として使えるほど良質なダイヤモンドが合成される日も けっして夢ではないといえよう。ただそうなるためには 合成法に飛躍的な変革がなければならぬであろう。というのは 現在の人工ダイヤモンドはむりやりに成長させられたいわば早熟児であり 天然のものは地質的な長い時間をかけて ゆっくりと熟成された いわば円熟児である。

宝石として使いうるものになるためには 人工のものもまた円熟児とならねばならない。そのためには 熟成に要した時間のファクターを 何らかの方法で克服する必要がある。これは なかなか容易ならぬ仕事である。しかしながら 早熟児は早熟児なりの長所を持っていることを最後に一言付け加えて将来性のある人工ダイヤモンドのために弁護しておきたい。それは 人工ダイヤモンドを用いて研磨する場合 天然ダイヤモンドよりも 研磨効率が約35%も高いということである。天然ダイヤモンドよりもそれだけよく 早く研磨することができるわけで 人工ダイヤモンドの結晶に樹枝状晶とか 集合晶 双晶などのひん度が高く それだけ偶や稜などの部分が多く存在しているのに原因しているものと考えられる。早熟児は早熟児なりの特徴を発揮しているので まことにほほえましく思われる。(おわり)

(技術部 地球化学課 砂川一郎技官)

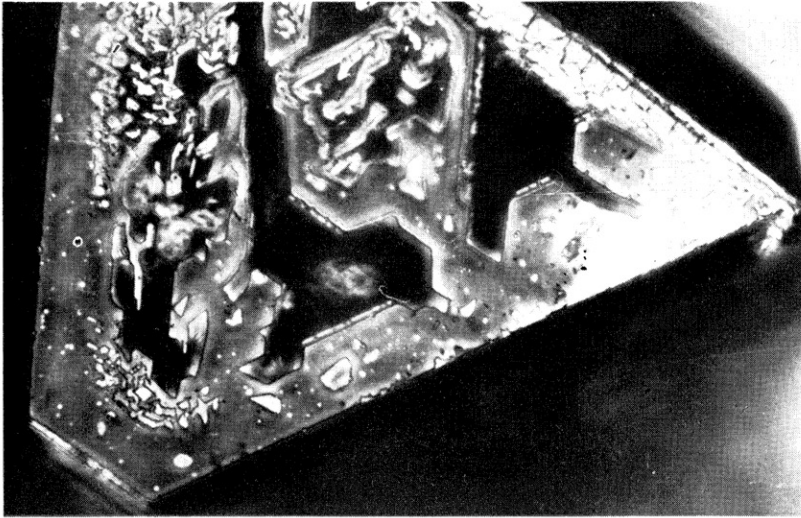


第22図 a. 人工ダイヤモンドの八面体面に見られる trigons およびすべり線の高倍率位相差顕微鏡写真



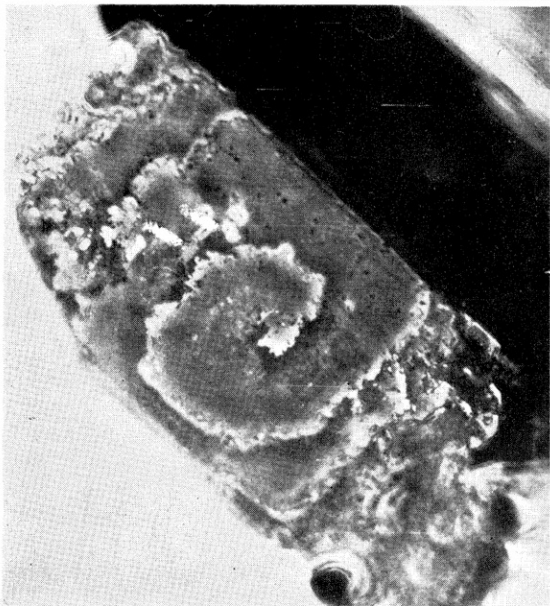
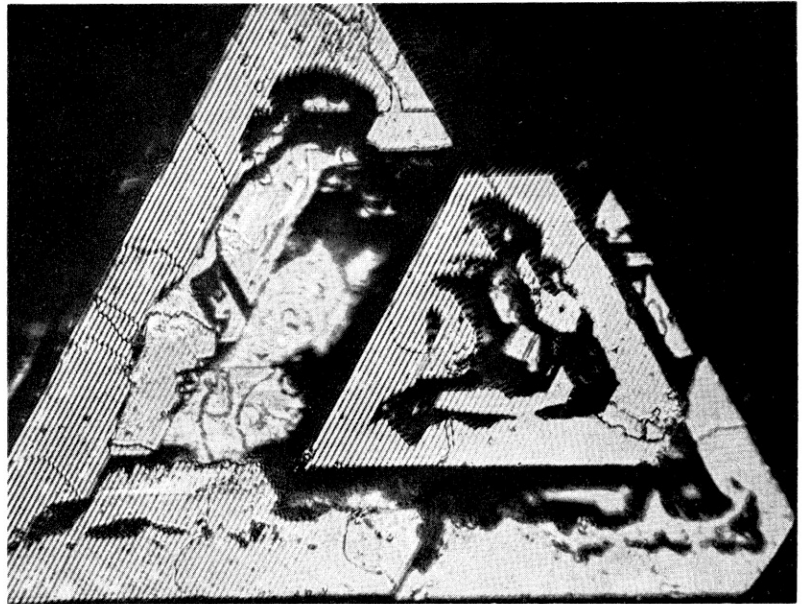
第22図 b. 同 左



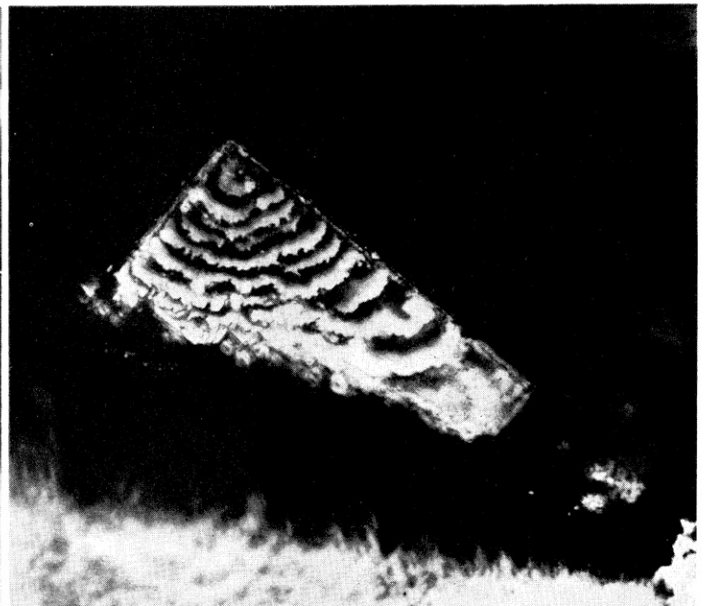


← 第23図 a  
人工ダイヤモンドの  
八面体面の骸晶状構造  
(位相差顕微鏡写真)

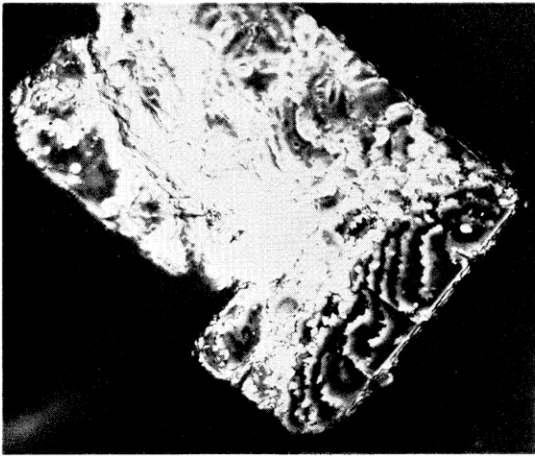
→ 第23図 b  
上図の  
(干渉写真)



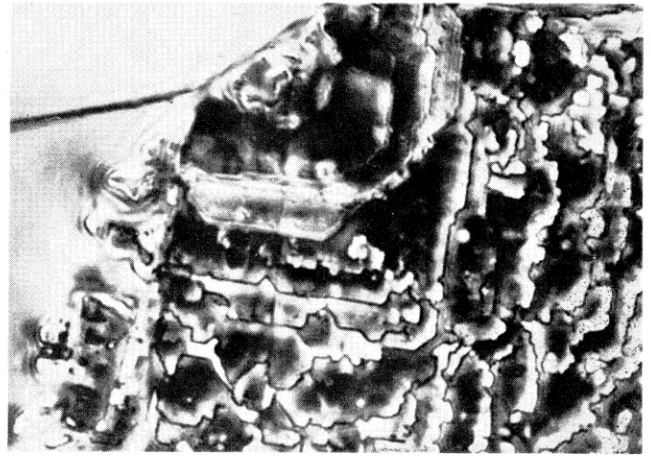
第24図 人工ダイヤモンドの六面体面上に発見された渦巻き成長層(位相差顕微鏡写真)



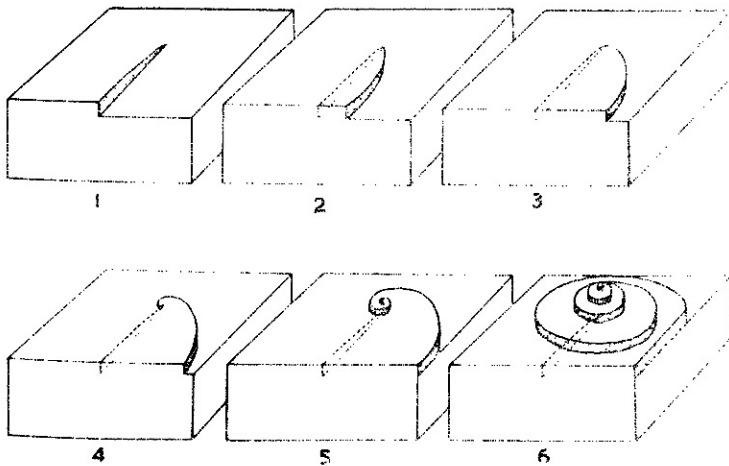
第25図 左に同じ



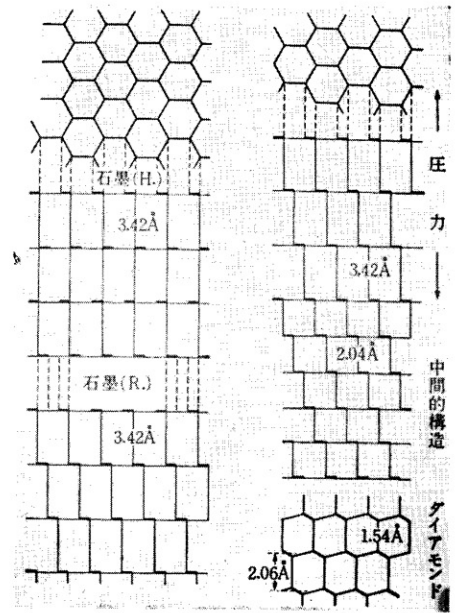
第26図 人工ダイヤモンドの六面体面にみられる渦巻き成長層とすべり線 (位相差顕微鏡写真)



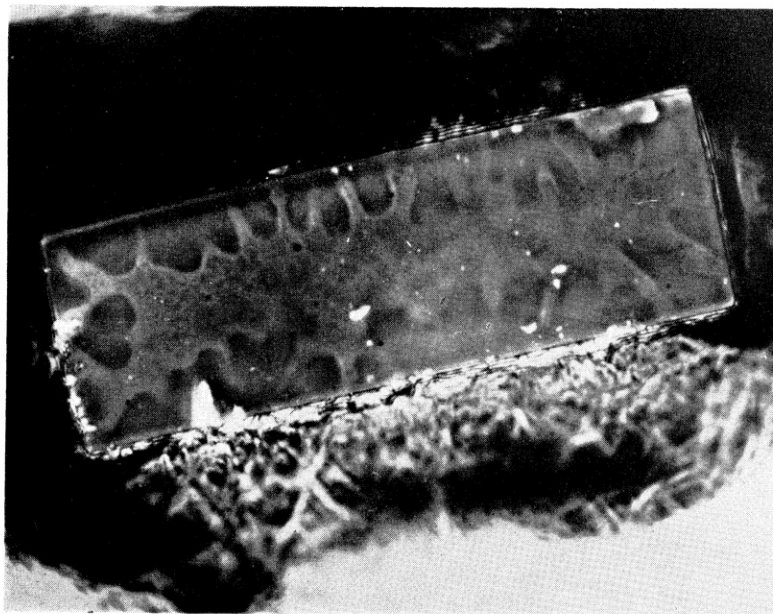
第27図 人工ダイヤモンドの六面体面にみられる渦巻き成長層と転位の移動した線 (位相差顕微鏡写真)



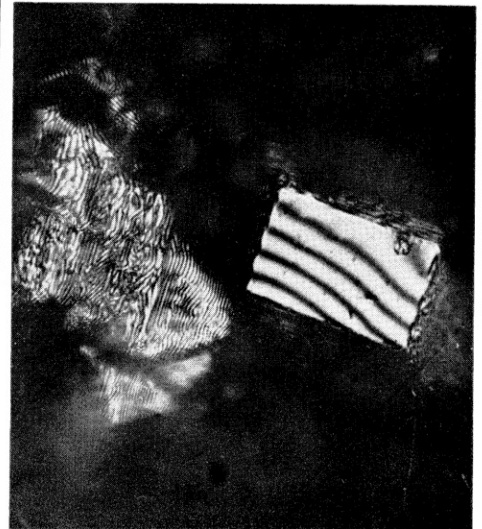
第28図 渦巻き転位(screw dislocation)から渦巻き成長層ができる過程



第31図 石墨からダイヤモンドへの転移の過程の一解釈 (Grenville-Wells and Lonsdale による)



第29図 人工ダイヤモンドの六面体面 その平坦さに注意 (位相差顕微鏡写真)



第30図 人工ダイヤモンドの六面体面の干渉写真