

ダイヤモンドに関する研究

1 9 9 4

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第80号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 研究概要	1
1.2 研究構成員	2
1.3 ダイヤモンド研究会	2
1.4 執筆分担	2
2. ダイヤモンドの低温での気相合成	3
2.1 はじめに	3
2.2 500°C以下での成長	3
2.3 低温下での成長への紫外光の影響	7
2.4 ダイヤモンドの成長へのマイクロ波電力の影響	11
2.5 おわりに	15
3. ダイヤモンド表面の水素化反応	18
3.1 はじめに	18
3.2 実 験	18
3.3 結果及び考察	18
3.4 まとめ	24
4. ダイヤモンド単結晶表面の水素吸着構造	25
4.1 はじめに	25
4.2 HREELS法の概要	25
4.3 実 験	26
4.4 結果及び考察	26
4.5 まとめ	31
5. 界面和周波発生 (SFG) 分光法によるダイヤモンド単結晶表面の観察	32
5.1 はじめに	32
5.2 実 験	32
5.3 結果及び考察	32
5.4 まとめ—SFGとHREELSスペクトルの比較—	34
6. ダイヤモンド表面の酸化反応；—酸素吸着構造の変化，燃焼反応速度論—	35
6.1 はじめに	35

6.2	ダイヤモンド表面の酸素吸着	35
6.3	ダイヤモンドの燃焼の化学反応速度論的理解	41
6.4	ダイヤモンドの酸化反応のまとめ	45
7.	CF ₄ プラズマによるダイヤモンド表面のフッ素化	46
7.1	はじめに	46
7.2	実験	46
7.3	結果及び考察	46
7.4	まとめ—プラズマフッ素化の反応機構に関する考察	49
8.	高圧法によるダイヤモンド単結晶の育成	51
8.1	研究の目的	51
8.2	ダイヤモンドに含まれる窒素の構造の合成温度依存性	51
8.3	不純物窒素の結晶内の不均一分布	54
8.4	不純物ホウ素による青色の着色条件	56
8.5	不純物ニッケルの混入条件と光学特性	57
8.6	おわりに	62
9.	衝撃圧縮による合成に関する研究	64
9.1	研究の目的	64
9.2	衝撃回収実験	64
9.3	状態解析実験	68
9.4	まとめ	71
10.	エピタキシャル成長したボロンドープ半導体ダイヤモンド薄膜の 合成と電気的特性に関する研究	72
10.1	はじめに	72
10.2	ホモエピタキシャル成長	72
10.3	結晶の評価	72
10.4	電気的特性	76
10.5	まとめ	80
11.	残された問題と将来の展望	82
12.	研究成果	83
12.1	誌上発表	83
12.2	特許出願	87

1. 研究概要及び構成

1.1 研究概要

本報告書はダイヤモンドの研究としては第4期になる平成元年4月から平成6年3月までの研究成果をまとめたものである。研究内容は大きく分けて、化学気相合成法に関連する研究(第2章—第7章)、静的高圧合成法に関連する研究(第8章)、動的高圧合成法に関連する研究(第9章)、物性測定評価の研究に関連する研究(第10章)から成っている。

ダイヤモンドはその特異な性質から、広い分野で利用される可能性をもった魅力あふれる材料である。機械的性質(高い硬度、弾性率、音速)、熱的性質(高い熱伝導度)、光学的性質(紫外—赤外の広い波長域における透光性、不純物による紫外—可視域における多彩な発光、吸収)、電気的性質(高い絶縁性、不純物による半導体化)、化学的性質(耐蝕性、化学吸着した比表面の安定性、高い生体適合性が期待されること)など、いずれの性質においても際だった特性をもち、またこれらを一つの物質が兼ね備えているところが、特異と呼ばせる所以である。多くの可能性を現実のものとするためには、それぞれの用途に応じた特徴をもつ、材料としてのダイヤモンドを合成できる技術が必要とされる。

合成技術の重要性は応用に限ったものではなく、ダイヤモンド自身についての基礎的な研究に、材料科学の研究に不可欠なものであることを改めて強調しておきたい。研究者が必要とする、あるいは希望する材料が手に入らずには目的とする研究は進まないし、新たな進展も期待できない。今回の成果の一例として、12研究グループとの共同研究による高分解能電子エネルギー損失分光(HREELS)を用いたダイヤモンド単結晶表面の研究(第4章)がある。これはマイクロ波プラズマ法装置によってi)単結晶の(第II, III期の成果)、ii)半導体膜を成長させ(第III期)、そのiii)表面の水素吸着状態を制御できる(今期、第3章)、というこれまでの研究成果を基礎に初めて可能となった実験であった。この結果の一部は筆者にとっては予期せぬもので、一連の研究は成長機構解明に重要な役割を果たすとともに、合成研究にも生かせるものであると考えている。また、これは研究者同志の交流の成果でもある。(一方、一つの合成法についてみると、合成技

術の発展、高度化には合成された試料の評価が不可欠である。合成の技術的水準が高度になるにつれて評価技術も変わっていく必要がある。合成と評価は両輪であり、うまくバランスとれた連携が求められることは言うまでもない。)

このような観点から、第8研究グループではダイヤモンド合成及び評価を中心に研究を行ってきた。

第2章は、マイクロ波プラズマ法を用いた基板温度700°C以下での合成に関する研究成果を述べた。高温で合成した種結晶を用いた研究は有効であった。低温での光照射による明瞭な効果は、今後さらに研究を進める出発点としての意味をもっている。

第3章から第7章にはダイヤモンド表面に関する成果を収めた。表面における反応、吸着構造などは、成長機構の最も基本的な部分であり、以前から興味をもっていたが、科学技術振興調整費による省際基礎研究「炭素の高配位数化機構解明に関する研究」(研究期間、平成3年度—平成5年度)が認められ、研究に着手することとなった。第3章は、粉末試料を用い、赤外吸収スペクトル測定、脱離ガス分析、反応ガス分析、熱重量分析などの総合的な測定から、ダイヤモンド表面の水素化過程、吸着構造を明らかにした。水素は気相合成法において、最も重要な役割を演じているものと考えられる。

この成果の発展として、第4章のHREELSによる単結晶面の水素吸着構造の研究(第12研究グループとの共同研究)、第5章のレーザ分光を利用した同じく単結晶表面の水素の吸着構造の研究(東工大、広瀬研究室との共同研究)が行われた。

第6章には、3章と同様な手法で酸化過程と吸着構造を、第7章にはフッ素の吸着構造を調べた結果を報告した。酸素、フッ素いずれも、気相合成法では重要な役割を果たす元素である。

第8章には、静的高圧合成における重要な課題である「不純物制御」に関する研究の一環として、前期までに確立した大型単結晶育成技術を基礎に、ダイヤモンド格子に取り込まれる窒素、ホウ素、ニッケル中心について調べた成果を収めた。特に、金属不純物についての研究例はまだ少ない。

第9章は衝撃圧縮による約80GPaまでの炭素相の

合成に関する研究，その場観察技術の研究に関する成果を述べた。特に，複雑な反応過程を解明するために，その場観察に関する継続的な努力が払われていることに特徴がある。

第10章では，気相法で達成できる結晶性とその評価についての一環として，ダイヤモンドを基板とし，その上に種々の合成条件でP型単結晶膜を成長させ，電子回折，電氣的測定，特に結晶性を反映するホール係数の測定結果を述べた。

1.2 研究構成員

第8研究グループ 平成元年4月—平成6年3月
総合研究官

佐藤洋一郎 (平成元年4月—平成6年3月)

主任研究官

加茂睦和 (平成元年4月—平成5年3月)

先端機能性材料研究センター併任

(平成5年4月—平成6年3月)

神田久生 (平成元年4月—平成5年3月)

先端機能性材料研究センター併任

(平成5年4月—平成6年3月)

関根利守 (平成元年4月—平成6年3月)

研究員

安藤寿浩 (平成元年12月—平成6年3月)

ローソン サイモン (Simon C. Lawson)

(平成4年4月—平成5年3月)

特別研究員

山本一雄 (平成5年10月—平成6年3月)

技術職員

大沢俊一 (平成元年4月—平成6年3月)

客員研究官

楠 勲 (平成元年4月—平成6年3月)

近藤建一 (平成元年4月—平成6年3月)

1.3 ダイヤモンド研究会

回	年月日	議 題	外部出席者
4	元. 8. 15	ペンシルバニア州立大学におけるダイヤモンド研究	W. A. Yarbrough (Pennsylvania State Univ.)
5	元. 10. 12	高圧下のガス爆発反応に関する理論的シミュレーション	F. H. Ree (Livermore Natl. Lab.)
6	5. 8. 16	フィリップス研究所でのダイヤモンド研究	P. K. Bachmann (Philips Research Lab.)
7	5. 9. 3	NRLにおけるダイヤモンド研究	J. E. Butler (Naval Research Lab.)

1.4 執筆分担

1章：佐藤洋一郎

2章：加茂睦和

3章—7章：安藤寿浩

8章：神田久生

9章：関根利守

10章：安藤寿浩

11章：佐藤洋一郎

2. ダイヤモンドの低温での気相成長

2.1 はじめに

ダイヤモンドの気相合成法が確立され、合成条件とダイヤモンドの質や形状との関係についても明らかになってきた。ダイヤモンドの合成は通常700°Cから1000°Cの基板温度で行われているが、これはダイヤモンドの実用的な成長速度がこの領域で得られていることが大きな理由となっている。一方、合成されたダイヤモンドの不純物や欠陥など品質を考慮に入れたとき、この温度領域が合成温度として適当であるかについては検討の余地が残されている。

マイクロ波プラズマ法によって850°Cで合成された高品質ダイヤモンド単結晶の光学的性質の測定から、定性的ではあるが微量の炭素不純物が混入していることが指摘されている¹⁾。黒鉛構造炭素の原子状水素との反応速度は、この領域より低い550から600°Cの温度でもっとも早く²⁾、気相合成ダイヤモンドの不純物として考えられる黒鉛構造炭素を除き、高純度・高品質ダイヤモンドを合成するためには、より低温での成長が望ましいと考えられる。しかしながら低温での成長では、当然のことながら、成長速度の低下は避けられない。ここでは700°C以下でのダイヤモンドの成長過程を調べると共に、成長したダイヤモンドの評価を行い、さらに成長速度を低温下でも大きくする方法について検討を行った。

2.2 500°C以下での成長³⁾

2.2.1 はじめに

ダイヤモンドの気相合成は成長速度を考慮して通常800°C以上で行われており、700°C以下の温度でのダイヤモンドの成長についての検討は行われていない。ここでは700°C、特に500°C以下でのダイヤモンドの成長の特徴を把握するため、気相法で800°C以上の温度で合成した種結晶を用い、低温での成長過程の検討と評価を行った。

2.2.2 実験

ダイヤモンドの合成にはマイクロ波プラズマ法⁴⁾を用い、基板温度はマイクロ波電力の調整によって行った。温度の測定には放射温度計を用いた。500°C以下では成長速度が小さくなるため、成長過程の観察には

800~850°Cで合成したダイヤモンド粒子を種結晶として用いた。ダイヤモンドの成長は、基板温度；280~500°C、マイクロ波電力；40~120W、メタン濃度；0.3~5.0%、圧力；25~30Torrで行った。

2.2.3 結果と考察

500°Cでの成長過程の典型的なモルフォロジー変化を図1に示す。成長の初期の段階で六-八面体の種結晶は、(111)面に比べ(100)面の成長が早い(111)面だけの八面体結晶となる。八面体になった後はモルフォロジーの変化はなく、そのままの形で成長していく。また図2のような成長もみられる。すなわちすべての(100)上にピラミッド状の結晶の成長が観察され、さらに成長が進むと横方向への成長が進行し、結果的に(111)面上の成長が進む。最終的には図1と同様八面体結晶となる。500°Cでの粒子の横方向の成長速度は150 Å/hであった。

400°Cでの成長を図3に示す。500°Cと同様、種結晶の(100)面上での成長が早く、八面体結晶となっている。400°Cでの成長速度は60 Å/hであった。

300°Cでは、400°Cや500°Cとはやや異なり(100)面上の成長層は骸晶状の表面をしている(図4 a)。メタン濃度が高い場合には(111)面上での成長も観察され、結果的に(110)面の出現もみられた(図4 b)。成長速度は極端に遅く10 Å/hであった。

500°Cで成長した粒子のラマンスペクトルを図5に示す。種結晶はメタン濃度0.1%、基板温度800°Cで合成したものであり、500°Cでの成長条件はメタン濃度0.3%で240時間である。成長後の結晶のラマンスペクトルでは、1450~1550 cm^{-1} にかけての二重結合炭素によるラマン線が観測されず、またダイヤモンドのラマンスペクトル線の半値幅も2.8 cm^{-1} と、天然および高圧法で合成したダイヤモンドの半値幅1.9~3.0 cm^{-1} とほぼ同じであり、これらの結果は500°Cで成長したダイヤモンドが高品質であることを示している。

400°Cで成長したダイヤモンド粒子のラマンスペクトルでは、1450~1550 cm^{-1} にかけてのラマン線が観測されると共に、半値幅も2.9 cm^{-1} とやや広く、これらから500°Cに比べて成長層が質的に劣っていることがわかる。

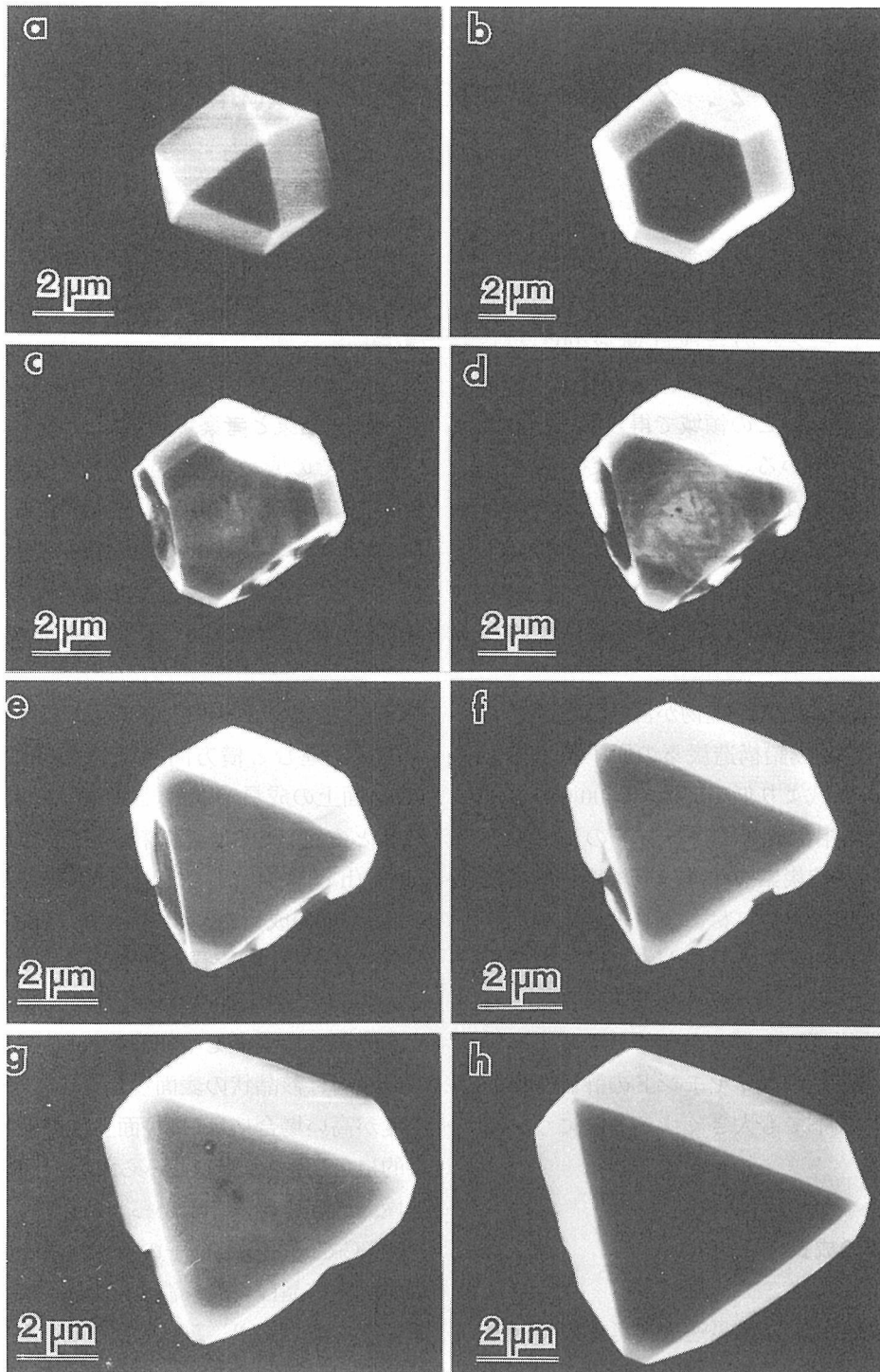


図1 500°C, メタン濃度0.3%でのダイヤモンドの成長
a ; 種結晶, b ; 20時間, c ; 40時間, d ; 60時間, e ; 80時間,
f ; 100時間, g ; 120時間, h ; 140時間

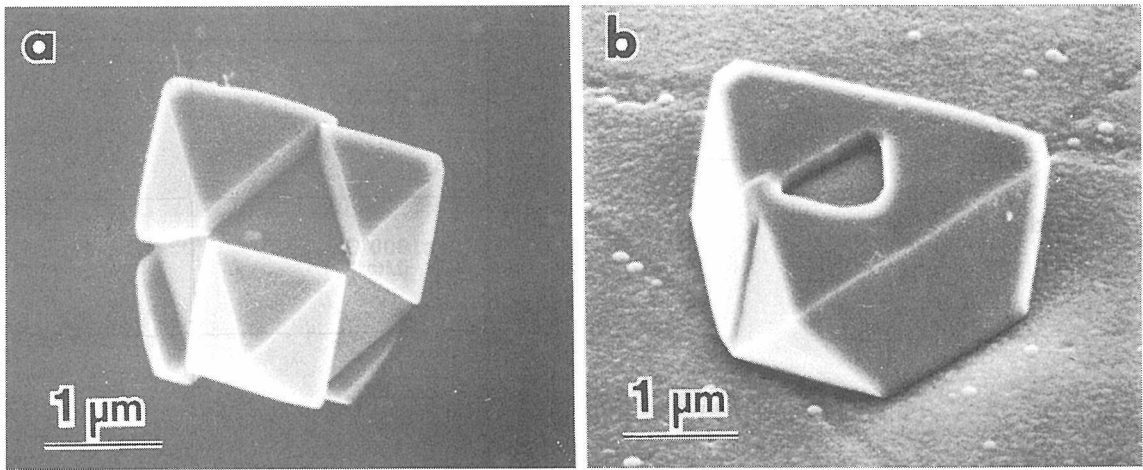


図2 (100)面上の500°Cでの成長例 (60時間)

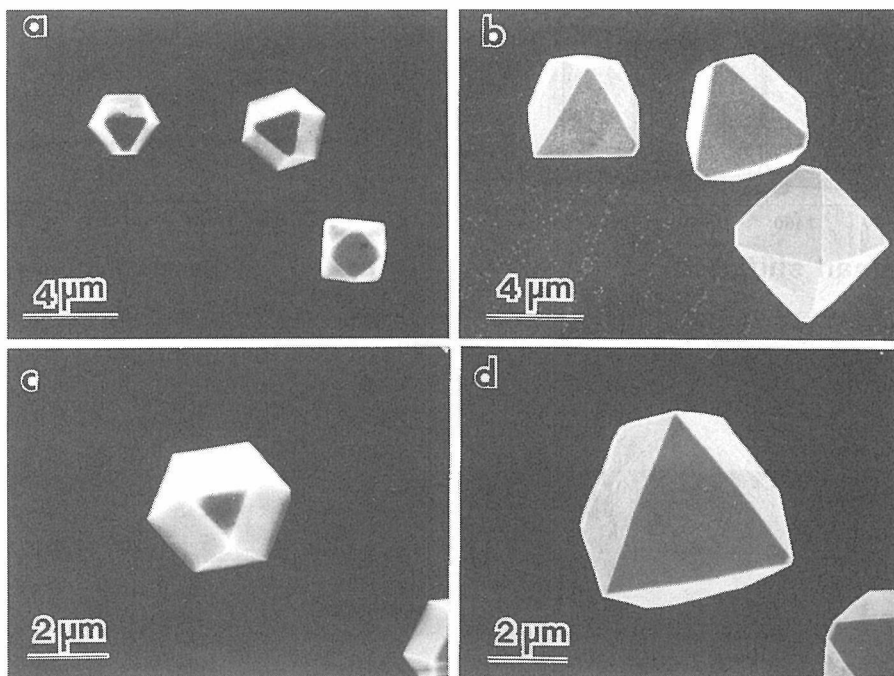


図3 400°C, メタン濃度0.3%での成長
a, c ; 種結晶, b, d ; 260時間成長後

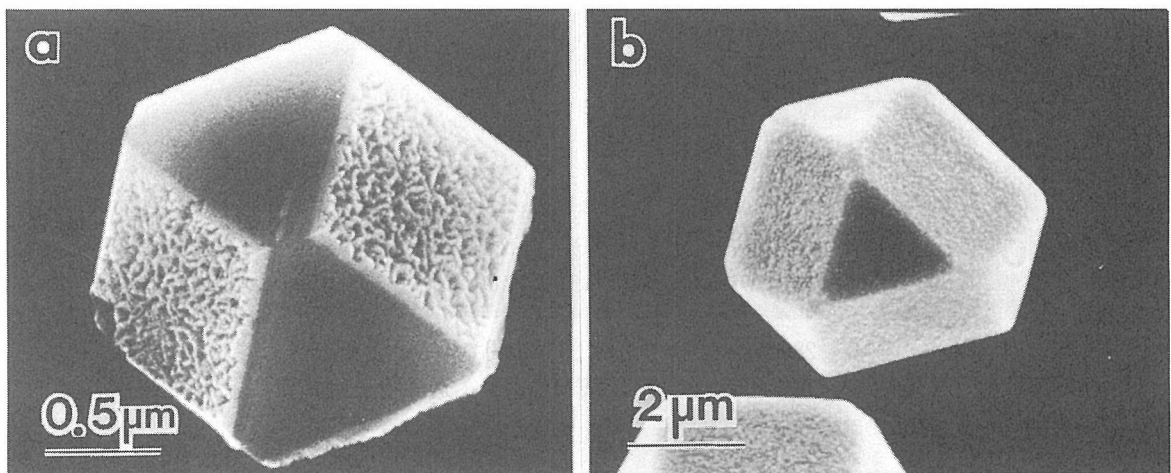


図4 300°Cで成長したダイヤモンド粒子
a ; 0.3%, 86時間, b ; 1%, 130時間

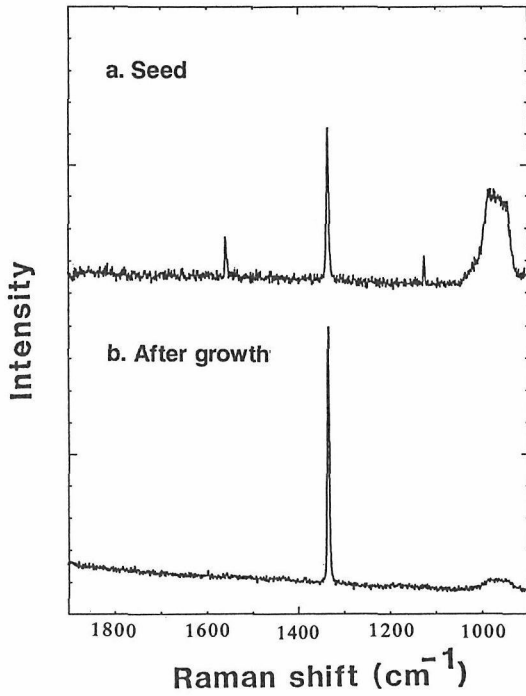


図5 500°Cで成長した粒子のラマンスペクトル
成長条件；0.3%，240時間

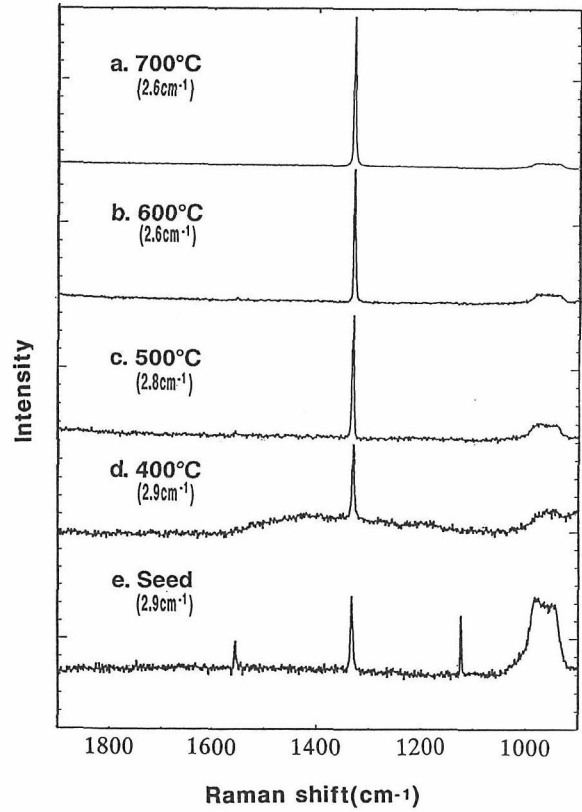


図6 0.3%で成長した粒子のラマンスペクトル
() 内は半値幅を示す

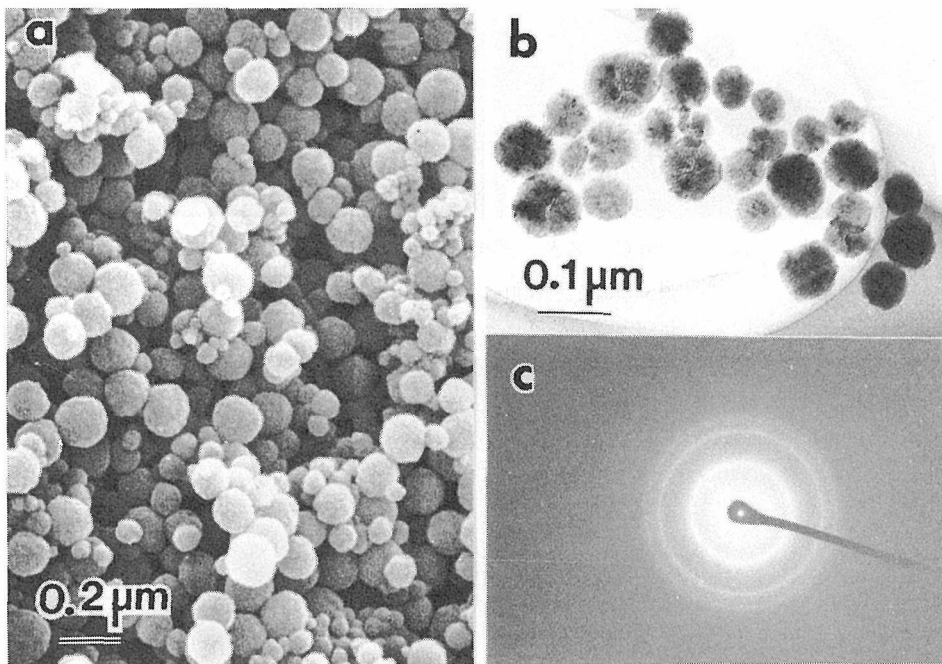


図7 280°C，メタン0.3%，360時間で得られた析出物
a；SEM像，b；TEM像，c；透過電子回折図

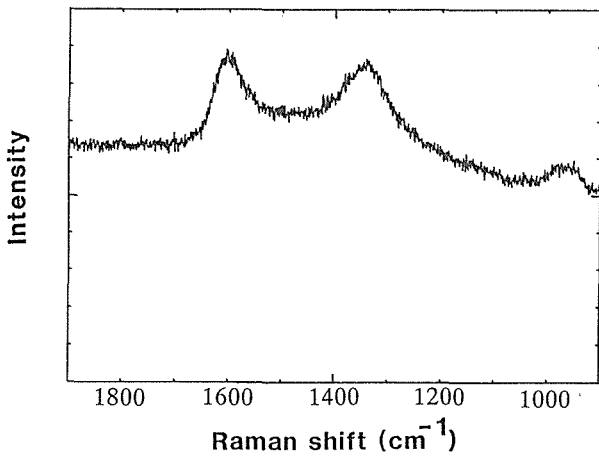


図8 図7に示す析出物のラマンスペクトル

300°Cでは成長が極端に遅いため成長層のラマンスペクトルの測定はできなかった。

800°C以下で成長した粒子のラマンスペクトルの一覧を図6に示す。500°Cから700°Cの間では良質なダイヤモンドが成長する一方、それ以下では良質なダイヤモンドを得ることは困難であることを示している。この良質なダイヤモンドが得られた温度域は黒鉛と原子状水素の反応がもっとも早くなる領域とよく一致している。

低温下での成長と共にダイヤモンドの核生成についても検討を行った。種結晶の成長と同様な傾向を示し、400°Cまでは自形面を示す粒子が得られたが、300°Cでは成長速度が遅く、0.3%のメタン濃度では核の生成を確認できなかった。1%では130時間で約0.1 μ mの粒子が得られた。300°C以下でも核生成について試みたが非常に成長速度が遅くダイヤモンドの生成が確認されたのは、メタン濃度3%、280°C、360時間後で、図7に示すような球状粒子が得られた。電子回折でダイヤモンドと同定されたが、ラマンスペクトルでは(図8)ダイヤモンドの明瞭なラマン線は観測されず、非晶質の黒鉛構造炭素が含まれていることがわかる。

2.2.4 ま と め

マイクロ波電力を調整することによって基板温度を500°C以下でのダイヤモンドの成長を試みた。その結果：500°Cでは二重結合炭素を含まない良質なダイヤモンドが成長する；一方400°Cでは成長したダイヤモンド中に二重結合炭素が含まれる；300°Cでは成長速度が約10 Å/hと極端に遅くなる、などが明らかになった。またダイヤモンドの核生成についても検討した結果、280°Cでダイヤモンドが生成することが明らかになった。ダイヤモンドがどの程度低い温度で生成する

かについてはさらに検討の余地があるが、300°C以下では成長速度が極端に小さくなることから、実用的とは考えられない。しかしながら生成機構を考察する上で興味あるところであり、何らかの気体や基板の励起法を取り入れることは重要であると考えられる。

2.3 低温下での成長への紫外光の影響⁵⁾

2.3.1 はじめに

500°C以下でダイヤモンドの成長速度が実用的にならないほど遅いことは前節に示した。成長の促進は何らかのほかのエネルギー源なしには難しいように思われる。ここでは紫外光によるダイヤモンドの成長への影響について検討した。

2.3.2 実 験

ダイヤモンドの合成には前節と同様マイクロ波プラズマ法を、また紫外光の光源には超高压水銀ランプ(USHIO製, USH-500D)を用いた。この光源からの光の波長は230~580nmの範囲にあり、特に強い発光波長は366, 405, 436nmである。ランプの操作は通常500Wで行った。反応装置への光の導入は、上部の石英窓を通して基板に垂直に当たるよう行った。基板温度の調整はマイクロ波電力によって行い、温度測定には放射温度計を用いた。

2.3.3 結果と考察

図9にメタン濃度0.3%、500°C、紫外光照射で得られたダイヤモンド粒子を、紫外光なしと比べて示す。モルフォロジーには顕著な違いは観測されなかったが、紫外光照射の場合成長速度がやや速くなる傾向がみられた。また紫外光照射の場合(111)および(100)面上で成長ステップや粒状析出物が観測された。500°Cで得られた粒子のラマンスペクトル(図10)においても半幅幅や蛍光のバックグラウンドなどに顕著な違いはみられなかった。

400°C、240時間成長後の粒子を図11に示す。紫外光照射なしの場合、粒子は八面体を示しかつ結晶表面は平滑であるのに対し、紫外光照射の場合モルフォロジー変化がみられ、さらに結晶表面が大きく荒廃していることがわかる。粒子の大きさをみてみると紫外光照射の場合、照射なしに比べ大きくなっており、紫外光がダイヤモンドの成長に何らかの寄与を果たしていることがわかる。

400°Cで成長した試料のラマンスペクトルを図12に示す。黒鉛構造炭素による1360と1600 cm^{-1} のラマン線

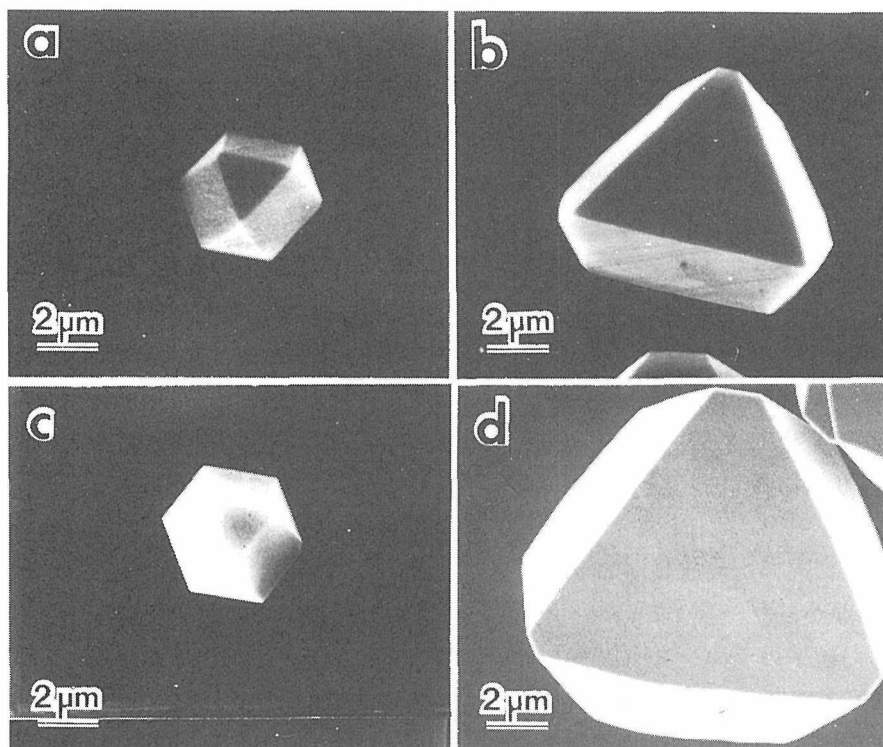


図9 500°C, 0.3%で成長した粒子
a, c ; 種結晶, b ; 紫外光非照射, d ; 紫外光照射

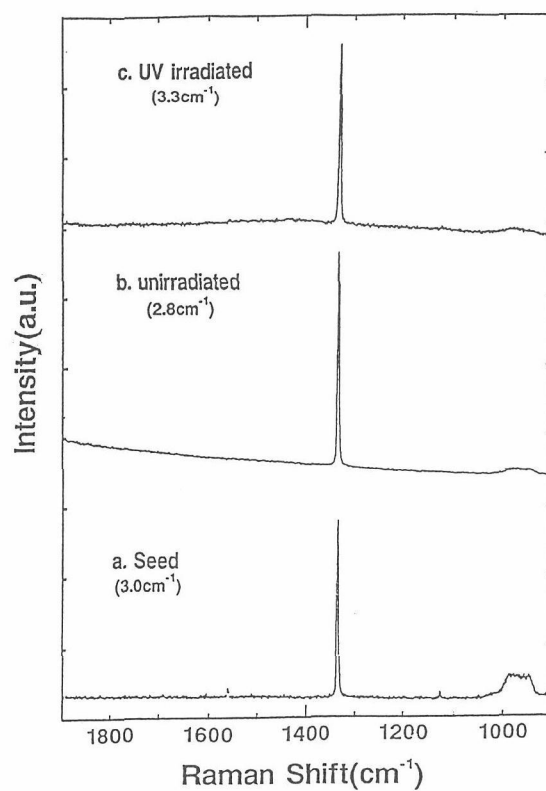


図10 図9の粒子のラマンスペクトル

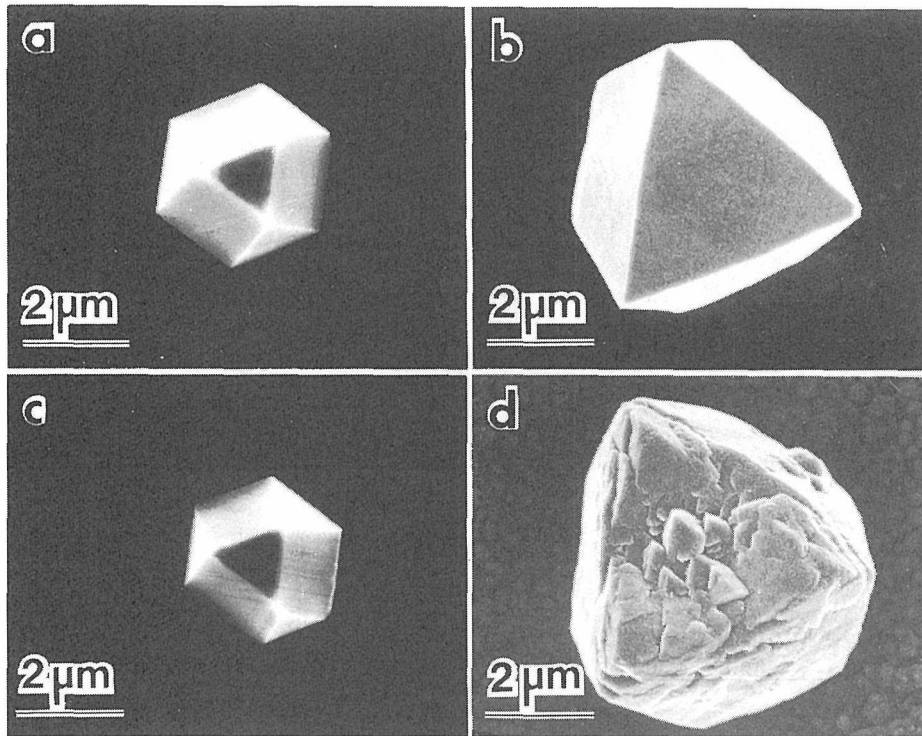


図11 400°C, 0.3%で成長した粒子
a, c ; 種結晶, b ; 紫外光非照射, d ; 紫外光照射

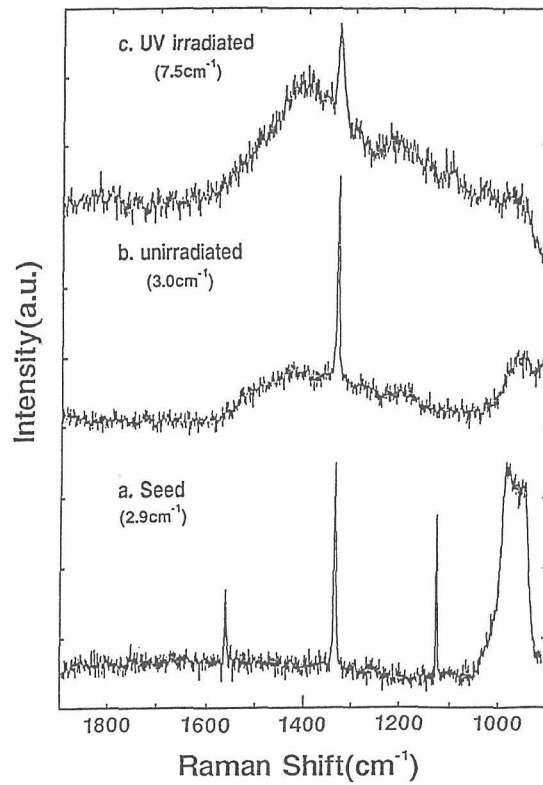


図12 図11の粒子のラマンスペクトル

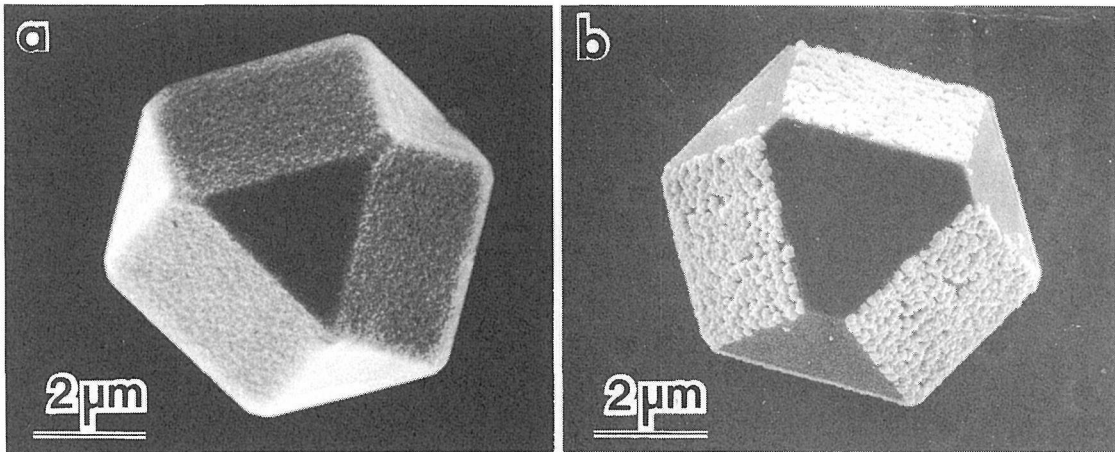


図13 300°C, 0.3%で成長した粒子
a ; 紫外光非照射, b ; 紫外光照射

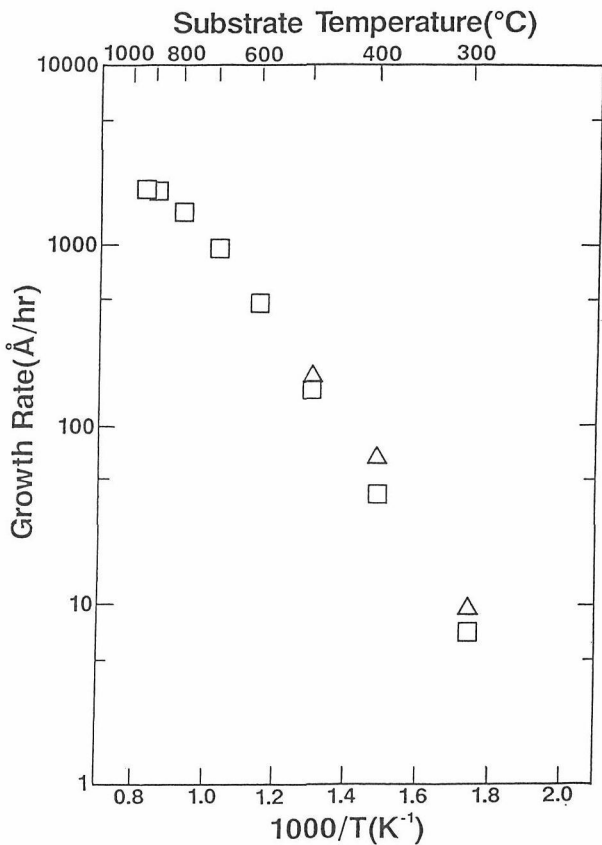


図14 ダイヤモンドの成長速度の温度依存性
□ ; 紫外光非照射, △ ; 紫外光照射

はいずれの試料でも観測されないが、 1400cm^{-1} あたりの幅広いラマン線が、強度比が異なっているとはいえ紫外光照射試料で強く観測されている。また半値幅も非照射試料の 3.0cm^{-1} に比べ照射試料では 7.5cm^{-1} と広く、これらの結果は紫外光照射下で成長した粒子が高い炭素不純物を含んでいること、および非照射試料と比べて質的にも劣っていることを示している。

300°C, メタン濃度1%で130時間成長させた後の粒

子を図13に示す。非照射試料では種結晶の表面全体が、より高い温度とは異なり全体にやや荒れた形となっているのに対し、照射試料では(100)面のみに球状の析出物が観測された。

600°C以上の基板温度でも紫外光の影響について検討したが、成長速度やモルフォロジーへの影響はほとんど観測されず、紫外光は500°C以下の基板温度のみで影響を及ぼすことが明らかになった。

ダイヤモンドの成長速度の温度依存性を図14に示す。成長速度は約30から40個の粒子の横方向の大きさを測定し、その平均から求めた。紫外光は500°C以下で成長を促進していることがわかる。成長速度から求めた活性化エネルギーは、紫外光照射下では 13kcal/mol 、照射なしでは 14kcal/mol で、これまでの報告と比べ小さくなっている。この違いは、ここで求めた活性化エネルギーは種結晶の成長という純粋な成長だけによるものに対し、報告値は潜伏時間がある核発生を含んだ平均の速度によるためと考えられる。

この実験に用いた紫外光源の波長領域は230nm—580nmで、強い発光は366, 405と436nmであるが、この領域で水素とメタンの混合ガスには吸収はみられない⁶⁾。またプラズマ中での炭素を含む生成物は主にアセチレン、メタン、エチレンおよびメチル基などであるが、これらもこの領域では吸収を示さない。それゆえ、成長を促進させる気相の活性化は可能性がないものと考えられる。

これまでのところ、基板との相互作用が大きな影響を与えているものと考えている。そのひとつとしてシリコン基板の紫外光吸収による温度上昇が考えられるが、光源の電力密度 ($50\mu\text{W}/\text{cm}^2$) や成長模様からこの可能性は考えにくい。

一つの可能性としてダイヤモンドの表面反応の紫外光による活性化が考えられる。高純度のダイヤモンドはよく知られているように225nmより高い波長領域では吸収を示さないが、気相合成ダイヤモンドでは、光子エネルギーの増加と共に徐々に吸収が強くなり、高純度気相合成ダイヤモンドでも吸収は弱いとはいえ容易に識別できるほどの吸収を示すことがわかっている¹⁾。それゆえ種結晶や成長層が紫外光を吸収しても当然と考えられる。その紫外光の吸収が、炭素を含むガス種の吸着を促進するような反応を活性化し、結果的に成長を増進させていると考えられる。

紫外光の効果についてはさらに検討する必要があるが、レーザー光でなく通常の紫外ランプのような比較的弱い光源でも成長の促進がみられたことは注目値する。成長に有効な波長や紫外光の寄与については今後の課題である。

2.3.4 ま と め

マイクロ波プラズマ法によるダイヤモンドの成長の際に紫外光を照射し、その影響を調べた。その結果：500°C以下の基板温度で成長の促進が観測された；しかし、300°Cおよび400°Cでは成長したダイヤモンドの質的劣化がみられた；成長の促進は紫外光による基板の活性化によるものと考えられる；紫外光の照射、非照射での活性化エネルギーは、それぞれ13および14 kcal/mol (54.6および58.8kJ/mol) であった。

今回紫外光の照射を、気相を通して基板に垂直に行ったため、紫外光が気相と基板のいずれに影響したかは推測の域をでない。紫外光の効果の検討に当たっては、光の入射法について、例えば基板に平行に行う、フィルターを用いて特定の波長のみを導入するなど工夫が必要で、今後の課題である。

2.4 ダイヤモンドの成長へのマイクロ波電力の影響

2.4.1 はじめに

マイクロ波を用いたダイヤモンドの合成法としては、我々が開発した反応管方式と、ベルジャー型が知られている。反応管方式では基板の加熱と気相の励起にマイクロ波は使われている。基板はプラズマからの伝熱と、基板および基板支持台の誘電加熱によって加熱される。それ故基板温度はマイクロ波電力によって調整され、電力が小さいほど温度はより低くなる。さらにマイクロ波電力はダイヤモンドの成長に欠くことのできない気相の励起にも関係するので、電力が小さければ気相の励起も弱くなることになる。より強い気相の

励起をもたらす大きな電力は、当然成長の促進とダイヤモンドの高品質化を促すと予測される。我々が用いている反応管方式では基板温度はマイクロ波電力に依存するので、一定の温度ではマイクロ波電力を変えることはできないようになっている。特に500°C以下の低温ではすでに紹介したように成長速度が小さく、高速化および高品質化にはより大きな電力の供給が望まれる。

ここでは水冷の基板支持台を試作し、それを用いて300~800°Cの温度領域でマイクロ波電力の影響について検討した。

2.4.2 実 験

基板支持台には図15に示す水冷可能な支持台を試作した。銅製の支持台はプラズマの集中とスパッタリングを防ぐためシリカガラスで覆って用いた。ダイヤモンドの成長条件は、基板温度；300~800°C、マイクロ波電力；180~700W、メタン濃度；0.3%、水濃度；0.03%、圧力；40Torrで行った。

2.4.3 結果と考察

500°Cで成長した粒子を図16に示す。380Wと500Wで成長した(111)面は280Wで成長した表面と比べやや荒れているようにみられるが、成長速度は、マイクロ波電力が280W、380W、500Wと大きくなるほど、400Å/h、600Å/h、850Å/hと増加した。これらのラマンスペクトル(図17)では、1360と1600cm⁻¹の非晶質

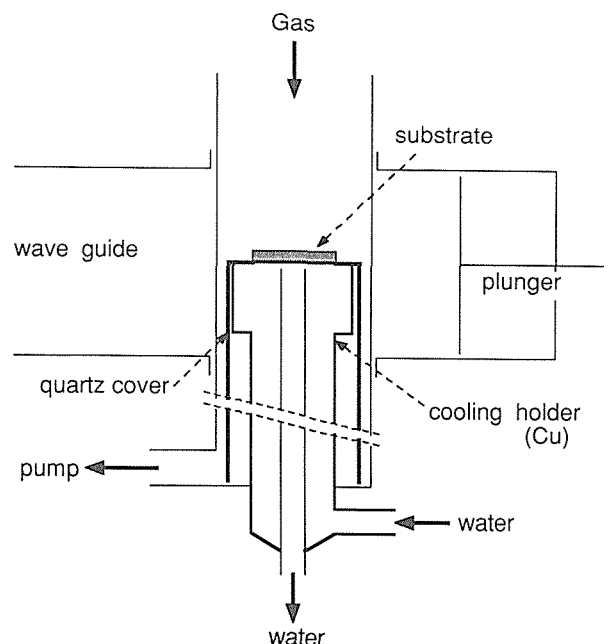


図15 水冷基板支持台を用いた装置図

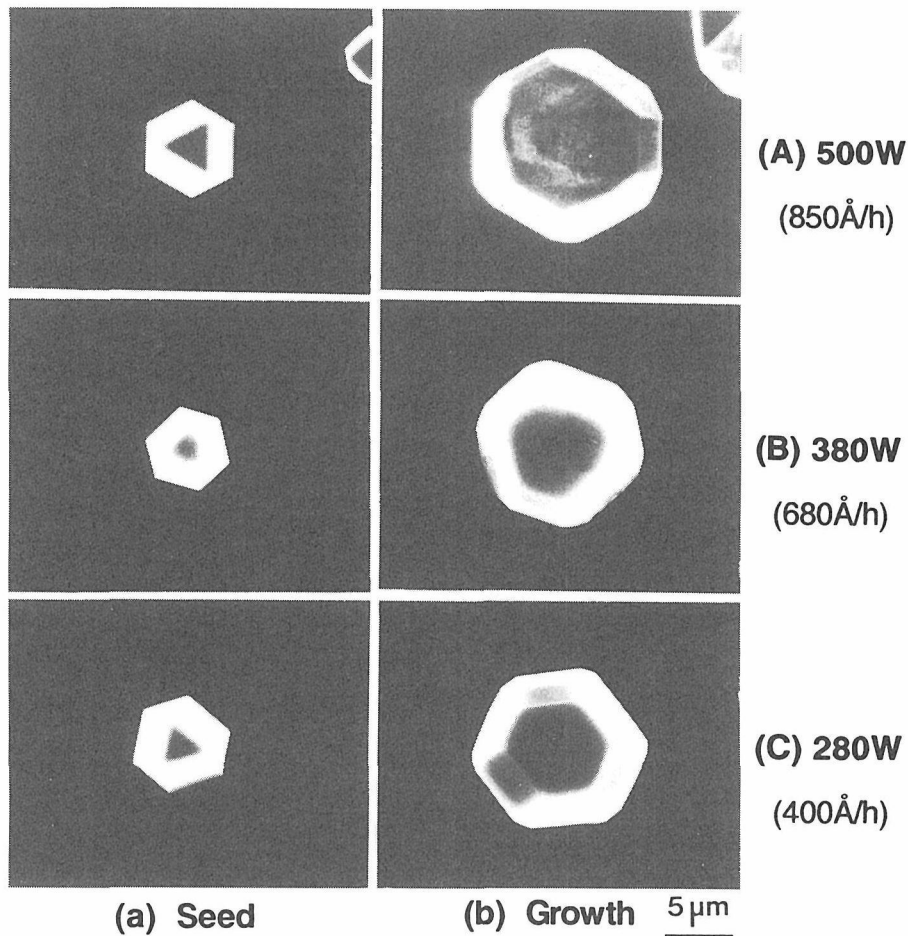


図16 500°Cで成長した粒子のマイクロ波電力の影響
() は成長速度を示す

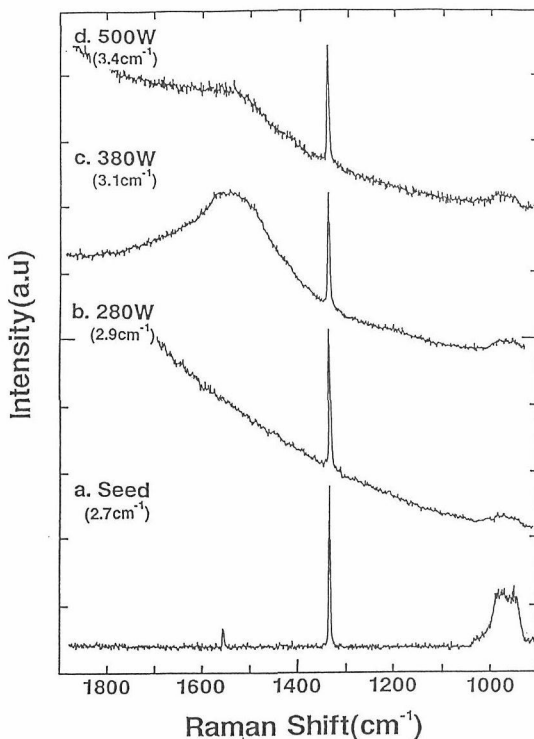


図17 図16に示したダイヤモンドのラマンスペクトル
() 内は半値幅を示す

な黒鉛構造炭素によるラマン線は観測されなかったが、 1550cm^{-1} の二重結合炭素によるラマン線が、380と500Wで成長した試料で観測された。280Wで成長した粒子ではどちらも観測されなかったが、ほかのスペクトルと同様蛍光のバックグラウンドの上昇がみられた。1.2節で記したように通常の方法では500°Cではどちらのラマン線も観測されていない。さらにダイヤモンドのラマンスペクトル線の半値幅も、通常の方法(120W)で 2.8cm^{-1} から電力の増加と共に大きくなることがわかる。これらの結果はマイクロ波電力が高くなるほど構造の乱れや欠陥を引き起こし、高い電力が必ずしも良質のダイヤモンドの成長につながらないことを示している。

基板温度400°C、180Wと280Wで成長した粒子のモルフォロジーには見かけ上ほとんど違いはみられなかったが、500Wでの粒子は全く違った形状をしており(図18)、質的な劣化が予想される。これらの粒子のラマンスペクトル(図19)では、非晶質な黒鉛構造炭素は観測されないが、二重結合炭素が存在していることを示している。これらの結果は、400°Cで、より高い

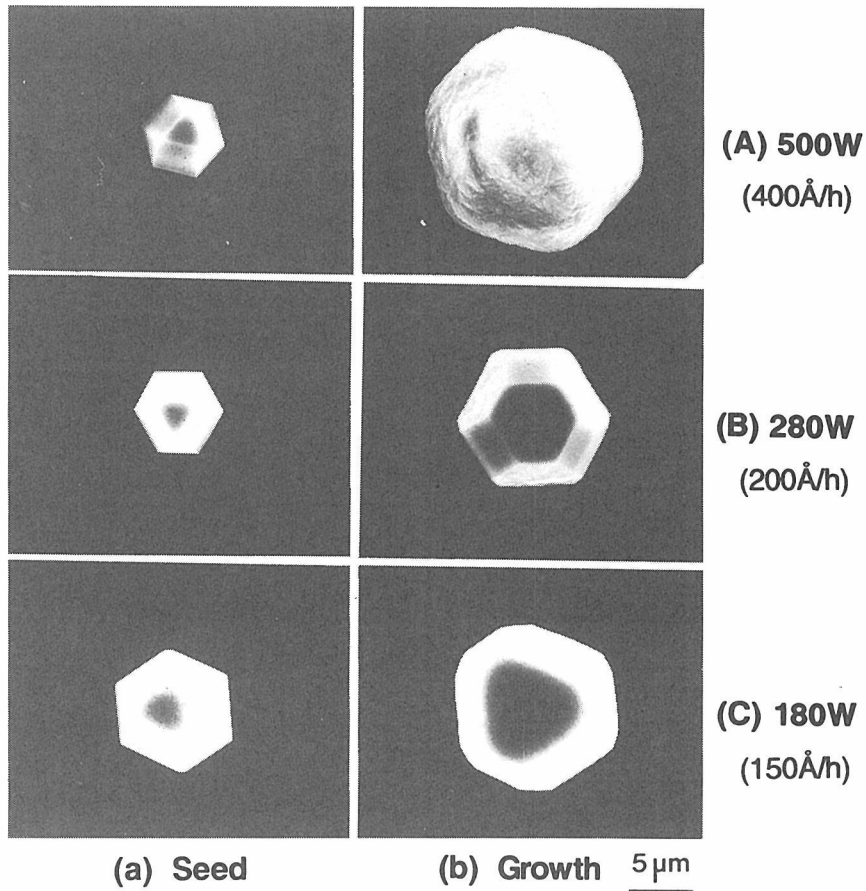


図18 400°Cで成長した粒子のマイクロ波電力の影響
() は成長速度を示す

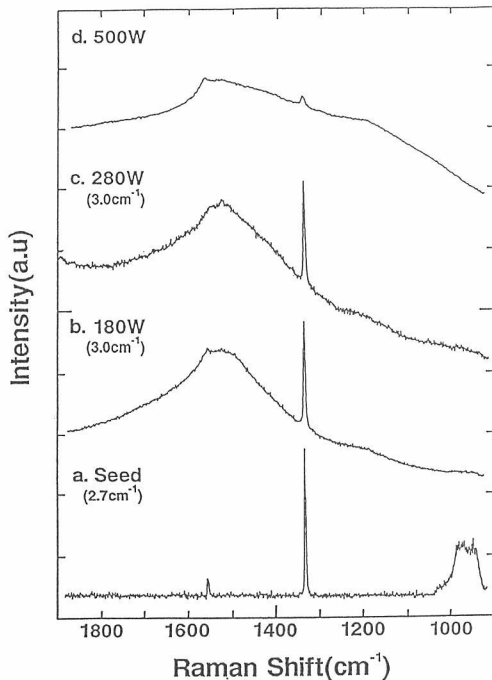


図19 図18に示したダイヤモンドのラマンスペクトル
() 内は半値幅を示す

マイクロ波電力で引き起こされる構造の乱れは500°Cでのものより大きいことを示している。

300°C, 500Wでの成長はこれまでと様子が全く異なっており(図20), 粒子そのものの成長よりはむしろ微細な粉末が付着するような形となっている。280Wでの成長では図4 bと同様な表面を持つ粒子が得られた。300°Cでの成長層のラマンスペクトル(図21)では, 280Wでは成長層が十分に厚くないため種結晶とほとんど同じとなっている。一方, 500Wでの成長層は弱いダイヤモンドのラマン線とともに1550cm⁻¹のブロードなラマン線が観測されている。

これらの結果は高いマイクロ波電力で引き起こされる構造の乱れは基板温度が低くなるほどより大きくなることを示している。

次に500°C以上の基板温度でのマイクロ波電力の影響をみてみると, 280Wでは600と700°Cでモルフォロジーでの明瞭な違いはみられない(図22)。これらのラマンスペクトルでは(図23)黒鉛構造炭素と二重結合炭素のラマン線はいずれもみられないが, 基板温度が低いほど蛍光が強くなっていることがわかる。また半

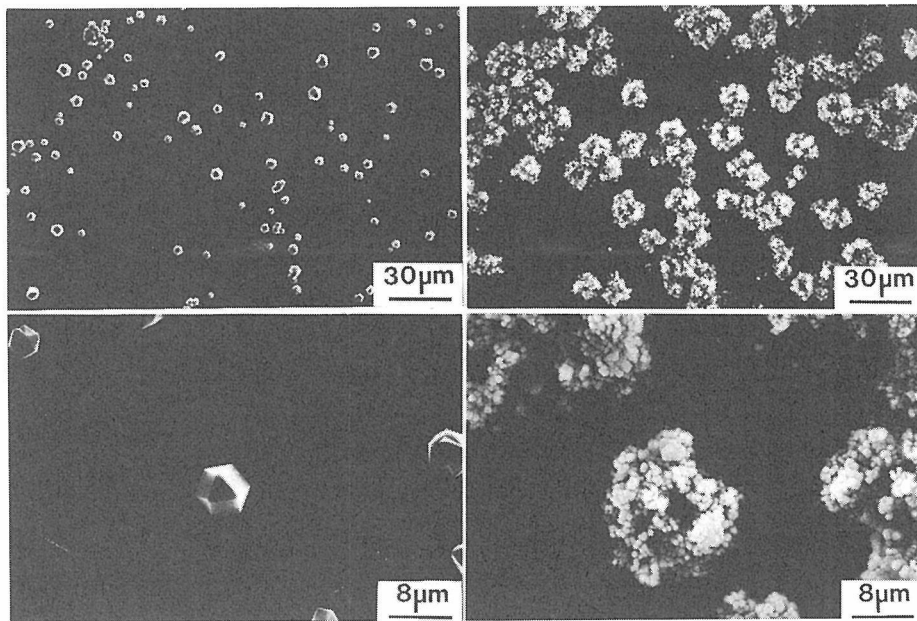
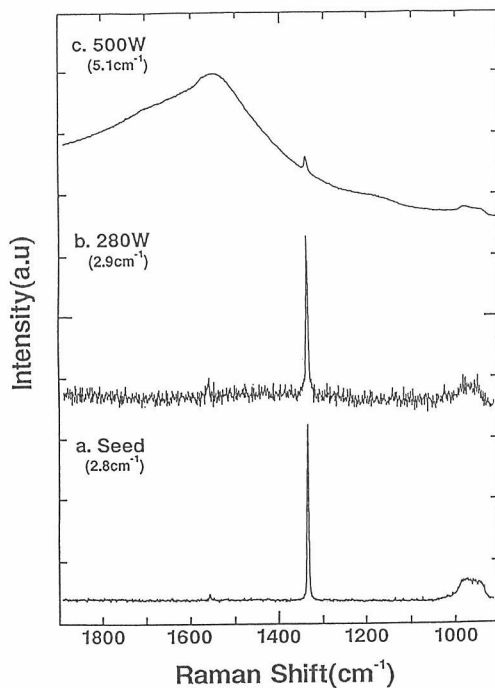


図20 300°C, 500Wでの成長

図21 300°Cでの成長層のラマンスペクトル
() 内は半値幅を示す

値幅も700°Cと600°Cでそれぞれ 2.8cm^{-1} 、 3.0cm^{-1} と基板温度が低いほど大きくなっている。

700Wで成長した粒子のモルフォロジーは図24にみられるように明瞭な違いは観測されなかったが、ラマンスペクトル(図25)では基板温度が低くなるほど蛍光の強度が強くなり、また半値幅も800°Cから600°Cと低くなるにつれて、 3.0 から 3.4cm^{-1} と大きくなっている。同様な傾向は500Wで成長した粒子でも観測され

た。

水冷基板支持台を用いて得られた成長速度のマイクロ波電力依存性を図26に示す。高いマイクロ波電力は気相の解離と分解を促進し、それ故に成長を早めるものと思われる。確かに高いマイクロ波電力はここで研究した範囲では成長の促進に有効であり、通常の冷却しない方法と比べ、3~4倍の成長速度が得られた。しかしSEMとラマンスペクトルで評価したダイヤモンドの質は高い電力ほど低下する傾向がみられた。この傾向は500°C以下で特に顕著であった。

マイクロ波プラズマCVD法で、ダイヤモンド生成の反応は大きく次のように分けられる。すなわち、気相から炭素を含む種の基板への到達；到達した種の基板上での移動；基板上でのあらゆる構造を持つ炭素の析出；そして析出物からダイヤモンド構造以外の炭素、おもに二重結合炭素、の除去である。これらの反応の内、表面移動、炭素の析出および二重結合炭素の除去は基板温度に依存し、高い温度ほど大きくなるものと考えられている。これまでみたように高いマイクロ波電力で成長する結晶は温度が低いほど劣化する傾向がある。これらは、表面での反応が低い温度ほどおそくなり、到達したガス種すべてが必ずしもダイヤモンド格子をつくれなため、結果的に析出物中にダイヤモンド構造以外の炭素不純物が残存することになると考えられる。高い温度では表面反応が活性化されるため、高いマイクロ波電力での気相の励起は成長の促進をもたらすものと考えられる。しかし過剰の電力は質的劣化を及ぼす。これらの結果は、良質ダイヤモン

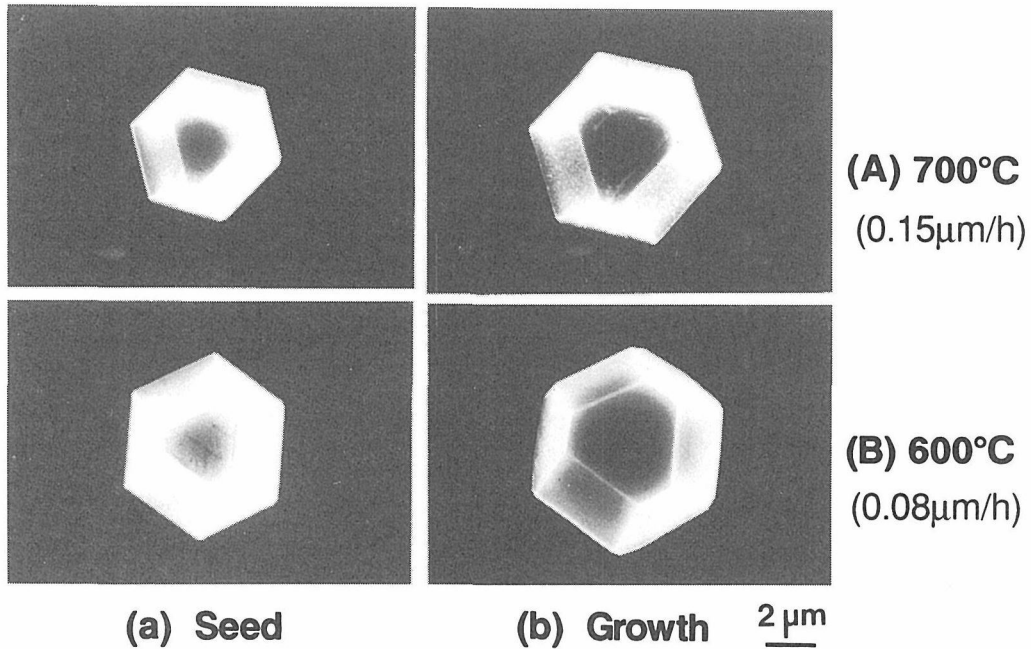


図22 280W, 600°Cと700°Cでの成長

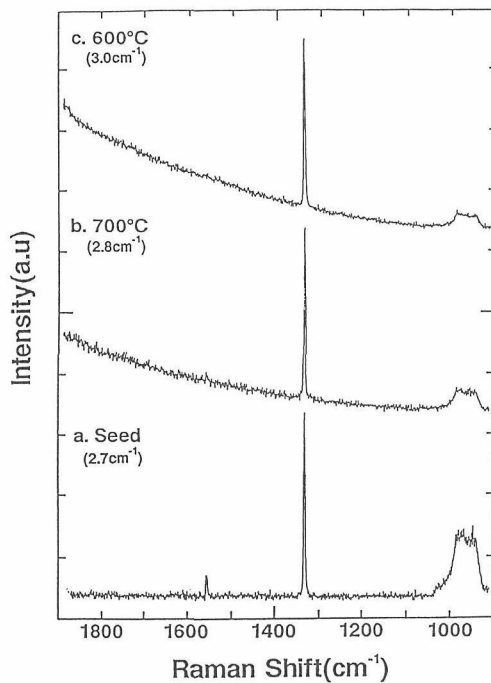


図23 図22に示したダイヤモンドのラマンスペクトル
()内は半値幅を示す

ドの合成にはそれぞれの基板温度に適したマイクロ波電力があることを示している。

マイクロ波プラズマ法でもベルジャー型では電力が大きいほど成長速度が大きくなること、また熱プラズマ法でも一般に高い電力でガスの励起を促進するほど成長が早くなると言われていることから、ここで用いた反応管方式でも、投入する電力だけでなくガス組成なども含めてさらに検討する必要があるものと考えら

れる。

2.4.4 まとめ

マイクロ波プラズマ法CVD法でダイヤモンドの成長に及ぼすマイクロ波電力の影響について検討した。その結果、成長はマイクロ波電力に大きく依存し、マイクロ波電力の増加に伴って成長が促進される；高い電力では通常法と比べ3～5倍の成長速度がえられる；ダイヤモンドのラマン線の半値幅は高い電力では大きくなり、また傾向のバックグラウンドも増加する傾向があることが明らかになった。これらの結果はより高い電力が必ずしもより良質なダイヤモンドを生じるわけではなく、良質ダイヤモンドの合成には基板温度に応じたマイクロ波電力があることを示している。

2.5 おわりに

ダイヤモンド気相合成の低温化は応用面からも期待するところが大きいものである。しかしながら析出温度を下げることができ、析出物がダイヤモンド構造を示したにしても、ダイヤモンドの特性を示さなければ何の意味もない。はじめに述べたように、ここでは成長速度は二の次にし、通常行われる成長温度以下でより良質なダイヤモンド合成が可能か、さらに成長を促進する方法について検討した。評価法がSEM観察とラマン分光法に限られたため、低温で成長したダイヤモンドの評価が十分に行われたとはいえない。この実験を通して以下のようなことが明らかになった。

1. 成長速度は遅いが、500～700°Cで良質なダイヤ

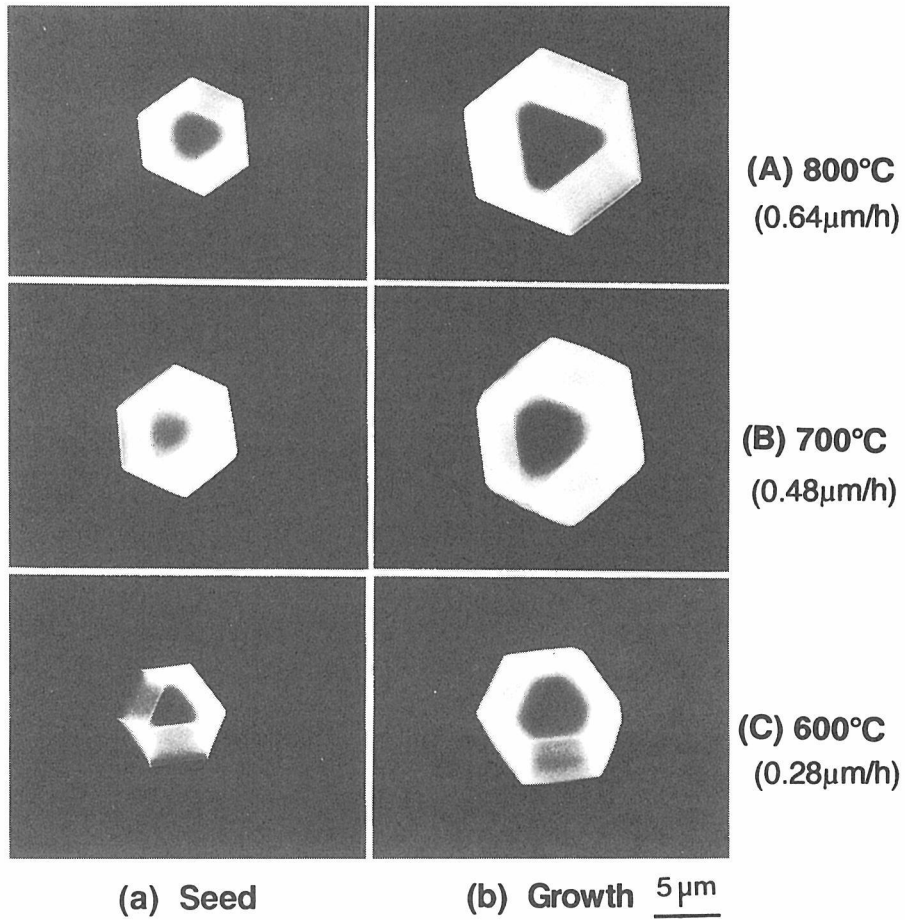


図24 700W, 基板温度600°C, 700°Cおよび800°Cで成長したダイヤモンド。
() は成長速度を示す

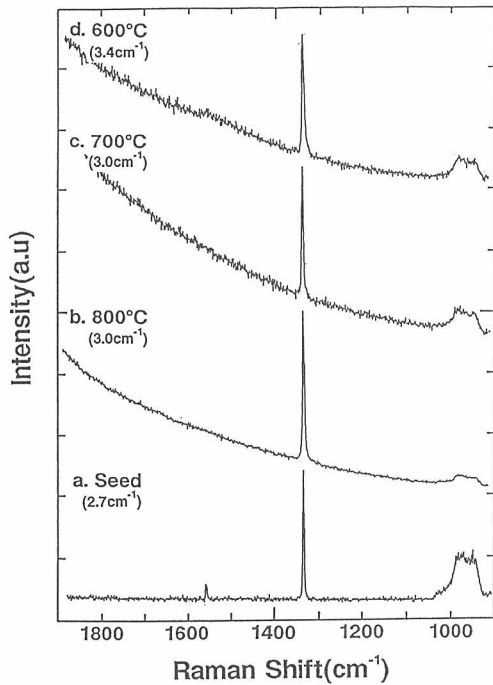


図25 図24に示したダイヤモンドのラマンスペクトル
() 内は半値幅を示す

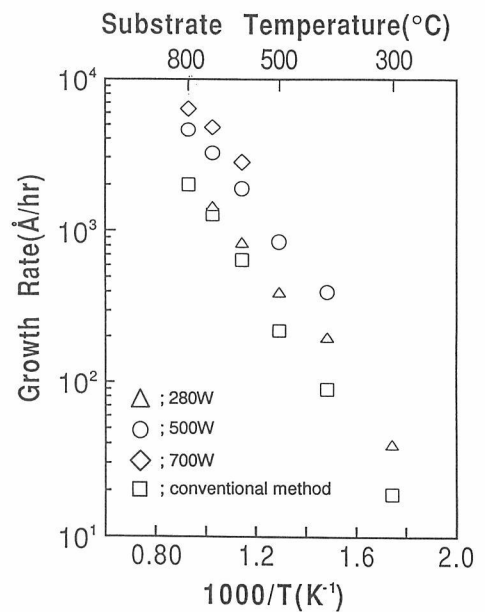


図26 高いマイクロ波電力でのダイヤモンド成長速度の温度依存性

モンドが生成する。

2. 成長の促進に紫外光の照射, およびマイクロ波電力の増大は有効である。
3. しかし紫外光は, 500°C以下でしか効果がみられない。
4. マイクロ波電力は大きい程良いわけではなく, 適正な電力が基板温度に応じて存在する。
5. この実験に用いたマイクロ波プラズマ法では種々成長を促進する方法を用いても, ダイヤモンドの生成温度は280°Cがもっとも低い温度である。

これまで行った低温化の実験は必ずしも十分とはいえない。例えば, これまでには一部に水の導入を行ったとはいえ, 主にメタン-水素の混合ガスを用いており, 他のガスの導入は積極的には行っていない。酸素など他のガスの導入は成長の促進, 良質化を促すものと考えられる。また高いマイクロ波電力導入の際の基板の置き方なども検討の余地がある。紫外光の効果については, 波長の選択, 照射方法なども十分には検討されていない。さらにダイヤモンドの評価については他の評価法も取り入れ多面的にみる必要がある。これらは今後の課題である。

低温化, 良質化いずれも気相合成ダイヤモンドの実用化の面とともに, 反応過程の研究など基礎的にも重要な課題である。残念ながらこれまでの実験でこれらが解決されたわけではないが, 低温での成長の特徴は明らかになっており, これらの研究進展のきっかけになるものと期待したい。

参考文献

- 1) A.T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, *J. Mater. Res.*, **5**, 2507 (1990).
- 2) B.J. Wood and H. Wise, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1348 (1969).
- 3) K. Bando, M. Kamo, T. Ando and Y. Sato, *Proc. 2nd Int. Conf. on New Diamond Sci. & Tech.*, ed. by R. Messier, J.T. Glass, J.E. Butler and R. Roy, Washington DC, 1990, p 467
- 4) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, **62**, 642 (1983).
M. Kamo, Y. Sato and N. Setaka, *Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, 1642 (1984).
- 5) M. Kamo, T. Ando, Y. Sato, K. Bando and J. Ishikawa, *Diamond Related Mater.*, **1**, 104 (1992).
- 6) F.G. Celli, P.E. Pehrsson, H.T. Wang and J.E. Butler, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2043 (1988).

3. ダイヤモンド表面の水素化反応

3.1 はじめに

これまで、数々の表面科学的研究がおこなわれ、水素原子がダイヤモンド表面の構造の安定化に寄与すること、水素原子、酸素原子がダイヤモンド表面に化学吸着することが報告されている¹⁻¹⁵⁾。しかしながら、ダイヤモンドと水素あるいは酸素との分子レベルでの化学的反応性については未だによく理解されていない。CVD法による気相合成のような熱力学的準安定状態での合成法については、その合成過程の分子レベルでの反応の理解が重要であると考えられる。

カーボン（ここではダイヤモンド以外の炭素）との類似性から言えばダイヤモンド表面は水素との反応で水素化され、C-H結合を形成し、酸素との反応では表面にC-OあるいはC=O結合を形成することが予測される。これまで、カーボンの分野では、水添ガス化、酸化燃焼の中間状態として、水素原子、酸素原子のカーボン表面への化学吸着の研究が数多く報告されている¹⁶⁻²⁰⁾。

本報ではダイヤモンド表面の化学吸着種をFTIR（フーリエ変換赤外分光法）、TPD（プログラム昇温脱離法）により観察し、ダイヤモンド表面の水素吸着状態、酸素吸着状態、および水素化過程を追跡した結果について述べる²¹⁻²³⁾。

3.2 実 験

試料としては、高压合成および天然ダイヤモンド粉末を用いた。用いた試料の粒径は $0.5\mu\text{m}$ 以下、BET表面積は $22.1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ である。これらの試料を金属不純物およびグラファイト成分の除去のため、加熱した $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ 中で洗浄後、純水で洗浄したのち反応に用いた。プラズマによる水素化反応はダイヤモンドの合成に用いるマイクロ波CVD装置中、水素ガス圧力約20-40Torrで行った。この時の反応温度は赤外線放射温度計により測定した。

プラズマによらない熱反応のみの水素化反応は流通型反応装置を用い、水素ガス（99.999%）1気圧中で行った。加熱方法は外部加熱とし、温度測定は熱伝対、赤外線放射温度計を併用した。

FTIRスペクトルはDigilab FTS-65, FTS-45を用いて光音響法あるいは拡散放射法で測定した。各スペ

クトルは分解能 2cm^{-1} で測定し、128または256回積算した。光音響スペクトルはM-Tec製M200セルを用い、Heガスをカップリングガスとして用いて測定した。拡散反射スペクトルはスペクトラテック製コレクターユニットを用いて測定し、KBr粉末をリファレンスとして、拡散反射率を常法に従いKubelka-Munk Function単位に変換して表示した²¹⁾。

TPDスペクトルは熱天秤を備えた縦型流通反応炉中、Heをキャリアーガスとして用い、1気圧下で昇温脱離するガスを四重極質量分析計へ導き、分析した。熱天秤と四重極質量分析計はキャピラリーチューブで接続され、サンプリング壁によって、1気圧のガス相からターボ分子ポンプによって差動排気されている高真空槽の質量分析計へサンプリングしている²³⁾。D₂の脱離を観察する場合にはN₂をキャリアーガスとして用いた。同一質量数のガスの同定（例えば、 $m/e=28$ ではCO、C₂H₄を区別できない）は別に備え付けた10mの光路長を持つガスセルを用いて、FTIRにより分析した。

TPRスペクトルはTPDと同じ装置を用い、キャリアーガスに反応ガスを所定の濃度混合したガスを熱天秤中に導入し、反応の結果生成するガスを同じく、四重極質量分析計によって、分析した。

3.3 結果および考察

3.3.1 FTIRの測定法

図1に洗浄後の水素化反応の前後のスペクトルをKBr透過法で測定した吸収スペクトルを表示した。(a)は水素化反応前の酸化表面のスペクトル、(b)は800°Cにおける水素プラズマ処理後のものである。(a)には $1000-1500\text{cm}^{-1}$ にかけてのC-Oによるブロードなピーク、 1700cm^{-1} 付近のC=Oのやや鋭いピーク、 $2600-3600\text{cm}^{-1}$ にかけてのブロードなピークが認められる。(b)には $2800-3000\text{cm}^{-1}$ にC-Hによるピークが認められる。FTIRはこれまでの分散型の分光法に比較すれば圧倒的に明るい分光法ではあるが、表面吸着のような微量な分析のためには、通常透過法では吸着種の微妙な構造変化を追跡するのに十分なスペクトルは得られない。

そこで図2に同じ試料の光音響スペクトル、図3に

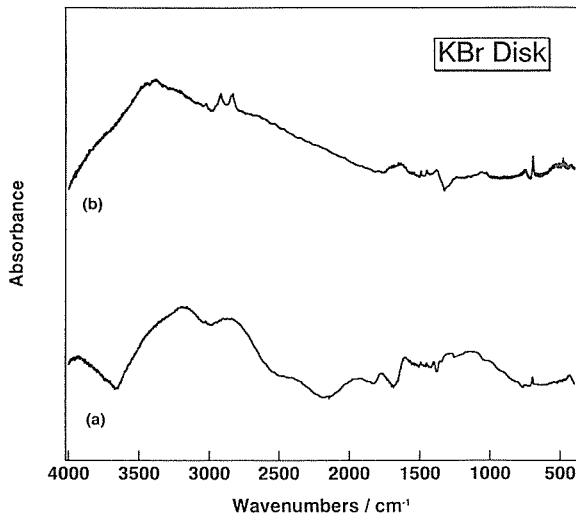


図1 KBr法による赤外透過吸収スペクトル
(a) 未反応のダイヤモンド粉末
(b) 水素化ダイヤモンド粉末 (800°C)

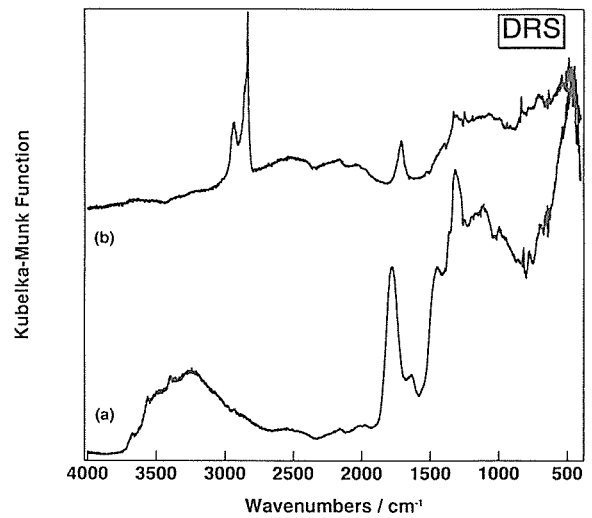


図3 赤外拡散反射スペクトル (DRS)
(a) 未反応のダイヤモンド粉末
(b) 水素化ダイヤモンド粉末 (800°C)

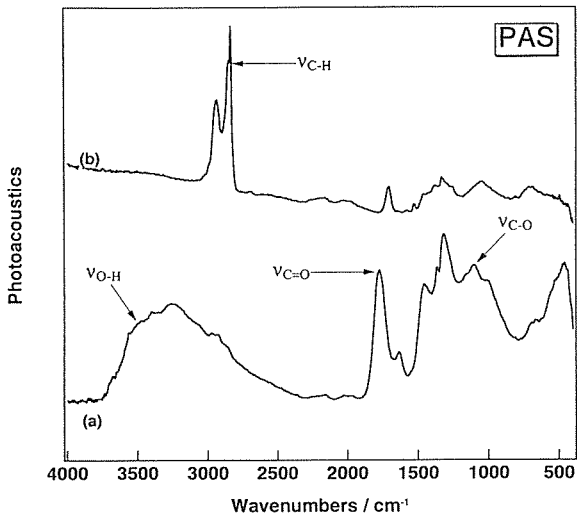


図2 赤外光音響スペクトル (PAS)
(a) 未反応のダイヤモンド粉末
(b) 水素化ダイヤモンド粉末 (800°C)

拡散反射スペクトルを示した。これらによれば表面吸着種の吸収帯が透過吸収スペクトルに比較するとより明瞭に観察できることがわかる。光音響法と拡散反射法での違いと特徴はすでに報告されているが²¹⁾、簡単に述べると以下のようなものである。粉末試料の粒径が十分に小さい場合 (0.5 μ m以下) にはほとんど同等のスペクトルが得られる。しかし粒径が赤外光の波長と同程度以上になると、拡散反射法での測定は全反射成分の寄与が拡散反射成分に比較し支配的になり拡散反射スペクトルが得られなくなり、光音響法の方が有利となる。以下、本稿では0.5 μ m以下の粒子を試料としてもちいるので、おもに拡散反射法を用いた。

3.3.2 酸化ダイヤモンド表面と水素化ダイヤモンド表面の拡散反射スペクトル

図4(a)の水素化反応前のスペクトルには1095 cm^{-1} と1260 cm^{-1} にピークを持つC-O結合によるブロードな吸収帯が認められ、1640 cm^{-1} と1775 cm^{-1} にC=O二重結合による鋭い吸収帯がみられる。1640 cm^{-1} のピークはカルボン酸基のC=O結合の伸縮振動 ($\nu_{\text{C=O}}$) による吸収、1775 cm^{-1} のピークは環状ケトン、あるいはラクトン構造のC=O結合の伸縮振動による吸収と対応している。これにより、ダイヤモンド表面は酸化力のある酸で洗浄することにより、酸化されていることが明かである。2600 cm^{-1} から3800 cm^{-1} にかけての強いブロードな吸収は水素結合を含むO-H結合の伸縮振動 ($\nu_{\text{O-H}}$) によるものと考えられる。このO-H伸縮振動はダイヤモンド表面に直接化学吸着したアルコール構造のO-H基によるものではなく、物理吸着した水分子のO-H結合によるものと考えられる。図4(b)にはこの酸化状態にあるダイヤモンド表面を不活性ガス気流中で200°Cで処理したのち重水 (D_2O) の飽和蒸気で処理した試料のスペクトルである。2100-2600 cm^{-1} にかけてO-D結合の伸縮振動 ($\nu_{\text{O-D}}$) によるピークが新たに出現している。波数領域は $\nu_{\text{O-H}}$ と $\nu_{\text{O-D}}$ の同位体シフトの計算値と全く一致している。すなわち、200°Cで物理吸着していた水分子が脱離し、後から導入された重水分子によって置換していることを示している。上述したようにダイヤモンド表面は $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ による酸処理で酸化されており表面に強い極性基であるカルボニル基、あるいはカルボキシル基が存在するため親水性になっており、一旦大気にさらすと、大気中の

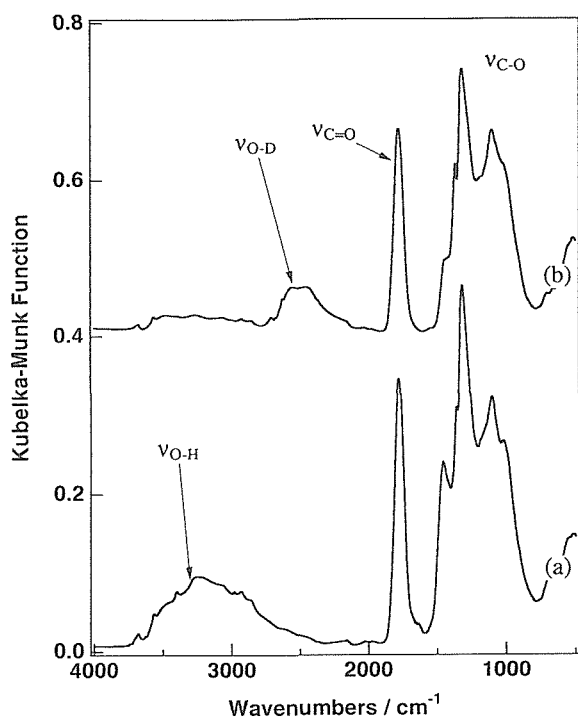


図4 酸化ダイヤモンド表面の赤外拡散反射スペクトル
(a) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ 洗浄後, 大気中, 室温で乾燥した後測定
(b) 200°C , Ar気流中で乾燥後, D_2O で飽和したAr気流中で処理したダイヤモンドのスペクトル

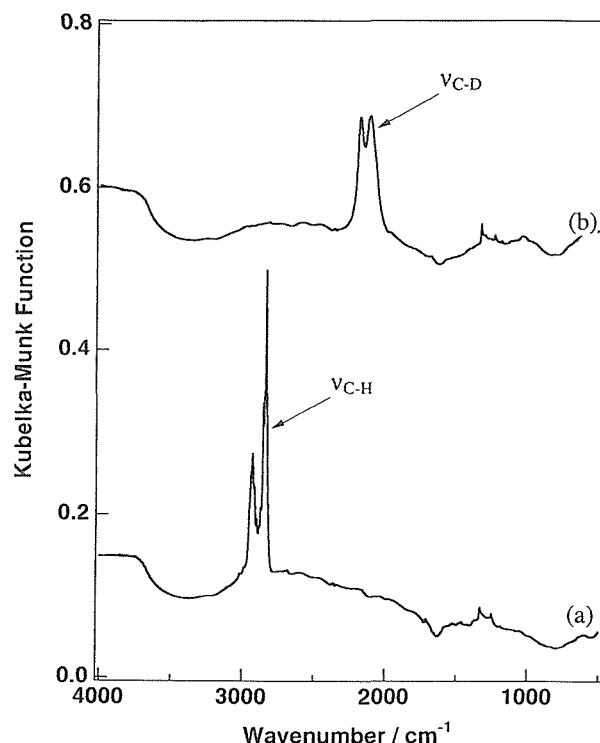


図5 水素化および重水素化ダイヤモンド表面の赤外拡散反射スペクトル
(a) 900°C , H_2 気流中で水素化したダイヤモンド表面
(b) 900°C , D_2 気流中で水素化したダイヤモンド表面

水分子を容易に吸着するのである。これに対して, 図5(a)のスペクトルは, この試料を 900°C 水素気流中で水素化処理した後のものである。 $1000\text{--}1900\text{cm}^{-1}$ にかけてのC-O, C=O伸縮振動によるピークは全くなり, $2700\text{--}3000\text{cm}^{-1}$ にC-H伸縮振動による鋭い吸収帯のみが認められる。このC-H結合が汚れなどのものではないことを確認するために, 同じく, 重水素 (D_2) を用いてラベル実験を行うと, 図5(b)のスペクトルが得られる。 $2100\text{--}2350\text{cm}^{-1}$ にかけてC-D結合の伸縮振動によるピークのみがみられ, C-Hのピークは全く認められない。すなわち, スペクトルに影響を与えるほどの量の汚染物は存在しないことが明かである。またどちらの場合にも, 3500cm^{-1} 付近のO-H伸縮振動によるピークも認められない。これは, ダイヤモンド表面が完全に水素化され水素原子で終端されて表面が疎水性になっているので, 大気中にさらしても, 安定で, 大気中の水分子さえも物理吸着しにくいことを示している。これら酸化状態, 水素化状態によるダイヤモンド表面のマクロな化学的性質の違いは, 有機高分子とほぼ同じである。たとえば, ポリエチレン, ポリプロピレンなど酸素原子を含まない炭化水素分子が疎水性を

示すのに対して, ポリエステル, ポリビニルアルコール系の高分子が親水性を示すのと同じと考えれば良い。ポリエチレンやポリプロピレンが室温では非常に安定であると同様に水素化ダイヤモンド表面も室温においては, 大気中でも安定なのである。このことはR. Sappokらによっても指摘されており^{9,10}, 酸化ダイヤモンド粉末は水中に分散しサスペンションを形成するが, 水素化ダイヤモンドは水中に分散しにくく, すぐに沈殿してしまうことが報告されている。本稿ではおもに, 酸化表面の水素化反応と水素化表面の真空及び不活性ガス中での安定性について述べ, ダイヤモンドの大気中での安定性, すなわち, 酸化反応については別の章で紹介する。

3.3.3 酸化ダイヤモンド表面の水素化

最初酸化状態にあるダイヤモンド表面を1気圧水素中で処理したときのスペクトル変化を図6, 7に示した。図6はC-OおよびC=O結合の伸縮振動領域を, 図7にはC-H結合の伸縮振動領域を示した。(a)が処理前のもので, (b)以下は各温度で処理したときの結果である。C=O伸縮振動のピークに注目してみると処理前

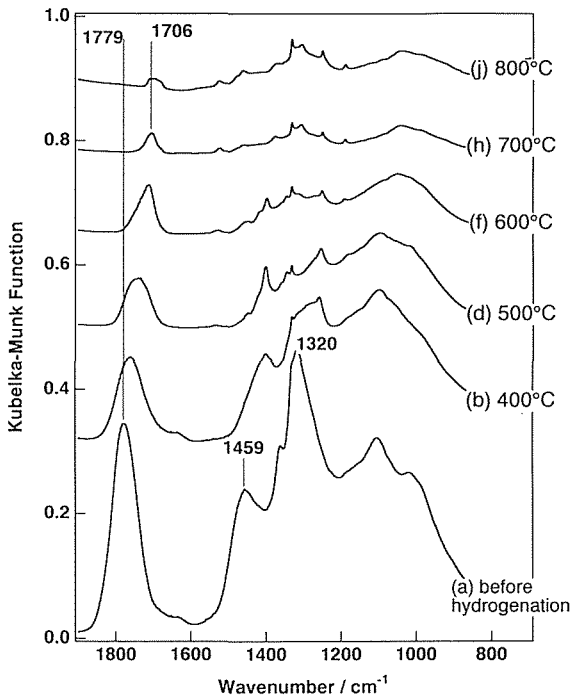


図6 酸化ダイヤモンドの水素化過程における酸素吸着状態の変化C-OおよびC=O伸縮振動領域
 (a) 反応前 (b) 水素化温度=400°C
 (d) 500°C (f) 600°C (h) 700°C
 (j) 800°C

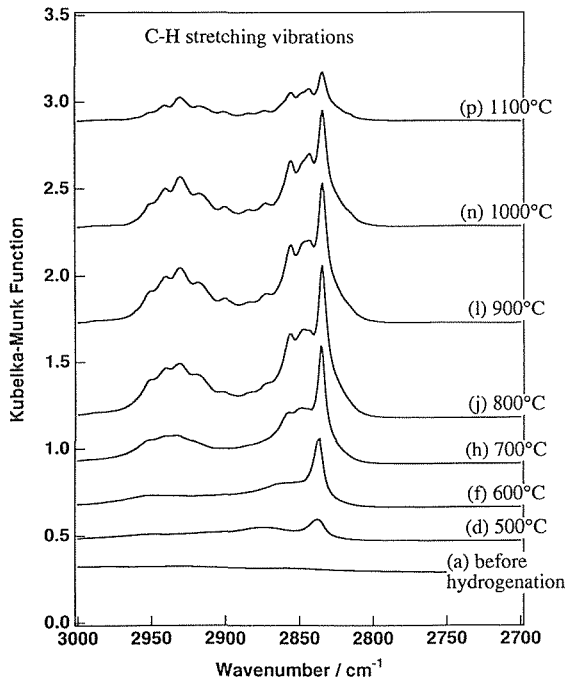


図7 酸化ダイヤモンドの水素化過程における水素吸着状態の変化C-H伸縮振動領域
 (a) 反応前 (b) 水素化温度=500°C
 (f) 600°C (h) 700°C (j) 800°C
 (l) 900°C (n) 1000°C (p) 1100°C

のスペクトルには1779 cm^{-1} に認められたピークが400°Cの反応でピーク位置が1764 cm^{-1} にシフトしている。さらに処理温度が上昇するのにともない低波数側にシフトしながら強度が減少し、最終的には1700 cm^{-1} 付近のピークが残る。C-O伸縮振動のピークもはじめ1459, 1320, 1100 cm^{-1} 付近にあったピークが反応温度の上昇とともに減少している。

図7には同じく酸化ダイヤモンドを水素化してときのC-H伸縮振動のピークを表した。(a)の反応前のスペクトルにはC-Hのピークが認められなかったのが、400°Cでの反応では2841, 2888 cm^{-1} に新しくC-H伸縮振動のピークがみられる。350°C未満の反応ではスペクトルに変化が認められず、反応は350°C以上で始まることが明かとなった。C=O, C-O伸縮振動のピークの変化と合わせて考えると、350°C以上で含酸素基の脱離を含む、構造変化が生じ、それによって生成したサイトに水素分子が反応し、結果として、ダイヤモンド表面が水素化されていくものと考えられる。水素化の反応温度を500°Cにすると-Hのピークは増大し、2953 cm^{-1} に新しくピークが見られるようになる。さらに温度を上昇させると、C-H伸縮振動のピークは大きく4つから5つのバンドに分類することができる。それらを表1にまとめた。これら2700-3000 cm^{-1} の領域に見られるC-Hのピークはすべて sp^3 軌道のC-Hによるものである。 sp^2 あるいは sp 軌道に属するC-Hの伸縮振動は3000-3300 cm^{-1} に現れるはずであり、今回のダイヤモンド表面を用いた実験では、この sp^2 , sp に関するピークは全く観測されなかった。

反応温度が950°C以上になると100%水素中でさえもダイヤモンド表面に水素が吸着できなくなりC-Hのピークが減少しはじめる。図8には水素化反応温度に

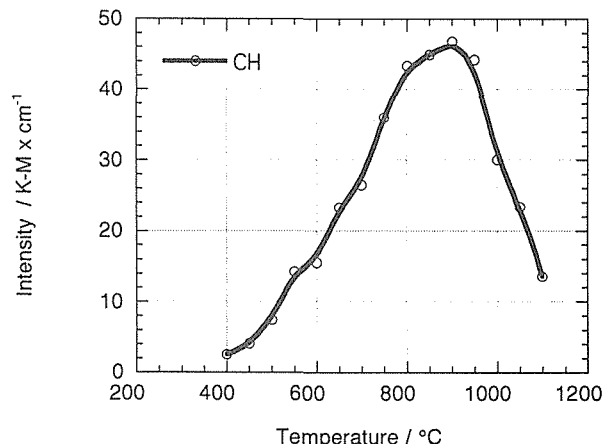


図8 水素化反応温度に対するC-H振動のピーク強度の変化

対して、C-H伸縮振動のピーク強度をプロットした結果を示した。400°Cから950°Cの範囲で水素化が進行し、950°C以上ではダイヤモンド表面の水素の存在量が減少することがわかる。この酸化表面に対する水素吸着量と反応温度との関係は熱反応の場合とマイクロ波で励起した水素プラズマ中での反応で本質的には差がなかった。すなわち、マイクロ波プラズマ中でも、試料温度が低ければ、ダイヤモンドの酸化表面は水素化されず、吸着酸素は減少しなかった²²⁾。

3.3.4 TPDおよびTPRによる解析

図9は重水素化ダイヤモンド表面から脱離するD₂のTPD (Temperature-programmed desorption spectroscopy) スペクトルである。装置、あるいは試料の汚染からの水素の脱離と区別するため重水素を用いて脱離実験を行った。ダイヤモンド表面からD₂が800°C以上で脱離しはじめ、1050°Cから1100°Cに脱離速度のピークがあることがわかる。1400°Cにおいてほぼ脱離は終了しており、ダイヤモンド表面にD原子は残っていない。すなわち、1050°C以上の高温ではダイヤモンド表面に水素原子(重水素原子)が化学吸着してられないことを示している。

図4(a)の酸洗浄後の試料をHeをキャリアーガスとして、室温から1000°Cまで10°Cmin⁻¹で昇温したときの脱離ガスのTPDスペクトルを図10に示した。また、

図11にはH₂(1.0%)-He気流中でのTPR (Temperature-programmed reaction spectroscopy) スペクトルを示した。図10のTPDスペクトルでは290°CからCO₂の脱離が始まり、400°Cと630°Cにピークを持つことがわかる。COの脱離はCO₂よりも高温の500°Cから始まり、585、655、770°Cにピークを持つことがわかる。これによってもダイヤモンド表面がH₂SO₄+HNO₃の洗浄後、多量の酸素吸着していることがわかる。ただし、この場合に、吸着酸素原子はO₂としては全く脱離してこない。これが、吸着水素の脱離の場合と大きく異なっている。水素の場合には加熱により吸着水素はおもにH₂として脱離し、メタンなどの炭化水素としてはほとんど脱離しない。したがって、気相中の水素と表面吸着水素とがある程度は交換可能なものに対して、酸素原子の場合には、いったんダイヤモンド表面に化学吸着すると、けっしてO₂として脱離することとはなく、必ずダイヤモンドの炭素原子を引き連れて、COあるいはCO₂のかたちにならないと脱離しない。水素吸着と酸素吸着の決定的な差はここにあると考える。これまでCVD合成系において、Hを含まないC、Oのみの系でダイヤモンドの成長が難しいのも、これが一つの原因だと考えられる。この点に関しては今後、検討すべき課題である。本稿の中心課題は水素化であり、

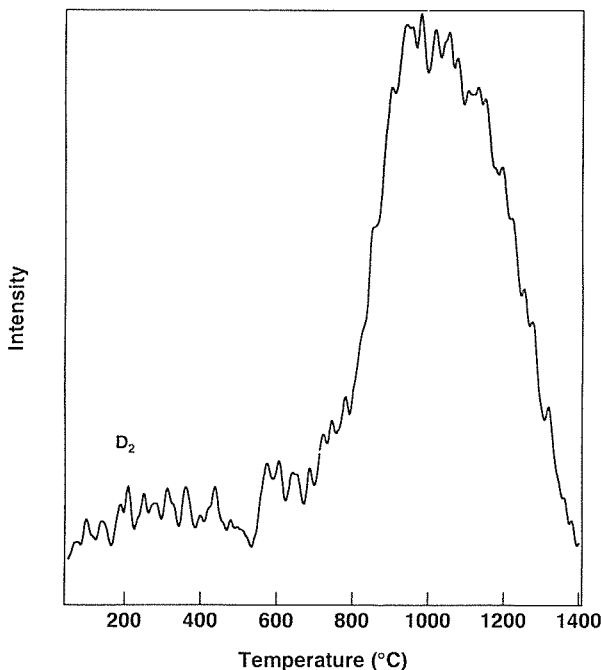


図9 900°Cにおいて重水素化されたダイヤモンド表面からのD₂ (m/z = 4) のTPDスペクトル

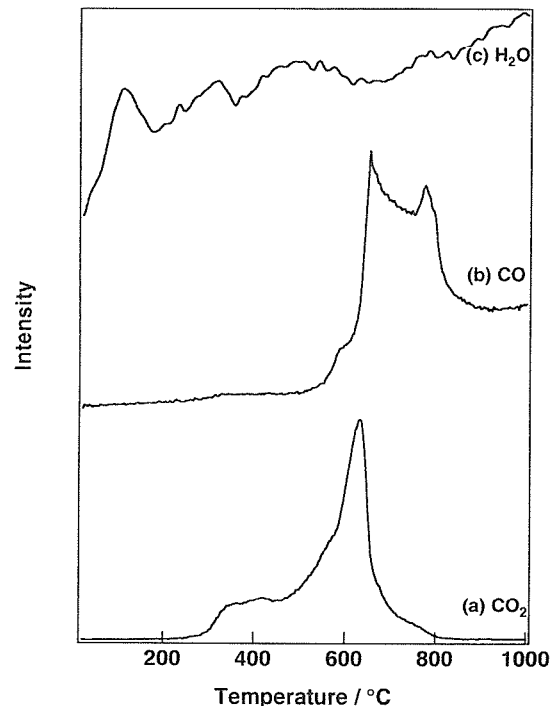


図10 水素化反応前のダイヤモンド表面(酸化表面—図4(a)に対応)からのTPDスペクトル (a) CO₂ (m/z=44) (a) CO (m/z=28) (c) H₂O (m/z=18)

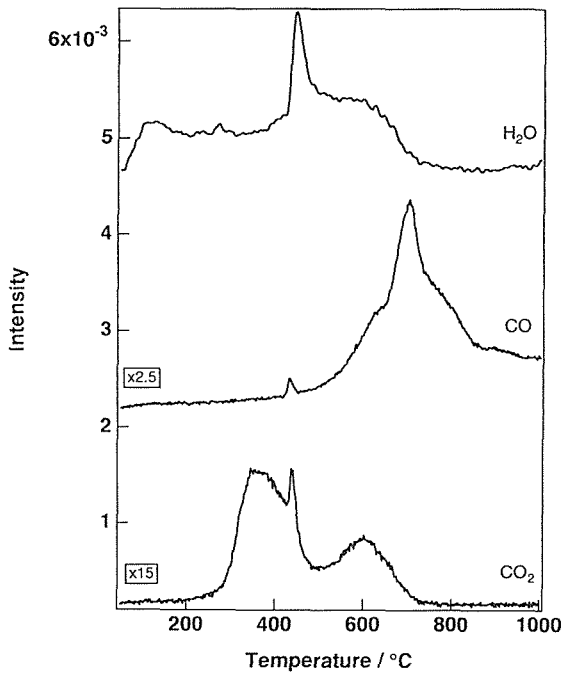


図11 水素化反応前のダイヤモンド表面（酸化表面）の1.0% H_2 -He中でのTPRスペクトル
(a) CO_2 ($m/z=44$) (a) CO ($m/z=28$)
(c) H_2O ($m/z=18$)

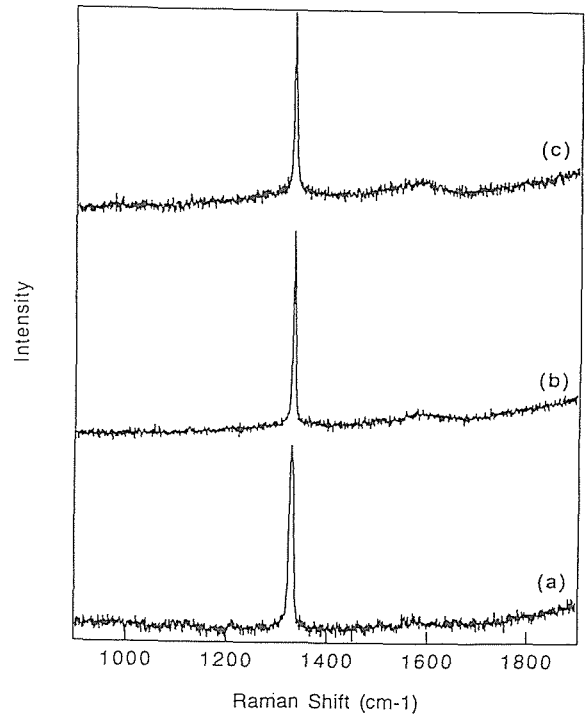


図12 不活性ガス中での熱処理後のダイヤモンド粉末のラマンスペクトル
(a) 900°C (b) 1000°C (c) 1100°C

ダイヤモンド表面の酸化反応については後の章で述べる。図11の H_2 1.0%存在下のTPRスペクトルは図10のTPDスペクトルとは少し異なる特徴を示している。300°C付近から CO_2 の脱離がはじまり、500°C付近から CO の脱離が始まる点は全く同じであり、水素の存在しない場合と変化していない。すなわち、あくまで吸着酸素の脱離は熱支配であり、反応の進行には反応温度が決定的であるという上述の結果と一致する。ただし、TPDのときには認められなかった400°C付近での H_2O の生成、および CO_2 の脱離の主ピークが低温にシフトしていることが観測される。これらの結果はいったん加熱により吸着酸素が脱離し、そのサイトに水素原子が吸着すると別の含酸素基が脱離しやすくなることを示している。ただし、すべての吸着酸素が脱離するためにはTPD, TPRの場合どちらも850°C以上であり、この温度も水素の存在には無関係のようである。酸化状態のダイヤモンド表面を850°C以上に加熱すればほとんどの吸着酸素は脱離していることがわかる。このときに、まわりに十分な水素（水素分子でよい）が存在すれば、表面は水素化され安定であるが、水素が存在しない場合にはグラファイトあるいは非晶質相への転換がおこるものと考えられる。

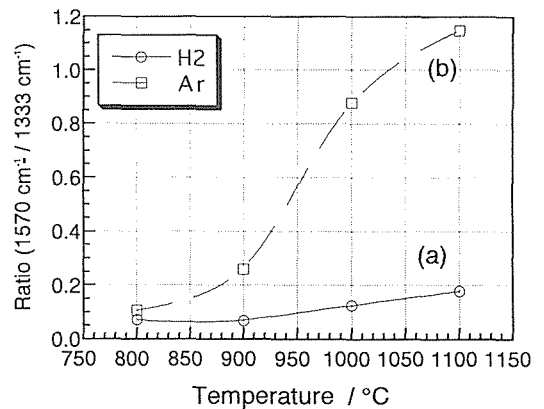


図13 図12のラマンスペクトルにおける1570 cm^{-1} 付近の相対ピーク強度と熱処理温度との関係
(a) H_2 気流中での処理（水素化）
(b) Ar 気流中での処理（含酸素基の熱脱離）

3.3.5 ラマン分光分析

図12には最初酸化状態にあったダイヤモンド粉末を不活性ガス中で900°C以上に熱処理したときのラマンスペクトルを示した。1000°C以上で処理した場合には1500—1650 cm^{-1} にかけて非ダイヤモンド成分によるブロードなピークがみとめられる。表面吸着種の脱離によって、ダイヤモンド表面の構造が乱れ、非晶質カー

ボンに変化したことがわかる。 1333cm^{-1} のダイヤモンド結晶のラマン線を基準としてこの非ダイヤモンド成分のピーク強度の変化を示したのが図13である。(a)はダイヤモンド粉末を水素気流中で処理した場合、(b)は不活性ガス中で処理場合のものである。水素中での処理においても、 1000°C 以上の温度では、吸着水素の脱離が始まるため、ダイヤモンド表面がグラフィティックな構造に変化していく。水素ガスの存在しない場合には、構造の乱れ方がより著しいことが明かである。すなわち、 1000°C 以下の温度範囲では、まわりに十分な水素ガスがあれば、ダイヤモンド表面に水素原子が化学吸着し、ダイヤモンド構造を安定化しているものと推察できる。この温度範囲は通常我々がCVD法により、ダイヤモンドを合成できる温度に対応しており、ダイヤモンド表面上での水素原子の役割が示唆される。

3.4 ま と め

以上のようにFTIR, TPD, TPR, Ramanの各スペクトルコピーにより、ダイヤモンド表面の化学吸着種の状態変化を観察できることを示した。これによって、酸化ダイヤモンド表面の水素化に対する反応性、反応機構についての理解が進んだ。すなわち、酸化ダイヤモンドの水素化、反応の進行はおもに含酸素基の脱離温度に支配され吸着水素が分子であるか原子であるかには依存しない。 1050°C 以上では水素の脱離がはじまるため、ダイヤモンド構造が乱れ、非ダイヤモンド相が生成することが明かとなった。

ダイヤモンド研究グループ以外の共同研究者

本研究は資源環境技術総合研究所・山田理、日本バイオラッドラボラトリーズ株式会社・中野辰彦、無機材質研究所第9 G・井上悟、第2 G・石井紀彦との共同研究である。

謝 辞

本研究を進めるに当たって、研究上の援助をいただいた日本バンモップス株式会社毛利正也社長、研究上の助言、論文に対する意見をいただいた関西大学工学部鈴木俊光教授に感謝します。また、実験をすすめるにあたり助力をいただいた住友シチックス株式会

社・下崎新二氏に感謝します。

本章で述べた研究の一部は、科学技術庁の科学技術振興調整費“炭素原子の高配位数化機構解明に関する基礎的研究”によって行われた。

参 考 文 献

- 1) J.C. Angus and C.C. Hayman, *Science*, 1988, **241**, 913
- 2) W.A. Yarbrough and R. Messier, *Science*, 1990, **247**, 688
- 3) J.B. Marsh and H.E. Farnsworth, *Surf. Sci.*, 1964, **1**, 3
- 4) J.J. Lander and J. Morrison, *Surf. Sci.*, 1966, **4**, 241
- 5) B.B. Pate, *Surf. Sci.*, 1986, **165**, 83
- 6) S. Matsumoto and N. Setaka, *Carbon*, 1979, **17**, 485
- 7) S. Matsumoto, H. Kanda, Y. Sato and N. Setaka, *Carbon*, 1977, **15**, 299
- 8) A.V. Hamza, G.D. Kubiak and R.H. Stulen, *Surf. Sci.*, 1990, **237**, 35
- 9) R. Sappok and H.P. Boehm, *Carbon*, 1968, **6**, 283
- 10) R. Sappok and H.P. Boehm, *Carbon*, 1968, **6**, 573
- 11) B.J. Wacławski, D.T. Pierce, N. Swanson and R.J. Celotta, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1982, **21**, 368
- 12) R.P. Chin, J.Y. Huang, Y.R. Sehn, T.J. Chuang, H. Seki and M. Buck, *Phys. Rev.*, 1992, **B45**, 1522
- 13) R.E. Thomas, R.A. Rudder and R.J. Markunas, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, **A 10**, 2451
- 14) S. Evans, in *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, ed. J.E. Field, Academic Press, London, 1992, p. 181
- 15) S. Evans and C.E. Riley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, 1986, **82**, 541
- 16) J. Zawadzki, *Chemistry and physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1989, vol. 21, p. 147
- 17) B.J. Meldrum and C.H. Rochester, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, **86**, 861; 1881; 2997
- 18) A. Proctor and P.M.A. Sherwood, *Carbon*, 1983, **21**, 53
- 19) S.R. Kelemen and H. Freund, *Carbon*, 1985, **23**, 619; 723
- 20) M. Alam, T. Debroy and R. Roy, *Carbon*, 1988, **26**, 591
- 21) T. Ando, S. Inoue, M. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, O. Yamada and T. Nakano, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89(4)**, 749
- 22) T. Ando, M. Ishii, M. Kamo and Y. Sato, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89(9)**, 1383
- 23) T. Ando, M. Ishii, M. Kamo and Y. Sato, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89(11)**, 1783

4. ダイヤモンド単結晶表面の水素吸着構造

4.1 はじめに

本章では、振動分光法の一つである高分解能低速電子線エネルギー損失分光法 (HREELS) によって、ダイヤモンド単結晶表面上に化学吸着する水素の状態を観察した結果について述べる¹⁾。これまでダイヤモンド単結晶表面の研究はおもに電子線回折 (LEED, RHEED)²⁻⁹⁾、昇温脱離法 (TPD)⁸⁻¹⁰⁾が用いられ、最近走査トンネル顕微鏡 (STM)¹¹⁻¹²⁾による観察があるが、振動分光法 (FTIR¹³⁻¹⁵⁾, HREELS¹⁶⁻²⁰⁾, SFG²¹⁻²²⁾による研究例は比較的少ない。化学吸着種の観察に関しては、振動分光法によるのが最も直接的であり、重要である^{23,24)}。表面積が大きく吸着種の絶対量をかせげる試料 (粉末表面) の場合には赤外分光法が非常に有力であり、特に拡散反射および光音響フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) はダイヤモンド表面の化学吸着種の同定には、非常に有効な方法であることを前章で述べた。しかし赤外分光法では単結晶表面を試料として用いるには、感度が低く、高いSN比でスペクトルを得るのはなかなか難しい。ダイヤモンドの表面吸着においても、他の表面科学における研究と同様に、構造がよく規定された単結晶表面と気体分子との相互作用、化学吸着構造の解析が必要であることは誰もが感ずるところである。

ダイヤモンドの気相合成においては、反応条件によって、生成する結晶のモルフォロジーが大きく変化していることが観測される。これらは各反応条件での結晶面による反応のメカニズム、反応速度の違いによるものと考えられる。したがって、表面吸着の研究はもちろん、単結晶を対象とした研究が必要であり、その化学吸着状態の変化の観察から成長メカニズムの推定を行おうとするものである。単結晶表面における吸着原子、分子の振動スペクトルを得る表面振動分光法として現在最も発展しており有力な分光法が高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) である。HREELS法はプローブとして、低速電子線を用いるため、絶縁体のダイヤモンドを試料とするのは、困難であり、試料としては半導体ダイヤモンド表面を用いなければならない。CVD法によるP型半導体ダイヤモンドの成長についての合成研究が進み、良質な半導体ダイヤモンド単結晶膜が合成できるようになり、その成

長表面をHREELSにより解析できるようになった。本稿ではHREELSにより明らかとなった単結晶ダイヤモンド (111) および (100) 成長表面の水素吸着構造について述べる。

4.2 HREELS法の概要

FTIR法とHREELS法の主な特徴を表1にまとめた。HREELSの測定装置の概略図は図1に示した。HREELS法では、エネルギー数eVの単色化した低速電子線を固体表面に入射し、反射散乱される電子のエネルギーを高分解能で測定する。そのとき弾性散乱ピークの付近に吸着分子の局在振動励起によりエネルギーを失った電子の損失ピークが観測できる。この損失ピークのエネルギー値は数十〜数百meV ($1\text{ meV} = 8.066\text{ cm}^{-1}$) の赤外線領域であり赤外分光と対応している。HREELSは高分解能とは言っても、分解能はFTIRより二桁程度劣るが、プローブとして電子を用いるため、測定感度が高く、単結晶表面の観察ができる点で優れている。また、散乱電子の散乱角依存性より、単結晶表面の詳細な吸着構造の議論が可能である。低速電子の非弾性散乱には表面振動励起の双極子散乱、衝突散乱および共鳴散乱が考えられる。双極子散乱は吸着分子の振動が作る動的な長距離にわたる双極子場による散乱であり、入射電子はブラッグ反射方向に前方散乱される (鏡面反射条件)。双極子散乱では入射電子は吸着種の双極子モーメントの表面垂直成分のみと相互作用する。したがって、そのような表面垂直方向

表1 振動分光法の比較
(Vibration Spectroscopy)

	赤外分光法 (IR)	高分解能 エネルギー損失分光法 (HREELS)
プローブ	光子	電子
感度 (試料)	低感度 表面積 大 (粉末)	高感度 表面積 小 (単結晶)
エネルギー 分解能	高分解能 0.01 cm^{-1}	低分解能 30-40 cm^{-1}
測定状態	雰囲気 に 依 ら ない	超高真空中

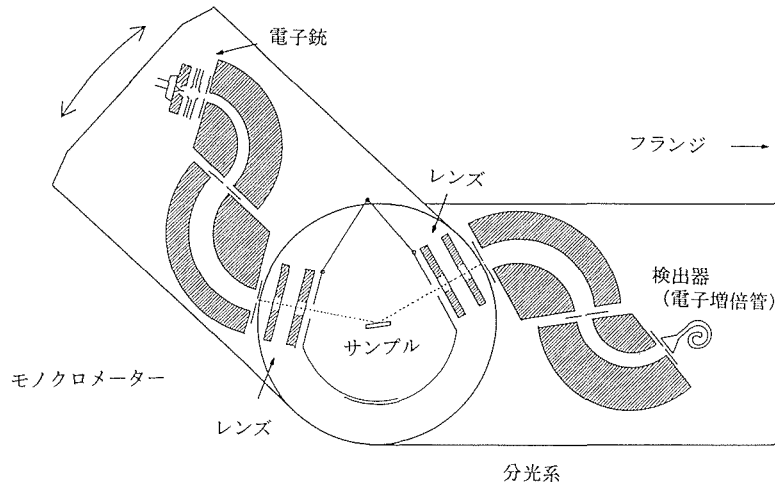


図1 高分解能エネルギー損失分光器の概念図

の振動のみの損失ピークが強く観測される。衝突散乱の場合は振動している原子のポテンシャルによる散乱であり、短距離相互作用および吸着種内での多重散乱による散乱なので基本的に等方的な散乱である（衝突散乱条件）。この衝突散乱では、双極子散乱のときには禁制の振動モード、すなわち、表面に平行な振動モードあるいはお互いに双極子場を打ち消し合うような逆対称の振動モードが観測される。共鳴散乱は短距離相互作用による散乱であるが、とくに電子の交換相互作用による散乱であり散乱電子の角度分布は衝突散乱と同様等方的である。このHREELSスペクトルに現れる振動モードの角度依存性よりダイヤモンド単結晶表面に吸着する水素原子の吸着構造が詳細に議論できることとなる。

以上のように、HREELSの主な長所はこの1) 赤外分光法に比較してきわめて高感度であり、2) 角度分解スペクトルの測定により振動モードの詳細な決定ができるという点である。ただし、欠点として、1) 赤外分光法に比較して分解能がかなり低い。2) 分解能を上げると信号強度が不足し測定に長時間を要する。3) 超高真空中でのみ測定可能。ということが挙げられる。

4.3 実験

試料としては、天然ダイヤモンド単結晶(111), (100)の研磨面上にマイクロ波プラズマ法CVD法により、Bドーパした半導体ダイヤモンド層をエピタキシャル成長させ、その成長後の表面をHREELSにより観察した。

CVD法による成長の条件は表2のようである。

成長後、試料をHREELS, LEEDの光学系をそなえた超高真空槽へ移し、スペクトル測定した²⁵⁾。超高真空槽の到達圧力は 10^{-8} Pa以下である。本研究に用いたHREELSの光学系の概念図は図1に示すとおりである。127°の静電型モノクロメーターを直列に2つ並べ、入射電子線を単色化する。また同型のものを分析系にも用いて、エネルギー分解能を上げている。入射電子線のエネルギーは約5—20eVを用いた。この場合のエネルギー分解能はおおよそ7—12meV ($56-96\text{cm}^{-1}$)である。入射系と分析系の角度を変化させることにより(図2), 試料に対する電子線の入射角を変化させることができ、上述する鏡面反射条件と衝突散乱条件を使い分けることができる。試料に対する入射電子線の入射角(θ)は試料表面の法線からの角度で表現する。通常、ことわりのない場合には入射角(θ)=72°の鏡面反射条件での測定を示す(図2(B))。

4.4 結果および考察

図3にプラズマCVDによる成長後のダイヤモンド表面より測定したHREELSスペクトルを示した。横軸の損失エネルギーは下の軸に波数表示(cm^{-1})、上の軸にエネルギー表示(meV)した。本文中では、赤外分光との対応から、おもに波数(cm^{-1})単位をもちいて表現する。図3(a)は(100)表面、図3(b)は(111)表面からのスペクトルである。両面ともに、2700-3000 cm^{-1} 付近にC-H伸縮振動によるピーク、1000-1400 cm^{-1} 付近にC-H変角振動によるピークが認められ、ダイヤモンド単結晶表面に水素原子が化学吸着していることがわかる。また、3000-3300 cm^{-1} 付近にピークはみとめられず、 sp^2 に起因するC-H結合が存在しないことが明らかで

表2 CVDダイヤモンドの合成条件

基板	天然	Ia(100), (111),
反応ガス	CH ₄	1.0%
	B ₂ H ₆	2.0ppm
反応圧力		40 Torr
MW電力		300 W
基板温度		770-780°C
反応時間		3-4 時間
膜厚		0.5-0.6μm
電気抵抗		100 KΩ

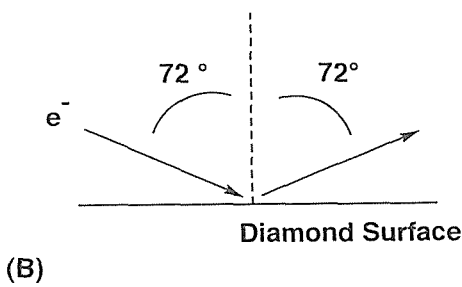
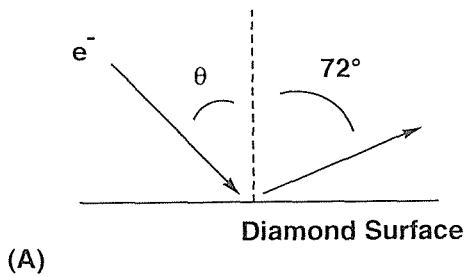


図2 試料表面に対する電子の入射角

ある。LEEDが示す回折パターンは(100)表面が2×1構造であり、(111)表面は1×1構造であった。(100)面と(111)面とのあいだには幾つかの違いが認められる。C-H変角振動のピークについては(111)面の方がピークがより明確に分裂している。C-H変角振動はモードも数多い他、この領域はC-O、C-C伸縮振動のモードとも重なっているため、解析は今のところ容易ではない。ただし、今回の測定では、AES(オージェ電子分光)の測定により、表面に酸素吸着のないことは確認しており、C-O結合によるピークは考える必要はない。また、試料の汚染について考慮する必要があるため、前稿でも用いたように、水素原子の代わりに、重水素原子をもちいて、重水素化表面を分析した。前章でも述べたように、同位体効果によるラベリング実験の利用が振動分光の一つの特徴である。重水素化表面の場合には2000-2250cm⁻¹にC-D伸縮振動に対応するピークのみが現れ、2700-3000cm⁻¹には全くピーク

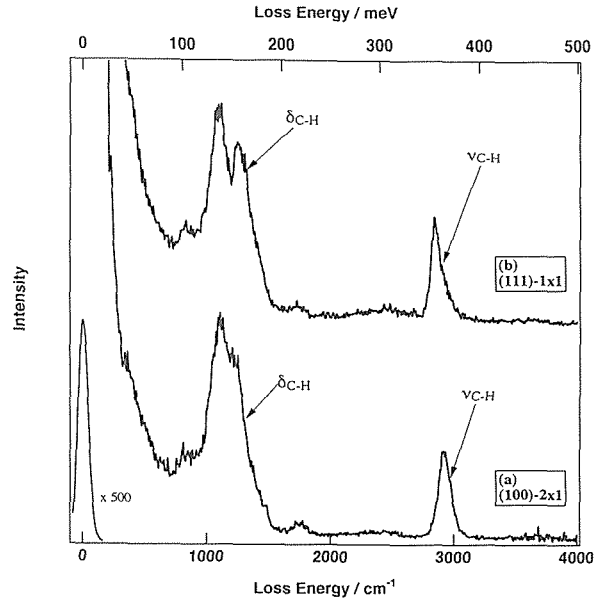


図3 CVDダイヤモンド成長表面のHREELSスペクトル
(a) (100)-2×1表面
(b) (111)-1×1表面

は認められなかった。これは、測定に影響するほどの汚染は全くないことを示している。

C-H伸縮振動のピークについて比較したのが、図4である。(a)の(100)面と(b)(111)面ではピーク位置、ピーク形状に差が認められる。(100)面のスペクトルでは2927cm⁻¹にピーク位置をもち、対称なピーク形状になっているのに対して、(111)面のスペクトルはピークが非対称の形状で、2840cm⁻¹のピークから高波数側に広く尾を引いた形となっている。これは、このピークが2840cm⁻¹にピークを持つ主ピークと、さらに別のもう一つ、またはそれ以上のピークからなっていることを示している。

これを明確にするために、この(111)表面のC-H伸縮振動のピークの入射電子線の入射角度依存性を調べた結果が、図5である。入射角(θ)を図中に示した。実験の項で述べたように(図2)、θ=72°の場合が鏡面反射条件である。θ=72°では2840cm⁻¹のピークが非常に強く、2880-3000cm⁻¹にかけて、僅かに弱いピークが認められる。これが、θ=48°、36°の場合には明確に2つのピークに分裂しているのがわかる。入射角θが小さくなると2840cm⁻¹のピーク強度が減少し、逆に2912cm⁻¹に新たなピークが出現し、相対的なピーク強度が増大する。この低波数側のピーク(2840cm⁻¹)はC-H結合の対称伸縮振動に、高波数側のピーク(2912cm⁻¹)はC-H結合の非対称伸縮振動に対応しているものと考えられる。上述のように、HREELSの場合、鏡

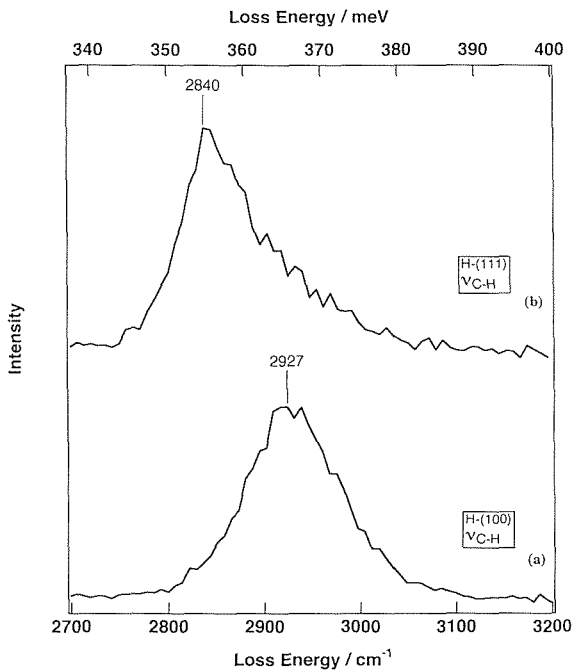


図4 CVDダイヤモンド成長表面で観察されるC-H伸縮振動
(a) (100)- 2×1 表面
(b) (111)- 1×1 表面

面反射条件では試料表面にできる双極子場による散乱が支配的となる。この双極子散乱は入射電子がつくる電場と吸着種のような振動双極子が作る双極子場との相互作用によるものであり、表面に垂直な方向の双極子振動は表面に双極子場を形成し、ピークとして観測されるが、表面に水平な成分は観測されない。また、表面に垂直な双極子振動であっても、同じ周波数で逆対称な振動があれば、たがいに打ち消し合って、双極子場を形成せず、観測されない。C-H伸縮振動の場合 CH_2 、 CH_3 には対称伸縮振動と非対称伸縮振動(厳密には CH_2 の場合、逆対称伸縮振動)があり、そのうち対称伸縮振動のみが表面上に長距離の双極子場を形成できる。CH(モノヒドライド)状態には非対称伸縮振動のモードはなく、振動モードは一つであるがもちろん双極子場をつくる。

鏡面反射条件以外では、衝突散乱によるエネルギー損失が中心となる。衝突散乱では入射電子と吸着種との短距離相互作用によるエネルギー損失であり、対称、非対称振動にかかわらず、ピークとして観測される。散乱断面積については簡単ではなく、定量的解析は容易ではないが、散乱断面積の角度分布は比較的一様であるとされている。

すなわち、図5のスペクトルでは、 $\theta=72^\circ$ のときには、双極子場による散乱により対称伸縮振動が強調され、 θ が小さくなるにつれて、衝突散乱による非対称伸縮振動の寄与が大きくなっていくことになる。以上の結果から結論されるのは、ダイヤモンド(111)表面にはC-H結合による、対称伸縮振動と非対称伸縮振動が存在するということである。これは吸着種については、 CH_2 あるいは CH_3 の状態の水素吸着していることを示している。もしも、CH(モノヒドライド)状態であれば(図7のモデル)、上述したようにC-Hの振動モードは一つだけである。LEEDパターンからこの(111)表面は 1×1 の規則構造になっていることから、 CH_2 の状態は考えにくく、 CH_3 (図6のモデル)が主な吸着状態であると結論できる。この CH_3 の吸着状態はCVD合成での反応機構を考える上では、成長の中間状態として、重要な状態であると考えられる。ただし現在までのところ多量の CH_3 が存在することは明かであるが、この CH_3 のピークにどの程度CHのピークがオーバーラップしているのか、正確な定量については難しい。CHと CH_3 との存在比の正確な値、そのCVD条件との対応は検討中である。表面炭素原子が100% CH_3 で被われた場合には CH_3 の水素どうしの立体反応がどの程度であるかなど、興味深い問題もあるが、本研究で観察

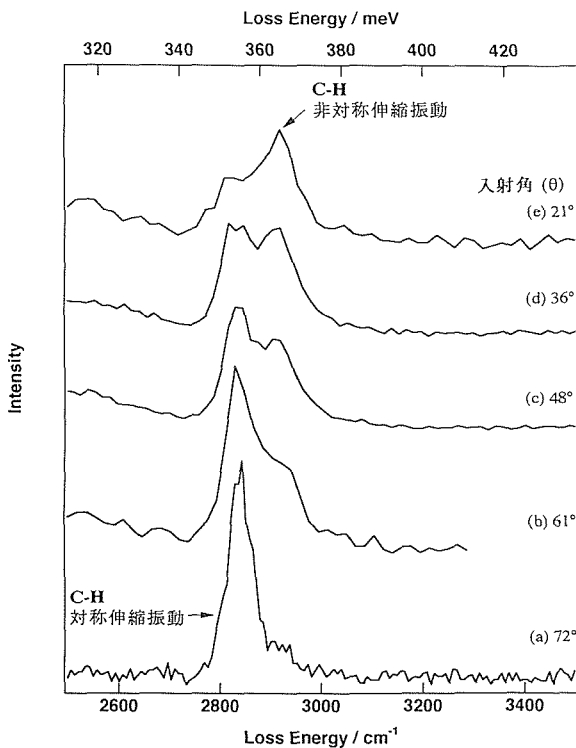


図5 電子線入射角を変化させたときのダイヤモンド(111)表面のC-H伸縮振動ピークの変化
(a) $\theta=72^\circ$, (b) 61° , (c) 48° , (d) 36° , (e) 21°

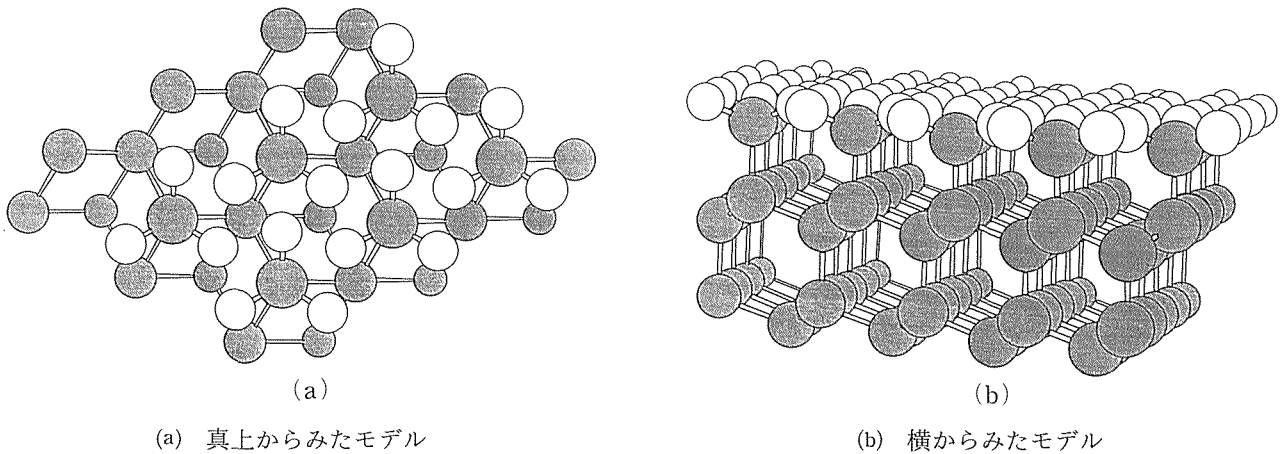


図6 ダイヤモンド(111) -1×1表面のメチル基(CH₃)吸着構造
●は炭素原子, ○は水素原子を表す。

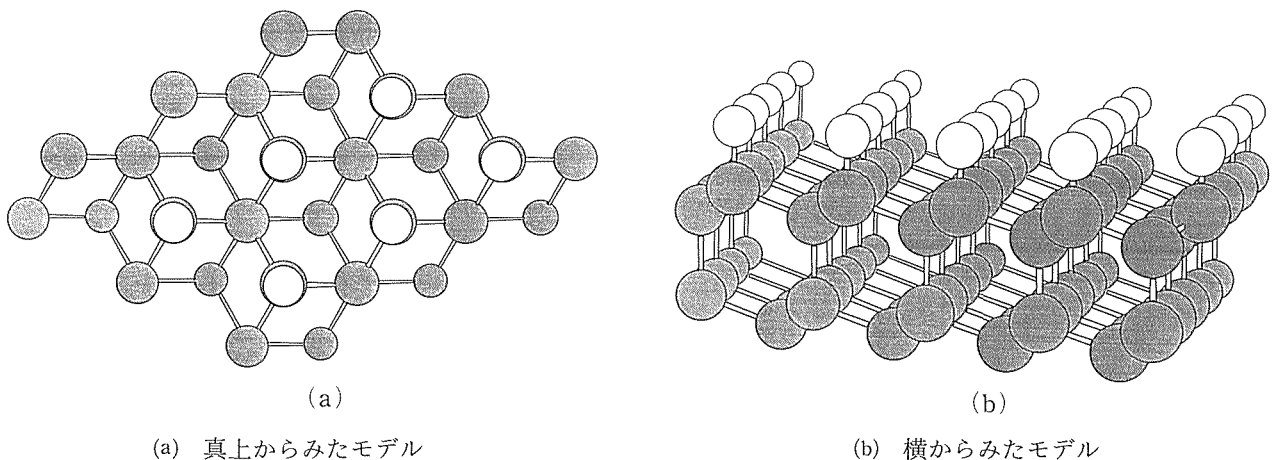


図7 ダイヤモンド(111) -1×1表面のモノヒドライド(CH)構造
●は炭素原子, ○は水素原子を表す。

した成長条件では、角度分解スペクトルから推測するところのCH₃の吸着状態が支配的であり、かなり高い密度でCH₃が存在していると考えられる。モデル計算においてもCH₃吸着状態の安定さが報告されている²⁶⁾。また、最近STMによるダイヤモンド(111)面の研究において $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の構造が確認され、その構造を説明するのにドイツのBusmannらのグループは非常に複雑な表面状態を仮定しているのに対して²⁷⁾、日本の川原田のグループはこれをCH₃の吸着状態により説明できると報告している²⁸⁾。これらの結果からみても(111)面のCH₃の吸着状態の観察が重要であることがわかる。ただし、川原田のグループの報告では(111)面上でこのCH₃にあたる吸着状態の密度はけっして大きいものではないようである。現在までの研究では、本研究と川原田らの研究では試料は成長条件が異なっており、全く同一の成長条件での表面状態が比較されていない。

ダイヤモンドの成長メカニズムを考えるうえではこの正確なCH₃の吸着被覆率についてが、今後の重要な問題である。CVD成長条件とCH₃/CHの存在比との対応が得られれば(111)面成長メカニズムの解明に近づくものであると考えられ、さらにこの状態の変化がプラズマCVD以外の方法によっても制御できるのであれば新たな合成法につながるものと考えられる。

(100)面について同様なことを考えてみると、C-Hのピーク形状は対称な形であり、入射角 θ を変化させた測定においても、ピーク形状に変化は認められなかった。すなわち、(100)表面にはおもに単一の伸縮振動モードのみが存在していることになる。かりにCH₂やCH₃が相当量存在しておれば、(111)面の場合とおなじく、衝突散乱領域の測定でC-Hのピークが対称伸縮振動によるピークと非対称伸縮振動によるピークに分裂するはずである。しかし、結果は θ が24°のときにも

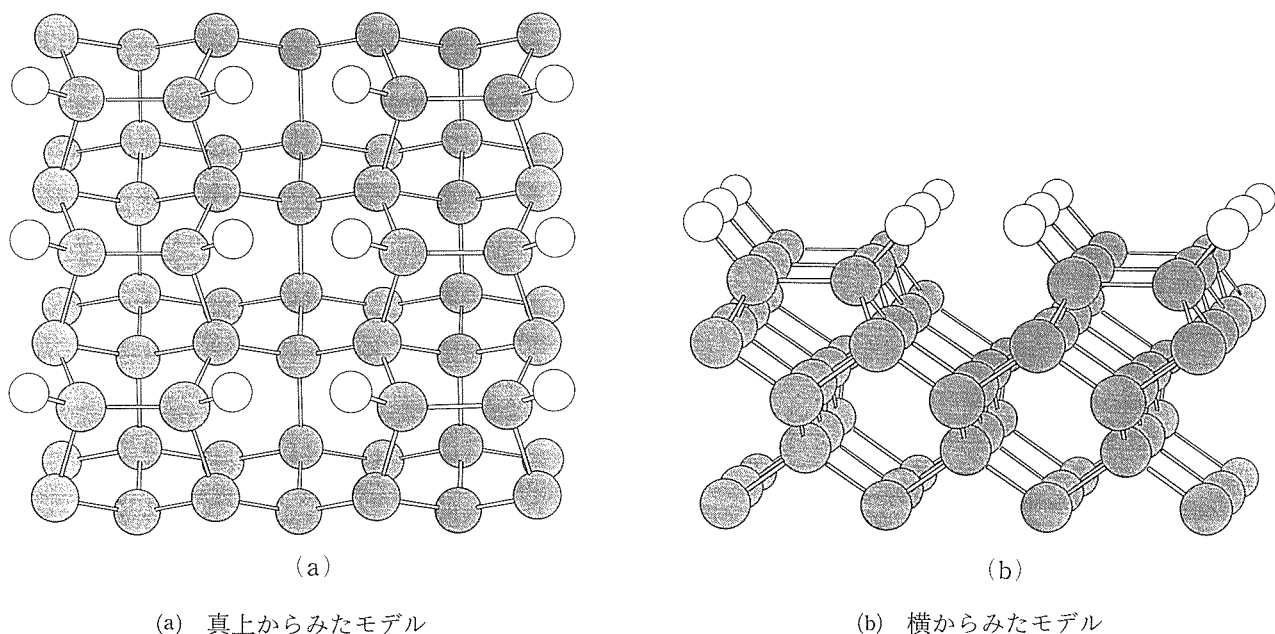


図8 ダイヤモンド(100) - 2 × 1 表面のモノヒドライド(CH)構造

●は炭素原子, ○は水素原子を表す。

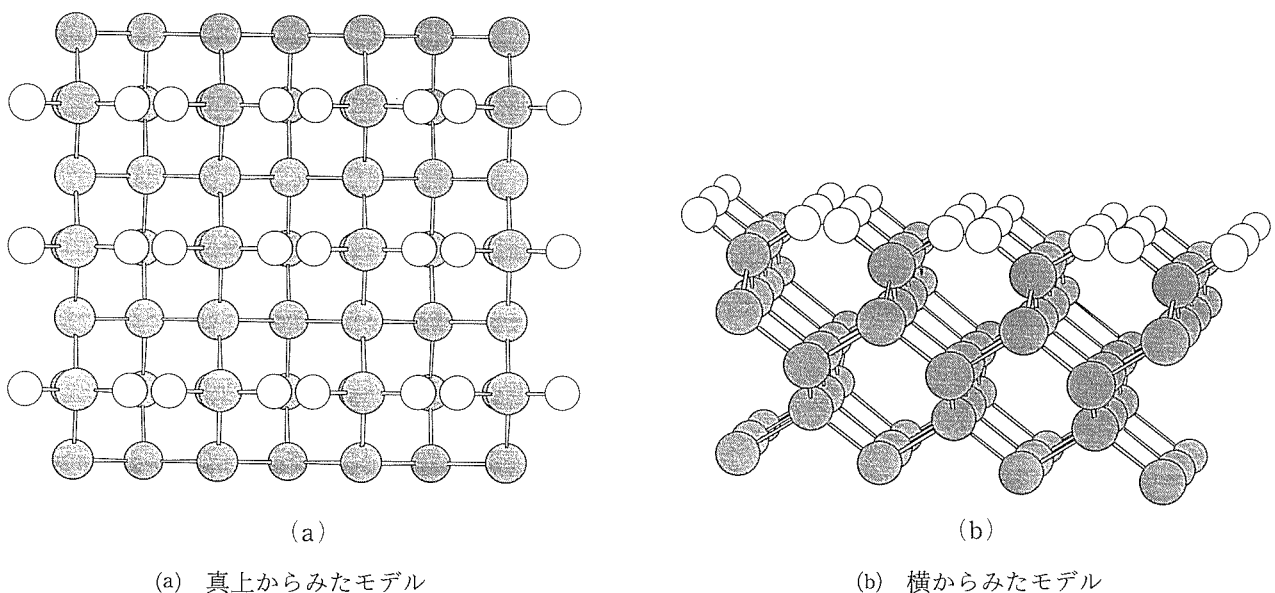


図9 ダイヤモンド(100) - 1 × 1 表面のジヒドライド(CH₂)吸着構造

●は炭素原子, ○は水素原子を表す。

ピークは一つのみであった。LEEDパターンからは(100)表面は2 × 1の周期構造が示された。これまで、(100)面上のCVD成長表面においてSTM観察によっても、2 × 1構造に対応するダイマー構造が確認されており、これと合わせて考えると、主な吸着状態はダイマー列の炭素原子に水素原子1個が吸着したCH(モノヒドライド)状態であると考えられる(図8)。ただし、図3に示したように1000—1400cm⁻¹のC-H変角振動領域に幾つかのピークが認められるので、

CH₂という状態が全く存在していないとは言い切れな
いかもかもしれない。しかしながら、大部分はCH(モノヒ
ドライド)状態にあることが推定できる。(100)面上
には(111)面の場合と全く異なり、CH₃の吸着状態が観
測されなかったことは興味深い。モデルの上だけで考
えれば、ダイマー列の炭素原子上にCH₃が存在しても
不思議でないように思われるが、結果はCH₃の存在を
示していない。またSTMによる報告でも(100)面の成
長はダイマー列が伸びていくようになっているようで

ある¹¹⁾。(111)面上で観察されたCH₃にあたるような構造はこれまで報告されていない。これらを考え合わせると、(100)面と(111)面では反応中間状態が大きく異なっており、成長が全く別のメカニズムにより進んでいることが推測できる。いずれにせよ、この場合も(111)面と同様、CH、CH₂、あるいはCH₃の正確な存在比、またその値がCVD条件によりどのように変化していくのかが、合成化学上もっとも興味ある問題ではあり、現在検討をすすめている。

4.5 ま と め

以上の結果から、表2で示したような条件下で成長したダイヤモンド表面は水素吸着状態にあり、すべての水素原子はsp³炭素に結合していることが明らかとなった。これまでよく言われている様に、水素原子の化学吸着が、ダイヤモンド表面炭素原子のsp³軌道の安定化に寄与しており、sp²軌道をとりにくくすることによって、グラファイト相の生成を抑制していることが推定できる。また、(111)面と(100)面では水素の吸着状態が異なり、(111)面ではおもにCH₃ (図6)が支配的であり、(100)面ではCH (図8)が支配的であることが明らかとなった。ほぼ同じ条件下で成長したにもかかわらず、(111)面と(100)面で水素吸着状態が大きくことなるのは、ただ単に熱力学的安定性のみによるものなのか、CVDによる成長反応機構が全く異なるからなのか、興味深い問題であり、今後の重要課題であると考えている。

ダイヤモンド研究グループ以外の共同研究者

本研究は無機材質研究所第12G 相沢俊との共同研究である。

謝 辞

本研究を進めるに当たって、実験上の補助をしていただいたクボタ株式会社・野洲栄治氏、東海大学工学部・清田英夫氏 (現九州東海大学工学部) に感謝します。

本稿で述べた研究の一部は、科学技術庁の科学技術振興調整費“炭素原子の高配位数化機構解明に関する基礎的研究”によって行われた。

参 考 文 献

- 1) 安藤, 石井, 加茂, 佐藤, ニューダイヤモンド33, **10(2)**, 2 (1994)
- 2) B.B. Pate, Surf. Sci., **165**, 83 (1986)
- 3) J.J. Lander and J. Morrison, Surf. Sci., **4**, 241 (1966)
- 4) J.B. Marsh and H.E. Farnsworth, Surf. Sci., **1**, 3 (1964)
- 5) P.G. Lurie and J.M. Wilson, Surf. Sci., **65**, 453 (1977)
- 6) W.S. Yang, J. Sokolov, F. Jona, P.M. Marcus, Solid State Commun., **41**, 191 (1982)
- 7) Y. Mitsuda, T. Yamada, T.J. Chuang, H. Seki, R. P. Chin, J.Y. Huang and Y.R. Shen, Surf. Sci. Lett., **257**, L633 (1991)
- 8) A.V. Hamza, G.D. Kubiak and R.H. Stulen, Surf. Sci., **206**, L833 (1988)
- 9) R.E. Thomas, R.A. Rudder and R.J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol., **A10**, 2451 (1992)
- 10) S. Matsumoto, Y. Sato and N. Setaka, Carbon, **19**, 232 (1981)
- 11) T. Tsuno, T. Imai, Y. Nishibayashi, K. Hamada and N. Fujimori, J. Jpn. Appl. Phys., **30**, 1063 (1991)
- 12) H. Sasaki, M. Aoki and H. Kawarada, Diamond and Related Materials, **2**, 1271 (1993)
- 13) R. Sappol and H.P. Boehm, Carbon, **6**, 283; 573 (1968)
- 14) V.F. Loktev, V.I. Makal'kii, I.V. Stoyanova, A.V. Kalinkin, V.A. Likholobov and V.N. Mit'kin, Carbon, **29**, 817 (1991)
- 15) T. Ando, M. Ishii, M. Kamo and Y. Sato, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **89**, 1383; 1783 (1993)
- 16) B.J. Wacławski, D.T. Pierce, N. Swanson and R.J. Celotta, J. Vac. Sci. Technol., **21**, 368 (1982)
- 17) B. Sum, X. Zhang and Z. Lin, Phys. Rev., **B47**, 9816 (1993)
- 18) S.-Tong Lee and G. Apai, Phys. Rev. **B48**, 2684 (1993)
- 19) T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo and Y. Sato, submitted to Phys. Rev., **B48**, 18348 (1993)
- 20) T. Ando, T. Aizawa, K. Yamamoto, Y. Sato and M. Kamo, Diamond and Relat. Mater., **3**, 975 (1994)
- 21) R.P. Chin, J.Y. Huang, Y.R. Shen, T.J. Chuang, H. Seki and M. Buck, Phys. Rev., **B45**, 1522 (1992)
- 22) H. Seki, T. Yamada, T.J. Chuang, R.P. Chin, J.Y. Huang and Y.R. Shen, Diamond and Relat. Mater., **2**, 567 (1993)
- 23) H. Ibach and D.L. Mills, Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations, Academic Press, New York, 1982
- 24) J.T. Yates Jr. and T.E. Madey, Vibrational Spectroscopy of molecules on Surfaces, Plenum Press, New York, 1987
- 25) 相沢俊, 表面科学, **11**, 398 (1990)
- 26) X.M. Zheng and P.V. Smith, Surf. Sci., **253**, 395 (1991)
- 27) H.-G. Busmann, S. Lauer, I.V. Hertel, W. Zimmermann-Edling, H.-J. Güntherodt, Th. Frauenheim, P. Blaudeck and D. Porezag, Surf. Sci., **295**, 340 (1993)
- 28) H. Sasaki and H. Kawarada, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, L1771 (1993)

5. 界面和周波発生 (SFG) 分光法によるダイヤモンド単結晶表面の観察

5.1 はじめに

固体表面の吸着種の振動分光に関して、最近非常に注目されてきているのがレーザー光を用いた界面和周波発生分光法 (SFG) である¹⁻⁵⁾。この手法は前章で述べた高分解能電子線損失分光法 (HREELS) と同様単結晶表面上を観察するのに十分な高い検出感度を持つことが最近明らかとなっている。HREELSに比較してSFGが持つ優位性は、プローブが電子ではなく光子 (レーザー光) なので、1) チャージアップの問題を考慮する必要がなく絶縁体表面にも適応できる。2) 超高真空中のみでなく反応ガス圧中 (原理的にはプラズマ中) においても測定可能である。3) 低速電子線に比較して光学系の設計がしやすい。すなわち、将来的にはCVD合成においてin-situ(その場) 分析が可能な手法である。4) FTIRには劣るがHREELSに比べて分解能が高い。ただし、まだ開発されてからの時間が短くFTIR, HREELSほど確立された手法とは言えない。このSFGは1987年、カリフォルニア大パークレイのR. Shenらによって固体表面の一分子レベルの吸着種の振動スペクトルを得る有効な方法であることが報告された⁴⁻⁵⁾。ほぼ同じ頃からベル研究所のHarrisらも固体表面上でLB膜のC-H伸縮振動を観察している⁶⁾。これまでのところ、SFGの測定例はまだ多くないが上述したような特徴から将来急速に普及する可能性のある手法である。これまでこのSFGによりダイヤモンド表面の吸着状態を観察した例は(111) 研磨面についての1例のみである⁷⁾。本章では、前章と同一条件でエピタキシャル成長させたダイヤモンド単結晶の(111), (100) 表面についてSFGスペクトルを測定し、HREELSスペクトルと比較した^{8,9)}。

5.2 実 験

5.2.1 試 料

天然ダイヤモンド単結晶(111), (100)を研磨後、マイクロ波CVD法によりエピタキシャル成長させた表面を観察した。合成条件はメタン濃度1%, ジボラン濃度1 ppm基板温度800°Cとし、約3時間成長した。SFG測定にはもちろん半導体ダイヤモンドである必要はないが、HREELSとの比較のため、Bドープ半導体ダイヤモンド成長表面を用いた。また、研磨面を酸による酸化洗浄後、900°Cで水素プラズマによりプラズマ水素化した表面を成長表面と比較した。

5.2.2 SFG分光法の原理と測定装置

和周波発生 (Sum Frequency Generation; SFG) は第二高調波発生 (Second Harmonic Generation; SHG) と同様な非線形光学過程である。SFGは異なる波長の2種類の光が照射されたとき、その和のエネルギー (周波数) をもった、より短波長の光が発生する現象である。その概念図を図1に示した。その発生は分子がランダムに配向している気相や液相中ではまったくなく、おもに固-気界面、固液界面 (固体表面) でのみ起こる。反転対称性を持たない物質中では、バルク固体からのSFG発生もあるが、この場合には入射光の角度を変化させることによりバルクからのSFGの寄与を分離できる。入射するコヒーレント光 (レーザー光) の角振動数を ω_1 , ω_2 とすると発生するSFG光の振動数は式1にしたがう。

$$\omega_{\text{SFG}} = \omega_1 + \omega_2 \quad (1)$$

分子の振動単位に関する情報は赤外光レベルなので、 ω_1 に波長固定の可視光、 ω_2 に波長可変の赤外光を用い

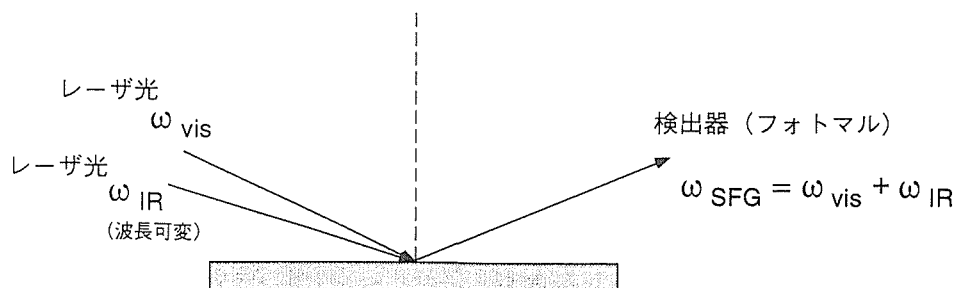


図1 SFG原理の概念図

れば、 ω_1 よりも少し短波長のSFG光が発生する。このSFG光の波長は可視領域にあるので光電子倍增管によって検出することができる。

図2に本研究で用いたSFG分光測定的光学系の概略図を示した。この中で最も特徴的なのが、波長可変赤外光発生部である。光源としてはモードロックピコ秒パルスNd: YAGレーザー (35ps, 10Hz) の基本波を用いた。この基本波である1064nmのレーザー光を2個のLiNbO₃結晶中を通すことにより、光パラメトリック発振・増幅が起こり、4.0 μ m (2500cm⁻¹) から2.5 μ m (4000cm⁻¹) の領域の波長可変赤外パルス光が得られる。LiNbO₃結晶を回転させ、基本波の入射角を変化させることにより、波長を変化させることができる。得られた赤外光の半値幅は約13cm⁻¹である。これがSFGスペクトルを得るときの分解能を決定する。もう一方の可視光は同じNd: YAGレーザーを使って得られるSHG光の532nmを用いる。この可視光を遅延光路をとおしてタイミング合わせをしてサンプル表面に赤外光と同時に照射する。発生するSFG光を光電子倍增管で検出する。

5.3 結果および考察

図3にダイヤモンド単結晶(100)面から得られたSFGスペクトルを示した。(a)はCVD法による波長表面、(b)は水素プラズマにより処理した表面のものであ

る。前章でも述べたように、LEED, RHEEDによる解析で、(100)成長表面は2 \times 1構造であることがわかっている。どちらのスペクトルも2900cm⁻¹に主ピークを持ち、その低波数側に裾を引いている。(a)の成長表面のスペクトルには2955cm⁻¹に別の小さなピークが認められる。これらのピークはsp³混成の炭素原子に水素が結合したC-Hの伸縮振動によるものと考えられる。2955cm⁻¹のピークの強度を除けば、CVD法による成長面、研磨面のプラズマ水素化表面との間に水素吸着構造に大きな差は認められない。

図4は水素プラズマにより処理した(111) -1 \times 1, (100) -2 \times 1表面からのSFGスペクトルを示した。(111) -1 \times 1表面のスペクトルではC-H伸縮振動のピークが2830cm⁻¹に鋭く現れている。このC-HによるピークはCH₃の対称伸縮振動であると考えられる。(100) -2 \times 1表面の2900cm⁻¹とはかなり異なっていることが明らかである。2900cm⁻¹のピークはCH(モノヒドライド)の伸縮振動によるものと考えられる。ただし、いずれの場合にも3000cm⁻¹-3300cm⁻¹の領域にはまったくピークは認められない。これはsp²混成のC-Hが存在しないことを示している。

5.4 まとめ—SFGとHREELSスペクトルの比較—
本章の図4のSFGスペクトルと前章第2章の図4のHREELSスペクトルを比較していただきたい。分解

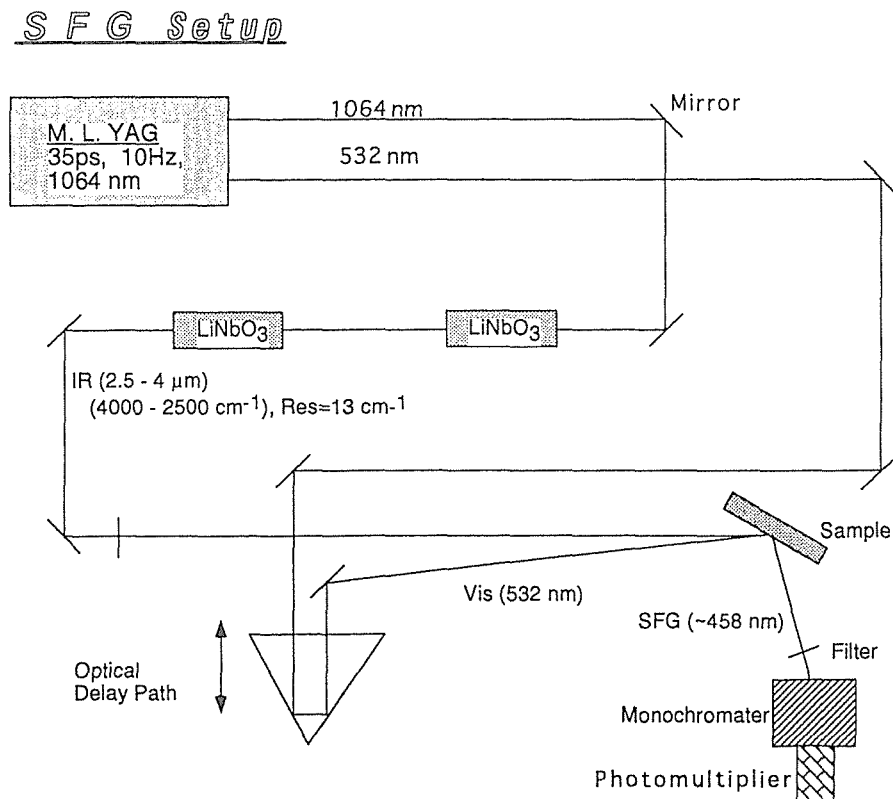


図2 SFG分光測定光路の概略図

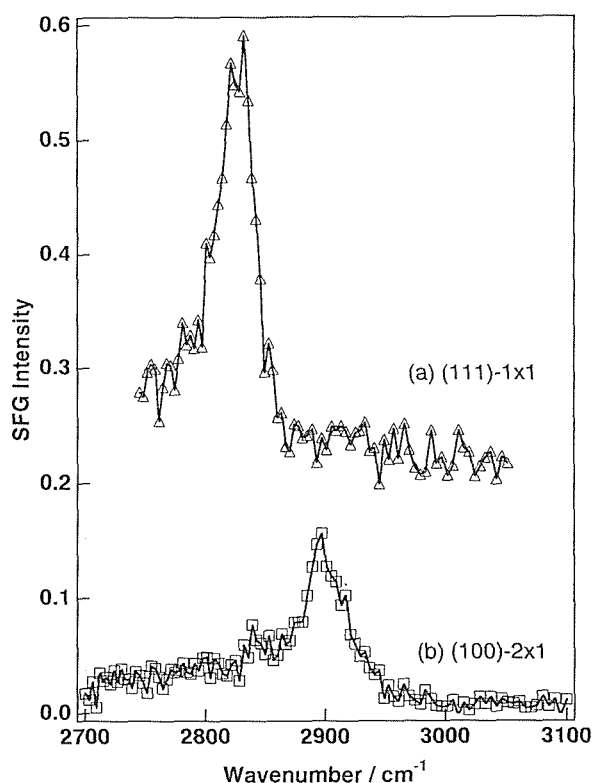


図3 SFGスペクトル；ダイヤモンド(100)表面
(a) CVD成長表面
(b) プラズマ水素化表面

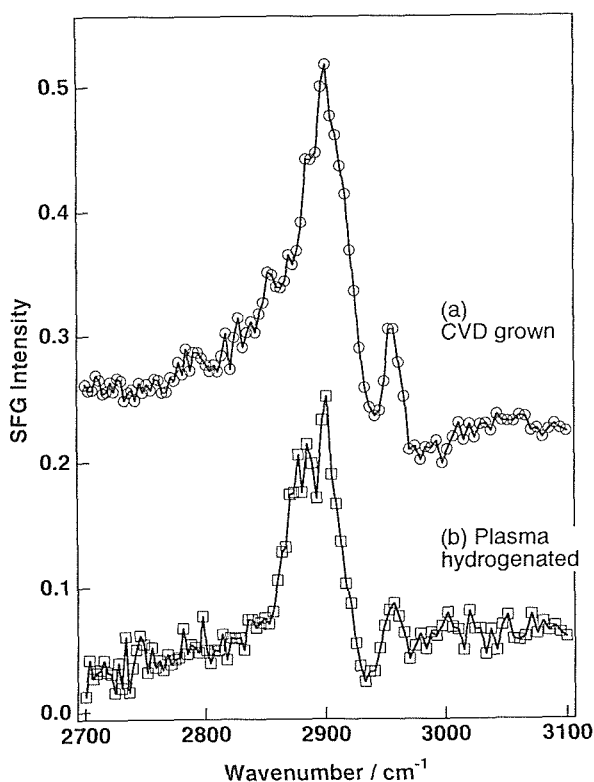


図4 SFGスペクトル；プラズマ水素化表面
(a) (111)-1x1表面
(b) (100)-2x1表面

能がSFGでは 13cm^{-1} であり、HREELSは約 50cm^{-1} であるのでピーク形状が多少異なるが、ピーク位置はほぼ一致していることが解る。(111)- 1×1 面では $2830\text{-}2840\text{cm}^{-1}$ にピークがあり、(100)- 2×1 面では $2900\text{-}2930\text{cm}^{-1}$ にピークがある。これらSFGとHREELSスペクトルは同一条件で処理されたダイヤモンド表面に関して得られたはじめての結果であり、C-H伸縮振動領域に関してSFGがHREELSとほぼ同じ振動スペクトルを与えることが明らかとなった。本章で述べたSFGスペクトルはまだ初期的な結果であり、さらにSFGの角度依存性、偏光特性について詳細に検討する必要がある。また、本研究の測定はすべて大気中あるいは不活性ガス中室温で行ったものであり、今後、反応ガス中高温での測定、さらにプラズマ中での測定を行えばダイヤモンド表面で起こる化学反応の機構解明に有力な情報が得られるものと期待される。

ダイヤモンド研究グループ以外の共同研究者

本研究は東京工大資源化学研究所・安斎武、山本浩義、和田昭英、堂免一成、廣瀬千秋、無機材質研究所第12G相沢俊との共同研究である。

謝 辞

本研究を進めるに当たって、いろいろと議論いただいた無機材質研究所第2G石井紀彦総合研究官、第14G関田正実主任研究官に感謝します。

参考文献

- 1) Y.R. Shen; "The Principles of Nonlinear Optics", Wiley-Interscience, New York, (1984)
- 2) 堂免, 廣瀬; 表面化学, **13** (2), 64 (1992)
- 3) 和田, 堂免, 廣瀬; 分光研究, **42** (3), 140 (1993)
- 4) X.D. Zhu, Hajo Suhr and Y.R. Shen; Phys. Rev., **B35**, 3047 (1987)
- 5) P. Guyot-Sionnest, J.H. Hunt and Y.R. Shen; Phys. Rev. Lett., **59**, 1597 (1987)
- 6) A.L. Harris, C.E.D. Chidsey, N.J. Levinos and D.N. Loiacono; Chem. Phys. Lett., **141**, 350 (1987)
- 7) R.P. Chin, J.Y. Huang, Y.R. Shen, T.J. Chuang, H. Seki and M. Buck; Phys. Rev., **B45**, 1522 (1992)
- 8) T. Ando, T. Aizawa, M. Kamo, Y. Sato, T. Anzai, H. Yamamoto, A. Wada, K. Domen and C. Hirose; in Proceedings of the 4th International Conference on New Diamond Science and Technology, in press
- 9) T. Ando, T. Aizawa, K. Yamamoto, Y. Sato and M. Hamo; Diamond and Relat. Mater., **3**, 975 (1994)

6. ダイヤモンド表面の酸化反応； —酸素吸着構造の変化、燃焼反応速度論—

6.1 はじめに

本章では、ダイヤモンドの酸化反応について述べる。ダイヤモンドが大気中では容易に燃焼してしまうことは、だれもが知っているとおりでである。ダイヤモンドの酸化に関してのもっとも古い論文はLavoisierのものである¹⁾。彼はNewtonが“Opticks”のなかでダイヤモンドが炭素から構成されていると推測していることから、ダイヤモンドの燃焼実験をおこない、CO₂の発生を確認している。その後Tennantもダイヤモンドの燃焼実験により、ダイヤモンドが“charcoal”によって構成されているという論文をRoyal Societyから出している²⁾。

なぜ、いまさらダイヤモンドの酸化を研究するのか。カーボンブラック、カーボンファイバー、石炭などの炭素質の酸化、特に部分酸化については化学的に興味深く数多くの研究が報告されている³⁾。ダイヤモンドの酸化反応については、上述のように、200年ほどの歴史がありながらも、また、炭素質のもっとも典型的な物質でありながらも、比較的少ない。その燃焼の過程で酸素原子がどのようにダイヤモンド表面に化学吸着し、どのような化学構造をとっているのかについては十分に理解されていない。ダイヤモンド表面の酸化について、分子レベルでの反応性の研究あるいは速度論的な考察による反応過程の研究はこれまで非常に少ないのが現状である。前章ではダイヤモンド表面には水素原子が化学吸着し、それによって表面構造が安定化されていることを示したが、この水素吸着状態が大気中でどの程度まで安定であるかは、ダイヤモンドを応用するときには重要な問題である。また、後の章で述べるように半導体ダイヤモンドに電極として金属を接触させる場合、ダイヤモンド表面が水素化されているのか酸化されているのかを十分に理解しておく必要がある。最近、CVDダイヤモンドの表面電導層が注目されており、その特性が表面の水素吸着あるいは酸素吸着状態により左右されているのではないかと指摘されている⁴⁾。CVD合成の立場から見ても、C, H系に少量のOを導入することにより、結晶成長に大きな影響を与えることは以前より、報告されており⁵⁾、特にCVD合成の低温化に対しては、酸素の役割が無視できないものと考えられる。またもちろん、ダイヤモンドのエッチ

ングの制御という観点からも酸化燃焼による方法は重要である。以上のことから、本章では水素化ダイヤモンド表面の酸化過程の分子レベルでの反応機構について検討した。

ダイヤモンドの酸化反応が他の炭素質の場合と異なる点は、ダイヤモンド結晶の安定性のため、酸素との反応が表面のみで起こるという点ではないかと考えられる。したがって、ダイヤモンド表面の酸化反応の研究は他の炭素質の酸化反応機構の研究に対しても有益な情報を与えるものと期待できる。特に、赤外分光法においてはダイヤモンドは他の“黒い”炭素質とは異なり、バルクの吸収が非常に弱いため、表面の化学吸着種の研究には全く有利である⁶⁾。このような観点から、FTIR, TPD, TPR, TGの各スペクトロスコピーを用いて、ダイヤモンド表面の酸化過程を追跡した結果を述べる⁶⁾。また、ダイヤモンドの酸化分解について反応速度論的な観点からグラファイトの燃焼と比較しながらその反応機構について述べる⁷⁾。

6.2 ダイヤモンド表面の酸素吸着

6.2.1 実験

ダイヤモンド表面の吸着種の観察は前章で述べた拡散反射フーリエ変換赤外分光法、プログラム昇温脱離法により行った。出発原料としては、高圧合成ダイヤモンド粉末をあらかじめ900°Cにおいて、表面を水素化した試料を用いた⁶⁾。ダイヤモンドの粒径は0.5mm以下、B.E.T.表面積は約20.3m²g⁻¹である。気相酸化反応は流通型反応器を用いて20%O₂ (ArまたはHe希釈) 中で20分間行った。

6.2.2 結果および考察

6.2.2.1 水素吸着から酸素吸着へ

図1に各温度における酸化反応後のダイヤモンド表面の拡散反射スペクトルを示した。(a)酸化反応前には2800-3000cm⁻¹にかけてC-H伸縮振動によるピークのみが認められる。このピークは室温では、数カ月後に分光測定しても全く変化は認められない。すなわち、出発物質はほぼ完全に水素化されており、その状態は大気中室温で非常に安定である。20%O₂中で300°C以下では、ほとんどスペクトル変化は観察されない。反

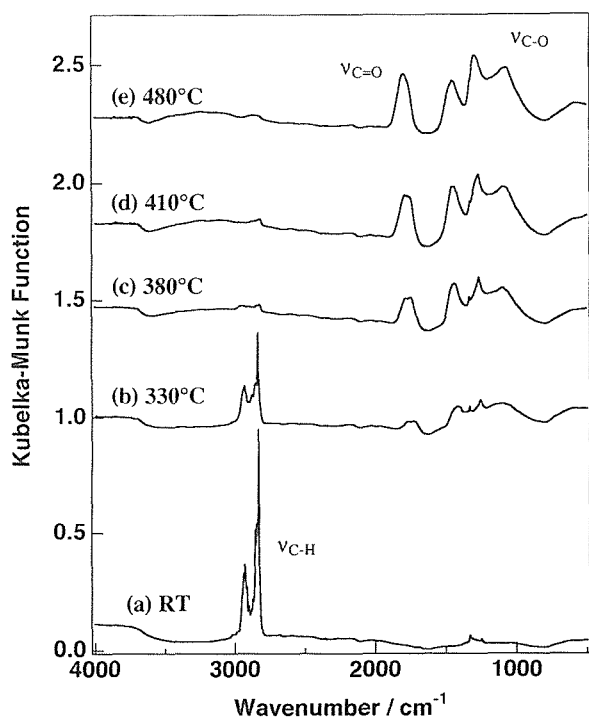


図1 20%酸素中、反応温度の変化による拡散反射スペクトルの変化
 反応温度；(a) RT (b) 330°C
 (c) 380°C (d) 410°C
 (e) 480°C

反応温度が330°CになるとこのC-H伸縮振動のピークが少し小さくなり、代わりに1000-1500cm⁻¹, 1700-1800 cm⁻¹付近に別のピークが現れる。これらのピークは前者がC-O結合の伸縮振動、後者がC=O二重結合の伸縮振動によるものと考えられる。反応温度が上昇するにつれて、C-H伸縮振動のピークは徐々に減少し、C-O, C=O伸縮振動のピークが増大していくことが明らかである。これらは水素化ダイヤモンド表面が酸素分子によって酸化され、その結果、ダイヤモンド表面が水素吸着状態から酸素吸着状態になったことを示している。

図2は酸化反応温度とC-H, C=Oによるピークの積分強度の関係を示している。400°Cの反応でC-Hによるピークは全く認められなくなる。この時点で、酸素分子によるダイヤモンド表面の吸着水素の引き抜き反応は終了し、ダイヤモンド表面に水素原子は残っていない。ただし、400°C以上でも反応温度の上昇により、C-O, C=Oによるピークはその強度が増大し、ピーク位置が変化している。水素吸着がすべて酸素吸着に置き換わっても、さらに酸素吸着は進行し、構造変化していくものと考えられる。480-800°CでC=Oによるピークの強度は最大値をとり、500°C以上ではピーク強度は減少再び減少する。これは、吸着種の脱離が始まるため

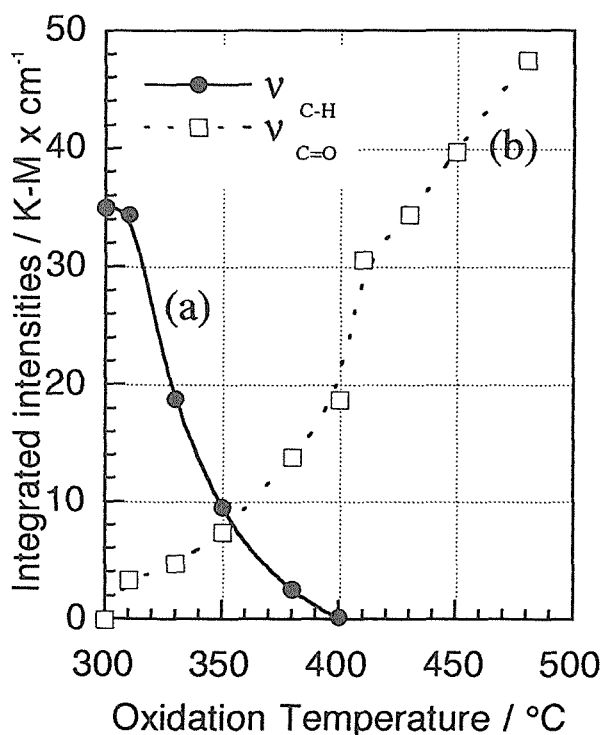


図2 酸化反応温度に対するC-H、C=O吸着種によるピーク強度の変化

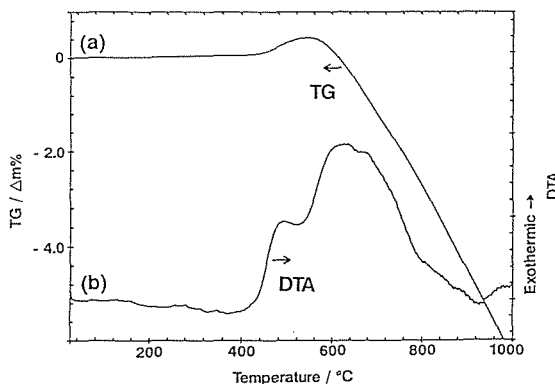


図3 水素化ダイヤモンド表面を出発原料とした1%酸素中でのTPR
 (a) TG (b) DTA

である。

図3には熱天秤 (TG) を用いた1.0%O₂中での温度プログラム実験における試料重量 (TG) と反応熱 (DTA) の変化を示した。TG曲線は400°Cから500°Cにかけて、ダイヤモンドの重量が増加していることを示している。これは、ダイヤモンド表面の水素吸着が酸素吸着に変わるため、HとOの質量の差により、ダイヤモンドの重量が増加するのである。この重量増加分とダイヤモンド粉末の比表面積から推定できる酸素の被覆率は全表面積の約77-88%にあたる。ダイヤモンド結晶では、(111)面の炭素原子密度は30.2×10⁻⁶ molm⁻²であり、(100)面では26.1×10⁻⁶ molm⁻²であ

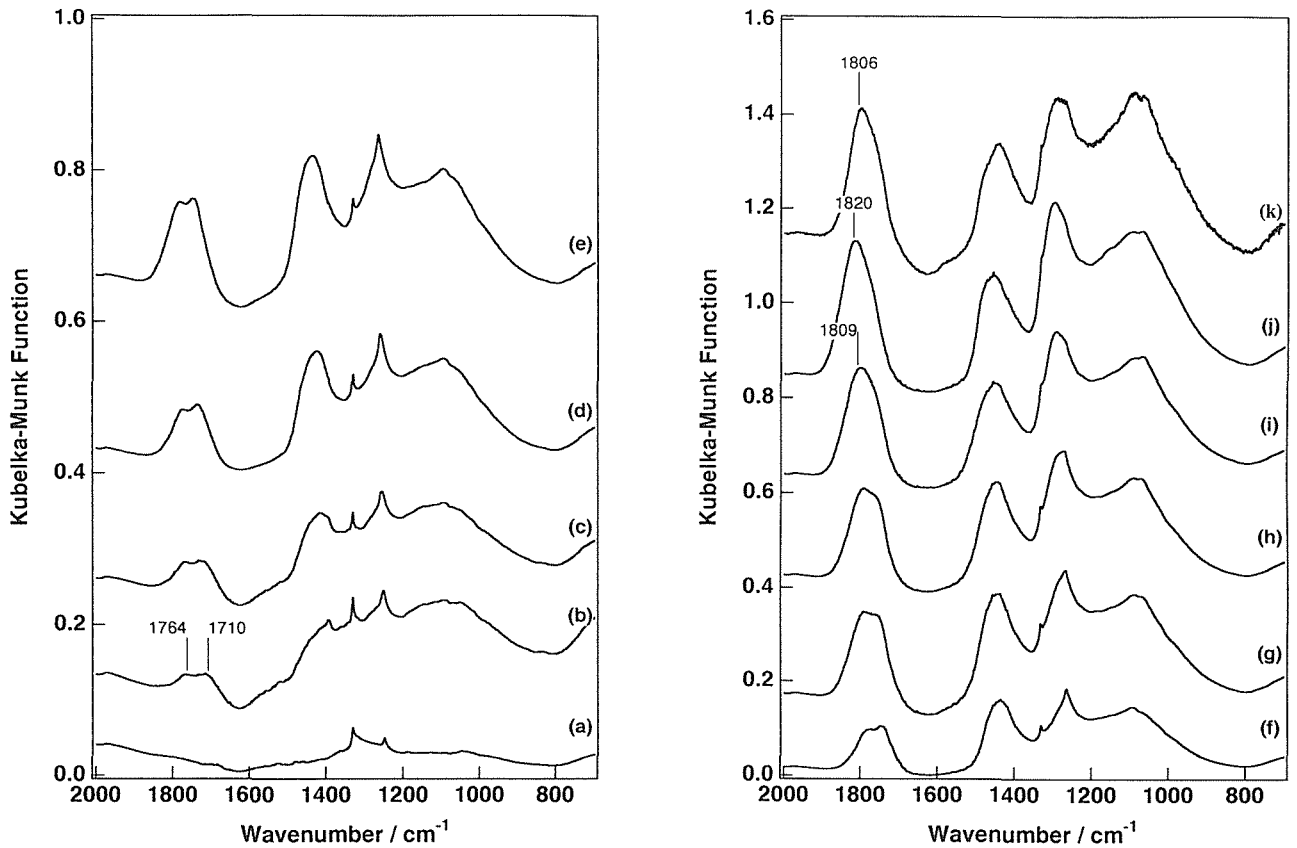


図4 酸化反応温度の変化による拡散反射スペクトルの変化

：含酸素基による振動のピーク；

A：反応温度；(a) RT (b) 310°C (c) 330°C (d) 350°C (e) 380°C

B：反応温度；(f) 400°C (g) 410°C (h) 430°C (i) 450°C (j) 480°C (k) 500°C

る。本研究で用いたダイヤモンドの比表面積は $20.3\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であるので、そこから計算される表面の炭素原子数は $529 \times 10^{-6} - 613 \times 10^{-6}\text{molg}^{-1}$ である。これら表面炭素原子がはじめ100%水素吸着しており、その化学吸着する水素原子がすべて酸素原子に置き換わったとすると期待される重量増加は約0.8–0.9wt%となるが実験では0.7wt%の値が観測されている。DTA曲線についてみると、450°C付近と600–700°Cにかけての大きなピークが認められる。前者は酸素吸着反応のものであり、後者は表面の酸素吸着構造の分解に伴うものである。後述するが、これはおもに CO_2 の脱離反応にともなう発熱によるものと考えられる。

6.2.2.2 酸素吸着の被覆率による吸着構造の変化

図4-A,Bに310°C以上の反応においてのC-O, C=O伸縮振動のピーク変化を示した。まず、比較的低温の反応で900-1500 cm^{-1} にかけてのブロードなC-O伸縮振動によるピークが現れ、高温の反応になるにしたがい1298 cm^{-1} , 1444 cm^{-1} 付近のピークが鋭くなり、また1700-1800 cm^{-1} かけてのC=O二重結合によるピークが増大する。310°Cの反応では1710 cm^{-1} と1764 cm^{-1} にあっ

たピークが反応温度の上昇とともに、ピーク強度が増大しながら、ピークの位置は高波数にシフトしていく。480°Cの反応ではピーク位置は1820 cm^{-1} 付近までシフトしている。このピークの増大とピーク位置のシフトは酸素吸着量の増大とそれにとまう吸着構造の変化を示している。このC=O二重結合の伸縮振動によるピークは非常に構造敏感でありピーク位置の変化から吸着構造の変化がかなり正確に推定できる。すなわち同じC=O基含有構造でもKetone (-CO-), lactone (-COO-), carboxylic acid (-COOH), carboxylic anhydride (-COOCO-)ではC=O二重結合の結合強度が異なり、伸縮振動の周波数が異なるのである。

ダイヤモンド表面上では、まず比較的低温でether (C-O-C), ketone (-CO-)構造が独立して生成し、反応温度の上昇とともに酸素吸着量が増すと(C-O-C)と(-CO-)とが接近し、lactone (-COO-)構造に変化し、さらにcarboxylic anhydride (-COOCO-)構造に変化していくものと推定できる。反応温度が480–500°Cのとき、このcarboxylic anhydride構造がほぼ中心となり、酸素原子の最大吸着が達成される。

このcarboxylic anhydride (-COOCO-)構造の存在

を確認するため、この吸着状態にあるダイヤモンド表面の加水分解反応をおこなった。有機化学の分野では、スキーム 1 に示すような反応がよく知られている。carboxylic anhydride基は酸または塩基性触媒によって水と反応し、加水分解されcarboxylic acid基を生成するはずである。図 5 (a)は20%O₂中500°Cで酸化したダイヤモンド表面の拡散反射スペクトルで図 5 (b)はそれを0.1N NaOH水溶液中90°Cで60分間加水分解した後のスペクトルである。1804cm⁻¹のC=Oの伸縮振動のピークが1775cm⁻¹にシフトしている。これはC=O結合が(-COOCO-)構造から(-COOH)構造に変化していることを示している。また、1288cm⁻¹のC-O-C伸縮振動のピークが減少している。これも(-COOCO-)構造の減少を示している。これらのピーク変化から予想されたとおり、carboxylic anhydride基は、加水分解さ

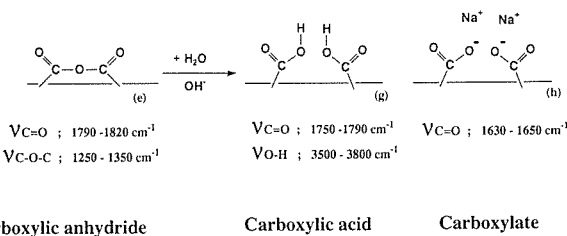
れcarboxylic acid基に変化したことが解る。さらに、3710cm⁻¹に新たにO-H伸縮振動のピークが出現している。これは、(-COOH)構造の(OH)によるものでありcarboxylic acid基の生成を示すものである。

6.2.2.3 酸素吸着構造の脱離

次に、500°C以上での反応を考えてみる。図 3 のTG曲線が示すように、500°C以上では酸素存在下ではダイヤモンドの重量が減少していく。そのときの出口ガスをサンプリングして質量分析器よりガス分析した結果が図 6 である。反応は図 3 と対応している。500°C付近から酸素の存在量が減少し、500°C以上でCO₂が、700°C付近からCOが発生していることが解る。すなわち、ダイヤモンドは酸素が存在すると分解燃焼しているのである。

図 7 に500°Cで酸化したダイヤモンド表面をHeガス中で加熱したときのプログラム昇温脱離 (TPD) スペクトルを示す。昇温速度は20°Cmin⁻¹である。CO₂は500°Cから脱離しはじめ、610°Cにメインピークがあり、790°Cにもわずかなピークがある。COは600°C付近から脱離がはじまり、690°Cにピークがあり、900°C付近まで脱離が続く。O₂の脱離はこれまでの実験で全く観測されない。酸素原子はいったんダイヤモンド表面に吸着すると二度と再び酸素だけのかたちで脱離することはなく、かならず炭素原子をともなってCO₂あるいは

Hydrolysis of the oxidized diamond



Carboxylic anhydride

Carboxylic acid

Carboxylate

Hydrolysis of the oxidized diamond was performed in 0.1 mol / l NaOH solution at 90°C for 60minutes.

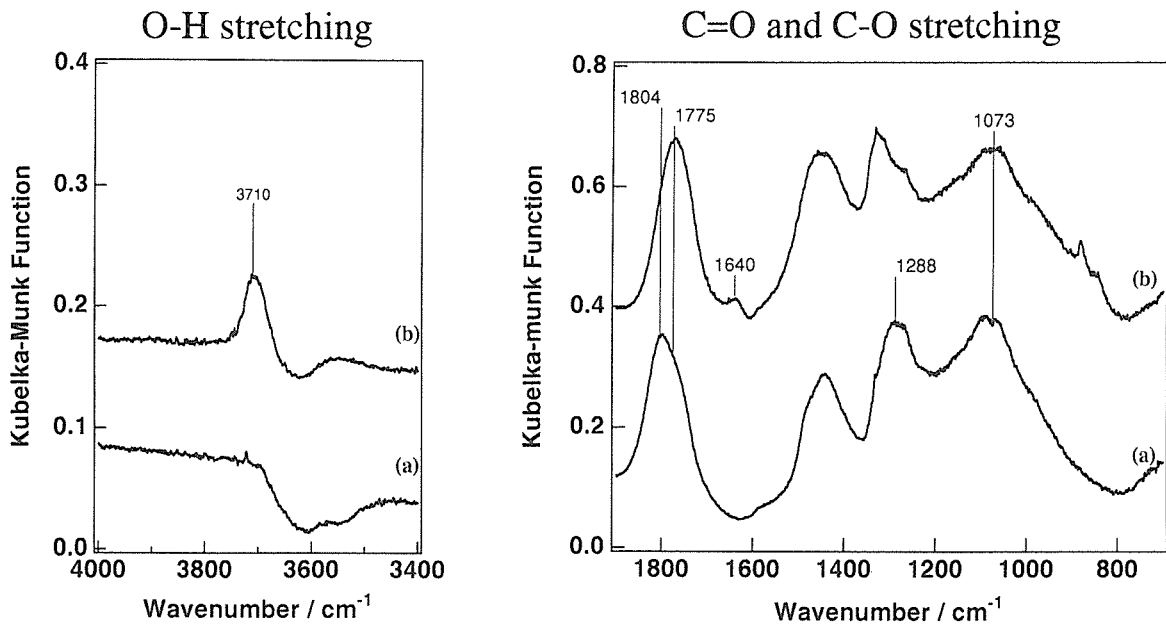


図 5 0.1 N NaOH水溶液によるダイヤモンド酸化表面の加水分解 (拡散反射スペクトル)
 (a) 500°Cにおいて酸化処理したダイヤモンド表面
 (b) (a)の試料を0.1規定NaOH水溶液中90°Cで1時間加水分解したダイヤモンド表面

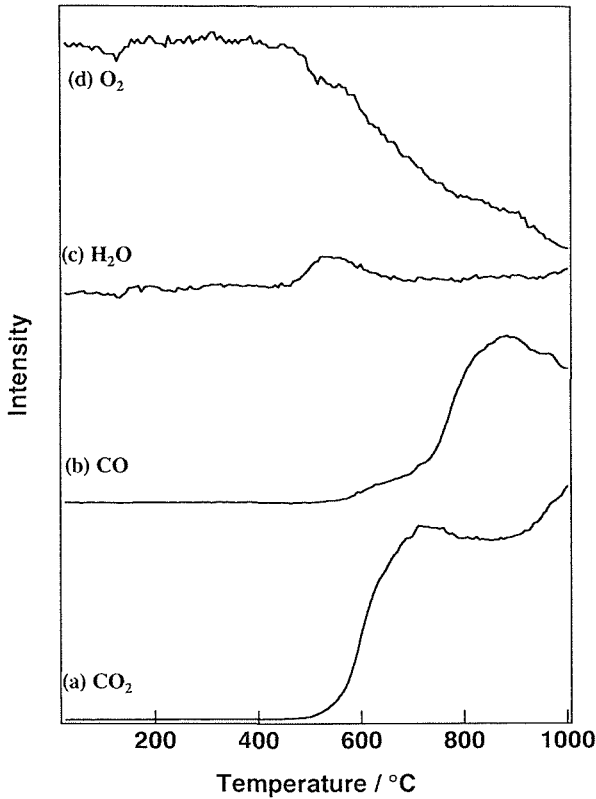


図6 図3のTPR実験の出口ガスの質量分析
(a) CO₂ (b) CO (c) H₂O
(d) O₂

COとして脱離する。水素化ダイヤモンド表面の場合、熱脱離によるおもな脱離種はH₂であり、これと大きく異なる。これまで、各種CVD系においてC-H, C-H-O系ではダイヤモンドの合成が成功しているがHを含まないC-O系ではダイヤモンドの合成がむずかしい。これは酸素吸着表面から酸素が脱離するときには必ず炭素原子をとまって脱離するという結果によって説明できるのかもしれない。

このTPD実験の際のダイヤモンドの重量変化と熱量発生を示したのが図8のTG, DTAである。600°C付近から酸化ダイヤモンドの重量が減少しはじめ、800°C以上のところで一定となる。これはこの時点で表面吸着種の脱離がすべて終了したことを示している。600°C付近には明らかな発熱ピークが認められ、図7の結果と合わせて考えるとダイヤモンド表面からのCO₂の脱離反応は発熱過程であることが解る。これに対して、690°C付近には大きなピークは認められない。すなわち、COの脱離には大きな発熱を伴わないのである。

つぎにこの熱脱離時の表面にのこる酸素吸着構造の変化を図9に示した。500°Cで酸化したダイヤモンドをAr気流中で500°C以上に加熱したときのダイヤモンド表面の拡散反射スペクトルである。加熱時間は20分で、

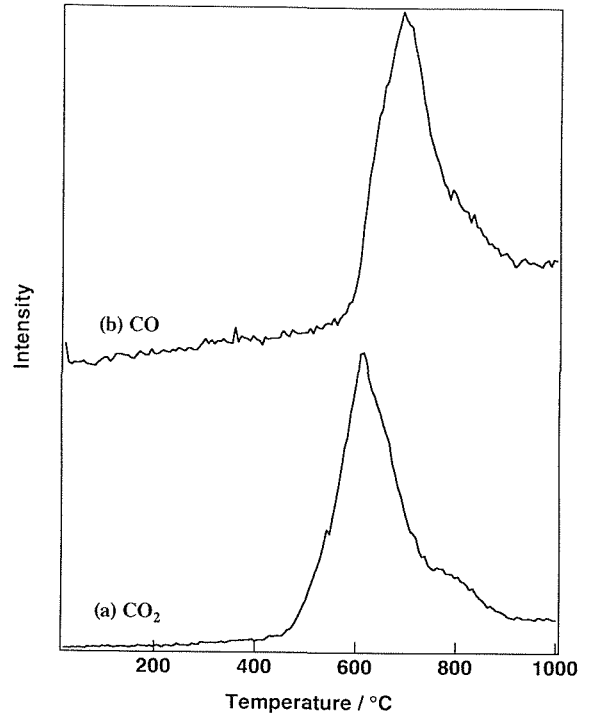


図7 500°Cで酸化したダイヤモンド表面からの脱離ガスの質量分析によるTPD
(a) CO₂ (b) CO

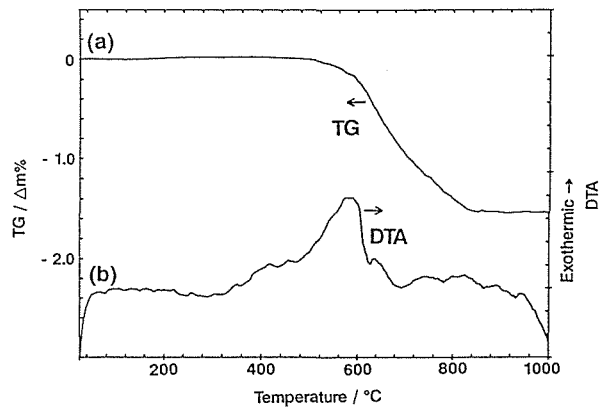


図8 図7のTPD実験のときのTG, DTAプロフィール

その温度での脱離はほぼ終了しており定常状態である。1806cm⁻¹にあったC=O伸縮振動のピークは温度上昇につれて、ピークが低波数にシフトしながら強度が減少していく。750°Cの加熱後は1750cm⁻¹までシフトしている。1444cm⁻¹, 1288cm⁻¹のピークも650°C程度でなくなる。750°C以上の加熱でほとんどのC=O, C-Oによるピークは認められなくなる。

6.2.3 ダイヤモンド表面の酸化反応の反応機構

以上の酸素吸着状態の変化, 昇温脱離ガス分析, 重量変化, 熱分析の結果からはじめ水素化状態にあるダ

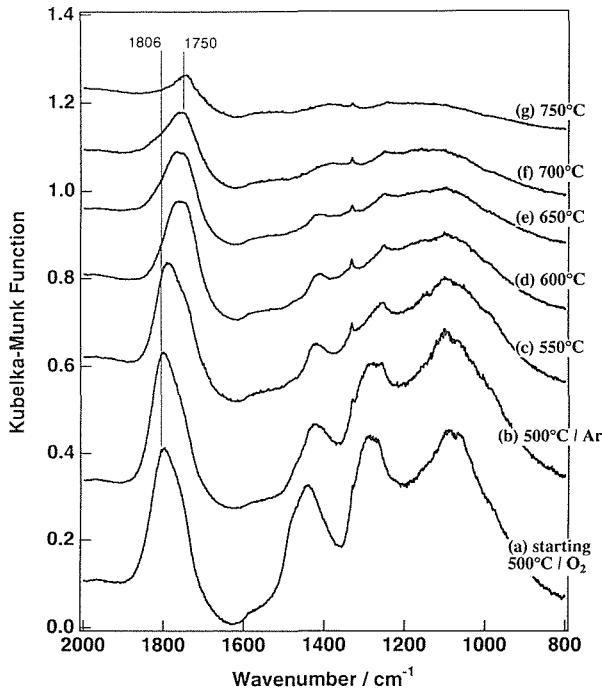
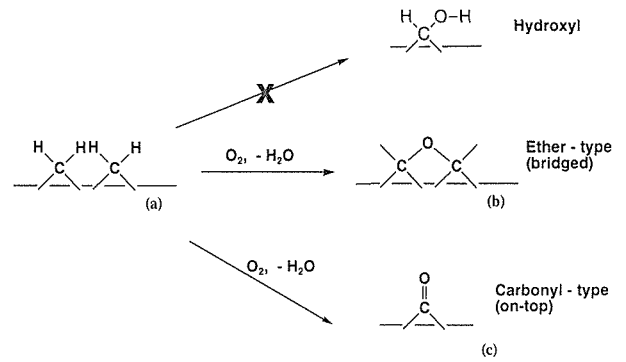


図9 500°Cで酸化したダイヤモンド表面の吸着構造の不活性ガス中500°C以上での変化(拡散反射スペクトル)
 (a) 500°Cで酸化したダイヤモンド表面
 (b) (a)の試料をAr気流中500°Cで30分処理したダイヤモンド表面 (c) Ar気流中550°Cの処理 (d) 600°C (e) 650°C (f) 700°C (g) 750°C

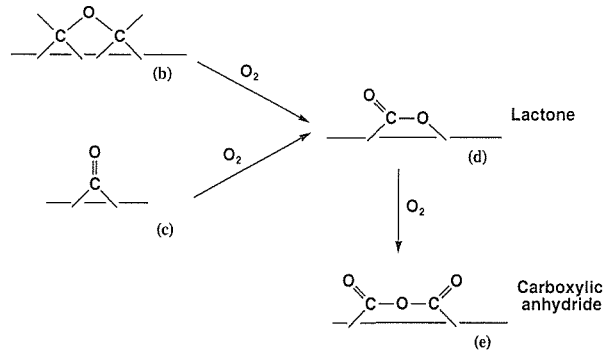
ダイヤモンド表面の酸化過程の反応機構を推定した。

スキーム2-4に示すように、酸化反応の進行を反応温度によって3つの段階に分けて考えることにしたい。第一段階は脱水素と酸素吸着の過程(A)、第二段階は酸素吸着のみが進行し、吸着量と吸着構造が変化する過程(B)、第三段階は酸素吸着種の脱離過程(C)である。

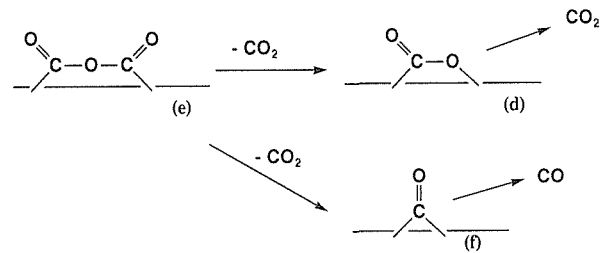
まず、300°C以下では20%O₂中で水素ダイヤモンド表面は全く安定であり、何の変化も認められない。300-380°Cの間ではダイヤモンド表面の水素原子が酸素原子によって引き抜かれ、置換していく。そのとき表面に生成する吸着状態はether(b)構造とketone(c)構造である。380-400°Cでこの水素原子の引き抜き反応は完了する。水素化ダイヤモンド表面は真空中あるいは不活性ガス中では約900°Cまでは脱水素反応は認められず、熱的に安定である。完全に水素原子が脱離するには1200-1300°Cの温度が必要である。これに比較して400°Cという低温で酸素分子が表面水素原子を引き抜くこと、すなわちダイヤモンド表面のC-H結合の組み替えが起こっていることは、ダイヤモンドの気相合成において、酸素原子がダイヤモンド成長に有利に働く、特に低温成長に有利であるということと関連づ



スキーム2 Dehydrogenation process - (A)
 (300 - 400°C)



スキーム3 Oxygenation process - (B)
 (400 - 480°C)



スキーム4 Desorption process - (C)
 (> 480 °C)

けて考えると興味深い。

次に、380-480°Cの範囲では、脱水素が完全に終了しているものの、酸素原子の吸着がさらに続く。すなわち、表面炭素原子一つに対する吸着酸素原子の被覆率がさらに増大しながら、吸着構造は変化していく。はじめ、ether(b)とketone(c)がそれぞれ独立して存在していたものが、酸素被覆率の上昇にともない互いが隣り合い、いわゆるlactone(d)構造をとるようになる。さらにこのlactone(d)構造はcarboxylic anhydride(e)構造へと発達していく。この状態がモデルの上でも最大吸着量を与えることができる構造である。

480—500°Cの反応で酸素吸着の最大値が得られる。

さらに、500°C以上になると酸化反応は進むものの、吸着種の分解、脱離反応が併発して起こることとなる。500°C以上ではcarboxylic anhydride(e)構造のC-O-C結合のC-O間の結合は熱解裂しCO₂を生成しながら、もとのlactone(d)構造やketone(f)構造に変化していく。このCO₂の脱離過程は大きな発熱過程である。さらに高温では、lactone(d)構造が分解しCO₂が発生し、690°C以上になると、ketone(f)構造から二つのC-C結合が解裂してCOが脱離していく。C-C結合の解裂には大きな熱量を必要とするため、COの脱離はCO₂よりも高温で起こり、加えてCOの脱離過程はCO₂のときのように発熱過程にならないものと考えられる。このように、500°C以上では吸着種の熱脱離と酸素吸着が競争するかたちとなり、結果として酸素存在下では連続的な燃焼が起こることになる。ただし、表面がすべてketone(f)構造となれば690°C付近までは安定であるので、690°C以下では燃焼速度は比較的遅い。500—690°Cの間では、ダイヤモンド表面上の特定の位置で反応が進行するものと考えられ、ある位置ではKetone構造が安定でそれ以上燃焼が進まないところが存在しうる。すなわち、この範囲では熱反応のみで選択エッチングの可能性のあるものと考えられる。690°C以上の温度になるとダイヤモンド表面のあらゆるところで酸素吸着、CO₂脱離、CO脱離がはじまり、かなりの速度で燃焼していくことになる。

6.3 ダイヤモンドの燃焼の化学反応速度論的理解

6.3.1 ダイヤモンドとグラファイトの燃焼速度の比較

次にダイヤモンドの連続的な酸化燃焼反応の化学反応速度論を述べる。これまでに、ダイヤモンドとグラファイトの酸素によるエッチングは興味をもたれており、CVD法による良質なダイヤモンドの生成についても、水素原子や酸素原子によるグラファイトのエッチングの効果などが考えられたことがある。しかしながら、ダイヤモンドとグラファイトの反応性を定量的に論議した例はほとんどない。燃焼反応に関しても、ある報告はダイヤモンドの方が燃焼しやすいと言⁸⁾、あるものはグラファイトの方が速く燃焼すると報告している⁹⁾。直感的に考えれば、熱力学的に準安定相であり酸素吸着しやすいダイヤモンドの方がグラファイトよりも燃焼し易いと思われるが、定量的な実験結果で証明された例は全くない。ダイヤモンドの酸化反応の反応機構を調べる上で、前章のような反応の吸着中間

状態を観察するのと同様に酸化反応全体の反応速度論的な研究が必要である。この章ではダイヤモンドの酸化反応の反応速度論に関するパラメーターを測定し、グラファイトの場合と比較した⁷⁾。

6.3.2.1 等温酸化実験

試料としては、高压合成ダイヤモンド粉末を4種類用いた。これまでの研究例ではダイヤモンドとグラファイトの比表面積の議論なしで、反応速度を求めていたので、速度論に関する定量的な比較があいまいであったように思われる。そこで、表1に示したような様々な粒径、比表面積を持つダイヤモンドとグラファイトを用いた。グラファイトは分光分析グレードのものである。ダイヤモンドについては天然ダイヤモンドを用いてもほとんど同じ結果が得られているのでNi等不純物の影響はほとんど無視できるものと考えられる。酸化実験は熱天秤(TG)を用い不活性気流中で所定の温度に達した後、反応ガスである20%O₂を供給し、反応を開始する。反応の進行は試料重量(TG)の変化、熱量の発生(DTA)、反応器出口でのサンプリングによるCO₂の発生によって追跡する(図10)。

図11にDiamond-1(表1)の酸化燃焼(20%O₂中)による各温度での反応初期の重量の時間変化を示した。

表1 ダイヤモンド粉末試料の粒径と比表面積

Sample	particle size/ μm	surface area/ m^2g^{-1}
Diamond-1 ^a	700-900	(0.0030-0.0038) ^c
Diamond-2 ^a	40-60	0.14 ^d
Diamond-3 ^a	20-30	0.26 ^d
Diamond-4 ^a	2-4	2.35 ^d
Graphite-1 ^b	-	2.65 ^d

a) High-pressure synthesized diamond; General Electric, U.S.A

b) High purity spectroscopic grade graphite; Tpkai Carbon Company, Japan

c) This value was calculated from SEM.

d) These values were determined by BET method with nitrogen.

表2 20%酸素中におけるDiamond-1試料の等温反応の反応速度

Reaction Temperature /°C	The Rate / $\text{mg g}^{-1} \text{sec}^{-1}$
800	0.127
850	0.318
904	1.926
955	2.558

反応が大きく進行すると反応場に残るダイヤモンドの量が減少し、それにともない反応速度も徐々に減少していくので、等温実験の場合、反応初期のデータによって反応速度を求める。直線の傾きが酸化反応の反応速度に対応する。もちろん、温度が高くなるにつれて傾

きが急になり、反応速度が大きくなる。表2にそれぞれの温度での反応速度をまとめた。これらの速度定数をアーレニウスプロットしたのが図12である。速度定数と反応温度の逆数の間にきれいな直線関係があり、反応が全体として一次反応の速度式にしたがうことが解る。傾きから求められる反応の活性化エネルギーは $218.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。この値は、他の様々なカーボンについて報告されている値に非常に近い¹⁰⁾。

TPD and TPR system

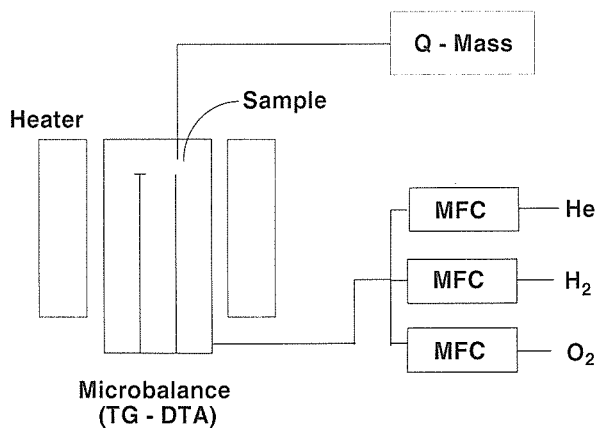


図10 熱天秤—ガス質量分析システムの装置概略図

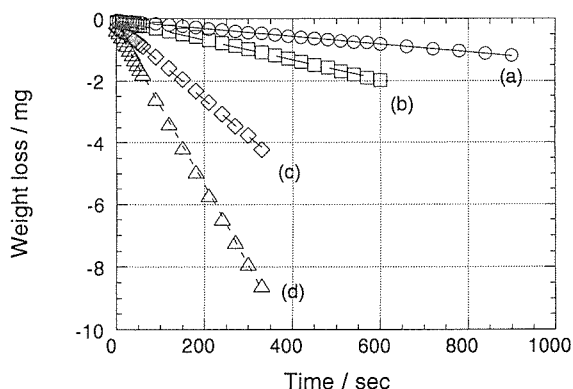


図11 20%酸素中でのダイヤモンドの重量の経時変化（等温反応）
試料；Diamond-1
(a) 800°C (b) 850°C (c) 904°C
(d) 955°C

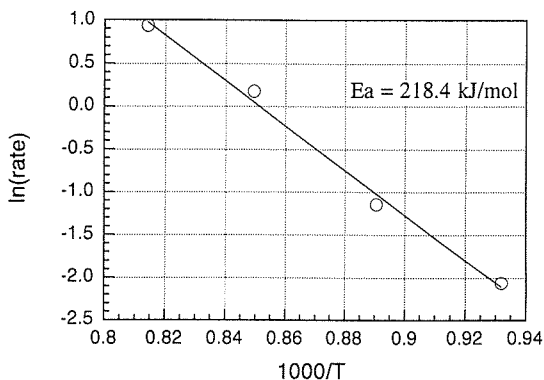


図12 等温酸化反応速度のアーレニウスプロット

6.3.2.2 非等温酸化実験

等温実験はそれぞれの温度での反応速度定数を求めるには有効な方法であるが、温度プログラム可能な熱天秤を用いたもう一つの有効な方法が昇温速度を変えた非等温反応である。この方法は昇温速度によってそれぞれの温度での反応率が異なるので、特定の温度での反応速度定数を求めるには適さない。しかし、燃焼する固体の残存量による反応速度変化への影響を含めて、反応全体のプロファイルが解りやすくダイヤモンドの燃焼しきるまでの情報をもとに活性化エネルギーを算出できる。この非等温実験についての有効性については参考文献に詳しい^{11,12)}。実験は等温実験のときと同じく熱天秤を用いておこなった。ただし、室温から反応ガスを供給し、一定の昇温速度で昇温しながら反応を追跡する。昇温速度は 1, 2, 5, 20°C min⁻¹とした。

図13はDiamond-1をそれぞれの昇等速度で反応させたときのダイヤモンドの重量変化である。ダイヤモ

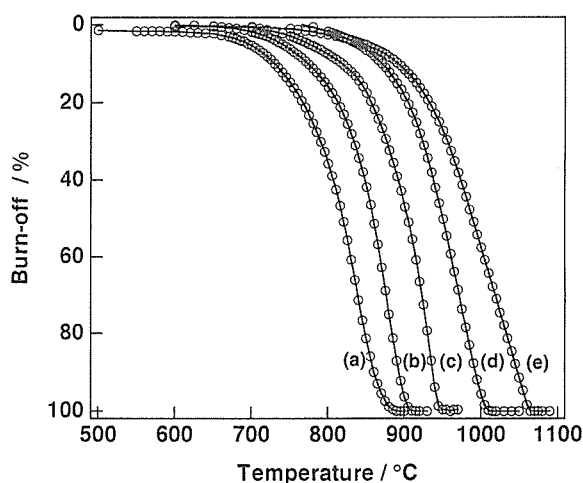


図13 非等温酸化反応におけるダイヤモンドの反応率（重量の変化）
試料；Diamond-1
(a) 1°Cmin⁻¹ (b) 2°Cmin⁻¹
(c) 5°Cmin⁻¹ (d) 10°Cmin⁻¹
(e) 20°Cmin⁻¹

ンドは前章でも示したように600°C付近より燃焼により重量が減少しはじめ、昇温速度が遅い場合、900°C付近で完全に燃焼してしまう。この場合は比表面積が小さいので解りにくいですが、比表面積の大きな試料をもちい、反応の初期を拡大して見てみると前章の図3のときのようにいったん表面酸化によって重量増があった後、重量減少が始まるのである。昇温速度を速くしていくとプロファイルが高温側にシフトしていく。これは横軸が温度軸であるために、昇温速度が異なると、反応時間軸とは対応していないからである。おおざっぱな理解としては、低温での反応が昇温速度に追いつかないためにプロファイルが高温側にシフトすると考えれば良い。この重量減少プロファイルの時間微分が反応速度定数に比例する。図14には図13を微分した反応速度と反応温度との関係を示した。反応速度のピークも図13と同様に昇温速度が速くなるにつれて高温側にシフトしていくのが解る。反応速度も反応温度に関してピークを持つのは次の理由からである。見かけの反応速度は式2にしたがってあらわれる。今回の実験では一方の反応種である酸素分子は十分に速い流速で連続供給されているので、反応時間全体にわたりほぼ一定の濃度である。もう一方の反応物質であるダイヤモンドが十分に存在しているときには、反応温度が上昇するのにしたがって反応速度も増大する。しかし、反応が進行するのにしたがって反応物質の量が減少す

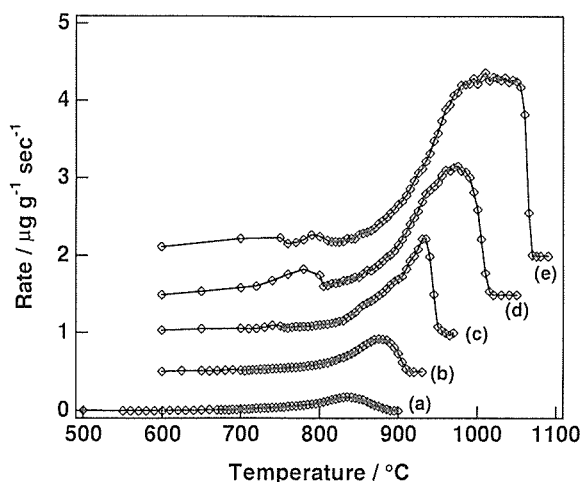


図14 非等温酸化反応においての各温度での反応速度—昇温速度の影響
試料；Diamond-1
(a) 1 °Cmin⁻¹ (b) 2 °Cmin⁻¹
(c) 5 °Cmin⁻¹ (d) 10 °Cmin⁻¹
(e) 20 °Cmin⁻¹
(見やすくするため、それぞれのベースラインはずらして表示している。)

るために、全体としての見かけの反応速度はピークを持ち、ある時点から減少しはじめるのである。反応が一次反応である場合、この反応速度の最大になるときの温度 (T_{max}) と昇温速度とのあいだには式2のような関係があることが知られている。この関係は簡単な微分を含む速度式から導かれるが詳細は文献を参考にされたい^{11,12)}。式中のHRは昇温速度、Rは気体定数、E_aは反応の活性化エネルギーである。すなわち、T_{max}の逆数に対して、ln (HR/T_{max}²) をプロットすればその直線の傾きは-E_a/Rに対応する。各種ダイヤモンドおよびグラファイトについてこのT_{max}とln (HR/T_{max}²)との関係をプロットしたのが図15である。それぞれ、良い直線性が得られ、燃焼反応が一次式にしたがっていることが解る。また、それぞれの直線がほぼ平行で、燃焼の活性化エネルギーがダイヤモンドの粒径、比表面積によらず同程度となっている。また、グラファイトに関してもその燃焼の活性化エネルギーはダイヤモンドの場合と非常に近い。それぞれの試料に関してのT_{max}の値、反応の活性化エネルギーを表3、4にまとめた。この活性化エネルギーの値は等温燃焼実験によるものともよく一致している。

$$A \exp \left(\frac{-E_a}{RT_{\max}} \right) = E_a \frac{HR}{RT_{\max}^2} \quad \text{〈式2〉}$$

6.3.2.3 ダイヤモンドとグラファイトとの燃焼速度の比較

昇温速度が2 °Cmin⁻¹の場合のダイヤモンドとグラファイトの燃焼による重量減少のプロファイルを図16に、そのときの反応速度のプロファイルを図17に示した。ダイヤモンドの場合粒径が大きく、比表面積が小さくなるにつれて、燃焼が遅くなり、高温側にシフトしていく様子が解る。これらとグラファイトの場合を

表3 20%酸素中での非等温酸化反応時のT_{max}

Heating Rate °Cmin ⁻¹	T _{max} /°C			
	Diamond-1	Diamond-2	Diamond-3	Graphite-1
1	837			770
2	875	705	691	791
5	927	733	717	829
10	962	760	750	867
20	992	793	773	913

表4 非等温実験から求めた酸化反応の活性化エネルギーと頻度因子

	Diamond-1	Diamond-2	Diamond-3	Graphite-1
E _a /kJ mol ⁻¹	202.3	210.9	209.2	194.8
A	5.64 × 10 ⁴	80.4 × 10 ⁶	1.41 × 10 ⁷	1.35 × 10 ⁵

比較してみると、Graphite-1の燃焼プロファイルはDiamond-1とDiamond-2の間にあることが解る。グラファイトはその比表面積が約1/10のダイヤモンドよりも反応速度が小さい。Graphite-1とほぼ比表面積が等しいDiamond-4に関しては反応が速すぎて正確な実験データが得られないほどであった。これらの結果から、ダイヤモンドとグラファイトの燃焼速度を同じ表面積あたりの反応性で比較すると、グラファイトの方が安定であり、ダイヤモンドの方が圧倒的に速く燃焼することが証明できる。この同じ表面積あたりの速度比は頻度因子から計算すると約1000倍程度であった。

6.3.3 燃焼反応速度論のまとめ

以上のように、ダイヤモンドの酸素中での燃焼について反応速度論的考察をした結果つぎのようなことが

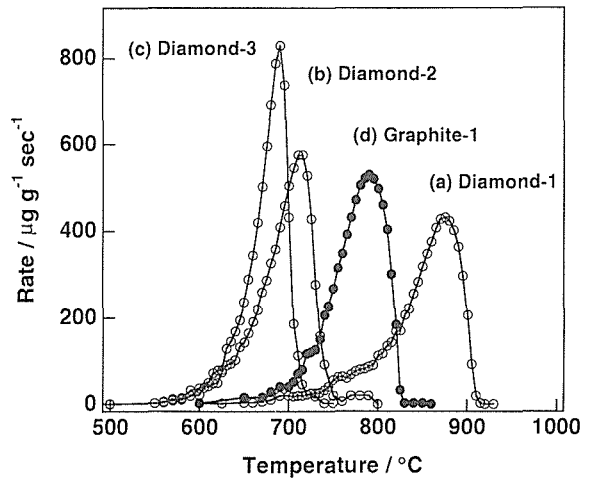


図17 非等温酸化反応における各温度での反応速度—試料粒径の影響
：昇温速度；2°Cmin⁻¹
(a) Diamond-1 (b) Diamond-2
(c) Diamond-3 (d) Graphite-1

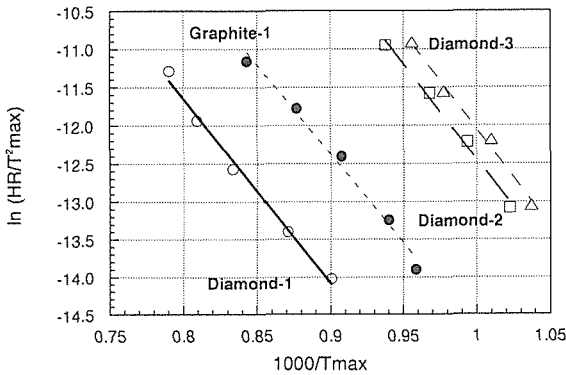


図15 非等温酸化反応速度のアーレニウスプロット

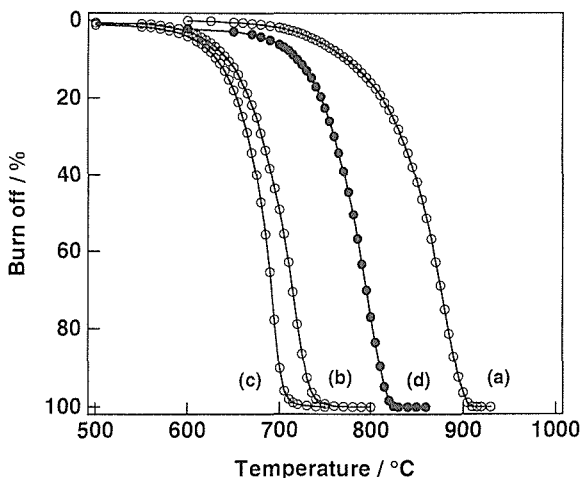


図16 非等温酸化反応におけるダイヤモンドとグラファイトの反応率(重量の変化)：昇温速度；2°Cmin⁻¹
(a) Diamond-1 (b) Diamond-2
(c) Diamond-3 (d) Graphite-1

理解できる。ダイヤモンド、グラファイトの燃焼速度は反応温度、比表面積によって異なる。ただし、反応全体の活性化エネルギーは約180-220kJ mol⁻¹であり、試料の比表面積にはあまり依存しない。また、この値は他の炭素質ともほぼ同程度である。ダイヤモンドとグラファイトでは同じ比表面積で比べた場合にはダイヤモンドの方が圧倒的に速く燃焼する。

6.3.4 CVD法における酸素添加効果に関して

ダイヤモンドとグラファイトとの反応性の差に関してはダイヤモンド合成時の酸素のエッチング作用を考えると重要である。以前には、ダイヤモンドのCVD合成のような熱力学的準安定相での合成では安定相であるグラファイトも同時に析出するが、水素や酸素原子がグラファイトのみをエッチングしダイヤモンドが残るといったようなメカニズムが考えられていた。しかし、ここに示した結果からはいったん安定なグラファイト相ができてしまえば必ずしもダイヤモンドより速くエッチングできるものではないことが解る。すなわち、CVD法における酸素の添加効果は少なくとも同時析出するグラファイトのみを除去する効果などというのではないことが推定できる。CVD成長では、エッチングと成長が競争しながら進んでいると考えられるので、ダイヤモンド、非ダイヤモンド成分ともに酸素によってエッチングされることもないとはいえない。しかし、CVD法における酸素添加効果はむしろそのような効果よりも前章で述べたような水素引き抜き効果のようにもっと分子レベルでの作用で考えた方

が良いと思われる。前の第1章で述べたように、この表面吸着種を取ってしまうとダイヤモンド表面はグラファイト化する。すなわち、ダイヤモンドの表面はおそらく成長中においてもこの表面吸着種によって安定化され、ダイヤモンドとしてのみ成長していくものと考えられる。

6.4 ダイヤモンドの酸化反応のまとめ

以上述べたように、単純な酸化反応を観察するだけでも、応用に必要な表面状態の調整条件が得られるだけではなく、ダイヤモンド表面炭素原子の反応性に関する理解が深まり、ダイヤモンド合成の機構解明に少しは役立つ情報が得られるのではないかと考える。とくに分子レベルでの反応の理解、速度論的な理解がさらに必要であると考えられる。

ダイヤモンド研究グループ以外の共同研究者

本研究は東海大工学部・清田英夫（現九州東海大工学部）、無機材質研究所2G石井紀彦との共同研究である。

謝 辞

本研究を進めるに当たって、研究上の援助をいただいた日本バンモップス株式会社毛利正也社長に感謝します。また、実験上の補助をしていただいたウィーン工科大学ローランド・ハブナー博士に感謝します。

本稿で述べた研究の一部は、科学技術庁の科学技術振興調整費“炭素原子の高配位数化機構解明に関する基礎的研究”によって行われました。

参考文献

- 1) A-L. Lavoisier, Memoire Academie des Science, p. 564, (1772)
- 2) S. Tennant, Phil. Trans. R. Soc. 87, 123 (1797)
- 3) ニューダイヤモンドフォーラム第10回基礎/第11回光・エレクトロニクス分科会講演要旨集
- 4) P. K. Bachman, D. Lees and H. Lydtin; Diamond Relat. Mater., 1, 1 (1992)
- 5) T. Ando, S. Inoue, M. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, O. Yamada and T. NaKano; J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, 749 (1993)
- 6) T. Ando, K. Yamamoto, M. Ishii, M. Kamo and Y. Sato; J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, 3635 (1993)
- 7) T. Ando, H. Kiyota, S. C. Lawson, K. Yamamoto, M. Kamo and Y. Sato; submitted to J. Chem. Soc. Faraday Trans.
- 8) C.E. Johnson, W.A. Weimer and D.C. Harris; Mater. Res. Bull., 24, 1127 (1989)
- 9) R.R. Nimmagadda, A. Joshi and W.L. Hsu, J. Mater. Res., 5, 2445 (1990)
- 10) I.M.K. Ismail and W.C. Hurler; Carbon, 30, 419 (1992)
- 11) D. Dollimore; Treatise on Analytical Chemistry, Part 1, vol 13, chap. 1, Wiley & Sons, Inc. (1993)
- 12) I.M.K. Ismail and S.L. Rodgers; Carbon, 30, 229 (1992)

7. CF₄プラズマによるダイヤモンド表面のフッ素化

7.1 はじめに

本章ではダイヤモンド表面のフッ素化について述べる¹⁾。ダイヤモンド表面を有機化学的な視点からながめるとフッ素、塩素などのハロゲンとの反応は最も重要なひとつである。最近ハロゲンを原料ガスとして用いることによりプラズマ、熱フィラメントなどの高エネルギー状態を用いない熱CVD法でダイヤモンドが合成できることが示されている²⁾。またグラファイトやカーボンのフッ素化合物はよく研究されており³⁾、Sappok⁴⁾らとLoktev⁵⁾らによってダイヤモンド表面がフッ素化されることが示されているがその反応性の詳細はまだ明かでない。今後これらハロゲンとの反応性が理解されていけばCVD法のような熱力学的準安定域でのダイヤモンド合成の機構解明につながり、さらにはダイヤモンドの新規合成法の発見、化学反応を伴う結晶成長のメカニズムの解明にも寄与するものと考えられる。

本章ではダイヤモンド合成反应用マイクロ波プラズマCVD装置を用い、CF₄ガスをフッ素原料としたダイヤモンド表面のプラズマフッ素化反応について検討し、その表面結合状態をFTIR拡散反射法により観察した結果を報告する。フッ素化源としてはF₂による熱反応が最も単純な系であり、重要である。しかしながら、F₂ガスの反応性が極めて高いのでF₂を用いるための反応系は非常に特殊なものとなる。これに対して、CF₄を反応ガスとしてもちいた無極放電によるプラズマ系では、CF₄ガスは安定ガスであり、放電領域でのみ反応をおこなえるので比較的単純な装置でフッ素化実験が安全におこなえる。本章では、CF₄プラズマをもちいることによりダイヤモンド表面が完全にフッ素化できることを示すことを目的とした。

7.2 実 験

試料として高圧合成ダイヤモンド粉末を用いた。粒径は0.5 μ m以下のものを用いた。比表面積はMicrometrics社製Digisorb2600により測定し、B.E.T.表面積で22.1m²g⁻¹のものを用いた。この試料をCF₄ガスを原料としたマイクロ波プラズマ中で処理した。プラズマ中での試料の表面温度は補正を加えた放射温度計により測定した。反応圧力、マイクロ波投入電力を

調整することにより試料温度を制御した。反応条件の詳細を表1にまとめた。表面吸着種のFTIR, TPDによる観察はこれまでのとおりである。プラズマ処理された試料をDIGILABFTS-65A型FT-IR分光器を用い拡散反射法により観察した。XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)スペクトルはVG Scientific社製XPS分光器を用いMg K α 線を励起源として測定した。TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) スペクトルはMac-Science社製TG-DTA装置にVG Gas Analysis社製四重極質量分析計を結合し、加熱により脱離するガスを質量分析した。

7.3 結果および考察

7.3.1 酸化ダイヤモンド表面のフッ素化

図1に表1の各反応条件により処理されたダイヤモンド粉末の拡散反射スペクトルを示した。プラズマ処理前の試料は1774cm⁻¹付近に ν (C=O)の強い吸収が認められる。これはダイヤモンド粉末を本実験に使用するまえに金属不純物などを除去するために酸洗浄してあるため、表面が酸化されていることを示している。この試料をCF₄プラズマ中、500°C以上の条件で処理したのものには1096cm⁻¹付近と1355cm⁻¹付近に ν (C-F)の鋭いピークが明確に現れてくる。この吸収ピークはテフロンなどにみられるC-Fの吸収と対応しており、ダイヤモンド表面にF原子が化学吸着され表面炭素原子と化学結合を形成していることが明かである。ダイヤモンドの酸化表面のC=Oについて観察してみると、500°C以下での反応でも出発試料の1774cm⁻¹のピークが1890cm⁻¹付近の高波数域にまでシフトしている。さらにピークが3つに分離していることが観察される。

表1 マイクロ波励起プラズマフッ素化条件

Run	Temp. /°C	Gas /sccm	Pressure /Torr	MW power /W	Time /min.	図1
1	300	3.0	1.5	120	10	(b)
2	400	6.0	4.5	150	10	(c)
3	500	6.0	6.3	130	10	(d)
4	600	6.0	7.4	135	10	(e)
5	700	8.0	9.0	170	10	(f)
6	800	8.0	12.0	180	10	(g)
7	900	10.0	15.0	185	10	(h)
8	1000	10.0	18.0	200	10	(i)

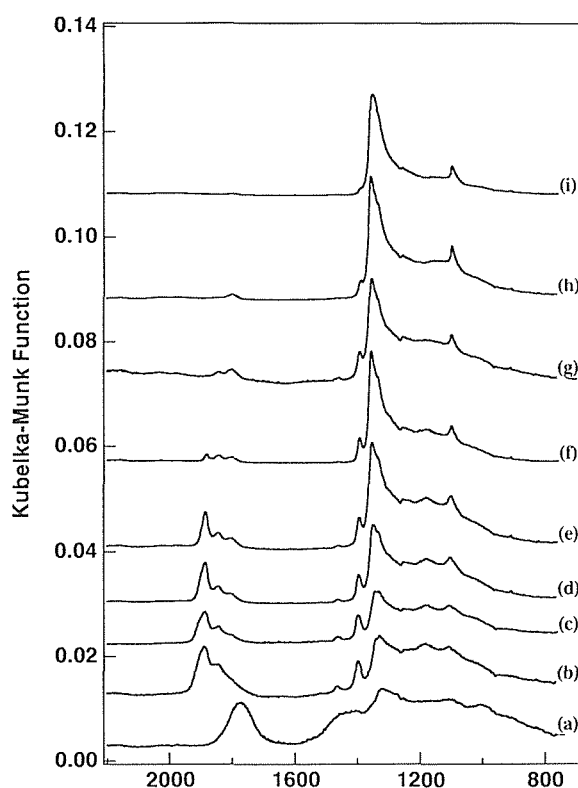


図1 CF₄プラズマによりフッ素化されたダイヤモンド表面の拡散反射スペクトル（反応条件の詳細は表1に示す；出発表面は酸化表面）
 (a) 反応前 (b) 300°Cでのプラズマフッ素化処理 (c) 400°C (d) 500°C
 (e) 600°C (f) 700°C (g) 800°C
 (h) 900°C (i) 1000°C

最も高波数のものは1890cm⁻¹にピークがある。有機化合物ではカルボニル基にハロゲン原子が結合するとν(C=O)が高波数側にシフトすることが知られており⁶⁾、カルボニル基に直接フッ素原子が結合した化合物である酸フルオライドのν(C=O)が最も高波数域に吸収ピークを持つ。アセティックフルオライドのν(C=O)のピーク位置は1869cm⁻¹付近であることが知られており、本報告の最も高波数のピークはさらに20cm⁻¹程度高波数の位置にあるがこれと対応するものと考えられる。すなわちCF₄プラズマによる反応では、表面温度が300°C程度の低温でもフッ素原子がダイヤモンド表面に化学吸着していることが示唆される。これら試料のFT-IR測定は大気中で行っており、処理試料は大気中室温では安定である。以上のようなフッ素原子が結合したカルボニルフルオライドは一般に反応性が高いと考えられるが、ダイヤモンド表面では結晶に拘束されているという立体的な制約のため有機分子とは反応性に差が出ているものと考えられる。他の2つ

のピークに関しても1845cm⁻¹、1803cm⁻¹へと大きくシフトしておりカルボニル基の隣のβ位の炭素原子にフッ素原子が結合しているのではないかと推測できる。これらのシフトした3つのカルボニルのピークの反応条件による変化を追跡してみると、高温になるにつれて1890cm⁻¹のピークが最も低い温度で認められなくなり、1803cm⁻¹のピークが最も高い反応温度においても認められる。

つぎに700°Cでフッ素化した試料について加熱により1150°Cで脱離するガスの質量分析を行った結果を図2(b)に示した。(a)は参照のため未処理の試料の同様のスペクトルを示した。(b)には質量数19, 20にF, HFと考えられるピークが認められ試料表面にフッ素が吸着していたことが確認できる。(a)のスペクトルには当然ながら19, 20ともピークは認められない。

さらに単結晶(100)面、(110)面を650°Cにおいてフッ素化した試料のX線光電子スペクトルを測定した(図3)。685eV付近にF1sのピークが認められ、ダイヤモンド表面にフッ素原子が吸着していることが確認された。

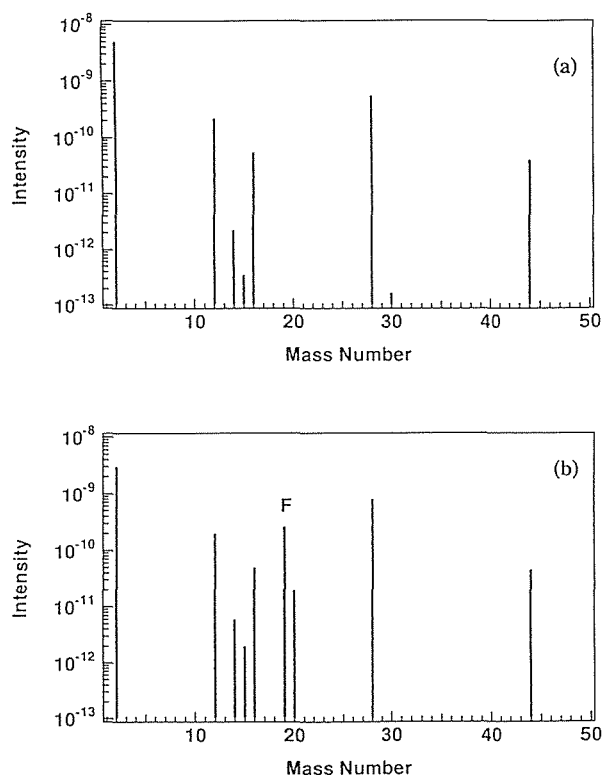


図2 1150°Cにおける熱脱離種のマススペクトル
 (a) 未反応ダイヤモンド
 (b) 700°CでのCF₄プラズマ処理したダイヤモンド

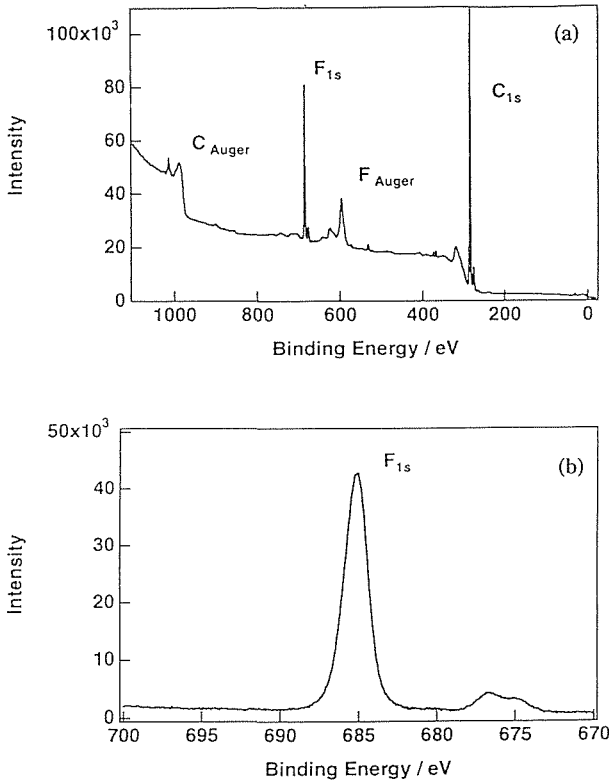


図3 900°CのCF₄プラズマで処理したダイヤモンド(111)のXPSスペクトル
(a) 全領域 (b) F1s領域の拡大図

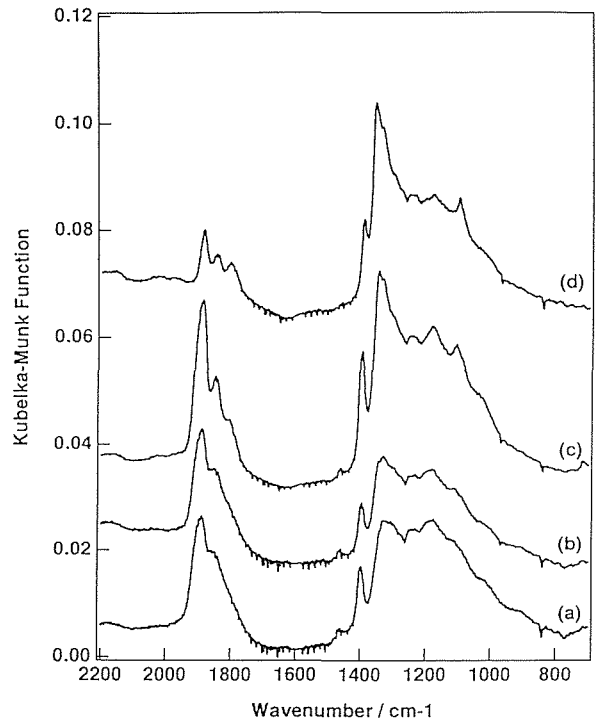


図4 プラズマフッ素化反応における表面温度の影響(ダイヤモンド酸化表面) マイクロ波投入電力は固定(170W);
(a) 300°C (b) 370°C (c) 500°C
(d) 740°C

7.3.2 反応温度, マイクロ波出力の影響

TDS, XPSによってもダイヤモンド表面がフッ素化されていることが明らかとなったので反応条件によるより詳細な変化を検討した。図1に示した結果は反応温度によって整理した結果であるが、目的の温度にするためマイクロ波の出力も変化している。そこでフッ素化反応の進行に及ぼすマイクロ波の出力と反応温度との影響についてそれぞれ独立に検討した。まずマイクロ波の出力を170Wと一定にした時の反応温度の変化について図4に示した。図1の場合と同様に、反応の進行に対して温度が支配的であることが明かである。つぎに反応温度を700°Cに一定としマイクロ波の出力を変化させた時の結果を観察すると(図5), 135Wから220Wと約1.6倍に変化させても得られた試料のスペクトルにほとんど変化が認められない。これによってもCF₄プラズマによるダイヤモンド表面のフッ素化反応に関してはその進行に対して反応温度が支配的な条件であることが示された。この結果はダイヤモンド表面の水素化についても同じ傾向にある。

CF₄ガス中においてもプラズマによらない熱反応を試みた。熱反応のみによつてはフッ素化は全く確認できず、ただ1774cm⁻¹のピークが小さくなるのみでカル

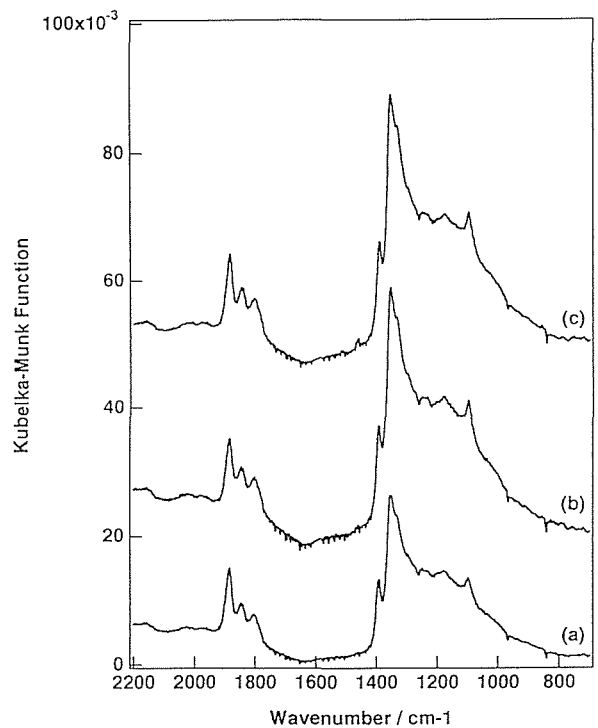


図5 マイクロ波投入電力の影響(ダイヤモンド酸化表面) 表面温度は固定(740°C);
(a) 135W (b) 170W (c) 220W

ポニルが脱離していく様子だけが観察された。したがってCF₄プラズマによるフッ素では水素化の場合とは異なり、反応温度が支配的条件とはいえプラズマ状態も必要不可欠であり、フッ素化反応の過程にCF₄分子ではなくフッ素ラジカル、フッ素イオンなどの励起種が関与していることが推測できる。

7.3.3 水素化ダイヤモンド表面のフッ素化

ダイヤモンドの水素化表面についても同様にCF₄プラズマ中で反応温度の変化に対するフッ素化反応の進行を追跡した(図6)。この場合にも反応温度が上昇するに従い1096cm⁻¹, 1355cm⁻¹のC-F結合の伸縮振動のピークが鋭くなり、表面のフッ素化が反応温度が高いほど進行している様子が明かである。しかし酸化表面のフッ素化とは異なり300°Cの反応ですでにC-H結合の伸縮振動のピーク(2800-2950cm⁻¹)が認められなくなっていることが特徴的である。300°Cの反応について図1の酸化表面のフッ素化と比較すると、酸化表面では出発時のC=O二重結合の伸縮振動のピークが大きくシフトしており、フッ素の吸着を示しているけれどもC=O自体はまだ存在しておりフッ素が置換し

ている量はわずかである。C-F結合が強くと見えてくるのは600°C以上での反応でありC=Oが熱的に脱離する温度とほぼ対応している。それに対して水素化表面では300°Cの反応ですでにC-H結合が認められなくなっており少なくともダイヤモンド表面上からほとんどの水素が引き抜かれていることが観察できる。ダイヤモンド表面上に化学吸着した水素の熱的な脱離は900°C付近にならないと起こらないことが知られているので、この場合にはプラズマによるフッ素ラジカルなどの活性種がより大きく反応に寄与していることが推察される。

7.4 まとめ—プラズマフッ素化の反応機構に関する考察

以上の結果よりスキーム1, 2にダイヤモンド酸化表面と水素化表面のCF₄プラズマによるフッ素化反応の素過程を推測した。酸化表面のフッ素化については300°C程度の低温域ではプラズマ中のフッ素ラジカルなどの活性種がダイヤモンド表面と反応し、カルボニル基に化学吸着しているものと考えられるが、C=Oを脱離させることはできない。酸化表面のカルボニルはTDS(熱脱離スペクトル)によるとCO, CO₂として脱離するものが支配的であり、O₂の脱離はまったく認められないので、ダイヤモンド表面の第一層目の炭素原子と第2層目の炭素原子とのあいだのC-C結合が解離する必要がある。CF₄プラズマ中の活性種にはこの結合を解離するだけの能力がなく、熱解離する温度以

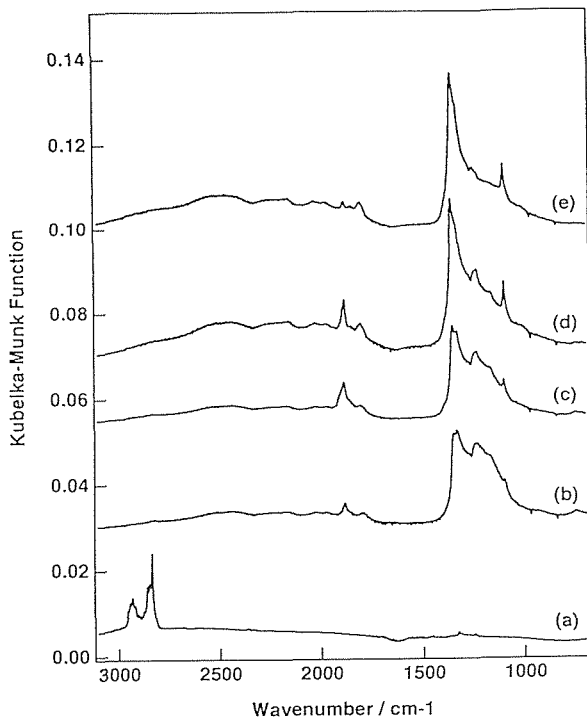
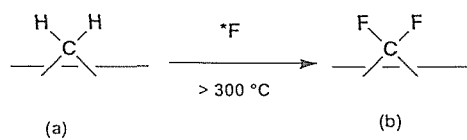
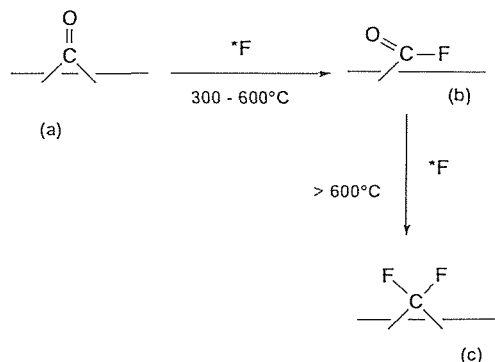


図6 CF₄プラズマによりフッ素化されたダイヤモンド表面の拡散反射スペクトル(出発表面は水素化表面)
(a) 反応前 (b) 300°Cでのプラズマフッ素化処理 (c) 400°C (d) 600°C (e) 800°C



Scheme 1 Plasma-fluorination of hydrogenated diamond

*F: Excited species in plasma such as F radical, F ion



Scheme 2 Plasma-fluorination of oxidized diamond

下では反応が十分に進行しないものと考えられる。したがって反応の進行に対して温度が支配的な条件となるものと考えられる。これに対して水素化表面からの水素の脱離は主に H_2 として起こっており、 CH_4 などの炭化水素としての脱離はほとんど起こらない。すなわち水素化表面では CF_4 プラズマ中の活性種（おそらくはフッ素ラジカル）はダイヤモンド表面から水素を引き抜くだけでよく、C-C結合を解離する必要がないため、比較的低温においても水素引き抜きの反応が進行しているものと考えられる。

反応をより単純化するために F_2 ガスを原料として、プラズマ、熱反応ともに検討すべきである。ダイヤモンド表面の水素化の研究およびカーボンのフッ素化の研究から類推すると、 F_2 ガスを原料とすればおそらく熱反応のみでダイヤモンド表面がフッ素化できる可能性があり、室温付近でも光の照射によって反応が進行する可能性も大きい。今後の課題である。また、単結晶表面でのフッ素の吸着状態、 CF 、 CF_2 、 CF_3 などの存在比などに関しては現在検討を進めている。

ダイヤモンド研究グループ以外の共同研究者

本研究は住友シチックス株式会社・下崎新二，東京工大工学部・大橋直樹，無機材質研究所第10G田中順三，第2G石井紀彦との共同研究である。

謝 辞

本研究を進めるに当たって、研究上の援助をいただ

いた日本バンモップス株式会社毛利正也社長に感謝します。

本研究の一部は、科学技術庁の科学技術振興調整費“炭素原子の高配位数化機構解明に関する基礎的研究”によって行われました。

参考文献

- 1) T. Ando, S. Shimosaki, N. Ohashi, J. Tanaka, M. Ishii, M. Kamo and Y. Sato, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 3105 (1993)
- 2) D.E. Patterson, C.J. Chu, B.J. Bai, Z.L. Xiao, N.J. Komplin, R.H. Hauge and J.L. Margrave, *Proceeding of the Second International Symposium on Diamond Materials*, Vol. 91-8, pp. 3-11, the Electrochemical Society Meeting, Oct. 21, 1991
D.E. Patterson, B.J. Bai, C.J. Chu, R.H. Hauge and J.L. Margrave, *New Diamond Science and Technology (Proc. 2nd International Conference on New Diamond Science and Technology)*, R. Messier and J. T. Glass, eds., *MRS International Conference Proceedings Series (Materials Research Society, PA, 1991)*, p. 433
- 3) T. Nakajima and N. Watanabe, *Graphite Fluorides and Carbon Fluorine Compounds*, CRC Press, Florida (1991)
P. Cadman, J.D. Scott and J.M. Thomas, *Carbon*, **15**, 75 (1977)
- 4) R. Sappok and H.P. Boehm, *Carbon*, **6**, 283 (1968)
ibid, *Carbon*, **6**, 573 (1968)
- 5) V.F. Loktev et al. *Carbon*, **29**, 817 (1991)
- 6) 例えば 堀口博, 赤外吸収図説総覧, 三共出版 (1973) など

8. 高圧法によるダイヤモンド単結晶の育成

8.1 研究の目的

ダイヤモンドは、最高の硬度をもつ物質であることから、バイト、カッター、ダイスなど工具として広く利用されている。また銅の5倍という高い熱伝導率を有しているため、ICなどの放熱板として電子部品の一部にも利用されている。ほかに広い波長領域で透明であるため各種測定機器の窓材としても有用である。さらにダイヤモンドをワイドギャップ半導体としてみると、電子材料、光材料としての用途が開けてくる。この場合、結晶内の不純物が特性に大きな影響を与える。従って不純物を制御した結晶の合成、評価が非常に重要になる。当所でのダイヤモンド研究のIII期までの研究の結果、ダイヤモンド単結晶の高圧下での育成技術はほぼ確立したといえる。今期では、この育成技術を利用して、不純物を制御したダイヤモンド合成技術を確立し、得られた結晶の光学的特性を評価することを目的として研究を行った。

ダイヤモンドは本来無色透明である。しかし、不純物や空孔が含まれると着色する。ダイヤモンドでもっともポピュラーな不純物は窒素で、大部分の天然の結晶は多量の窒素を含んでいる。合成結晶の場合にも、とくに注意をはらわず合成すれば数百ppmの窒素が混入し黄色の結晶が得られる。ホウ素も不純物としてよく知られている。ホウ素を含む結晶は天然には非常に珍しいが、実験室では、合成容器中にホウ素を添加することにより簡単に合成することができる。ホウ素により結晶は青色を呈し、p型の半導体になる。窒素とホウ素は周期律表で炭素の隣にあるため、ダイヤモンド結晶中の炭素原子と簡単に置換すると考えるのもそう無理はないが、このほかにカラーセンタとなる不純物にニッケルがある。ニッケルは周期律表で炭素とは遠くはなれているにもかかわらず特異的に混入しやすい。

本項では、これらの不純物窒素、ホウ素、ニッケルの混入条件、構造、濃度の評価、不純物に起因する光学特性の評価の研究成果をまとめる。これらの研究ではダイヤモンド単結晶の育成が基本となるが、育成法については前回の報告書39号(1984年)58号(1989年)に述べてあるのでここでは省略する。

8.2 ダイヤモンドに含まれる窒素の構造の合成温度依存性

8.2.1 序

窒素がダイヤモンドに不純物として含まれることは30年以上も前に明らかにされ、その後、膨大な研究が行われてきた¹⁾。天然結晶では1000ppmを越える窒素を含むものも珍しくなく、3000ppm含んでいるものも報告されている。合成結晶には普通100~200ppm含まれている。また窒素は単原子状で結晶中に存在するものもあれば、2原子、あるいはそれ以上の凝集体になっている場合もある。窒素の濃度、構造はダイヤモンドの光学的特性など諸特性に大きく影響することから、ダイヤモンド中の窒素の構造、濃度に基づいてダイヤモンドが分類されている。窒素が凝集体として含まれているものはIa型、単原子状で固溶しているものはIb型、窒素を含まないものはII型と分類されている。

一般には、天然結晶はIa型、合成結晶はIb型といわれている。しかし、Ib型結晶も1500°C以上に加熱すれば、不純物窒素が結晶中を拡散し凝集してIa型に変化することが明らかにされ、実験室でも得ることが可能になってきている²⁾。その加熱による凝集速度から、Ia型である天然結晶の生成年代が計算され、天然ダイヤモンドの年齢は地球の年齢に近い数十億年と推定されている³⁾。Ia型結晶は、このように天然ダイヤモンドの成因の解明のために重要な結晶であるが、また、無色透明であるため、光学機器の窓材など応用範囲も広がる。

実験室でも、黄色のIb型結晶を熱処理すれば無色のIa型結晶が得られることは知られていたが、今回、as-grownの合成結晶にもIa型成分を含むものが得られた。この結晶は通常よりわずか高めの温度で育成されたものである。このようなIa型成分を含む結晶が合成されることは、旧ソ連の研究者により発表されていたが⁴⁾詳しい報告はない。そこで、Ia型結晶がどのように生成するかを明らかにするために、いろいろな温度で結晶合成し、その窒素の構造を調べた。

8.2.2 実験方法

ダイヤモンドは図1の試料構成で温度差法によって育成した。1~3個の種結晶(0.5mm径の合成ダイヤモンド)を金属触媒(ここではCo)の下面に接触させ、

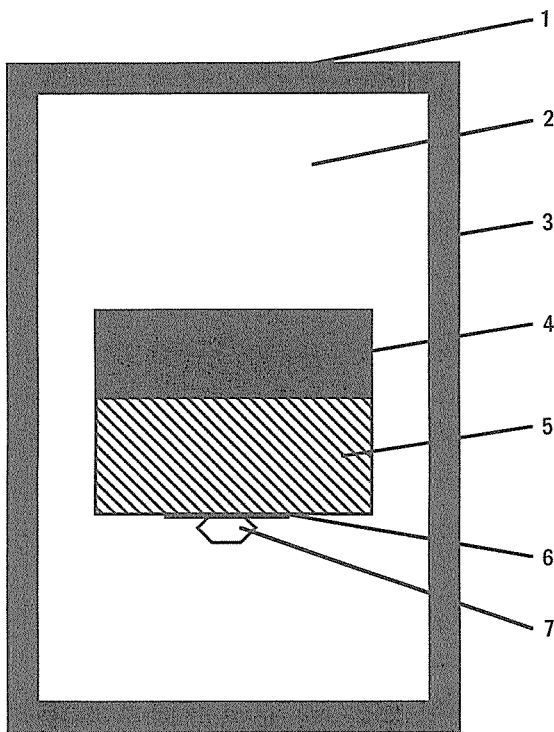


図1 温度差法によるダイヤモンド単結晶育成用試料構成, 1: 黒鉛端板, 2: NaCl-ZrO₂ 圧力媒体, 3: 黒鉛ヒーター, 4: 黒鉛板 (原料), 5: 金属触媒, 6: 白金箔, 7: 種結晶

上面には炭素原料として黒鉛板を置いた。これらをNaCl圧力媒体で囲み、黒鉛ヒーターの中にセットした。このように組み立てた試料はベルト型高压装置の中に入れ、6万気圧、1400~1500°Cの範囲の種々の温度条件で10~18時間かけて結晶育成した。

得られた結晶は径1.5~3 mmで、{111}面がもっとも大きく発達しており、ほかに{100}や{113}もみられた。{110}面はほとんど現れなかった。

これらの結晶の窒素濃度を求めるために赤外吸収スペクトルを測定した。測定にはDIGLAB製フーリエ赤外吸収分光光度計FTS-60を用いた。

8.2.3 結果と考察

窒素による吸収は図2に示すように、1000~1500 cm⁻¹の範囲にある。単原子窒素の吸収には図2(A)に示すように、1130cm⁻¹に最強ピークがあり、1344cm⁻¹にも鋭いピークがある。窒素ペアによる吸収には二つの吸収ピークがあり1280cm⁻¹に最強ピークがある(図2(D))。図2(B, C)は窒素単原子とペアの両方を含み、(A)と(D)のスペクトルが重なった形になっている。窒素の濃度はこのような吸収スペクトルから以下の手順で求めた^{5,6)}。

(1) 測定された吸収スペクトルから1130cm⁻¹と1280 cm⁻¹の位置での吸収係数 A_{1130} および A_{1280} の値を求めた。このとき、吸収係数は1400cm⁻¹付近の吸光度を0とし、内部標準として2000cm⁻¹での吸光度を1.23mm⁻¹とした。

(2) 単原子窒素および窒素ペアの吸収係数(それぞれ μ_{1130} 及び μ_{1280})は次式で換算した。

$$A_{1130} = \mu_{1130} + 0.171\mu_{1280}$$

$$A_{1280} = \mu_{1280} + 0.326\mu_{1130}$$

(3) 吸収係数から窒素濃度への換算は次式を用いた。

$$N_C \text{ (ppm)} = 25\mu_{1130}$$

$$N_A \text{ (ppm)} = 33.3\mu_{1280}$$

ここで N_C , N_A はそれぞれ単原子窒素、窒素ペアの濃度である。

いろいろな温度で合成した結晶について赤外吸収スペクトルを測定し、上の方法で窒素濃度を求め、この窒素濃度を合成温度に対してプロットしたのが図3である。

この図から、窒素濃度の温度依存性がわかる。単原子窒素は200ppm程度で温度変化は少ない(この図で1350°Cで成長した結晶では窒素濃度が小さくなっているが、この結晶は集塊状の多結晶体である。一般に単結晶よりこのような多結晶は窒素濃度が小さいという結果が得られている⁷⁾)。一方、窒素ペアは1440°C以上の合成温度では徐々に増加している。全窒素に対する窒素ペアの割合をプロットすると、その温度に対する

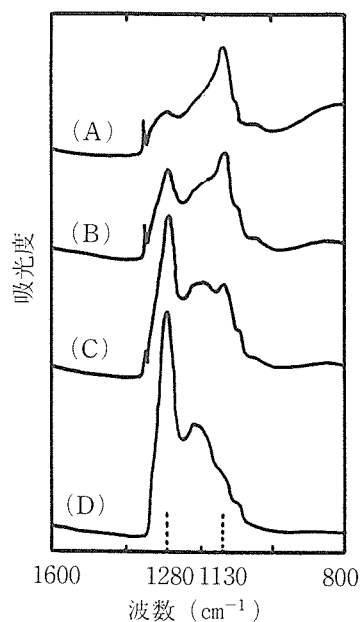


図2 不純物窒素による赤外吸収スペクトル。(A): 単原子窒素, (D): 窒素ペア, (B), (C): 単原子窒素と窒素ペアのが共存。

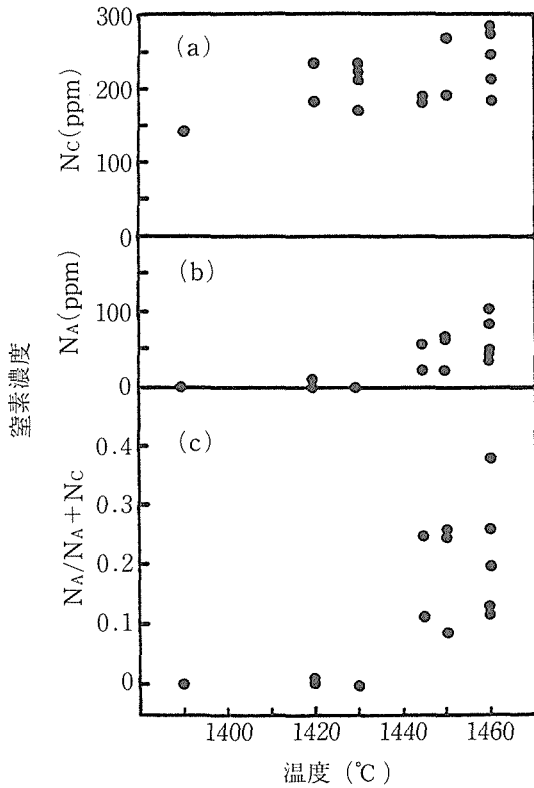


図3 (a)単原子窒素濃度, (b)窒素ペア濃度, および(c)窒素ペアの割合, の合成温度依存性

増加は顕著である (図3c)。この図には示してないが、約1500°Cで成長したと推定される結晶では全窒素の70%が窒素ペアであった。

ここでは窒素原子は、単原子状態で結晶中にとりこまれたあと拡散してペアを形成したと仮定して、その形成速度を計算した。そして、いままで報告されている熱処理によって求めた形成速度と比較した。

熱処理による窒素ペアの形成速度の研究は、Chrenko²⁾やEvans³⁾によって行われており、彼らは2次反応を仮定して次の式を用いて計算を行った。

$$Kt = 1/N_c - 1/N_{c0}$$

$$K = A \exp(-E/kT)$$

ここで、Kは速度定数、tは熱処理時間、N_c、N_{c0}はそれぞれ熱処理後と熱処理前の単原子窒素の濃度、Aは比例定数、Eは活性化エネルギー、kはボルツマン定数、Tは絶対温度である。

以下この式を用いて、図3の結果から窒素ペアの形成速度を求めた。熱処理時間としては、結晶育成時間を採用した。結晶成長中に熱処理を受けた時間は結晶の場所によって異なり、成長初期に析出した結晶中心部は育成時間中熱処理を受けたことになるが、外側になるにしたがって析出時期は遅くなるので、熱処理を受けた時間は短くなる。従って、熱処理時間として結

晶育成時間を採用することは、時間を大きくとりすぎることになり、窒素ペアの生成速度定数は小さめになる。熱処理前の窒素濃度は単原子窒素と窒素ペアの合計とした。計算結果を図4に示す。また今までの研究結果も比較のため載せた。

この図から、生成速度の定数は1450°Cで $K = 8 \times 10^{-5} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 、比例定数、活性化エネルギーはそれぞれ $6.3 \times 10^{60} \text{ (ppm}^{-1} \text{ min}^{-1})$ 、21 (eV) となった。図4と表1からわかるように、いままで報告されている形成速度と比べてみると、今回の結果では大きな値が得られている。1500°Cでの生成速度は、電子線照射によって絵らえた大きな形成速度と大体同じである⁸⁾。このように形成速度に大きな違いが生じた理由として、つぎのように考えられる。

いままでは、ダイヤモンド中の窒素単原子が熱処理によって拡散しペアをつくるとしてその形成速度が求められていた。それに対して、今回の実験では成長中

表1 窒素ペアの形成速度式, $K = A \exp(-E/kT)$, 中のAとKの値

A (ppm ⁻¹ min ⁻¹)	E (eV)	
6.3×10^{60}	21	本研究
8.1×10^2	2.6	Chrenko ²⁾
3.3×10^6	5	Evans ³⁾

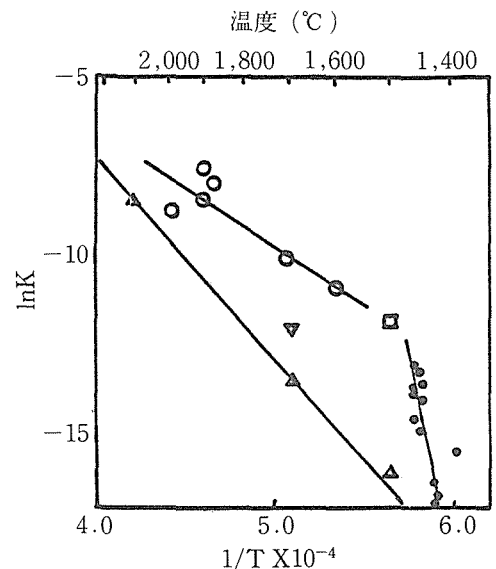


図4 単原子窒素から窒素ペアの形成速度のアレニウスプロット。●：今回の結果, ○：Chrenko et al²⁾による高圧下熱処理の結果, △：Evans and Qi³⁾による高圧下熱処理の結果, ▽：Evans and Qi³⁾による1気圧での熱処理の結果, □：電子線照射の結晶の熱処理の結果⁸⁾

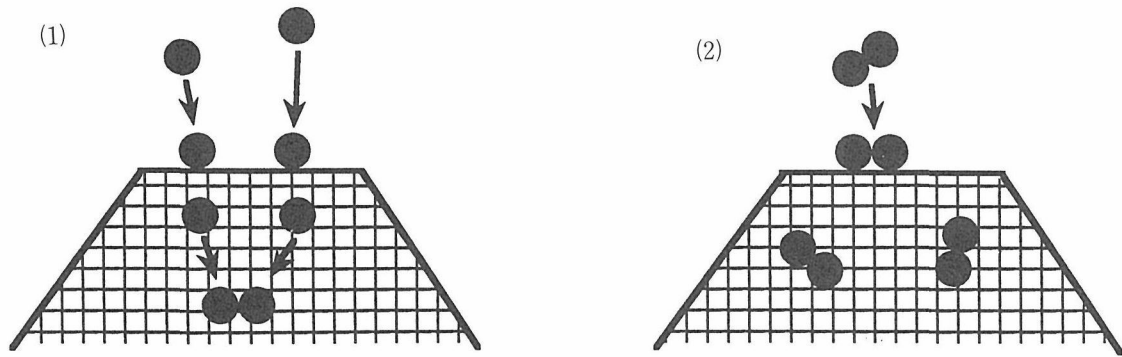


図5 不純物窒素がダイヤモンドへ混入する機構の模式図。(1)：単原子がトラップされ結晶中でアニールによって窒素ペアが形成される。(2)：窒素ペアが直接結晶にトラップされる。

に生成する窒素ペアを調べた。この場合、ペアの形成プロセスとして図5の模式図に示すように、次の二つが考えられる。(1)成長中に熱処理を受け、単原子窒素が拡散して窒素ペアが生成した。(2)窒素がペアで結晶に付着し、取り込まれた。(1)の場合、窒素ペアの形成速度はいままでの熱処理速度と同じでなければならない。(2)の場合には、窒素ペアとして取り込まれるので、形成速度を熱処理による拡散と比較することはできない。今回の結果をみると、窒素ペアは(2)の可能性が高い。しかし、どちらの機構で窒素ペアができるかをはっきりさせるためにはさらに詳しい検討が必要である。そのため次の実験を行った。

8.3 不純物窒素の結晶内の不均一分布

8.3.1 序

窒素ペアの形成機構が(1)であるか(2)であるかは、合成された結晶の中の窒素の分布を調べれば区別できる。(1)の機構の場合、熱処理時間が長いほど窒素ペアが多くなるわけであるから、結晶中で初期に析出した結晶中心部分に窒素ペアは多く、後期に析出した結晶表面に近い部分では少なくなる。(2)の機構の場合、窒素ペアの量は析出時期との対応はない。もし、高温で窒素ペアが多く付着するのならば高温で析出した場所だけ窒素ペアは多くなる。このようなわけで窒素ペアの形成機構を知るために、結晶内の窒素の濃度分布を測定した。

8.3.2 実験

窒素濃度の定量は、前項と同様に赤外吸収スペクトル法によって行った。測定装置はBomem M110型フーリエ変換赤外分光光度計で、Spectra Tec製顕微分光装置が装着されている。吸収スペクトルは50ミクロン角の試料範囲を測定した。

測定に用いた結晶はコバルト触媒から成長した2～3mmのもので、これを(110)面に平行に研磨して厚み約1mmの板状にした。この断面を透過光でみると頭6のようにみえる。この結晶は底辺のO付近を成長開始点(この付近に種結晶が付着していた。)として上方に成長したものである。成長縞(木の年輪に相当)から判断して、外形と相似形を保ちながら大きく成長したといえる。結晶全体ほとんど{111}セクター({111}面が積み重なって成長した部分、図7参照)からなるが、成長初期、底辺のO付近には小さな(001)セクターが認められる。

結晶は黄色で、写真の濃淡は黄色の濃さに対応する。黄色は単原子窒素によるが、窒素ペアは着色源にならない。無色あるいは黄色の淡いところは窒素が少ない

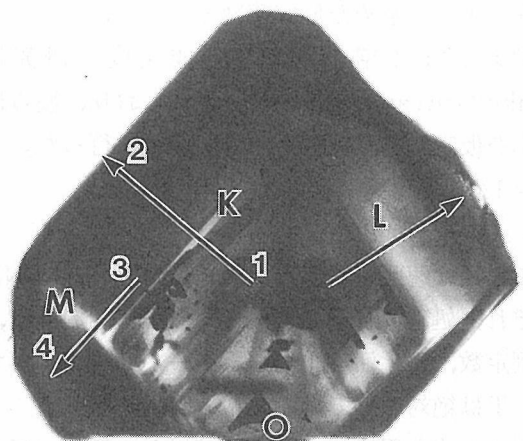


図6 合成ダイヤモンドの(110)面に平行に研磨した断面の透過光写真。種結晶は図中Oの付近に付着していた。濃淡は黄色の濃さに対応。K, L, Mは黄色の淡い領域でこの領域を通るように1→2, 3→4の矢印に沿って窒素の濃度を測定した。

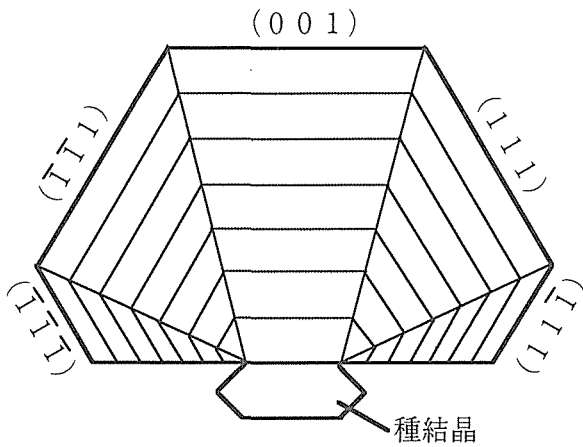


図7 結晶断面のセクターをあらわす模式図。色の濃い部分は(001)セクター。

か、窒素があっても窒素ペアになっている。したがって結晶断面でとくに黄色の淡い部分(図6のK, L, M)に注目して窒素の分布の測定を行った。

8.3.3 結果と考察

図6中のKとLで示される黄色の淡い部分は結晶面に沿って延びている。従ってKを横切るように1→2の矢印に沿って窒素濃度の分布を測定すると、窒素濃度の時間変化を知ることができる。Lを横切る矢印に沿った測定でも同様な時間変化を知ることができる。一方、Mの部分は(1-11)と(1-1-1)セクターの境界に沿って結晶成長方向に延びている。このMの部分は(1-10)セクターのようにみえるが、偏光顕微鏡で(1-10)セクターは確認できず、{111}セクターには違いない。Mの部分横切る3→4の矢印に沿った窒素の分布は(1-11)面上の分布といえる。

Kの部分横切る矢印(1→2)に沿った窒素の分布を図8に示す。この図より、Kの部分で窒素ペアの濃度が高くなっていることがわかる。逆に単原子窒素の濃度はこの部分で小さい。窒素濃度の合計は周囲と変わらない。もし、図5(1)のように単原子窒素が結晶中で熱処理により拡散して窒素ペアが形成されたとすると、前項でも計算したように2次の変換式($dNc/dt = -kNc^2$; Nc , t , k はそれぞれ単原子窒素濃度, 熱処理時間, 変換係数)を適用して窒素ペアの形成速度を求めることができる。窒素ペアが熱処理によって形成されたとすれば $kt (= 1/Nc - 1/(Nc + N_A))$ の値は熱処理時間とともに増加しなければならない。つまり、結晶の内部に向かって増加しなければならない。しかし、図8から明らかかなように、 kt の値はKの部分で最大になってそれより内側ではまた小さくなって

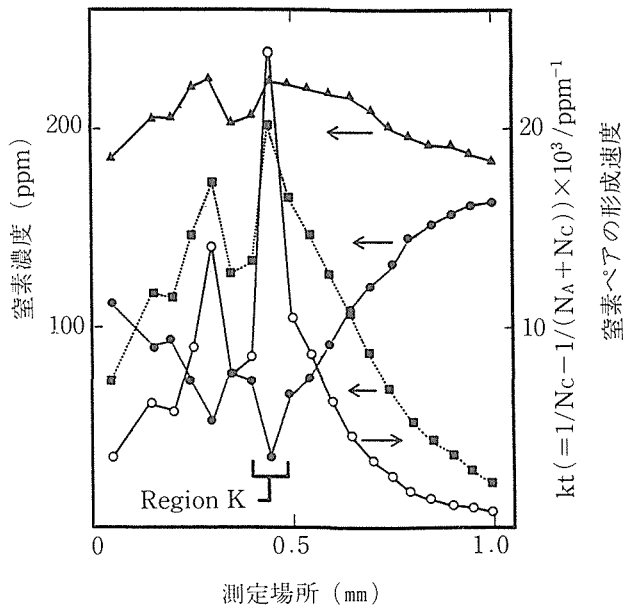


図8 図6の1→2に沿って測定した窒素濃度分布。■：窒素ペアの濃度，●：単原子窒素の濃度，▲：単原子窒素と窒素ペアを合わせた濃度，○：窒素ペアの形成速度。

る。Lの部分横切る矢印に沿った測定結果でも同様で、やはり、Lの部分で kt の値は最大になっていた。この結果から、図5(1)のモデルはあてはまらない。つまり、窒素ペアは熱処理により拡散して形成されたのではない、といえる。従って、図5(2)のように、窒素は窒素ペアの形で結晶に取り込まれた可能性が高い。K, L, の部分が析出するとき、何らかの外的条件が変化したのであろう。高温で窒素ペアの多い結晶ができていたことから、このとき高温になっていたと予想される。しかし、このような結論はMの部分の測定結果と整合しなかった。

Mの部分横切る矢印(3→4)に沿っての窒素の分布を図9に示す。黄色の淡い部分Mで窒素ペアの濃度が高く、単原子窒素濃度は低い、この結果は、同一の結晶面でも窒素ペアの濃度は均一ではないことを示している。同一の結晶面上の不純物窒素は同一時期にとりこまれ、とりこまれた温度は同じのはずである。つまりこの結果は、同一時期、同一温度で取り込まれた窒素でも窒素ペアの濃度は必ずしも同じではないことを示している。結局、窒素ペアの濃度は析出時の温度や熱処理時間等の外的条件だけでは決まらないといえる。さらにほかの要因を考える必要がある。既報の研究より、結晶中に欠陥があれば窒素ペアの形成速度が大きくなることが知られている⁹⁾。このことから推測すると、今回測定した結晶においても窒素ペアは熱処理により生成したが、窒素の拡散を促進する欠陥が

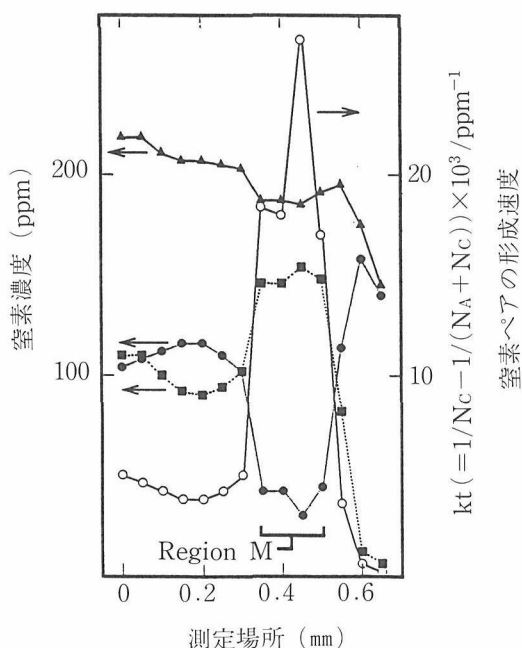


図9 図6の2→4に沿って測定した窒素濃度分布。

不均一に分布しており、その結果窒素ペアの生成速度が不均一になり、濃度に不均一が生じたといえる。K, L, Mの部分では欠陥濃度が高く窒素ペアの形成速度が大きかったと考えられる。

8.3.4 結 び

窒素ペアの形成機構の解明は、天然ダイヤモンドの生成年代の測定、ダイヤモンドの特性制御に直接関係する重要な問題であるが、その形成機構は従来考えられていたよりも複雑であることが明らかになった。今後、温度をより高精度に制御したダイヤモンド合成、熱処理、窒素濃度分布の測定が必要であるが、ほかの格子欠陥の研究も含めた詳しい研究が必要である。

8.4 不純物ホウ素による青色の着色条件

ホウ素は、{111}セクタにより多く分布することが知られているが、どのような条件でどのように混入されているかについて詳しい報告はまだない。今回ホウ素添加のダイヤモンド単結晶の育成を行い、ホウ素によって着色される青色の濃度分布と育成条件（金属触媒、ホウ素添加量）との関係を調べた。

結晶育成方法は上記と同じであるが、ホウ素の添加は原料黒鉛と金属触媒との間に非晶質ホウ素粉末をおくという方法で行った。

表2にホウ素の添加量を変えた場合の各セクタの色をまとめた。ホウ素を添加しない場合には結晶は黄色で{113}<{100}<{111}セクタの順に濃くなってい

る。つまり窒素濃度はこの順で高くなっている。ホウ素を微量加えたとき、まず{113}セクタが青色にかわる。{100}、{111}は黄色のままである。ホウ素添加量を増加させると、{100}{111}セクタも青色に着色するが、最終的には{111}セクタがもっとも濃い青色になる。実際には黒く見え、かなり薄くしない限り透光性にはならない。図10はホウ素を添加してNi-Ti合金から成長した結晶で、青色の濃度が{100}<{113}<{111}の順に濃くなっているのがよくわかる。{110}セクタは{113}と同じ挙動をするが、詳しい研究の結果、{110}よりも{113}によりホウ素は入りやすいということがデビアスの研究者によって明らかにされた⁹⁾。

青色の着色は不純物として混入したホウ素によるが、実際にはホウ素濃度から窒素濃度を差し引いた分が青色に寄与するとされている。したがって、ホウ素がどのセクタに入りやすいかは単純に青色の濃さからは判断できない。窒素濃度も考慮しなければならない。次の仮定をすれば、上記の青色の着色傾向がセクターでどのように違うかを整理して考えられる。

仮定(1) 窒素濃度は{113}<{100}<{111}の順で高く、ホウ素を添加してもこの順序は変わらず窒素濃度は一定か、もしくは低くなる。

仮定(2) ホウ素濃度は、ホウ素添加量の増加とともに高くなる。

表2 Ni-20%Fe合金から成長したダイヤモンドの色のセクタ依存性

ホウ素添加量 [mg]	0	1	10	15
{111}	黄	黄	薄青	濃青
{100}	薄黄	薄黄	薄青	青
{113} {110}	無色	薄青	青	濃青

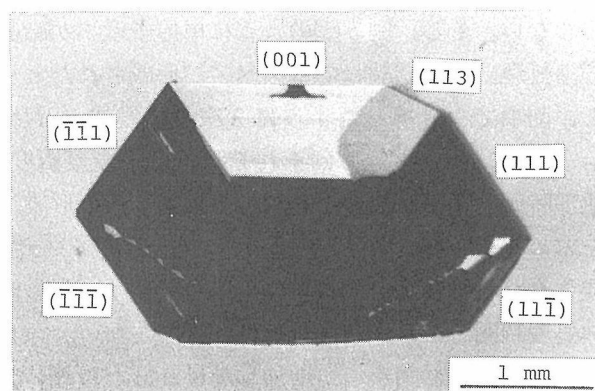


図10 ホウ素により青色に着色した結晶の断面写真。セクタによって青色の濃さが異なる。

仮定(3) 一定量のホウ素添加ではホウ素濃度は $\{100\} = \{113\} < \{111\}$ の順で高い。

この三つの仮定をもとに図11の模式図が書ける。この図においては斜線部ではホウ素が窒素より多く、青色に着色し、幅の広いほど濃い青になることを示す。この図は、実験で得られた次の特徴をよく示している。

- (1) $\{113\}$ セクタがもっとも少量のホウ素添加で青色に着色する。
- (2) $\{100\}$ のほうが常に $\{113\}$ より青色が淡い。
- (3) $\{111\}$ セクタは青色に着色するのは遅いが、いったん青くなると急速に濃くなる。

8.5 不純物ニッケルの混入条件と光学特性

8.5.1 序

合成ダイヤモンド中の不純物ニッケルについては、1982年英国King's CollegeのA. T. Collinsらがニッケルもダイヤモンドのカラーセンターになると発表したのが、研究の始まりである¹⁰⁾。当所でもそのころ、いろいろな色のダイヤモンドを合成し吸収スペクトルを測定していたが、その色がニッケルと関係しているということまで理解できていなかった。1987年からCollinsらと共同で、不純物ニッケルの研究を本格的に開始した。また、電子スピン共鳴 (ESR) による測定は図書館情報大学、蛍光X線分析は筑波大学などと共同で行った。その結果をまとめる。以下では、今までに観察されている吸収・発光センターを記載し、それらが合成条件とどのように対応するかを窒素の制御との関連で整理する。そして、熱処理による色の変化、不純物ニッケルの構造、分布の研究を述べる。

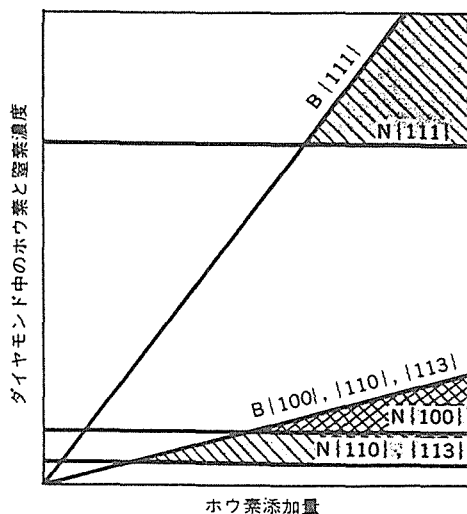


図11 青色着色のセクタ依存性を示す模式図。斜線部で青色に着色する。

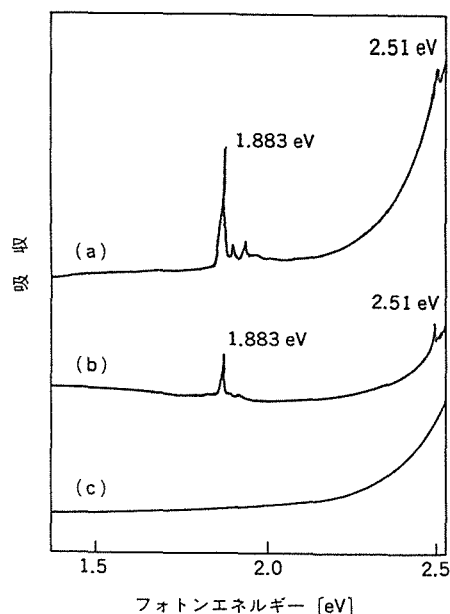


図12 窒素ゲッターを含まない金属触媒からの合成ダイヤモンドの吸収スペクトル (77K)。(a)100%Ni, (b)Ni-10%Mn, (c)Co。

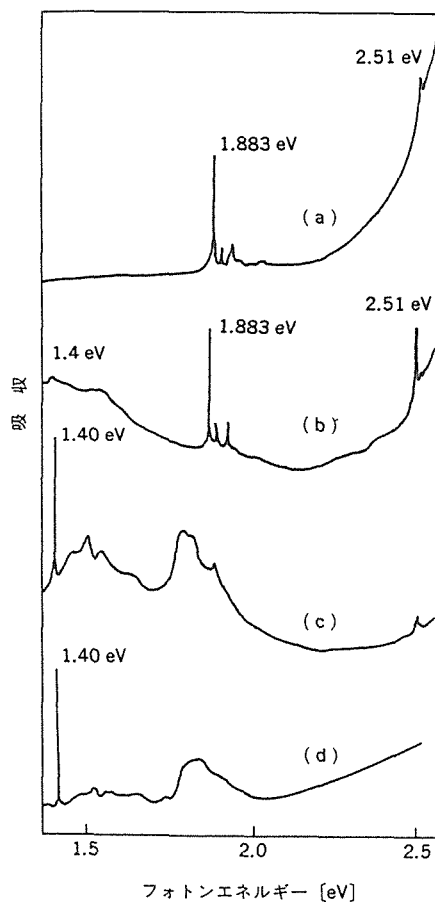


図13 窒素ゲッターを加えた金属触媒からの合成ダイヤモンドの吸収スペクトル(77K)。(a) 100%Ni, (b)Ni-1%Ti, (c)Ni-2%Ti, (d)Ni-5%Ti。

8.5.2 ニッケルによる吸収・発光センタ

A：図12, 13にみられる1.883eV (658nm) にゼロフォノン線を持つセンタには、高エネルギー側に数本の振動レベルが関与した吸収線がある¹⁰⁾。室温でもこのように分離した吸収線が観測される。窒素の多い結晶に見られる。

B：図12, 13にみられる短波長へ向かって吸収が強くなるあたりの2.51eV (494nm) に吸収ピークをもつセンタは窒素を多く含む結晶にみられる¹⁰⁾。室温ではショルダとしてわずかにあらわれるにすぎない。

C：図13(b)にみられるような1.4eV (900nm) 付近に頂点をもつ幅広い吸収¹¹⁾。

D：図13(c)にみられるような1.40eV (885nm) に鋭いピークがあり、そこから2eVまでの間に複雑な形の吸収を持つセンタ¹¹⁾。このセンタは電子線、紫外線やX線の励起による発光でも観測されており、発光センタの記載自身は古い¹²⁾。1.40eVのピークは1.4008eVと1.4035eVの2本からなり、偏光の向きで吸収強度が大きく変化する^{11,13)}。特に高エネルギー側の線の強度変化が大きい。高分解能で測定をすると、この吸収、発光はさらに4本のピークに分離され、その強度比はニッケルの同位体量比と一致している^{14,15)}。このことは、このセンタがニッケルに関係することの直接的な証拠となり、ニッケル原子1個がこのセンタに含まれることを示している。結晶の一軸圧縮や磁場印加によって原子や電子を歪ませて吸収を測定することにより、このセンタはスピンの1/2で $\langle 111 \rangle$ 方向に歪んだ構造をとっていることがあきらかになった^{15~17)}。このセンタの発光は結晶にニッケルをイオン注入することによりあらわれる^{18,19)}。これもこのセンタがニッケルによるという証拠である。

E：図14に示すように3.1eV付近に数本のピークからなる吸収が観測されるが、通常この付近では吸収が強くなる吸収スペクトルの測定は困難であり、窒素濃度の小さい結晶で観測されている²⁰⁾。

F：1.2eV付近に数本のピークからなる吸収があり、8本程度に分離できる(図15)²¹⁾。偏光の向きでそれぞれのピークの強度が変わる。また、この吸収は、2eV以上の短波長の光が照射されているときあらわれるというフォトリソミック効果がある。照射の効果でこの吸収が増加するとき1.40eVセンタの吸収は減少するという相補的な関係があるため、この吸収の原因となる欠陥は1.40eVセンタの異なる電荷状態にあるものと予想される。この吸収が観測される結晶では1.7eVから短波長に向かって連続的に吸収は増加している(図

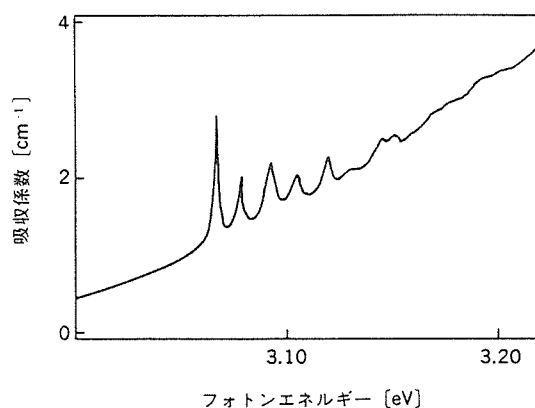


図14 単波長領域でのニッケルによる吸収 (77 K)²⁰⁾。

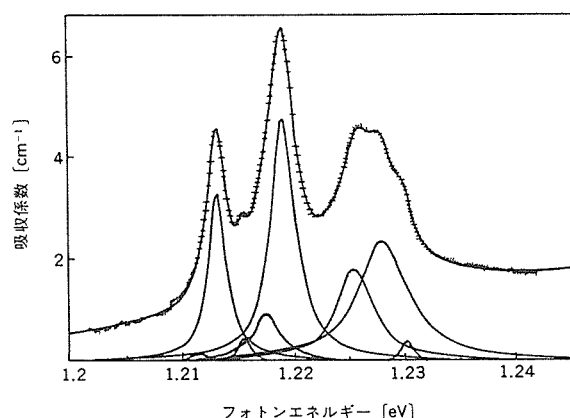


図15 Ni-5%Ti合金から得られた茶色結晶の1.2eV付近での吸収スペクトル¹²⁾。十字の点線が測定値(77K)。実線は8つの成分に分離したスペクトルとそれらを合成したもの。

13(d)) ため、目視では茶色にみえる。この増加は窒素による吸収に似ているが、図12(c)と図13(d)を比較して分かるように、この場合はより直接的に増加している。

G：図16に数多くの吸収線がみられ、これらは下記のように熱処理によってあらわれるが単独のセンタではない^{22~24)}。これらの吸収線の強度の熱処理による消長の挙動をみると、少なくとも4種類のセンタがある。この中で図中の矢印で示してある吸収は等間隔(50 meV)で並んでいる点が興味深い。同一の欠陥によると予測される。

8.5.3 ニッケルセンタの触媒依存性

上記のいろいろなカラーセンタは用いる金属触媒の種類に依存する。金属触媒としては通常Ni, Co, Feを主成分とした合金が用いられるが、その種類は、含まれる元素の種類と組成によって無限に可能である。し

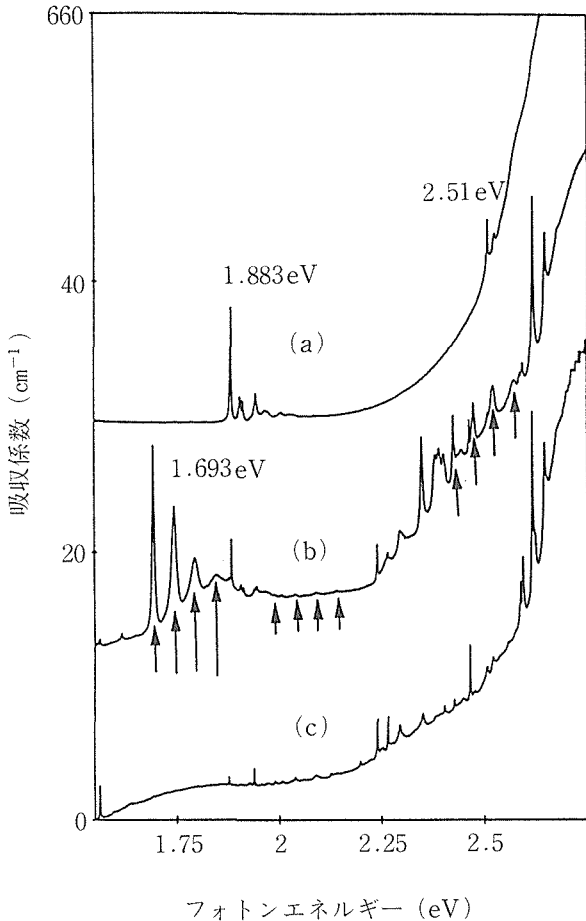


図16 ニッケル触媒からの合成ダイヤモンドの熱処理による吸収スペクトルの変化 (77K)。(a)熱処理前, (b)1600°C, (c)1800°C。(b)中の矢印が等エネルギー間隔の吸収線を示す。

しかし、ニッケルのカラーセンタの触媒依存性は、純ニッケルを原点に2系列の合金に整理することができる。一つは触媒中のニッケル含有量が効く場合で、金属触媒に含まれるニッケルの含有量が減るとともにニッケルセンタの吸収強度は小さくなる。もう一つは窒素ゲッターと呼ばれるTi, Zrなどの元素の添加が効く場合で、これが触媒中に含まれていると、生成するダイヤモンドの窒素量は減少し、ニッケルカラーセンタの種類が変化する。

100%ニッケルの触媒を用いると、得られる結晶は少し茶色かった黄色であるが、吸収スペクトルでは図12(a)のように、1.883eV, 2.51eVの吸収がみられる。そして、高エネルギー（短波長）にむかって急速に吸収が強くなっている。この増加は置換型単原子窒素による。

ニッケルにCo, Fe, MnやCrを加えていくと、ニッケル含有量の減少に伴い、スペクトルは図12(a)→(b)→(c)と変化する。つまり、1.883eVや2.51eVの吸収は小

さくなるだけで、他には新しい吸収は現れない。そして、最後にはこれらの吸収はなくなり、短波長にむかって単調に増加する吸収曲線になる。これはいわゆるIb型と呼ばれる置換型単原子窒素を含む結晶のものである。目視ではいずれも黄色であるが、触媒中のニッケル成分が少なくなるとより明るい黄色になる。これら金属元素の添加では窒素濃度はいくらか下がるが、桁違いには減らない²⁵⁾。

一方、TiやZrを加えると色に大きな変化が生じる。ニッケルに1%のTiを加えると黄緑になり、2%加えると緑になる。3%加えると茶色に変化する。しかし、5%加えた合金では茶色が淡くなるだけで大きな変化はおきない²⁵⁾。これらの吸収スペクトルは図13(a)→(d)のように変化する^{20,21)}。黄緑の結晶(b)では1.883eVや2.51eVの吸収以外に1.4eV付近がピークの幅広い吸収もあらわれる。濃い緑の結晶(c)になるとこの幅広い吸収がなくなって、1.40eVセンタがあらわれる。茶色の結晶(d)では2 eV付近から短波長に向かって直線的な吸収の増加がある。他に図13の波長範囲にはないが、図15に示す1.2eVの吸収が現れる。Zrを加えてもTiと同様な変化が認められることから、このスペクトルの変化は、TiやZr自身がダイヤモンドに混入するというより、これらが窒素のゲッターとしてはたらき、ダイヤモンド中の窒素濃度が減少するためと考えられる。

以上の金属触媒の組成による色の変化を、ダイヤモンド中のニッケルと窒素の濃度変化として模式的にあらわすと、図17のようになる。ニッケルを含まない結晶で窒素が減少すると単純に黄色が淡くなり最終的に無色になるが、ニッケル存在下では、窒素の減少に伴い黄色から黄緑、緑、茶色へと左向きの矢印のほうへ変化する。窒素濃度が余り変化せず、ニッケルが減少

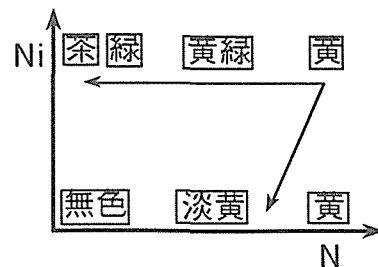


図17 ニッケル—窒素軸座標でのダイヤモンドの色の配置 (模式図)。ニッケルに窒素ゲッターとなる金属を加えると黄色は左に向かう矢印の方へ変化する。ゲッター効果のない金属を加えると左下のほうへ色は変化する。

すれば黄色のままである。ただMnやCrを添加すれば窒素濃度は少し減少するため図中で左下方へ向かう矢印に沿って色は変化する。

8.5.4 赤外吸収スペクトルの触媒依存性

赤外領域の $1000\sim 1400\text{cm}^{-1}$ にダイヤモンドの不純物による吸収が観測されるが、この吸収スペクトルの形や強度は触媒の種類によって変化し、不純物の濃度(特に窒素)を知ることができる(図18, 19)。通常の合成ダイヤモンドは窒素が単原子で固溶したIb型に属し、図18(c)の形のスペクトルを示すが²⁶⁾、ニッケルが含まれる場合には図18(a)にみられるように 1332cm^{-1} に鋭いピークがあらわれてくる¹⁰⁾。図18(a)は100%ニッケル触

媒から成長したダイヤモンドのスペクトルであり、 1332cm^{-1} のピークの他に $900\sim 1100\text{cm}^{-1}$ にある2つの幅広いピークもニッケルによる特徴的なピークとしてあらわれる。 1280cm^{-1} 付近のピークは窒素ペアによる吸収でニッケルとは関係ない。この結晶は熱処理で生成する窒素ペアをいくらか含んでいる。

ニッケルにFe, Co, Mnなどを加えて触媒合金のニッケル含有量を下げていくと、 1332cm^{-1} のピークが小さくなり、図18(a)→(c)のように、次第にIb型のスペクトルに近づいていく。

ニッケルにTiなど窒素ゲッターを加えていくと、図19(a)→(d)の変化がおきる。Ib型窒素による 1130cm^{-1} のピークが小さくなり、緑の結晶では 1332cm^{-1} のピーク

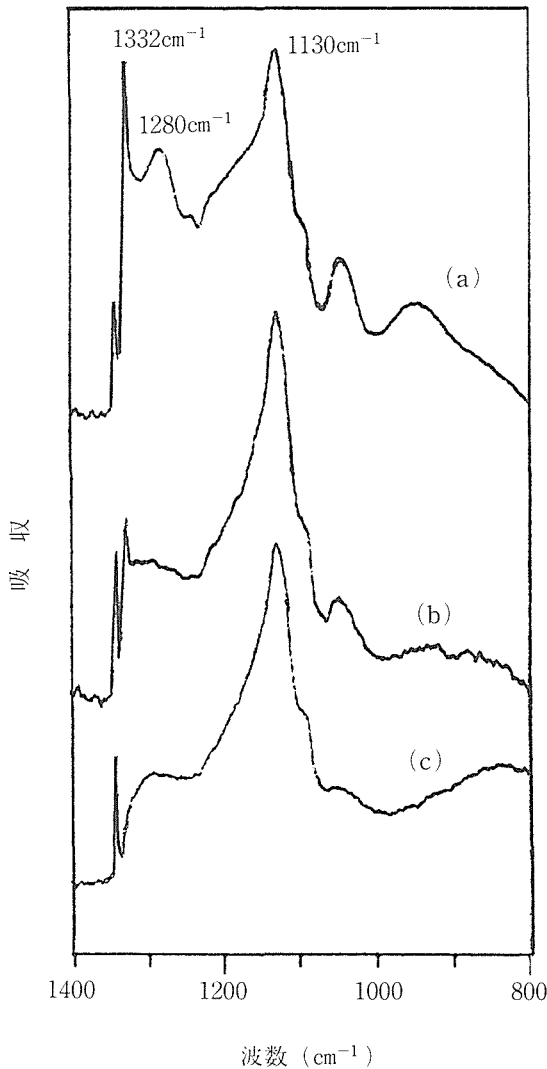


図18 窒素ゲッターを含まない金属触媒から合成したダイヤモンドの赤外吸収スペクトル(室温)¹⁴⁾。(a)100%Ni, (b)Ni-10%Mn, (c)Co。(c)は置換型窒素によるIb型のスペクトル。

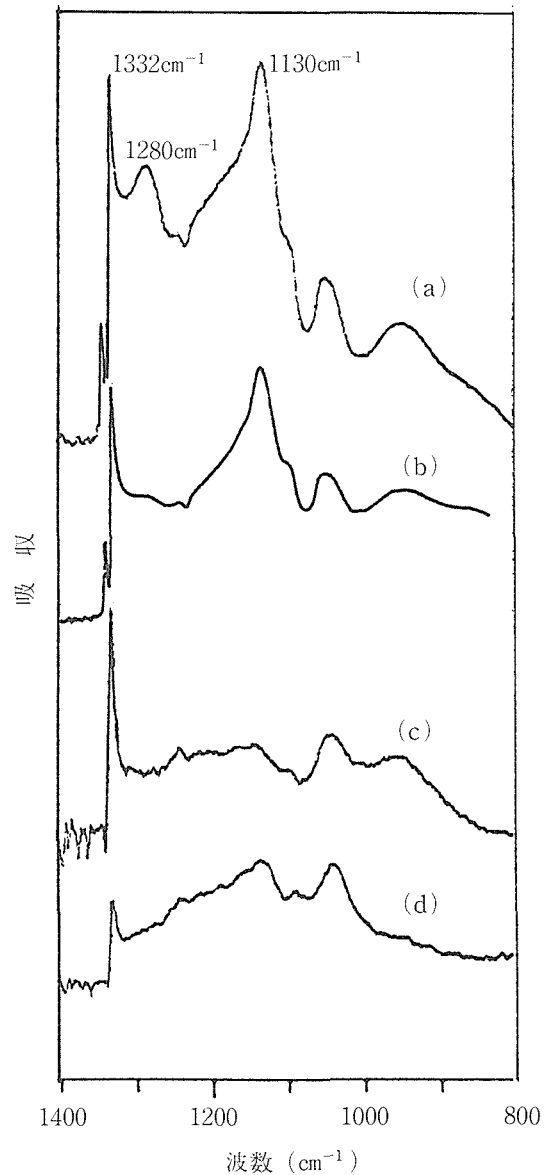


図19 窒素ゲッターを加えた金属触媒から合成したダイヤモンドの赤外吸収スペクトル(室温)¹⁴⁾。(a)100%Ni, (b)Ni-1%Ti, (c)Ni-2%Ti, (d)Ni-5%Ti。

が突出している。さらに窒素ゲッター量が増え、茶色の結晶になると、 1332cm^{-1} のピークも小さくなっていく。スペクトル(d)では再び 1130cm^{-1} の吸収があらわれ窒素濃度が増えたようにみえるが、この場合 1344cm^{-1} の窒素による吸収はないので、窒素は増加してはいない。この 1130cm^{-1} の吸収は窒素とは別の原因によるものと思われる。このように窒素ゲッターにより可視スペクトルに大きな変化がみられたように赤外スペクトルにも大きな変化が認められている。

1332cm^{-1} のピークは、ニッケルを含まなくても電子線を照射したり、ホウ素を添加した結晶からでも測定できる⁹⁾。このことを合わせて考えると、 1332cm^{-1} の吸収はニッケル自身の吸収というより、ニッケルの混入によって引き起こされた別の欠陥による吸収と考えることができ、 N^+ という構造モデルも提案されている²⁴⁾。

8.5.5 ニッケルセンタのアニールによる変化

ダイヤモンド中の窒素は 1500°C 以上に加熱すると拡散していろいろな構造をとることが知られている²⁷⁾。同様にニッケルも加熱することにより拡散することが期待される。ニッケル自身が拡散しなくても、前項で述べたようにニッケルセンタには窒素も関係しているので、窒素の構造が変わるとカラーセンタも変化することは大いにありうる。実際、ダイヤモンドを加熱することによりカラーセンタに変化が認められた。

図16は100%ニッケルから成長した結晶を加熱したときの吸収スペクトルの変化である^{22~24)}。 1600°C で4時間加熱すると、 1.883eV 、 2.51eV の吸収がなくなり、多数の吸収線が出現した。目視では黄色から茶色へと変化している。さらに、 1800°C で4時間加熱するとこれらの吸収線の大部分は消滅した。しかし、これら多数の吸収線の、加熱による出現、消滅という強度変化の挙動は完全に同一でない。したがって、この挙動からみてこれらの吸収には何種類かの欠陥構造が関係しているものと思われる。少なくとも4種類はあり、その中の1種類(1.693eV に最強線がある)は 1800°C では完全に消滅する一時的にあらわれるものである。他は 1800°C でもまだ残っている。なお、この 1.693eV の吸収強度は、熱処理前にみられた 1.883eV の強度に比例することから、これらにはなんらかの関連があると予想される。

丁度この付近の温度では単原子状の窒素が拡散してペアを形成する動きをすることが知られているので、これらの吸収の出現、消滅は窒素がペアを形成するま

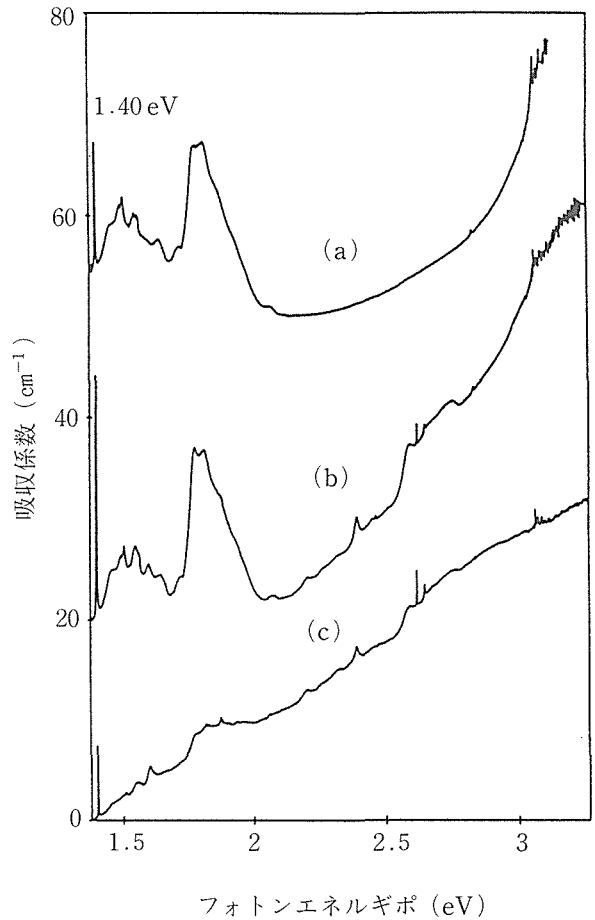


図20 Ni-2%Ti触媒から合成された緑色のダイヤモンドの熱処理による吸収スペクトルの変化(77K)。(a)熱処理前、(b)1600°C、(c)1800°C。

での過度的な構造と関係していると思われる。

図20はNi-2%Ti合金から合成した緑色の結晶を加熱したときの吸収スペクトルの変化を示す^{23,24)}。この場合、 1.40eV の吸収は、図16に示した 1.883eV センタなどより高温まで残るが 1800°C になるとほとんど消えている。新しくは 2.39eV と 2.168eV に小さな吸収が現れるだけである。しかし、短波長に向かって単調な吸収の増加があるため、目視では茶色になる。Ti含有量が多い場合にも茶色の結晶(図13(d))が得られることを上に述べたが、この加熱で緑から茶色に変わった結晶には 1.2eV 付近の吸収はみられない。

8.5.6 ESR法によって同定されたニッケルの欠陥構造

いろいろなカラーセンタがどのような構造の不純物ニッケルによるものなのか興味あるところであるが、ESR法によりいくつかの欠陥構造が明らかになっている。

- (1) ニッケルによるESRシグナルは早くから知られておりW8センチと呼ばれているが^{28,29)}、最近、このセンチは炭素の位置に置換したニッケルで、 -1 価(Ni^-)になっていることが明らかになった³⁰⁾。電子は $3d^7$, $3/2$ スピンの状態にある。このセンチは窒素の多い結晶にあることから、窒素から電子が供給されてマイナスにイオン化していると予想されるが、ニッケルのまわりのダイヤモンド格子の対称性はもとのまま保たれていることから、ニッケルの近くには窒素はいない。測定された最高濃度は70ppmである。このセンチと、やはり窒素が多い結晶にみられる1.883eVや、2.51 eVのカラーセンチと関係があることが期待され、特に2.51eVの強度と Ni^- の濃度とよい相関があることがみついている。ただニッケルは下に述べるようにひどく不均一に分布しているため、全体の平均濃度を示すESRの結果と光吸収強度は厳密には比較できない。
- (2) ニッケルに窒素ゲッターを加えて合成した茶色の結晶に格子間に入ったニッケルが検出されている³¹⁾。これは $+1$ 価にイオン化している。これらの濃度は小さく、いままで測定されているのは10ppm以下である。窒素ゲッターを加えない触媒でもホウ素を添加して合成すればこの構造のニッケルは生成する。
- (3) 同様に窒素ゲッターを加えた緑色の結晶に $+1$ 価の格子間ニッケルが検出されている³¹⁾。これは $\langle 111 \rangle$ 方向に歪んだ対称性をもっているため、付近に原子空孔を伴うなど対称性が下がった構造になっている。またスピンの $1/2$ であることから、この構造は上記1.40eVセンチと同じ可能性がある¹⁵⁾。
- (4) 熱処理した結晶に含まれるニッケルについて、ニッケルを窒素、原子空孔で取り囲む3種類の構造モデルが提案されている³²⁾。

8.5.7 ニッケルの濃度分布

ニッケルによるカラーセンチは結晶の中で均一には分布していない。 $\{111\}$ 面が成長したいわゆる $\{111\}$ セクタにのみ着色している。結晶の特定のセクタだけマスクングして吸収スペクトルを測定することにより、上記のカラーセンチがこのセクタだけにあることが確認されている²⁰⁾。さらに赤外吸収スペクトルでもこのセクタからのみ 1332cm^{-1} に鋭いピークのある吸収が観察されている。

放射光を光源とした蛍光X線の面分析によって、 $\{111\}$ セクタにのみニッケルが偏析していることが確認されている³³⁾。この方法で測定されたニッケルの濃度は200ppm以上である点が興味深い。ESRで数ppm

しかニッケルが検出されない結晶でも蛍光X線法では200ppm以上であった。このことは、ESRに不活性な状態(不対電子のない状態)のニッケルが含まれていることを示唆する³⁴⁾。

8.6 おわりに

本項では、光学的性質との関連で、不純物窒素、ホウ素、ニッケルの研究結果を述べた。窒素に関しては、従来、天然結晶の特徴の一つといわれていた、窒素をペアで含むIa型結晶も合成できることを明らかにした。ホウ素に関しては、青色の着色のセクタ依存性について統一的な見方を明らかにした。ニッケルに関しては、新しいカラーセンターの発見、カラーセンターの生成条件、不純物ニッケルの構造などを明らかにした。

しかしながら、どのような不純物が、どのような条件で、結晶中のどこに、どのような形で、どのくらい含まれるか?そして、その不純物が、光学的、電氣的、熱的、機械的性質など物理的特性にどのような影響を与えるか?という問いに対しては、まだ十分な答えが得られていない。今後、一つ一つ解決していく必要がある。

謝 辞

ここで報告した研究結果は、所内の他研究グループの御助力に負うところが多い。特にダイヤモンドの結晶育成に関しては超高压ステーションの方々、光学測定に関しては、門間英毅、江良皓、関田正美氏に多大な御協力をいただいた。

参考文献

- 1) G. Davies, in P.L. Walker and P.A. Throver (eds), *Physics and Chemistry of Carbon*, Vol. 13, Dekker, New York, 1977, p. 50
- 2) R.M. Chrenko, R.E. Tuft and R.M. Strong, *Nature*, **270**, 141 (1977)
- 3) T. Evans and Z. Qi, *Proc. R. Soc, London A*, **381**, 159 (1982)
- 4) Yu. A. Kluev, Yu. A. Dudenkov and B.I. Nepsha, *Geokhimiya*, 1029 (1973)
- 5) G.S. Woods, *Phil. Mag.* **62**, 589 (1990)
- 6) G.S. Woods, G.C. Pueser, A.S.S. Mtinkulu and A. T. Collins, *J. Phys. Chem. Solids*, **51**, 1191 (1990)
- 7) H. Kanda, T. Ohsawa and S. Yamaoka, *J. Crystal Growth*, **99**, 1183 (1990)
- 8) A.T. Collins, *J. Phys. C*, **13**, 2641 (1980)
- 9) R.C. Burns, Vesna Cvetkovic, C.N. Dodge, D.J.F. Evans, Marie-Line T. Rooney, P.M. Spear and C.M. Welbourn, *J. Crystal Growth*, **104**, 257 (1990)

- 10) A.T. Collins and P.M. Spear, *J. Phys. D*, **15**, L183 (1982)
- 11) A.T. Collins and P.M. Spear, *J. Phys. C*, **16**, 963 (1983)
- 12) P. Dean, *Phys. Rev.* **139**, A588 (1965)
- 13) A.T. Collins *J. Phys. :Condens. Matter* **1**, 439-450 (1989)
- 14) G. Davies, A.J. Neves and M.H. Nazare, *Europhys. Lett.* **9**, 47 (1989)
- 15) M.H. Nazare, A.J. Neves and G. Gordon, *Phys. Rev. B*, **43**, 196 (1991)
- 16) L. Paslovsky and J.E. Lowther, *Solid State Com.* **80**, 541 (1991)
- 17) L. Paslovsky and J.E. Lowther, *J. Phys. Condens. Matter*, **4**, 775 (1992)
- 18) A.A. Gippius, V.S. Vavilov, A.M. Zaitsev and B.S. Jakupbekov, *Physica B*, **116**, 187 (1983)
- 19) A.A. Gippius, *Diamond and Related Materials*, **2**, 640-645 (1993)
- 20) A.T. Collins, H. Kanda and R.C. Burns, *Phil. Mag. B*, **61**, 797 (1990)
- 21) S.C. Lawson, H. Kanda and M. Sekita, *Phil. Mag. B*, **68**, 39 (1993)
- 22) A.T. Collins and M. Stanley, *J. Phys. D*, **18**, 2537 (1985)
- 23) S.C. Lawson and H. Kanda, *Diamond and Related Mater.*, **2**, 130 (1993)
- 24) S.C. Lawson and H. Kanda, *J. Appl. Phys.* **73**, 3967 (1993)
- 25) 神田久生, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄, 大沢俊一, 福長脩, *日本化学会誌*, No. 9, 1349 (1981)
- 26) A.T. Collins and G.S. Woods, *Phil. Mag. B*, **46**, 77 (1982)
- 27) 藤田英一, *ニューダイヤモンド*, 第7号, 2 (1987)
- 28) H.N. Loubser and W.P. van Ryneveld, *Nature*, **211**, 517 (1966)
- 29) M.I. Samoilovich, G.N. Bezrukov and V.P. Vutuzov, *JETP Lett.* **14**, 379 (1971)
- 30) J. Isoya, H. Kanda, J.R. Norris, J. Tang and M.K. Bowman, *Phys. Rev. B*, **41**, 3905 (1990)
- 31) J. Isoya, H. Kanda and Y. Uchida, *Phys. Rev. B*, **42**, 9843 (1990)
- 32) V.A. Nadolinny and A.P. Yelisseyev, *Dokl. Akad. Nauk.*, **326**, 524 (1992)
- 33) M. Wakatsuki, S. Hayakawa, S. Aoki, Y. Gohshi and A. Iida, in "New Diamond Science and Tschnology" ed. R. Messier, J.T. Glass, J.E. Butler and R. Roy, *Material Research Soc. Pittsburgh*, (1991) 143
- 34) 鍵裕之, 若槻雅男, 早川慎二郎, 中村文彦, 合志陽一, 神田久生, 磯谷順一, 第10回PFシンポジウム (1992)

9. 衝撃圧縮による合成に関する研究

9.1 研究の目的

衝撃圧縮は物理的にエントロピー増加を伴う断熱圧縮であるため、化学合成場としてユニークな動的状態をごく短時間実現させる。この状態は流体力学的な圧力を発生し、しかも材料の強度を遙かに越えた圧力発生が可能な点で静的圧力と原理的に異なる。従って、比較的多量の試料に対して高圧処理が可能である点、比較的容易に10GPa以上の圧力を利用できる点、圧力と温度を同時に加えられる点、圧縮状態からの解放過程は断熱膨張で急速急冷が可能である点、高圧処理時間に制限がある点などの特徴が、衝撃圧縮にはある。

このような衝撃圧縮法を物質合成のため化学合成法として有効にかつ適切に利用するための基礎を確立するのが本研究の目的である。

合成の対象物質としては、高温高圧下での安定相だけでなく、圧縮状態からの開放過程で通過する状態に生成する相、あるいは断熱膨張後の高い残留温度を受けて生じる相までも含まれる。その生成相がいつ、どこで、どのように生成したかを理解することが、衝撃圧縮法の利用技術として不可欠である。

本研究では第2節で衝撃波を受けた試料を調べ、その化学的効果を研究する衝撃回収実験について、また第3節で衝撃圧縮状態およびその解放過程をその場観察することによる計測実験結果について報告する。炭素及び窒化ホウ素についての検討結果である。

9.2 衝撃回収実験

9.2.1 実験方法

平面衝撃波は一段式火薬銃法による飛翔体の衝突で発生させ、それを回収試料容器の試料に伝播し回収した¹⁾。回収された試料は粉末X線回折法、電子顕微鏡観察などで同定された。圧力の推定はインピーダンスマッチ法によった。図1には飛翔体金属、回収容器などに使われた金属とパイロリテック黒鉛に対する粒子速度—圧力の関係図が示されている。衝撃波の反射を利用して試料中の圧力を高めるために衝撃インピーダンスの大きいタングステン板やモリブデン板に試料をサンドウィッチして衝撃波を導入した実験も行った。図示されているように、黒鉛などは衝撃インピーダンスが小さく、同じ衝突速度で衝突しても圧力は上がり

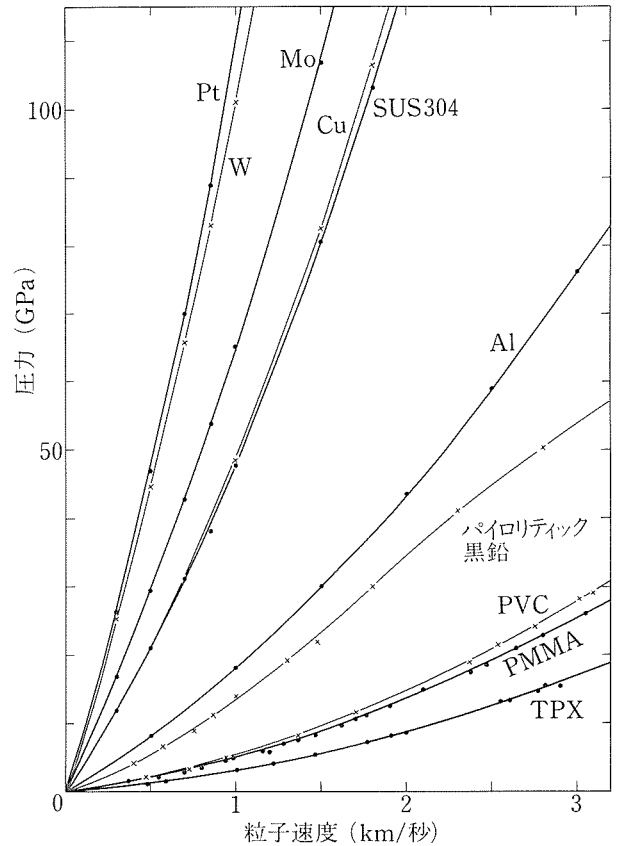


図1 実験に使われた種々の物質の粒子速度—圧力の関係。勾配の大きいもの程衝撃インピーダンスが大きい。

難いので、特に粉末黒鉛やBN試料の場合にはインピーダンスを大きくするために金属粉（試料と反応しないもの）と混合して、実験を行った。この場合には金属粉との混合粉末試料の初期密度を変えることによって衝撃温度をある程度コントロールすることが可能である¹⁾。

9.2.2 人造黒鉛の結果²⁾

人造黒鉛棒（直径12mm、イビデンT-5、密度1.88g/cm³、平均粒子サイズ10 μ m）を厚さ1mmのデスク状にカットしてステンレス鋼SUS304、モリブデンおよびタングステンの金属板にサンドウィッチして回収容器中に詰めた。ピーク圧力範囲は26~85GPaであった。衝撃温度はカプセル容器で430~720K、試料で750~1350Kであった。

回収試料の粉末X線回折図は図2に示めされたよう

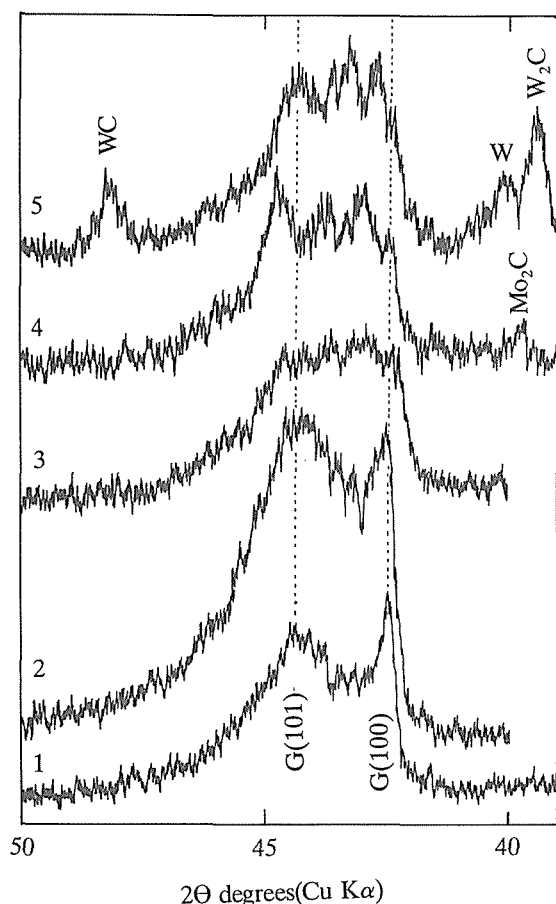


図2 人造黒鉛の衝撃処理前(1)及び処理後の試料の粉末X線回折図の変化。(2)は26GPa, (3)は40GPa, (4)は62GPa, (5)は85GPaの衝撃圧を受けた試料。(2)と(3)はSUS304で, (4)はMoで(5)はWでサンドウィッチされた。

に、モリブデンやタングステン板を使った場合には、それらの炭化物が生成していることが明らかになった。明瞭なダイヤモンドのピークは同定されなかった。このことは結晶性黒鉛でも衝撃圧縮下でモリブデンやタングステンとの接触面で炭化反応が容易に起こることを示す。

9.2.3 ガラス状炭素の結果²⁾

ガラス状炭素(東海カーボンGC-10, 密度1.49g/cm³)は厚み1mmの板は直径12mmに打ち抜き、人造黒鉛の場合と同様に金属板(SUS304とタングステン)でサンドウィッチした。更により高温での挙動を調べるために1050Kまで初期加熱した実験も行った。

粉末X線回折や電子顕微鏡観察の結果は次の通りである。26GPaで処理した試料からは出発試料との明瞭な差は認められなかった。40GPaで処理した場合には一部黒鉛化した粒子が見いだされた。更に、85GPaまで圧力が上がった試料からは丸まった中空粒子が見い

だされ溶解したことを示していた。また、26GPaの衝撃圧力でも初期加熱された試料からはこの丸まった中空粒子の出現頻度が多くなった(図3)。更に、この試料からは板状結晶でチャオアイトの回折パターンに対応する電子線回折を与えるものが見いだされた(図3)。

このようなことから考えるとチャオアイトの生成環境は局部的に超高温になった炭素から急冷されたと推定される。従って、チャオアイトを多量に合成するためには相当な高温状態を定常的にしかも広範囲な領域に実現させる必要があるように思われる。

9.2.4 フラーレン粉末結晶の結果^{3,4)}

1990年にフラーレンC₆₀やC₇₀の粉末結晶が多量に合成できるようになって初めて、その構造も詳しく調べられた。その結果によればフラーレン分子内の炭素間の結合性は六角形を構成する炭素部分と五角形を構成する炭素部分とでは、その結合状態に相違が生じ、sp²が主体的であるが一部sp³的なところを有していることが明らかになった。従って、衝撃圧縮のような短時間で反応が完結しなければならない時には、黒鉛などは生成物の上で大きな差がでることが期待される。

出発物質として使用されたのはC₆₀とC₇₀(約15%含有)の混合粉末(MER製)と分子科学研究所で合成精製されたC₆₀粉末(純度99.5%以上)である。ステンレス鋼製回収容器を使った場合には2000Kを越える衝撃温度を受けると回収容器はフラーレン結晶粉末と反応して炭化物(Fe, Cr)₇C₃が生成した³⁾ので、回収容器は銅ないし白金とした。また、白金の場合には衝撃インピーダンスが大きいので衝撃圧力も90GPaまで高め試料を回収することが出来た。

実験結果は、C₆₀とC₇₀の混合結晶粉末については図4に、精製C₆₀粉末については図5に、それぞれ粉末X線回折図が示されている。C₆₀とC₇₀の混合粉末の実験結果からはC₆₀結晶とC₇₀結晶との顕著な安定性の差はなく、両者も約20GPaまで残存した。20GPa~53GPaの衝撃圧を受けた試料からは黒鉛状炭素の(002)ピークとともにダイヤモンド(111)および(220)に対応するピークが検出された。そのダイヤモンド粒子サイズは10nm程度の微粒子である(図6)。しかし、76GPaを越える衝撃圧を受けた試料からはダイヤモンドの最強線(111)もほとんど認められなくなり、かわりにCuKα線で2θの20~30°に数本の新しいピークが現れた。

一方、精製C₆₀結晶の実験結果も約20GPaを越える衝

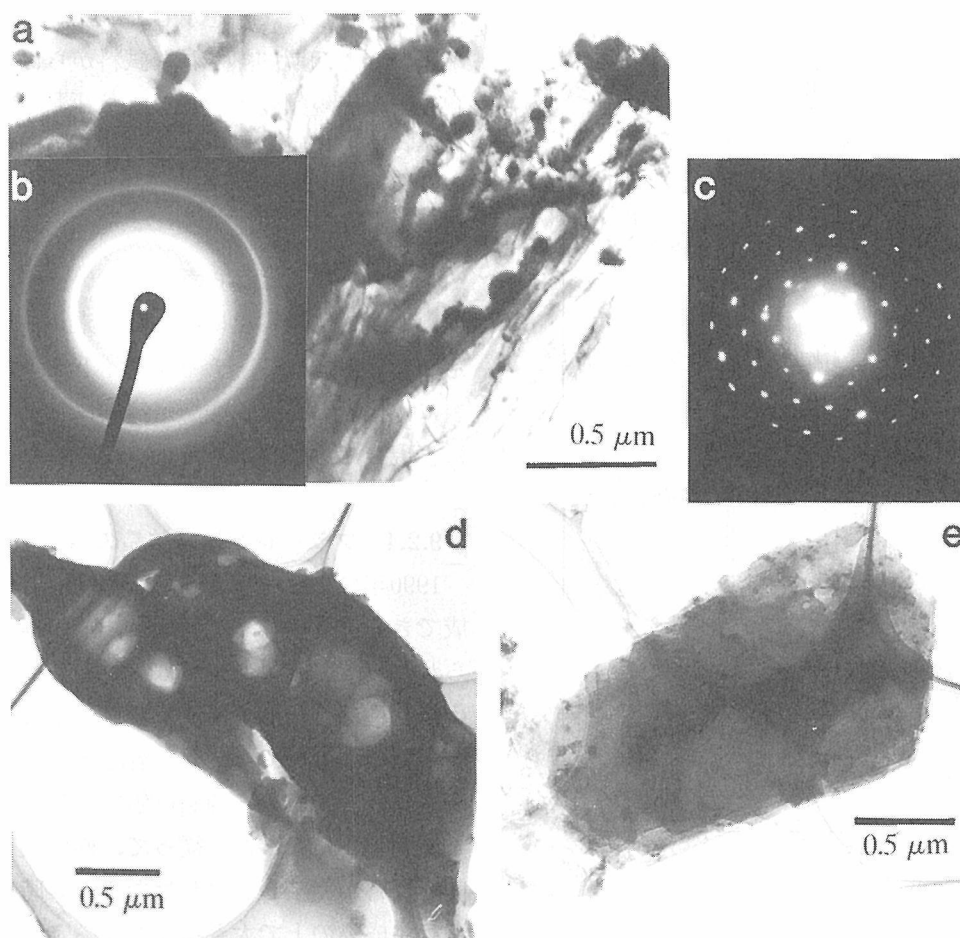


図3 1050 Kまで初期加熱されたガラス状炭素が26 GPaの衝撃圧を受け変化した部分の透過電顕像と電子線回折図。(a)と(b)は部分的に黒煙化した所、(d)は中空粒子、(c)と(e)はチャオアイトの粒子。

表1 チャオアイトとチャオアイト類似相の粉末X線回折データの比較

hkl	d_{obs} (nm)	d_{cal} (nm)	d (nm) ⁶⁾
110	0.4462	0.4401	0.447
(111)		0.4223	0.426
103	0.4114	0.4207	0.412
201	0.3700	0.3696	0.371
104	0.3314	0.3389	0.322
(203)			0.303
210	0.2959	0.2881	0.294
301	0.2522	0.2506	0.255
(213)		0.2502	0.246
304	0.2067	0.2109	0.210
315	0.1716	0.1733	
109	0.1653	0.1642	
330	0.1473	0.1467	0.1496

d_{cal} は $a = 0.881 \text{ nm}$, $c = 1.513 \text{ nm}$ で計算された。
チャオアイトの値は $a = 0.8948 \text{ nm}$, $c = 1.4078 \text{ nm}$ である⁶⁾。

衝撃圧から急冷された試料はダイヤモンドのピークを示した。しかし、衝撃圧が37 GPaまで上がるとX線回折

図は全体的に顕著なアモルファス化を示した。このときの計算された衝撃温度は1500 K程度で全体が溶解したとは考え難く、固相反応でのアモルファス化と推定される。つまりフラーレン結晶構造は圧縮され破壊されるが、新しい結合が形成されるには拡散等による原子配列による時間が必要である。しかし実際には衝撃時間はそこまで長く持続しなかった結果と考えられる。同様のことは、室温下でのダイヤモンドアンビル実験でフラーレンがアモルファス化すること⁵⁾が明らかになり、その詳細な結果によってアモルファス状四配位炭素が形成されたと解釈される。このアモルファス化がダイヤモンド以外への転移を示すものなのか、それともダイヤモンドへの転移になるのかどうかについては興味ある課題である。

そこで精製C₆₀を76 GPaで衝撃温度の高い場合(2000 K)と低い場合(1600 K)の実験を行った。その結果は、低温の場合相当なアモルファス化を示したが、高温の場合には回収試料は新しい回折線ピークを与えた。その測定された面間隔は表1にまとめた。種々のカル

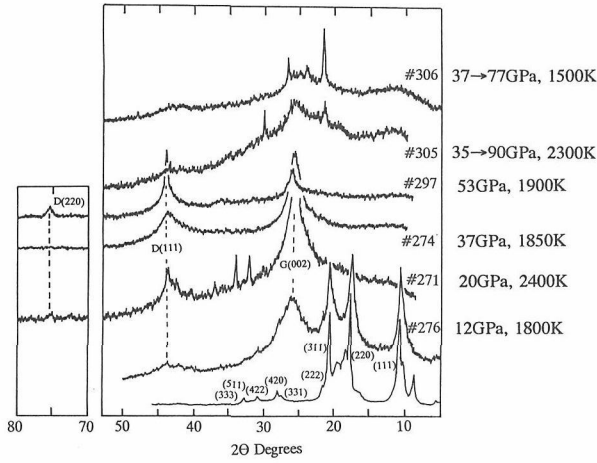


図4 フラーレン結晶 C_{60}/C_{70} 混合物の衝撃処理による変化を示す粉末X線回折図。

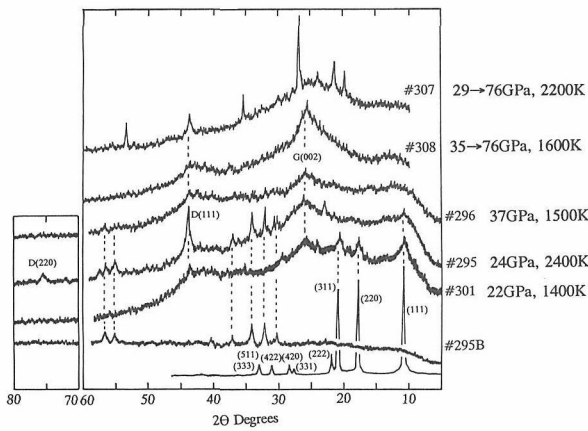


図5 精製フルラーレン結晶 C_{60} の衝撃処理による変化を示す粉末X線回折図

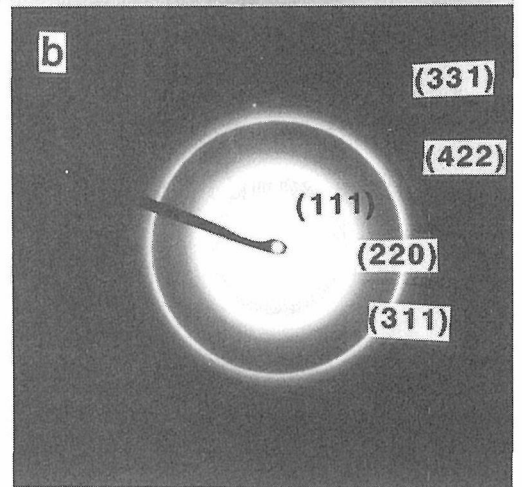
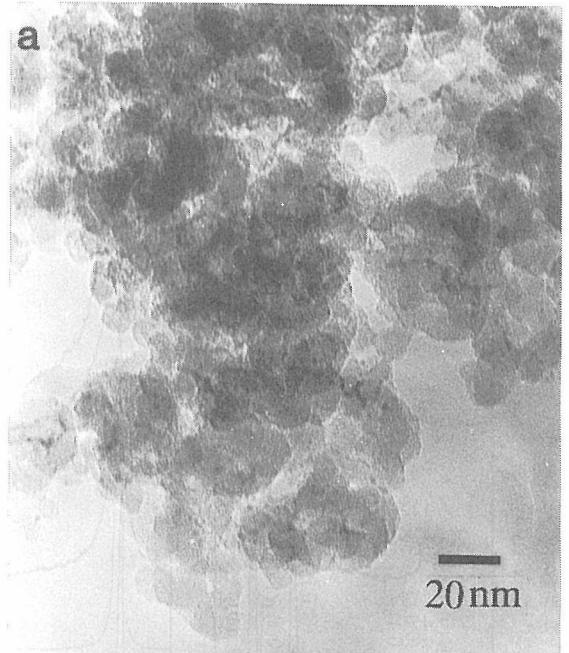


図6 フラーレン結晶 C_{60}/C_{70} 混合物から生成したダイヤモンド。

ビン相のそれらと比較した結果。チャオアイトのそれら⁶⁾に、2%程度の差があるものの、一致している。

C_{60} と C_{70} 結晶混合粉末と精製 C_{60} 結晶粉末でダイヤモンド生成条件に大きな差があることが明らかになったが、これらは C_{70} の共存の有無が原因ではなく結晶抽出時や精製時などに混入した可能性のある不純物が影響しているのかも知れない。

9.2.5 窒化ホウ素の結果⁷⁾

菱面体晶BN (r-BN) は、50GPa位での衝撃圧縮法によりマルテンサイトの転移機構で高压相立方晶BN (c-BN) に直接変換することが既に明らかになっている⁸⁾。一方、低压相六方晶BN (h-BN) からは10GPa程度の比較的低压で⁹⁾の衝撃圧縮でウルツ鉱型BN (w-BN) にマルテンサイトの機構で直接変換することが

明らかになっている。従って、r-BNからc-BNへの直接変換も変換圧力をどこまで下げられるかを検討するために初期圧力値として8~43GPaの条件で回収実験が行われた。

図7には回収物の粉末X線回折図が示されている。この結果、10GPa程度の比較的弱い衝撃圧では低压相h-BNとターボストラチックBN (t-BN) の生成が認められる。圧力が上がり20GPa前後になるとw-BNの生成が認められるようになる。しかし、このときr-BNから生成したw-BNのピーク(002)と(100)との強度比は、同じ様に衝撃加圧でh-BNから生成したw-BNのそれ⁹⁾に比べて相当大きくなっていることを示している。更に、衝撃圧を上げ30GPaまで加圧するとw-BNの(002)ピークに相当したピークは高角度側にシフトし、c-BNのピーク(111)に接近することが分かつ

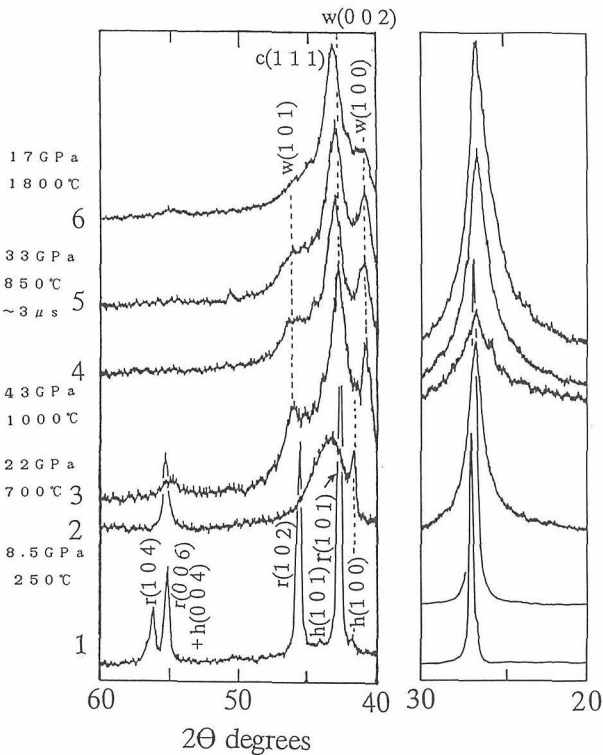


図7 r-BNの衝撃処理による変化を示す粉末X線回折図。

た。衝撃温度を変化させたり，衝撃加圧時間を変化させたりして，このピークシフトを検討した結果，衝撃温度が重要なパラメータになっていることが明らかになった。この高角度側へのピークシフトはw-BN(100)や(101)ピークの減衰を伴うことから生成物中のw-BNの生成量の減少と同時にc-BNの生成量の増加に対応していると解釈される。図8には，出発物質r-BNと生成c-BN粒子のTEM写真が与えられている。

以上の結果は，従来考えられていたr-BNからc-BNへの転移は50GPa程度の比較的強い衝撃加圧では直接転移と考えられるが，比較的弱い衝撃加圧での今回の実験結果は少なくとも次のような2つの転移経路がありそうである。r-BN→t-BN→c-BN経路とr-BN→h-BN→w-BN→c-BN経路。前者の場合，最近の実験結果¹⁰⁾からt-BN→c-BNは確認された。後者の場合，h-BN→c-BNは起きにくいのでr-BNから生成したw-BNとh-BNから生成するw-BNに熱力学的相違がある可能性が暗示されるが明瞭な証拠はまだ明らかではない。

9.3 状態解析実験

9.3.1 実験法

衝撃波が鏡面達するとその反射能が消滅することを

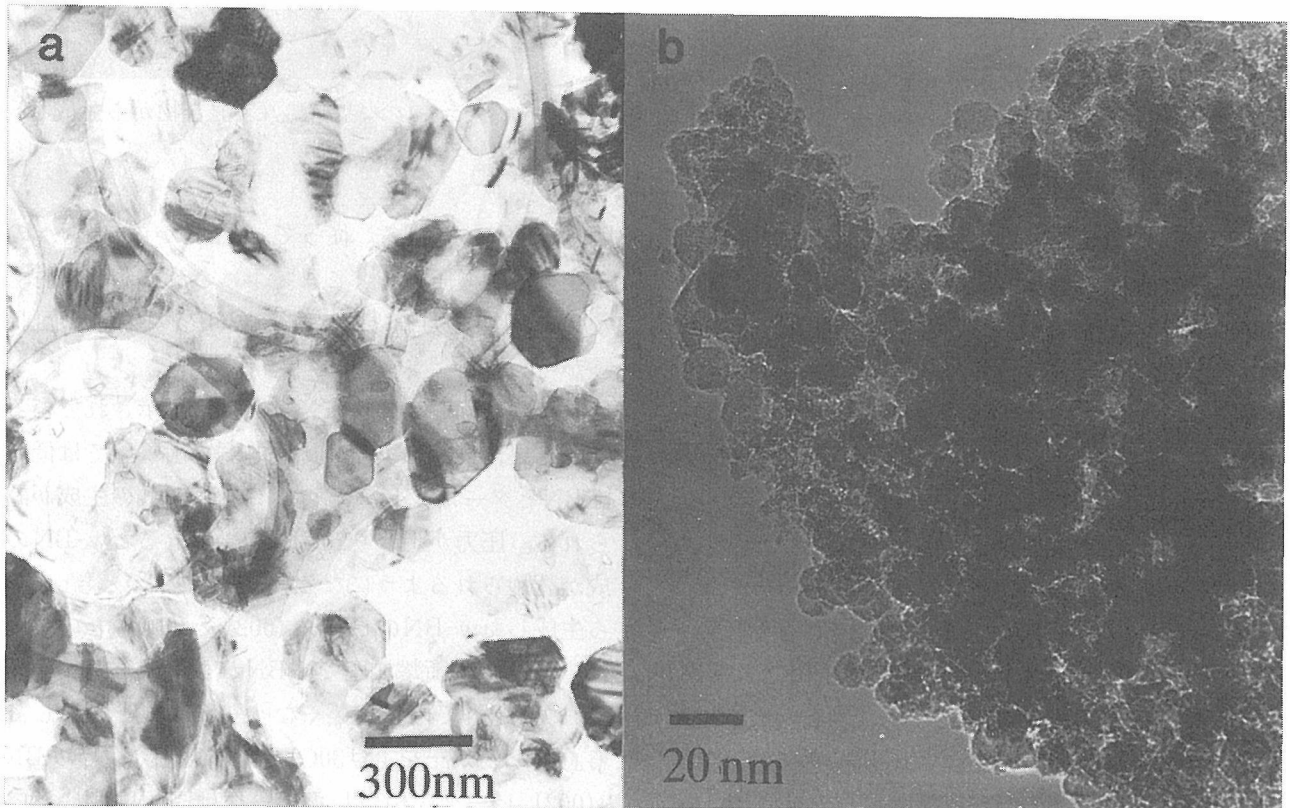


図8 r-BN出発物質の透過電顕写真(a)と生成したc-BN粒子(b)。

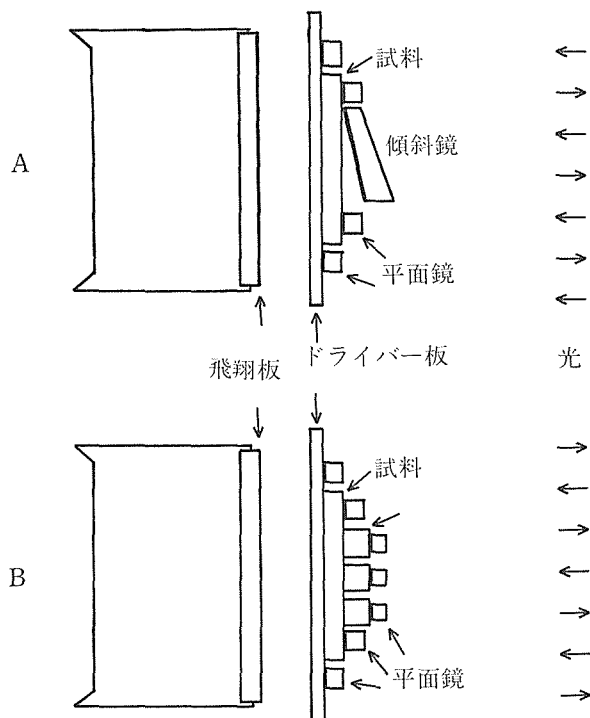


図9 衝撃圧縮状態測定用のターゲットアセンブリー(A)と圧力部分解放過程測定用ターゲットアセンブリー(B)。それぞれ鏡面からの反射光をストリーク式高速度カメラで観測し鏡面に衝撃波が到着した時刻を読み取る。

利用して、その鏡面に衝撃波が到達した時刻を読み取る。このためには、高輝度ランプ光源とストリーク式高速度カメラとが必要になる¹¹⁾。ある厚みの試料をドライバー板上にのせて、ドライバー板背面(試料前面に相当)及び試料上面(試料後面に相当)にそれぞれ平面鏡をのせその時間差をストリーク掃引で測定して衝撃波速度を求める。また、同時に試料上に傾斜鏡を設けその試料の自由表面速度を決定する。粒子速度は自由表面速度近似でと飛翔体の衝突速度の測定からインピーダンスマッチ法でそれぞれ決定される。この結果衝撃圧縮状態の圧力と密度が決定でき、状態式が求まる。図9には衝突直前のターゲットの組み合わせが模式的に図示されている。Aは衝撃圧縮状態の観測用で、Bは解放過程の測定用である。

衝撃圧縮状態からの解放過程の状態解析は、試料背後に緩衝材を張り付けそのうえに平面鏡をのせ、衝撃波が試料から緩衝材に伝播したときの緩衝材中の衝撃波速度を測定する。緩衝材としては、必要に応じて試料より小さい衝撃インピーダンスを持ち、かつ衝撃波速度と粒子速度との関係が予め既知である必要がある。図1には緩衝材として使われた物質の粒子速度と圧力の関係もプロットされている。

高温下での試料(ガラス状炭素)に鏡面をはりつけることが出来ないのでドライバー板と試料そのものを研磨し鏡面状仕上げにして利用した。試料の加熱は高周波炉によって行い、その加熱温度は熱電対で読んだ。その時のターゲットの組み合わせは図10に示めされている。シャッターは衝突の直前まで鏡をシールドし、加熱時の照射熱から防ぐ役割がある。

9.3.2 高結晶性黒鉛の状態式計測¹²⁾

使用した黒鉛試料はモノクロメーター用HOPG(UC製ZYB)で密度は $2.255 \sim 2.265 \text{ g/cm}^3$ である。圧縮方向についてはc軸に平行な場合とc軸に垂直な場合とでは結合状態の強弱から衝撃波速度-粒子速度関係や圧力-密度関係などの圧縮状態パラメーターなどに違いが現れることが予想される。これまでの研究結果と比較検討するためにc軸に平行に圧縮した場合について傾斜鏡法で測定した。また、圧縮状態からの解放過程の状態測定はPVC(ポリ塩化ビニル)、PMMA(アクリル)、およびTPX(ポリメチル樹脂)の緩衝材を用いて衝撃波速度を平面鏡を使って計測し、粒子速度と圧力の連続性から試料中の密度と圧力の関係をリーマン積分から算出した。

衝撃加圧状態の黒鉛の粒子速度と衝撃波速度の相関

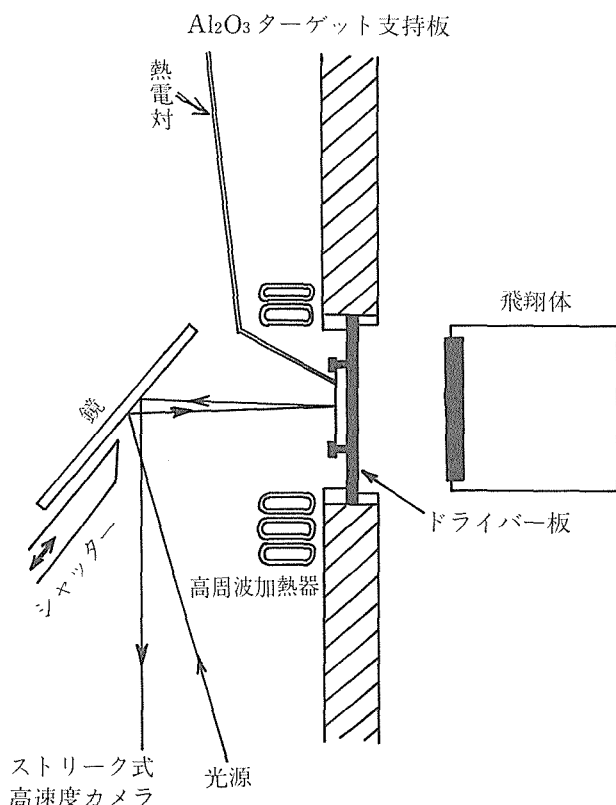


図10 高温ガラス状炭素試料の衝撃圧縮状態測定に用いられたターゲットアセンブリー。

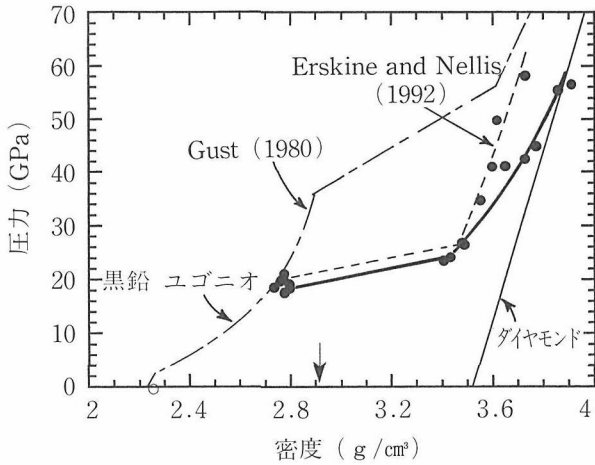


図11 黒鉛の密度—衝撃圧の関係。

や圧力と密度の関係から相転移は検出される。傾斜鏡方を利用することによって相転移に伴う衝撃波の二重構造が観測され、それぞれの衝撃波速度を測定することによって、転移開始圧力や高压相の密度などが決定される。

C軸に垂直に圧縮した場合の結果は図11に示されたように、18.8GPaで黒鉛から高压相への転移が開始し、その高压相の密度は24GPaで3.42g/cm³と求まる。この値はダイヤモンドのそれよりも約5%程度小さい。図中には比較のため低結晶性黒鉛の圧力—密度の関係¹³⁾も一緒に示されている。黒鉛の結晶性の相違はc軸に圧縮した場合に転移開始圧に顕著な差を生じ、高結晶性のもは約半分ぐらいの圧力で開始し6GPa程度の比較的狭い圧力範囲で終了している。しかし、低結晶性もの黒鉛では36GPa位から開始したらだらと転移は60GPa近くまで続いている。このことはこの転移が出発物質の結晶構造状態に大きな依存性を示し、支配的な転移機構がマルテンサイト的であることを意味するのかも知れない。高結晶性黒鉛に関するVISAR法による測定結果¹⁴⁾によれば、この相転移の転移速度は10ns以内であることが示され、マルテンサイト機構に対応した転移であると結論付けられた。高压相がどんなものかについては、その転移機構から推定すると六方晶ダイヤモンドの可能性が最も大きい。

圧力解放過程の測定結果からは、衝撃圧縮下で生成した高压相は圧力部分解放過程ではクエンチされるが、一気圧まで解放されるとほぼ元の黒鉛の密度まで戻ることが示された。従って、この高压相の凍結は不可能であることが明らかになった。

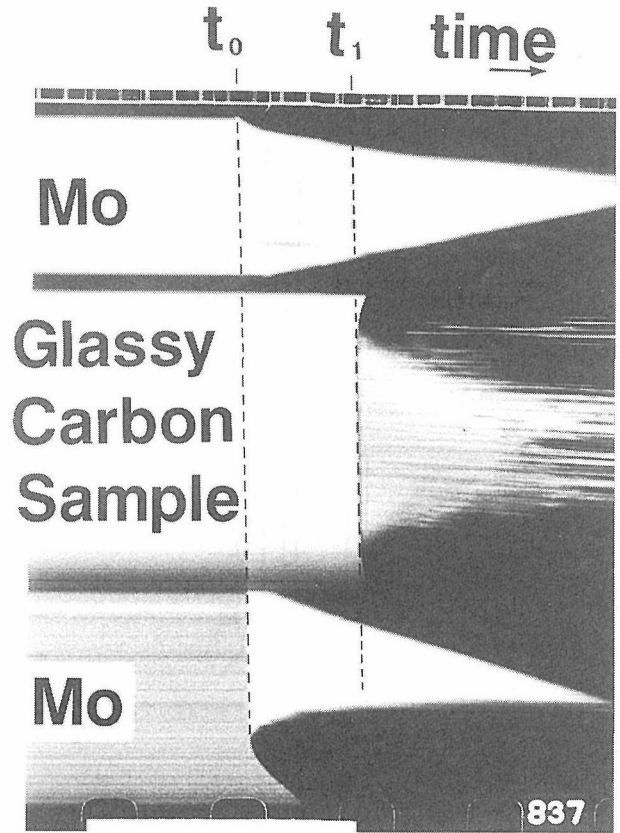


図12 1350 Kに初期過熱されたガラス状炭素に衝突速度1.99km/sで発生した衝撃波が時間 $t_1 - t_0$ の間に通過したことを示すストリーク写真。

9.3.3 高温ガラス状炭素の状態式計測¹⁵⁾

使用したガラス状炭素は、第2節で使用したガラス状炭素(GC-10)である。アルキメデス法による密度測定では $1.496 \pm 0.002 \text{ g/cm}^3$ であった。直方体(18×14×3mm)に切断後、上面を鏡面仕上げ研磨し、光の反射面として利用した。図11に示されたようにこの直方体をモリブデンドライバー板(直径45mm, 厚さ2mm)の鏡面仕上げされた面上に試料鏡面とドライバー鏡面とが同一方向になるように4本のTa製微小ねじ固定調整した。観測されたストリーク写真は図12に示した。このストリーク写真から高温試料中の衝撃波速度を読み取り、衝突速度の測定とから衝撃圧縮状態中の試料の密度と圧力をインピーダンスマッチ法とランキン—ユゴニオ保存則から決定した。

決定された密度—圧力プロットは図13に示されている。初期加熱されていないガラス状炭素のユゴニオ^{13,16)}と比較すると大きな差は認められず、少なくとも比較的弱い衝撃圧縮状態では拡散が支配的だという積極的な証拠は見付からなかった。第2節で述べたようにこのガラス状炭素の回収実験結果も、20GPa位では

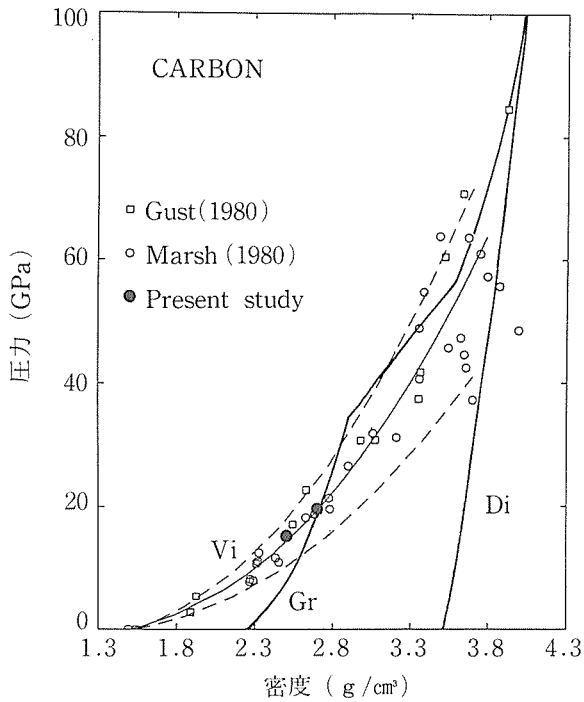


図13 ガラス状炭素の密度—衝撃圧の関係。

ほとんどガラス状炭素のままであったり、部分的には黒鉛化が認められた。ダイヤモンドの生成が回収実験でも認められなかったのとはよく一致している。

9.4 まとめ

衝撃圧縮法による合成に関する研究は、単発現象でしかも比較的短時間(約 $1\mu\text{s}$)に起きるため限られた手法に頼らざるを得ない。従って、利用技術として確立するためには強い衝撃波の発生法までの含め、その単発現象をいかに多面的に、精度よく観察し詳細な検討を加えるかによるところが大きい。特に、固体や粉体を研究対象とし衝撃波の化学的効果を明らかにするには、衝撃波の波面での動的、遷移的狀態に化学的メスを入れなければならない。これは衝撃波による化学的効果という研究領域を越えて、もっと一般的な固体反応の機構に直接関係した新しい領域を作り出さなければならない。

謝辞：本研究期間中に共同研究などの協力を頂いたのは、カリフォルニア工科大学T.J. Ahrens教授、東北大学庄野安彦教授、分子科学研究所丸山有成教授、無機材研佐藤忠夫総合研究官の各グループである。

参考文献

- 1) 関根利守, 無機材質研究所報告書第58号 (1989) p. 49-60.
- 2) Sekine, T. in Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena in Materials, ed. by M.A. Meyers, L.E. Murr, and K.P. Staudhammer, Marcel Dekker, (1992) p. 311-319.
- 3) Sekine, T., Proc. Jap. Acad. **68** (1992) 95-99.
- 4) Sekine, T., Maruyama, Y., Nagata, M., Mizutani, N., Kitagawa, H., Inoguchi, H., Proc. AIRAPT/APS High Press. Sci. Tech. Conf., (in press).
- 5) Moshary, F., Chen, N.H., Silvera, I.F., Brown, C.A., Dorn, H.C., de Vriev, M.S., and Bethune, D.S., Phys. Rev. Lett., **69** (1992) 466-469.
- 6) Goresy, A.E. and Donnay, G., Science, **161** (1968) 363-364.
- 7) Sekine, T. and Sato, T., J Appl. Phys., **74** (1993) 2440-2444.
- 8) Sato, T. Ishii, T. and Setaka, N., J Am. Cer. Soc., **65** (1980) c-162.
- 9) Sekine, T., in Shock Compression of Condensed Matter 1989, ed. by S.C. Schmidt, J.N. Johnson, and L.W. Davison, Elsevier, (1990) p. 511-514.
- 10) Sato, T. and Sekine, T. Proc. Shock Waves in Jap., (in press).
- 11) Goto, T. and Syono, Y. in Materials Science of the Earth Interior. ed. by I. Sunagawa, Terrapub, (1984) p. 605-619.
- 12) 関根利守, 庄野安彦, 阿藤敏行・福岡清人, 第34回高圧討論会要旨集 (1993) p. 414-415.
- 13) Gust, W.H. Phys. Rev. **B22** (1980) 4744-4756.
- 14) Erskine, D.J. and Nellis, W.J., Nature **349** (1992) 317-319, J. Appl. Phys., **71** (1992) 488-4886.
- 15) Sekine, T. and Ahrens, T.J. in Shock Compression of Condensed Matter 1991, ed. by S.C. Schmidt, R.D. Dick, J.W. Forbes, and D.G. Tasker, Elsevier (1992) p. 57-60.
- 16) Marsh, S.P. (ed) LASL Shock Hugoniot Data, Univ. of California Press, (1980) p. 659.

10. エピタキシャル成長したボロンドープ半導体ダイヤモンド薄膜の合成と電気的特性に関する研究

10.1 はじめに

CVD法により合成されるダイヤモンド薄膜の最も代表的な応用は半導体としての応用であろう。本章では気相合成の原料ガスにジボラン (B_2H_6) を添加することによって得られるP型半導体ダイヤモンドの電気的特性について、その合成条件との関連を述べる。不純物 (ボロン) 添加濃度の異なる試料について、半導体特性の評価として最も基本的な導電率とホール効果測定を行い、それぞれの温度依存性により電気伝導機構について考察した。

10.2 ホモエピタキシャル成長

ダイヤモンドの合成にはマイクロ波励起プラズマCVD法を用いた。原料ガスは、メタン (CH_4) と水素 (H_2) の混合ガスを用い、メタン濃度は1—10%とした。さらにこの系にボロンドープのためジボラン (B_2H_6) ガスを0.05—2.0ppm添加した。全ガス流速は100 $mlmin^{-1}$ 、反応圧力は40Torrとした。

基板としては、高圧合成ダイヤモンド (001) 研磨面を用いた。基板は反応に用いる前、 $H_2SO_4 + HNO_3$ 混酸中で加熱処理し表面に残るグラファイト成分、金属不純物を除去し、その後、蒸留水による洗浄、アセトンによる超音波洗浄をおこなった。基板の大きさは1.5×2.0×0.5, 4.0×4.0×0.5mmである。基板温度はSi検出器による放射温度計を補正して測定し、700—950°Cの範囲でおこなった。合成時間は8—24時間とした。

10.3 結晶の評価

10.3.1 高圧合成ダイヤモンド基板

粉末ダイヤモンドにより鏡面研磨された高圧合成ダイヤモンド基板 (001) 表面における凹凸は数十nm程度で、研磨によって表面はかなり平坦化されている。成長前のダイヤモンド基板の表面を反射高速電子線回折 (RHEED) により観察した。電子線の加速電圧は25 keVとした。図1, 2に、それぞれ [110] 方向および [100] 方向から電子線を入射したとき得られる回折像を示した。いずれのRHEED像にも0次Laueゾーンに明確なストリークが観察され、基板表面は比較的平坦であることがわかる。しかし、逆格子ロッドがややぼやけており、Kikuchi線は観察されていない。また、

[110] 方向および [100] 方向のいずれからの入射においても、0次の逆格子ロッドはバルク逆格子と同じ周期で現れている。これらの回折像に対応すると思われる逆格子ロッドを [001] 方向 (表面に対して真上) からみたモデルを図1 (b) および図2 (b) に示した。実空間での表面はバルクと同じ 1×1 構造となっているこ

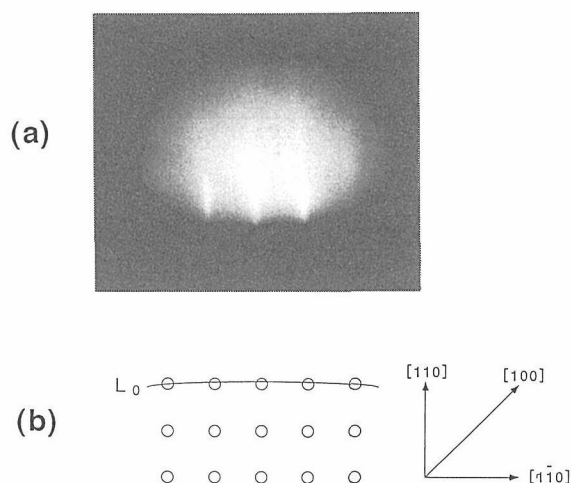


図1 ダイヤモンド単結晶基板(001)研磨面のRHEEDパターン
(ダイヤモンド粉末による研磨後、 $H_2SO_4 + HNO_3$ 混酸で過熱洗浄したもの)

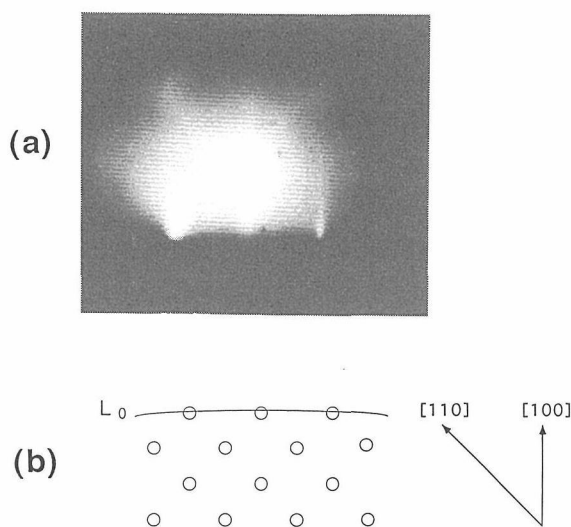


図2 ダイヤモンド単結晶基板(001)研磨面のRHEEDパターン
(ダイヤモンド粉末による研磨後、 $H_2SO_4 + HNO_3$ 混酸で過熱洗浄したもの)

とが解る。このダイヤモンド基板は研磨後、酸洗浄によって表面が酸化されており、酸素吸着状態にあることが解っている。この酸素吸着をそのまま残してダイヤモンドの成長反応をはじめると、比較的低温 (< 850°C) の成長では成長層—基板界面に酸素が残留してしまう。したがって、反応ガスを導入して成長を開始する前に表面に吸着する酸素を水素プラズマ中850°C以上で処理して、水素吸着状態に変換した後、B-ドーパダイヤモンドを成長させた。

10.3.2 成長した膜のSEM観察

成長した膜のマクロ観察も結晶の評価をするのに十分に役に立つ。成長中に生じた構造の欠陥や二次的核の発生などが最終的な表面のモルフォロジーに反映されることが多いからである。

図3に20時間成長したダイヤモンド膜表面の代表的なSEM観察写真を示した。(a), (b), (c), (d)はそれぞれ

メタン濃度が1%, 2%, 4%, 10%のときのものである。ジボラン濃度は1 ppm, 基板温度は800°Cと一定にした。メタン濃度が1%のときには、成長したダイヤモンド膜の表面にはミクロンオーダーでの凹凸はほとんど観測されない。比較的平坦な膜が成長していることが解る。これに対して、メタン濃度が2%, 4%と増加するにつれて、表面に二次的に核発生したと思われる粒子が多数折出している。これらの結果から成長時のメタン濃度が増加すると成長表面の平坦性が損なわれることが解る。ところが、メタン濃度を10%として成長した膜の表面には二次粒子の折出や凹凸はほとんど観測されず、メタン濃度1%のときの成長と同様な表面の平坦性の高い膜となっている。基板の端部には多くの成長模様が観察されたが表面は平滑であり、(100)面の四角い形状が観察できる。この条件は前章で述べたように、Si基板上に多結晶膜を折出させたとき、膜の上面が(100)に大きく配向する条件と一致す

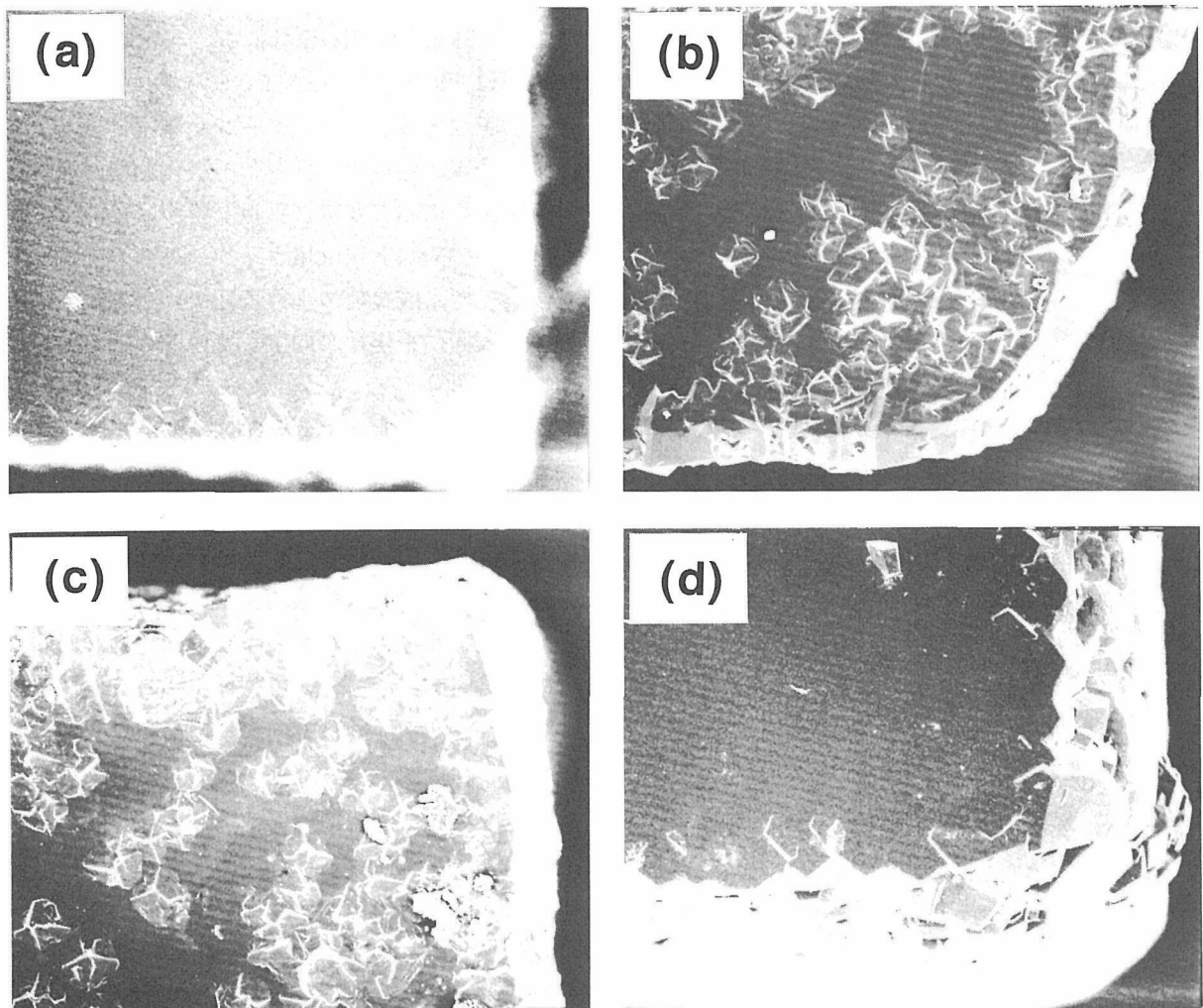


図3 メタン濃度の変化によるダイヤモンド膜のモルフォロジーの変化 (SEM)
 基板温度; 800°C, ジボラン濃度; 1 ppm
 (a)メタン濃度=1% (b)2% (c)4% (d)10%

る。メタン濃度によりダイヤモンドの成長様式が大きく異なっているものと考えられる。

次に、メタン濃度1%、ジボラン濃度1 ppmのときの基板温度による成長の様子の変化を観察した。図4 (a), (b), (c)はそれぞれ700°C, 750°C, 800°Cで成長したダイヤモンド膜のSEM像である。合成時間は20時間である。いずれのSEM像においてもミクロンオーダーの二次粒子や凹凸はほとんど観察されない。基板温度が700—800°Cの範囲の合成では、基板温度にあまり影響を受けず表面が平滑な薄膜が形成されている。

以上のSEMによるマクロ観察によって、成長するダイヤモンド膜の表面モルフォロジーは合成原料であるメタン濃度に大きく依存し、メタン濃度が1%または10%のときに最適な成長条件であることが示唆される。

10.3.3 反射高速電子線回折による評価

メタン濃度1%、ジボラン濃度1 ppm、基板温度800°Cで成長したダイヤモンド膜表面をRHEEDにより観察した。図5, 6は電子線入射が[110]入射, [100]入射のときのRHEED像である。測定時の電子線の加速電圧は35keVである。図5, 6いずれの回折像においても明瞭なストリークパターンが観察できる。成長表面に電子線が透過するほどの三次元的な凹凸が存在せず、マクロにみて非常に平坦な膜が成長していることが解る。さらに、Kikuchiラインや高次の回折パターンも観察でき、成長前の基板表面よりも成長後の膜表面の方が表面の平坦性が向上していることが解る。成長前の研磨面よりもCVDによるエピタキシャル成長表面の方が平坦な表面であるのは、ある意味では当然のことと思われる。

図5(a)に示すように、[100]入射により得られる回折像では0次の逆格子ロッドはバルク逆格子(1 X 1)の1/2周期で観察される。このことより、[110]方向から見た実空間における最表面原子の配列がバルク実格子の2倍周期になっていることが解る。[110]方向から90°回転させた[110]方向から電子線を入射した場合にも同じ回折像が得られた。[100]入射により得られる回折像には0次の逆格子ロッドがバルク逆格子と同じ周期で現れている。さらに、0次ゾーンの外側には、再構成した表面に特有な1/n次の回折が観察できる。

これらの結果から、得られたダイヤモンド膜は基板とおなじ(001)方向にエピタキシャル成長し、その表面は非常に平坦であることが解った。その平坦性は用いた基板よりも向上している。また、成長前の基板の表面が1×1構造であったのに対して、成長後の膜面

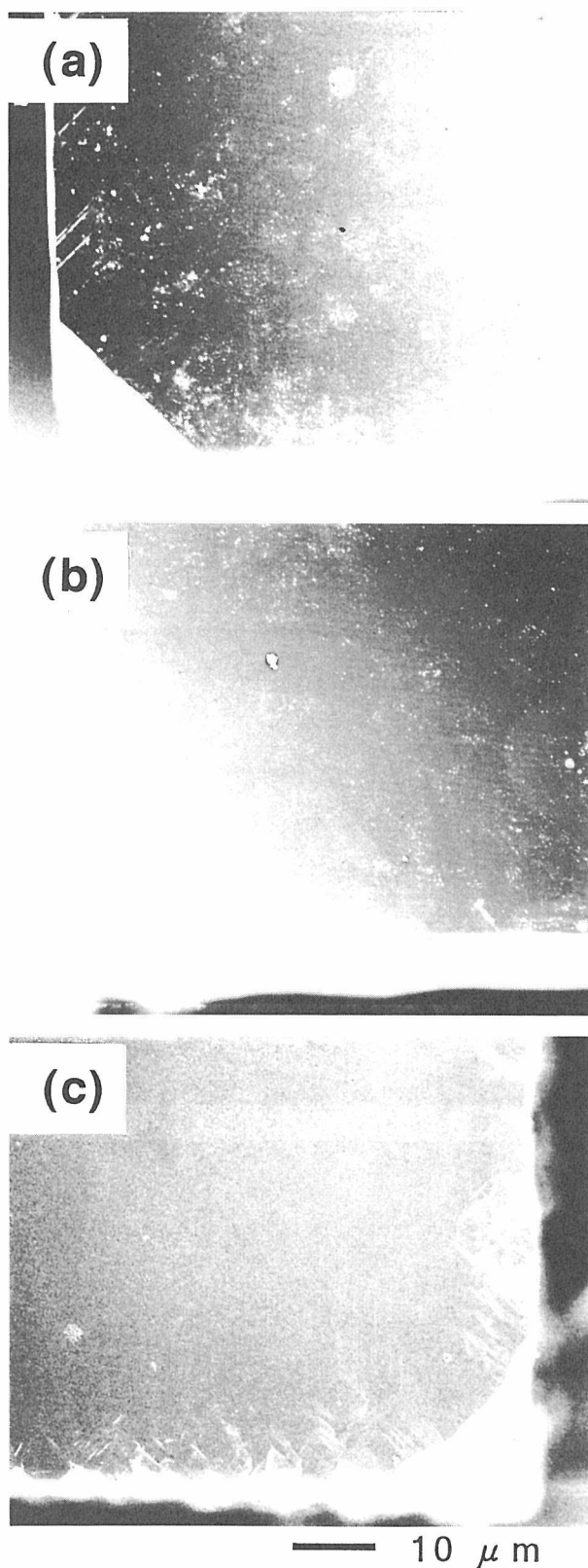


図4 基板温度の変化によるダイヤモンド膜のモルフォロジーの変化 (SEM)
メタン濃度：1%，ジボラン濃度：1 ppm
(a)基板温度=700°C (b)750°C (c)800°C

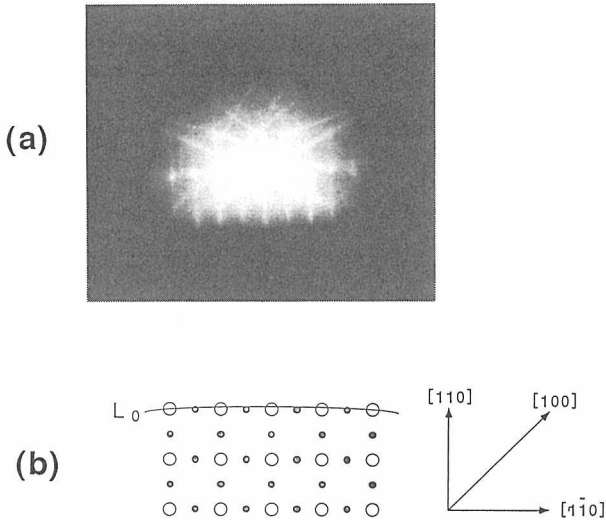


図5 ダイヤモンド単結晶(001)成長表面のRHEEDパターン

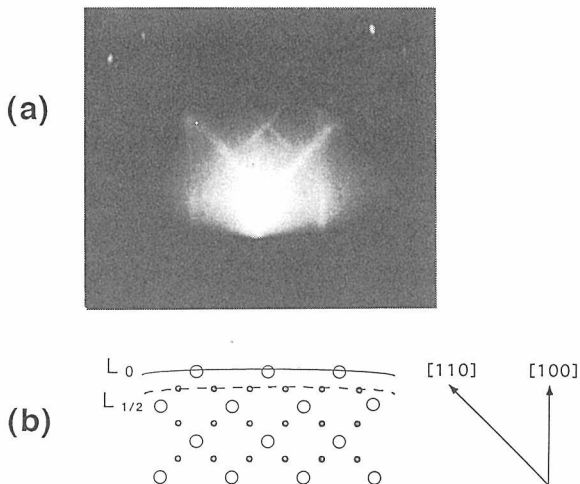


図6 ダイヤモンド単結晶(001)成長表面のRHEEDパターン

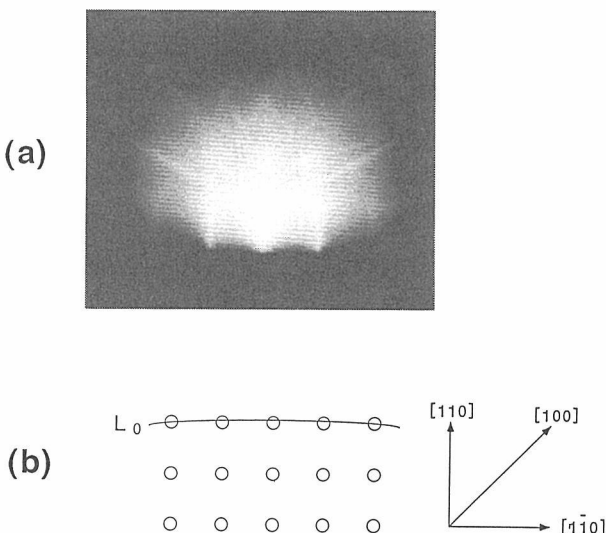


図7 ダイヤモンド単結晶(001)成長表面のを酸洗浄した後のRHEEDパターン

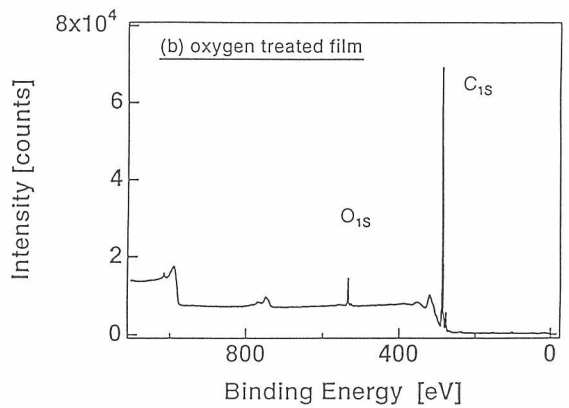
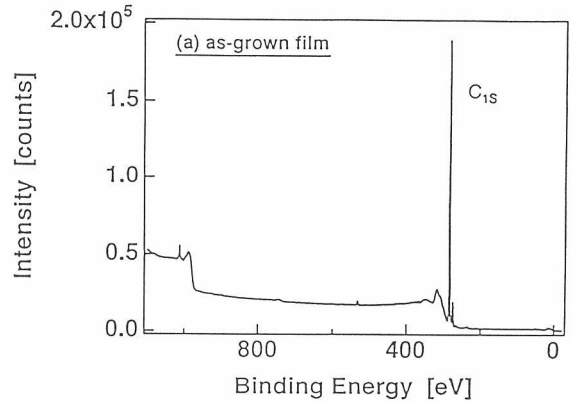


図8 ダイヤモンド単結晶(001)成長表面から得られたXPSスペクトル
(a)成長表面 (b)酸洗浄後の表面

は $2 \times 1 / 1 \times 2$ 構造に再配列していることが解った。この成長前と成長後の表面規則構造の差は、最表面原子を終端している吸着原子の違いであると考えられる。前述のように、成長前の基板は研磨後の酸化性の酸洗浄により酸素吸着しているのに対して、CVD法による成長表面には水素が化学吸着していることによるのである。図7には成長したダイヤモンド膜を基板の洗浄と同様の酸洗浄をしたのち $[110]$ 入射でRHEED観察したものである。この回折像では逆格子ロッドがバルクと同じ周期 (1×1) で観察され、as-grown表面で観察された $1/2$ 周期の逆格子ロッドが消失している。これにより、成長したダイヤモンド膜を酸処理することにより表面の $2 \times 1 / 1 \times 2$ 構造が 1×1 構造に変化することが解る。これらの表面から得られるXPSスペクトルを図8に示した。(a)が成長表面からのスペクトルであり、(b)が酸処理後のものである。酸処理によって、ダイヤモンド表面が酸素吸着状態になっていることが解る。CVD法によるダイヤモンド成長表面の水素原子の化学吸着については本報告の前の章で詳しく検

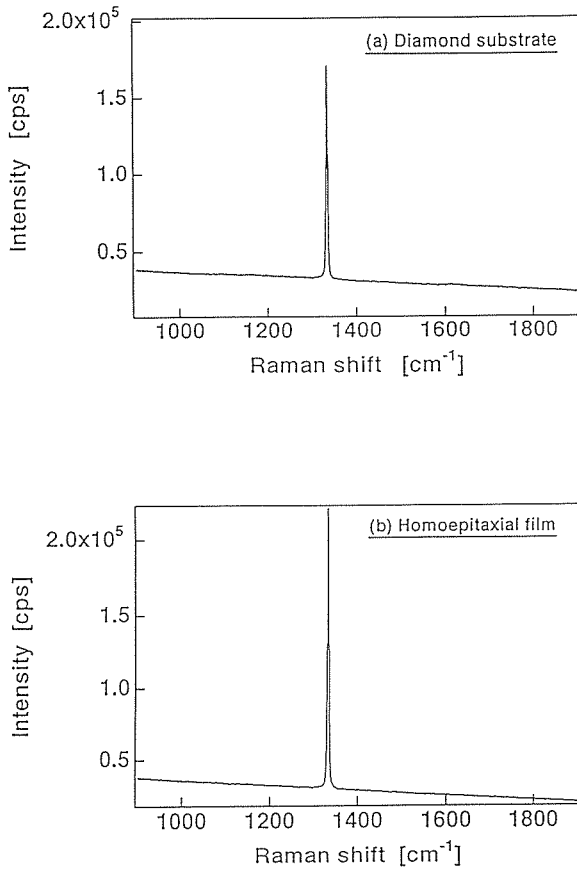


図9 ダイヤモンド単結晶(001)基板と成長膜のラマンスペクトル
(a)成長前の基板 (b)メタン濃度1%で成長した膜

討しているので参照願いたい。

10.3.4 ラマン分光分析

図2にこれらの試料のラマン分光分析の結果を示した。測定はArイオンレーザの514.5nm線を励起源として、後方散乱配置で行った。図9(a), (b)はそれぞれ成長前の基板、メタン濃度1%のとき得られた膜からのスペクトルである。1333cm⁻¹付近に三重に縮重したTOフォノンによるダイヤモンド特有のシャープなピークのみが認められた。1360cm⁻¹および1550-1600cm⁻¹付近にはまったくピークは認められず、グラファイト構造やアモルファスカーボンなど非ダイヤモンド成分の非常に少ない比較的良質な膜が合成できていることが分る。

10.4 電気的特性

次に、マイクロ波CVD法によりホモエピタキシャル成長したBドーパダイヤモンド膜の電気伝導特性を測定し、成長した膜を評価した。

表1 マイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンドの成長条件

全ガス流量	100SCCM
CH ₄ 濃度	1, 2, 4, 10%
基板温度	700~800°C
B ₂ H ₆ 濃度	0.05~1.0ppm
圧力	40torr
反応時間	4, 8, 20時間
下地基板	高圧合成Ib型ダイヤモンド(001)面

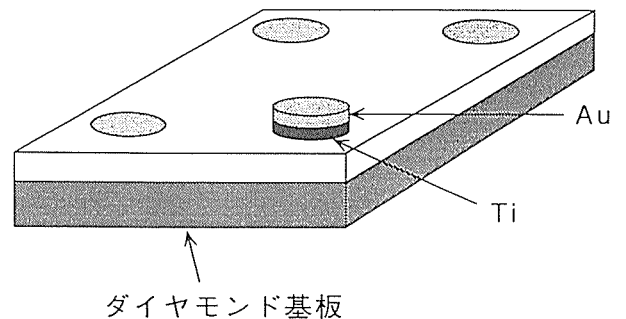


図10 Hall効果の測定に用いた試料の構造

10.4.1 実験

本研究では、薄膜試料の測定に適したvan der Pauw法によって、導電率 σ およびHall係数 R_H の測定を行った。van der Pauw法の測定に用いた試料の概略図を図10に示す。試料はいずれも4.0×4.0×0.5mmのIb型ダイヤモンド(001)基板の上にホモエピタキシャル成長したBドーパダイヤモンド膜である。本章で測定に用いた試料はすべて過熱したH₂SO₄+HNO₃により酸処理を行った。as-grown膜の表面には水素が吸着しているのに対し、酸処理した膜の表面には酸素が吸着していることは前述した通りである。as-grown膜には表面伝導層と呼ばれる低抵抗な領域が表面付近に存在している。この表面伝導層は気相または液相での酸化処理により消失し、測定より得られる電気的特性はバルク本来の性質を反映する。本章の目的はこのバルクの結晶性を電気的手法により評価することであり、そのため表面伝導層の影響を受けない酸化処理した膜について測定を行った。

酸化処理した試料の四隅には、Tiによる1mmφのOhmic電極が形成されている。Ti電極は電子ビーム蒸着により作製し、その後引き続き抵抗過熱によりAuをTi上に蒸着した。この様にAuでTiをカバーするのは、Tiが酸化して半絶縁性のTiO₂に変化するのを防ぐためである。Tiを電極に用いることによりas-grown膜

と酸化処理した膜のいずれに対しても良好なOhmic電極を得ることができた。

van der Pauw法による導電率およびHall係数 R_H の測定は、200K~400Kの温度範囲において行った。測定温度は試料ホルダーに設置したヒーターと冷媒の液体窒素により制御した。このとき、温度は熱電対により測定した。また、低温測定時の結露や高温時の酸化等を防ぐために、試料ホルダー付近はロータリーポンプおよび油拡散ポンプにより高真空に排気されている。さらに、Hall係数 R_H の測定に用いた磁気は約1 T (104 G) とした。

10.4.2 導電率

図11にメタン濃度を1%として成長した膜におけるB/C比に対する導電率 σ の変化を示す。この特性から、B/C比が増加するにつれて導電率 σ も増加する傾向にあることがわかる。また、図11に示したB/C比の範囲では、導電率 σ はvan der Pauw法により、Hall係数 R_H を測定するために十分に高い値となっている。しかしながら、B/C比が10ppmより低くなると膜全体の抵抗およびTi電極との接触抵抗がかなり大きな値になり、Ohmic電極の形成とそれによる電気的特性の測定は非常に困難になった。特に、アンドープ膜では電圧を数十V程度印加しても流れる電流値は 10^{-13} A (測定限界値) 以下になり、電気的にはほぼ絶縁体であることがわかった。

図12にメタン濃度を1%として成長した膜の導電率 σ の温度依存特性を示す。この温度範囲では、膜の導電

率 σ は温度Tの上昇にともない増加していく傾向を示している。このことは、Bドープ膜の電気的特性において半導体的な伝導機構が支配的であることを意味している。特に、導電率 σ が温度の逆数に対して指数関数的に変化していることから、導電率 σ と温度Tとの関係は次式により表すことができる。

$$\sigma = \sigma_1 \exp(-E_{a1}/kT)$$

ここで E_{a1} は導電率 σ の活性化エネルギー [eV] である。(1)式より実際に求めた活性化エネルギー E_{a1} とB/C比との関係を表2に示す。これより、B/C比が10 ppm~200ppmの範囲内では、 E_{a1} は0.38eV~0.32eV程度の値となり、B/C比が増加するにつれて、 E_{a1} は減少する傾向にあることがわかる。P型半導体の場合、アクセプタ準位から励起された正孔のdrift電流が電気伝導において支配的であるとき、(1)式中の E_{a1} は価電子帯端 E_v とFermi準位 E_f のエネルギー差 ($E_f - E_v$) に相当する。したがって、 E_{a1} の値がB/C比によって変化するという事は、Fermi準位の位置がホウ素のドー

表2 導電率およびその活性化エネルギー

Sample No.	B/C	Conductivity ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_{a1} (eV)
116	10	1.72×10^{-3}	0.38
119	20	1.41×10^{-2}	0.36
94	50	2.04×10^{-1}	0.35
120	50	3.45×10^{-2}	0.36
121	100	2.94×10^{-2}	0.34
25	200	4.17×10^{-2}	0.35
50	200	1.59×10^{-2}	0.32

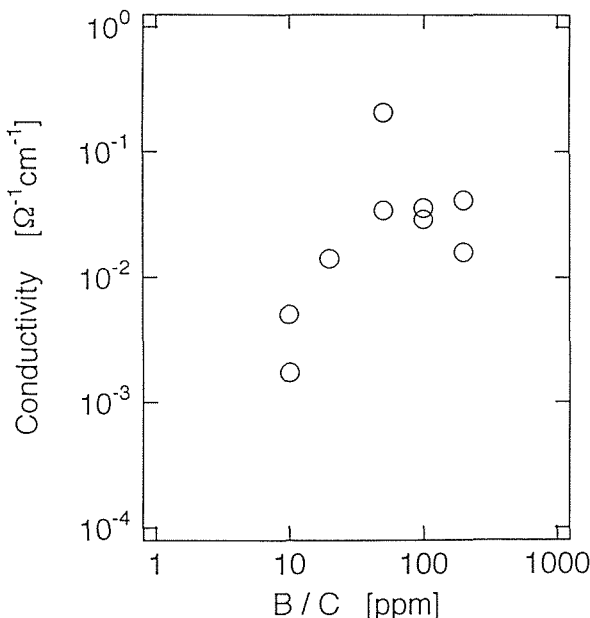


図11 300Kにおける導電率 σ とB/C比との関係

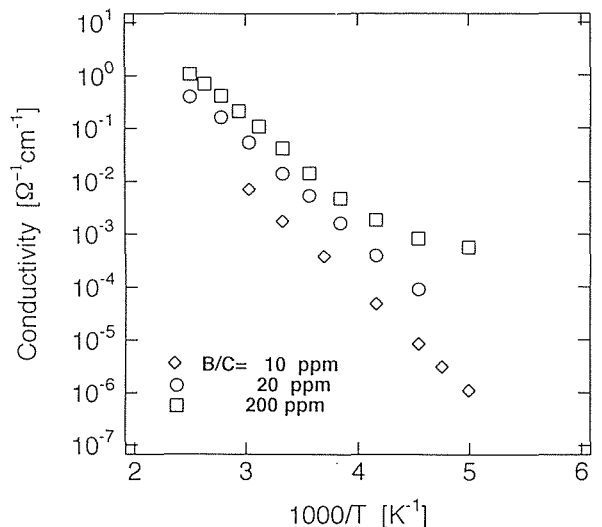


図12 導電率 σ の温度依存特性

プ量により禁制帯中でシフトしていることを意味している。

さらに、ほとんどの試料では測定した温度範囲(200 K~400K)において特性はほぼ直線になっているが、B/C比を200ppm以上として成長した膜の場合、低温側において特性が直線からはずれて飽和する傾向を示している。このことは、(1)式に示した以外の電気伝導機構が存在していることを意味している。

10.4.3 キャリア濃度

図13にB/C比とHall係数 R_H との関係を示す。 R_H はいずれも正の値になり、Bドーピングして成長した膜がP型の電気伝導性があることがわかる。これらの R_H の値から正孔濃度 P を算出した。図14にB/C比と正孔濃度 P との関係を示す。この特性から、B/C比が増加するにつれて膜中の正孔濃度 P も増加する傾向にあることがわかる。これは、Bがアクセプタ不純物のドーパントとして有効に機能していることに加え、ドーピングされたホウ素以外に膜の電気伝導性に強く影響する様な不純物の混入が少ないことを示している。

図15にメタン濃度を1%としてエピタキシャル成長したダイヤモンド膜の正孔濃度 P の温度依存特性を示す。いずれのB/C比の特性でも、測定した温度範囲において正孔濃度 P が温度の逆数に対してほぼ指数関数的に変化していることがわかる。このことから、正孔濃度 P と温度 T との関係は次式で表される。

$$P = A \exp(-E_a/kT)$$

上式中の E_a は正孔濃度 P の活性化エネルギー[eV]

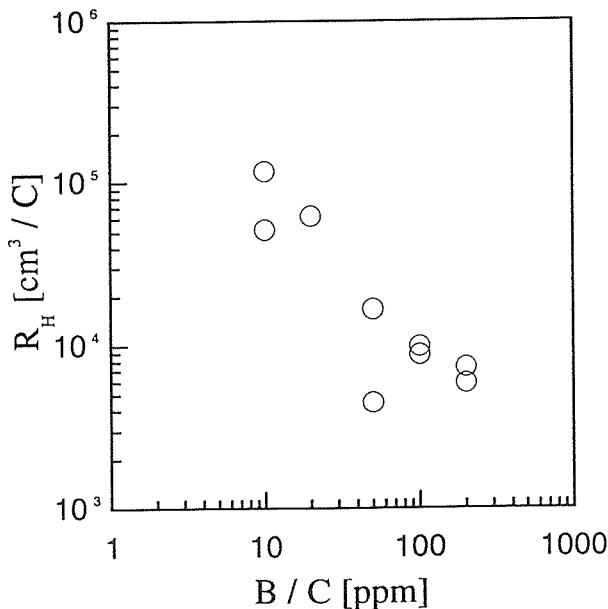


図13 Hall係数 R_H とB/C比との関係

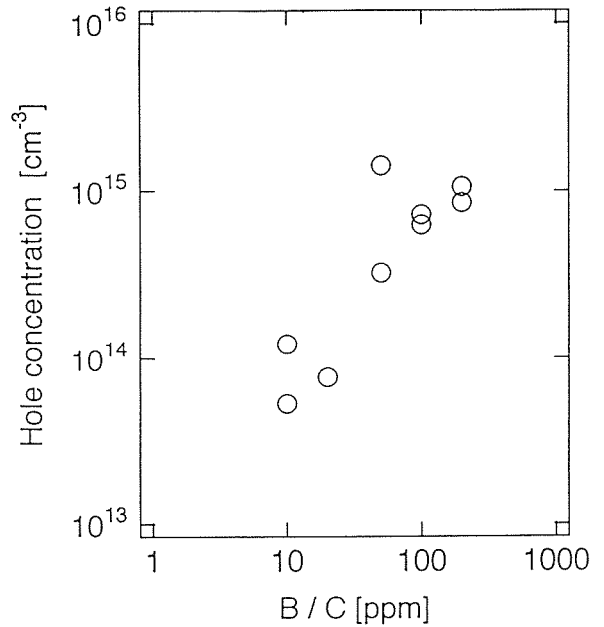


図14 300 Kにおける正孔濃度 P とB/C比との関係

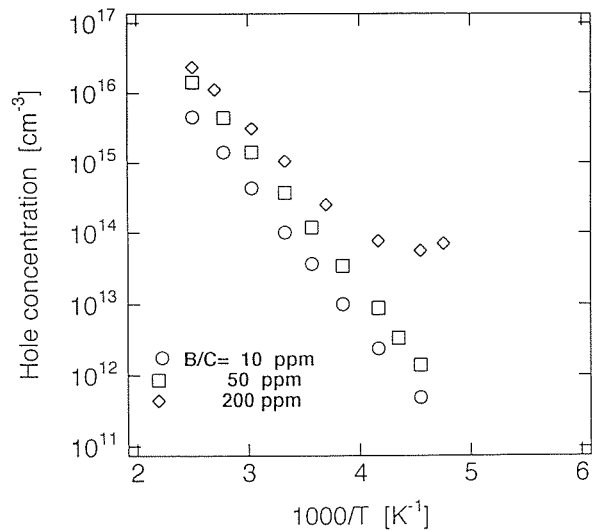


図15 正孔濃度 P の温度依存特性

表3 正孔濃度およびその活性化エネルギー

Sample No.	B/C	hole concentration ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)	E_A (eV)
116	10	5.29×10^{13}	0.39	0.39
119	20	7.64×10^{13}	0.39	0.35
94	50	1.40×10^{15}	0.36	0.33
120	50	3.23×10^{14}	0.39	0.35
121	100	7.23×10^{14}	0.37	0.36
25	200	8.50×10^{14}	0.34	0.30
50	200	1.05×10^{15}	0.33	0.28

である。表3に、B/C比にする活性化エネルギー E_a の変化を示す。ほとんどのB/C比において E_a は約0.39 eVとほぼ一定の値になっているのに対して、B/C比や200ppmとして成長した膜では E_a は0.32eVと急減していることがわかる。

これらの結果から、ドーピングしたホウ素によるアクセプタ準位は、価電子帯からほぼ0.35eV上に位置しているという結論が得られる。これは、Collinsらによる報告値と非常に近い値になっている^{1,2)}。

10.4.3 Hall移動度

室温での移動度 μ とB/C比との関係を図16に示す。他の電気的特性がそうであるように、移動度 μ もBのドーピング量に大きく依存している。B/C比を20 ppmとして成長したときに、室温での移動度 μ は910 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と最も高い値を示した。この移動度 μ の値(910 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)は天然IIB型ダイヤモンドの値(1200–2000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)に対してもかなり近い値になっている³⁾。この結果は、本研究で作製したエピタキシャル膜の結晶性は天然の単結晶にはやや及ばないものの、それに近いことが分る。

また、B/C比が大きくなると移動度 μ は減少し、Bのドーピング量が少ないほど移動度 μ は増加していく傾向が得られた。このようなドーピング依存性の理由としては以下の二つが考えられる。一つは、ドーピング量の増加によってイオン化不純物によるキャリアの散乱の効果が大きくなっていることである。もう一つは、ドーピング増加にともない、キャリアの散乱中心となるような構造的な欠陥等が増加していることである。いずれにしても、Bのドーピング量が少ない方が、移動度 μ の大きい膜を得るための条件として適していることがわかる。ところが、B/C比を10ppmとして成長したときに移動度 μ は310 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度の低い値になり、Bのドーピング量が少なくなったにもかかわらず移動度 μ は逆に減少するという結果が得られた。この結果は一見すると、Bのドーピング量がある値以上に少なくなると膜の結晶性が劣化していくことを意味している様に思われる。また、もう一つの理由として、膜とTi電極との接触抵抗がそれより高ドーピングの場合と比較して非常に大きくなることが考えられる。電極間の見かけ上の抵抗値が接触抵抗の影響を受けて実際よりも大きな値になれば、それによって導電率 σ の値も見かけ上は減少し、その結果として移動度 μ も実際よりも低く見積もられることになる。実際、B/C比を10ppmよりもさらに低くして成長した膜では、Ohmic電極が形成しにくくなり、

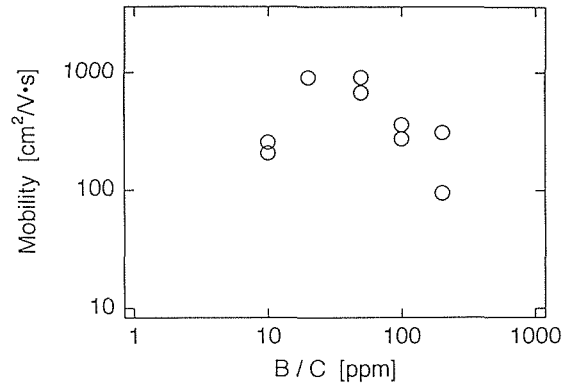


図16 300Kにおける移動度 μ とB/C比との関係

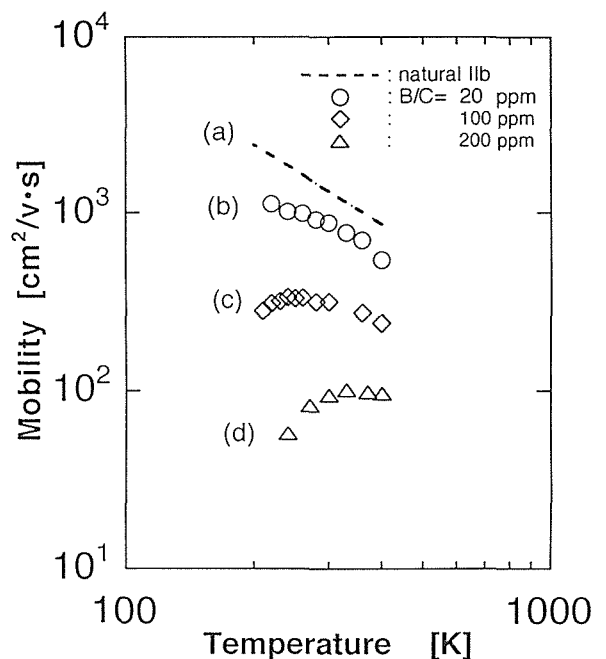


図17 移動度 μ の温度依存特性

導電率 σ およびHall係数 R_H を測定することは非常に難しくなる。したがって、B/C比が10ppmとしたときの移動度 μ の減少は、このような測定上の問題である可能性も少なくないと思われる。

図17にメタン濃度を1%として成長した膜における移動度 μ の温度依存特性を示す。天然IIB型ダイヤモンドと比較するため、図中の(a)にはCollinsらによって報告されている移動度の温度特性を示す³⁾。また、図中の(b), (c)および(d)にはそれぞれB/C比を20ppm, 100ppmおよび200ppmとして成長した膜での移動度 μ の温度特性を示している。本研究でホモエピタキシャル成長した膜はB/C比に対して移動度の値は大きく変化しているが、それに応じて温度依存性もかなり変化していることがわかる。

B/C比を20ppmとして膜を成長させたときに移動

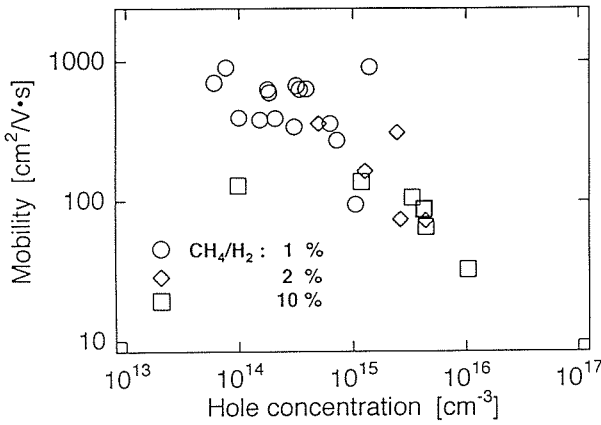


図18 300 Kにおける移動度 μ と正孔濃度 P との関係

度は最大になり、天然IIB型ダイヤモンドの移動度に最も近い値になる。この両者の試料では、室温での正孔濃度 P はほとんど同じ値になっている。図17(a)および(b)をみると、いずれの特性においても移動度 μ は温度の低下にともない増加していく傾向にあることがわかる。僅かに違う点は、天然ダイヤモンドの特性(a)が直線的であるのに対して、エピタキシャル膜の特性(b)は低温側でやや飽和する傾向にあることである。しかしながら、このような違いを考慮したとしても、両者の移動度とも本質的には同様な散乱機構に基づいていると考えることができる。

ところが、図17(c)および(d)に示されたように、B/C比の増加にともない膜の移動度 μ が減少するにつれ、その温度変化は(a)および(b)とはやや異なった傾向を示している。(c)の特性をみると、B/C比が100ppmで成長した膜では、温度が低下しても移動度はほんの僅かしか増加せず、低温側ではむしろ減少する傾向にさえあることがわかる。さらに、移動度が最も低い(d)では温度が低下するにつれて移動度 μ は明らかに減少する傾向を示している。

このような移動度の温度特性の変化は、結晶中のキャリアの散乱機構が成長条件により変化していることを意味している。成長時のB/C比が増加するにつれて、物質固有の散乱機構である変形ポテンシャル散乱の影響は小さくなり、その他の外因性の散乱機構が移動度に対して強い影響を及ぼすことが明らかになった。

これまでに述べてきた測定結果から、エピタキシャル成長したダイヤモンドでもその電気的特性は成長条件にかなり依存していることが明らかになった。図18にこれらのまとめとして、室温で測定して得られた移動度 μ と正孔濃度 P との関係を示す⁴⁾。ここまではメタ

ン濃度を1%として成長した膜の結果を中心に述べたが、この図18にはメタン濃度を2%および10%として成長した膜についての結果についても含めた。これを見ると、正孔濃度 P の増加に対して移動度 μ は明らかに減少する傾向にあることがわかる。特に、正孔濃度が 10^{15}cm^{-3} 以上になると、移動度 μ は正孔濃度 P の増加に比例して減少していることがわかる。

このように成長時のホウ素のドーブ量が変わることによって、膜中の正孔濃度が増加するだけでなく、膜の結晶性自体が大きく変化することが明らかになった。これは、ドーブされた B_2H_6 が単にドーパントとして働いているだけでなく、ダイヤモンドの成長機構に本質的に関与していることを意味していると思われる。さらに、図18の特性で最も特徴的な点は、メタン濃度を10%として成長した膜の移動度は最大でも $105\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度で、メタン濃度を1%として成長した膜よりかなり低い値になっていることである。これは成長時のメタン濃度が高くなると、膜の結晶性が低下することを意味している。ところが、前章と合わせて考えると、メタン濃度を10%として成長した膜のSEM像では、メタン濃度を1%として成長したときと同様に表面の平坦性は高く、一見すると両者の結晶性にはほとんど差がないように思われる。このことから、膜の表面がSEM等により一見平坦であるように思えても、それだけでは必ずしも結晶性が優れていることを意味していないことがわかる。最近、これと同様な結論がFujimoriらによっても報告されている⁵⁾。本研究では $\text{H}_2-\text{CH}_4-\text{B}_2\text{H}_6$ という系でしか実験を行っていないが、酸素やハロゲン化合物を加えた系においても同様な最適条件を求め、相互に比較することが今後の研究において重要な課題になるとと思われる。

10.5 ま と め

Bドーブしたホモエピタキシャル膜の結晶性を電気的手法により評価するために、van der Pauw法により膜中の導電率 σ 、正孔濃度 P および移動度 μ とそれらの温度依存特性について測定を行った。

成長したホモエピ膜の導電率 σ は、Bのドーブ量により制御できることが明らかになった。また、測定を行った温度範囲(200K—400K)では、ほとんどの試料において導電率 σ は温度に対して指数関数的に増加する傾向を示し、アクセプタから励起された正孔によるdrift電流が電気伝導機構として支配的であることがわかった。

膜中の正孔濃度は成長時のB/C比にほぼ比例して

増加し、 B_2H_6 がドーパントとして有効に機能していることが明らかになった。また、正孔濃度の温度依存特性から、Bアクセプタ準位のイオン化エネルギーは約0.35eVであることがわかった。このイオン化エネルギーを求める際に、アクセプタ準位がそれより少量のドナー準位により補償されていることを仮定した。この様に、アクセプタ準位がエネルギー的に深い位置に在るために、室温では全アクセプタ密度の約1/1000程度しかイオン化していないことがわかった。

本研究で得られたHall移動度の最高値として910 $cm^2/V \cdot s$ という値が得られた。これらの研究から、本研究ではホモエピ成長したBドーパダイヤモンド膜の結晶性は、天然ダイヤモンドにはもう一歩及ばないものの、それに近いことが解った。また、成長時のメタン濃度やB/C比に対して、移動度は強く依存することが明らかになった。B/C比が増加すると、移動度はほぼそれに比例して減少する結果が得られた。このことは、Bのドーパ量が多くなるにつれて、欠陥等による外因性の散乱機構の影響が大きくなることを示唆している。また、メタン濃度が増加すると、やはり移動度が減少する結果が得られた。これらの結果から、電気的特性について最適な成長条件は、メタン濃度が低くかつ適当な量（B/C=200ppm程度）のBをドーパしたときであることがわかった。

共同研究者

本章で述べた研究は東海大学工学部・清田英夫（現九州東海大学工学部）、松島栄一、佐藤啓介、クボタ株式会社・野洲栄治、東京工大工学部・大橋直樹、電子技術総合研究所・大串英世、無機材質研究所第10G・田中順三との共同研究である。

謝辞

本研究を進めるに当たって、研究生の派遣、研究上の助言、援助をいただいた東海大学工学部・飯田昌盛教授、電子技術総合研究所・荒井和雄材料科学部長に深く感謝します。また、研究上の援助をしていただいた住友電気工業株式会社・藤森直治氏に深く感謝します。

参考文献

- 1) A.T. Collins and E.C. Lightoelers; Phys. Rev., **171**, 843 (1968)
- 2) A.T. Collins and A.W.S. Williams; J. Phys. C, Solid State Phys., **4**, 1789 (1971)
- 3) J.E. Field; The Properties of Diamond, Academic Press, London (1979)
- 4) E. Yasu, N. Ohashi, T. Ando, J. Tanaka, M. Kamo, Y. Sato and H. Kiyota; Diamond Relat. Mater., in press
- 5) N. Fujimori and Y. Nishibayashi; Diamond Relat. Mater., **2**, 762 (1993)

11. 残された問題と将来の展望

すでに第1章で述べたように、多彩な可能性をもつダイヤモンドが材料として利用されるためには、必要とされる条件を備えた材料を提供できる合成手段が不可欠である。また、第1章で例を挙げて述べたように合成技術の高度化は、基礎研究にとっても欠かすことのできない要素である。このような見方からすれば静的な高圧法、気相合成法は基礎研究、種々の機能性材料合成のための基盤技術となるものであり、一方、衝撃圧縮法は材料合成よりはむしろ極限的な条件下で生成する新しい相の研究、典型的な速度論的な反応の研究に威力を発揮する手段ととらえられる。

このような視点から見たとき、気相法、静的な高圧法にもいくつか重要な課題が考えられる。われわれは、これらの中から、1)現在あまり多くの研究者の関心を集めていないもの、2)民間の研究機関であまり研究が行われていないもの(いくつか異なった理由があり得る)、3)これまでいろいろな研究機関で試みられたが進展していないもの、のいずれかを必ず課題に含めて研究を進めてきたつもりである。

気相法に関しては、「欠陥の制御(より良質結晶の合成)」が気相法に特有の問題点として最も基本的な課題ととらえ、今期においても一環して研究を行ってきた。これについては、ダイヤモンド基板上での成長、単結晶粒子成長の実験を通して、高機能性材料に対応できる水準に達してきたと言える。

「不純物制御」は静的な高圧法、気相法共通の課題であったが、第8章に示したように高圧法については着実な進歩があった。気相法では、この点については予定した進歩はなかったが、替りに、反応機構を解明する上で重要なダイヤモンド表面の研究(第3章—第7章)が大きく前進した。これは、不純物制御技術、新たな合成技術を研究するうえで大きな収穫である。

衝撃圧縮(動的な高圧力)法では、前期より高い圧力での合成実験が可能となった。物理実験とは異なり、評価に必要な試料量を確保し、かつ圧力領域を広げることは相反する要素であり、いかにうまく試料

を回収するかということと共に合成実験に要求される困難な問題である。

気相合成法の今後については、最も基本的な課題であった「欠陥制御」から、「不純物制御」の研究に比重を移していくべきであろう。より、高結晶性の試料には、それにふさわしい評価法を取り入れていくことも必要であり、光学的な方法の比重が高くなるであろう。重要な評価法の一つに微量不純物の定量あるいは半定量分析法の確立がある。表面の研究はいくつかの理由で、強化していくことが必要である。成長機構ばかりでなく、表面の関連する諸性質を制御するためには、表面の化学修飾の自由な制御は是非必要であり、現在あまり関心を集めてはいないが、いずれ大きく発展する分野であると予測される。「低温合成」を進めるうえでも、表面研究の知見は解決への鍵を与えてくれるであろう。早い時期から着目されていた「エピタキシャル成長技術」は、まだこれからの問題であり、現在当所のスーパーダイヤモンド計画の重要テーマとして取り入れられている。また、「均一核形成」も興味ある課題である。この研究に関してはその場観察技術が決定的な役割を果たすはずである。合成ではないが「薄膜、微小試料の物性測定技術」、「加工技術」も発展が必要とされる分野である。

静的な高圧法では、今後とも「不純物制御」は重要課題として取り上げていく必要がある。このための技術的な裏付けは超高圧カステーションを中心に進展しつつある。また、より基礎的な成長過程の研究の継続も計画されており、新触媒の探索と共に重要な方向であると考えている。

動的な高圧法では、衝撃圧縮下での物質形成のみでなく、圧縮状態からの回復過程で通過する状態で生成する相、あるいは断熱膨張後の高温によって生成する相など、その過程は複雑である。このことから、温度、圧力のより自由な制御、その場観察は重要であり、今後ともその方向での整備を継続する必要がある。

12. 研 究 成 果

12.1 誌上発表

第2章関連

- A.T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, 「Intrinsic and Extrinsic Cathodoluminescence from Single-crystal Diamonds Grown by Chemical Vapor Deposition」 J. Phys.: Condens. Matter, **1**, 4029 (1989).
- A.T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, 「Optical Centers Related to Nitrogen, Vacancies and Interstitials in Polycrystalline Diamond Films Grown by Plasma-assisted Chemical Vapour Deposition」 J. Phys. D: Appl. Phys., **22**, 1402 (1989).
- A.T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, 「Characterisation of Thin Film and Single-Crystal CVD Diamond by Absorption and Luminescence Spectroscopy」 Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **162**, 225 (1990).
- A.T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, 「A Spectroscopic Study of Optical Centers in Diamond Grown by Microwave-assisted Chemical Vapor Deposition」 J. Mater. Res., **5**, 2507 (1990).
- M. Kamo, F. Takamura and Y. Sato, 「Enlargement of Microwave Plasma Region and Diamond Deposition Area」 Sci. Tech. New Diamond, S. Saito et al. Ed., p 183 (1990).
- M. Kamo, H. Yurimoto, T. Ando and Y. Sato, 「SIMS Analysis of Epitaxially Grown CVD Diamond」 New Diamond Sci. Tech., R. Messier et al. Ed., p 637 (1991).
- K. Bando, M. Kamo, T. Ando and Y. Sato, 「Deposition of Diamond Crystal at Lower Substrate Temperature than 500 C」 New Diamond Sci. Tech., R. Messier et al. Ed., P 467 (1991).
- M. Kamo and Y. Sato, 「Diamond Synthesized by The Microwave Plasma CVD Method」 Proc. 2nd. Int. Symp. on Diamond Materials, A.J. Purdes et al. Ed., p 20 (1991).
- M. Kamo and Y. Sato, 「Limits to diamond and diamond-like material properties produced under metastable conditions」 Materials Science and Engineering, **B11**, 191 (1992).
- H.G. Maguire, T.E. Derry, J.P.F. Sellschop, U. Karfunkel, M. Kamo and I.E.G. Morrisen, 「Electron and Nuclear Structural Characterization of Natural, Synthetic, Homoepitaxial and Polycrystalline Low Pressure Chemically Vapour-deposited Diamond」 Material Science and Engineering, **B11**, 243 (1992).
- H.G. Maguire, M. Kamo, H.P. Land and H. -J. Guntherodt, 「Localised structure of homoepitaxial diamond」 Ultramicroscopy, **42-44**, 689 (1992).
- H.G. Maguire, M. Kamo, H.P. Land, E. Meyer, K. Weissendanger and H. -J. Guntherodt, 「The structure of conducting and non-conducting homoepitaxial diamond films」 Diamond & Related Mater., **1**, 634 (1992).
- M. Kamo, T. Ando, Y. Sato, K. Bando and J. Ishikawa, 「Effects of UV irradiation on the growth of diamond at lower temperatures」 Diamond & Related Mater., **1**, 104 (1992).
- M. Kamo, 「Progress in CVD Diamond Research and Technology in Japan」 2nd Int. Conf. Appl. Diamond Films and Related Materials, M. Yoshikawa et al. Ed., p 845 (1993).

総 説

- 加茂 睦和, 「ダイヤモンド薄膜の合成」砥粒加工学会誌, **33**, 2 (1989).
- 加茂 睦和, 「ダイヤモンドの気相合成」日本金属学会会報, **28**, 483 (1989).
- M. Kamo, 「Synthesis of Diamond from Gas Phase and it's Properties」, Rigaku J., **7**, 22 (1990).
- 加茂 睦和, 「気相合成ダイヤモンド」溶接学会誌, **61**, 200 (1992).
- 加茂 睦和, 「マイクロ波プラズマ法によるダイヤモンドの気相合成」核融合研究, **68**, 131 (1992).
- M. Kamo and Y. Sato, 「Diamond Synthesis from

- the Gas Phase] Progress in Crystal Growth and Characterization, **23**, 1 (1992).
- 加茂 睦和, 「気相合成ダイヤモンドー合成と評価」宝石学会誌, **17**, 24 (1992).
- 単行本 (分担執筆, 編集)
- 加茂 睦和, 「ダイヤモンド」高分子新素材便覧 (高分子学会編) p 475, 丸善, (1989)
- 加茂 睦和, 「プラズマCVDによるダイヤモンド合成」次世代技術と熱 (日本機械学会編) p 285, 技報堂出版, (1993).
- 加茂 睦和, 「ダイヤモンド」マイクロ波加熱技術集成 p 623, NTS, (1994).
- M. Kamo, P.K. Bachmann, I.M. Buckley-Golder and J.T. Glass, 「Diamond Films '93」, Elsevier, (1994).
- 第3章ー第7章関連
- T. Ando, S. Inoue, M. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, O. Yamada and T. Nakano, "Fourier-transform Infrared Photoacoustic Studies of Hydrogenated Diamond Surafces", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, **89**, 749-751.
- T. Ando, M. Ishii, M. Kamo and Y. Sato, "Diffuse Reflectance Infrared Fouriertransform Study of the Plasma-hydrogenation of Diamond Surfaces", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, **89**, 1383-1386.
- T. Ando, M. Ishii, M. Kamo and Y. Sato, "Thermal Hydrogenation of Diamond Surfaces studied by Diffuse Reflectance FTIR, TRD and Laser Raman Spectroscopy", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, **89**, 1783-1789.
- T. Ando, J. Tanaka, M. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, N. Ohashi and S. Shimosaki, "Diffuse Reflectance FTIR Study of the Plasma-fluorination of Diamond Surfaces using a Microwave Discharge in CF₄", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, **89**, 3105-3109.
- T. Ando, K. Yamamoto, M. Ishii, M. Kamo, and Y. Sato, "Vapour-phase Oxidation of Diamond Surfaces in O₂ studied by Diffuse Reflectance FTIR and TPD Spectroscopy", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, **89**, 3635-3640.
- T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo and Y. Sato, "High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopic Study of Epitaxially Grown Diamond (111) and (100) Surfaces", Phys. Rev. 1993, **B48**, 18348-18351.
- T. Ando, T. Aizawa, K. Yamamoto, M. Kamo and Y. Sato, "The Chemisorption of Hydrogen on Diamond Surfaces studied High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy", Diamond and Relat. Mater., 1994, **3**, 975-979.
- E. Yasu, N. Ohashi, T. Ando, J. Tanaka, M. Kamo, Y. Sato and H. Kiyota, "Hall Mobility and Carrier Concentration of B-doped Homoepitaxially Grown Diamond (100) Films", Diamond and Relat. Mater., in press.
- T. Ando, H. Kiyota, S.C. Lawson, K. Yamamoto, M. Kamo and Y. Sato, "Kinetics on the Oxidation of Diamond in Oxygen studied by Thermogravimetry", submitted to J. Chem. Soc. Faraday Trans.
- 安藤 寿浩, 相沢 俊, 加茂 睦和, 佐藤 洋一郎, "CVDダイヤモンド成長表面の水素吸着", 真空, 1994, **37(7)**, 573-578.
- 安藤 寿浩, 石井 紀彦, 加茂 睦和, 佐藤 洋一郎, "ダイヤモンド表面の化学吸着 (I)ーダイヤモンド表面の水素化反応ー", ニューダイヤモンド, 1994, **10 (2)**, 2-8.
- 安藤 寿浩, 相沢 俊, 加茂 睦和, 佐藤 洋一郎, "ダイヤモンド表面の化学吸着 (II)ーダイヤモンド単結晶表面の水素吸着構造ー", ニューダイヤモンド, 1994, **10 (3)**, 2-7.
- 第8章関連
- H. Kanda, T. Ohsawa, O. Fukunaga and I. Sunagawa, "Effect of H₂O upon the morphology of diamonds grown from nickel at high temperature and pressure" in "Mineral. and Growth Unit of Cryst." ed I. Sunagawa, 531-542 (1989).
- 神田 久生 「人工ダイヤモンドのモルフォロジー」日本結晶成長学会誌, **16**, 14-21 (1989).
- 神田 久生 「人工ダイヤモンドの単結晶の育成」資源処理技術, **37**, 23-28 (1990).
- H. Kanda, T. Ohsawa and S. Yamaoka, "Differences in morphology and impurity content of synthetic diamond grown from molten nickel" J. Crystal Growth, **99**, 1183-1187 (1990).

- Z. Zheng, H. Kanda, T. Ohsawa, S. Yamaoka, "Inhomogeneous oxidation rate measured on the (110) cross-section of synthetic diamonds" *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 331-333 (1990).
- M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, "Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure" *J. Crystal Growth*, **104**, 578-581. (1990)
- M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, "High pressure synthesis of diamond in the systems of graphite-sulfate and graphite-hydroxide" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1172-L1174 (1990).
- A.T. Collins, H. Kanda, R.C. Burns, "The segregation of nickel-related optical centres in the octahedral growth sectors of synthetic diamond" *Phil. Mag. B*, **61**, 797-810 (1990).
- H. Kanda, "Patterns observed in the cross-sections of high pressure synthetic diamonds" *New Diamond*, 58-62 (1990).
- J. Isoya, H. Kanda, J.R. Norris, J. Tang and M. K. Bowman, "Fourier-transform and continuous-wave EPR studies of nickel in synthetic diamond: Site and spin multiplicity" *Phys. Rev. B*, **41**, 3905-3913 (1990).
- X. Yan, H. Kanda, T. Ohsawa, S. Yamaoka and O. Fukunaga, "Behaviour of graphite-diamond conversion using Ni-Cu and Ni-Zn alloys as catalyst-solvent" *J. Mater. Sci.* **25**, 1585-1589 (1990).
- A.T. Collins, S.C. Lawson, G. Davies and H. Kanda, "Host-lattice isotope dependence of acceptor bound-exciton luminescence in diamond", in "*Mater. Sci. Forum Vols. 65-66*" 199-204 (1990).
- H. Kanda, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Morphology of synthetic diamonds grown from Na_2CO_3 solvent catalyst" *J. Crystal Growth*, **106**, 471-475 (1990).
- A.T. Collins, S.C. Lawson, G. Davies and H. Kanda, "Indirect energy gap of ^{13}C diamond" *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 891-894 (1990).
- J. Isoya, H. Kanda and Y. Uchida, "EPR studies of interstitial Ni centers in synthetic diamond crystals" *Phys. Rev. B*, **42**, 9843-9852 (1990).
- H. Kanda, T. Ohsawa, S. Yamaoka, "Formation of nitrogen pairs in synthetic diamond during growth" in "*Sci. and Tech. of New Diamond*" ed. S. Saito, O. Fukunaga and M. Yoshikawa, 339-344 (1990).
- H. Kanda, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Impurity distribution among vicinal slopes of growth spirals developing on the $\{111\}$ faces of synthetic diamonds" *J. Crystal Growth*, **108**, 421-424 (1991).
- S.M. Hong, M. Akaishi, H. Kanda and T. Ohsawa and S. Yamaoka, "Dissolution behaviour of fine particles of diamond under high pressure sintering conditions" *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 164-166 (1991).
- H. Sei, M. Akaishi, H. Kanda, T. Ohsawa and S. Yamaoka, "Epitaxial growth of cBN crystal on diamond" in "*New Diamond Sci. and Tech.*" 1057-1062 (1991).
- M. Akaishi, H. Kanda, and S. Yamaoka, "Synthesis of diamond using non-metallic catalysts" in "*New Diamond Sci. and Tech.*" 111-116 (1991).
- 神田 久生, 赤石 実, 「非金属触媒からのダイヤモンドの合成とその特徴」 *宝石学会誌*, **16**, 3-14 (1991).
- H. Kanda, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Morphology of synthetic diamonds grown from carbonate solvent-catalyst" in "*New Diamond Sci. and Tech.*" 105-110 (1991).
- S.C. Lawson, A.T. Collins, S. Satoh and H. Kanda, "A spectroscopic study of the H_2 centre in synthetic diamond" in "*New Diamond Sci. and Tech.*" 709-714 (1991).
- J. Isoya, H. Kanda, Y. Uchida, S.C. Lawson, S. Yamasaki and H. Itoh and Y. Morita, "EPR identification of the negatively charged vacancy in diamond" *Phys. Rev. B*, **45**, 1436-1439 (1992).
- 山岡 信夫, 赤石 実, 神田 久生, 大沢 俊一, 谷口 尚, 清 晴彦, 福長 修, 「8GPa常用ベルト型超高压合成装置の開発」 *圧力技術*, **30**, 15-24 (1992).
- S. Yamaoka, M. Akaishi, H. Kanda and T. Ohsawa, "Crystal growth of diamond in the system of carbon and water under very high pressure and temperature" *J. Crystal Growth*, **125**, 375-377 (1992).
- 山岡 信夫, 赤石 実, 神田 久生, 「無機塩類を触媒

- とするダイヤモンドの合成」高圧力の科学と技術, **1**, 52 (1992).
- M. Akaishi, H. Kanda, S. Yamaoka, "Phosphorus: an elemental catalyst for diamond synthesis and growth" *Science*, **259**, 1952 (1993).
- S.C. Lawson, H. Kanda, "Nickel in diamond: an annealing study" *Diamond and Related Materials*, **2**, 130 (1993).
- S.C. Lawson, H. Kanda, "An annealing study of nickel point defects in high-pressure synthetic diamond" *J. Appl. Phys.* **73**, 3967 (1993).
- S.C. Lawson, H. Kanda, M. Sekita, "New nickel-related optical absorption in high-pressure synthetic diamond" *Phil. Mag. B*, **68**, 39 (1993).
- 神田 久生, 「大型合成ダイヤモンドに含まれる不純物についての最近の研究」*宝石学会誌* **17**, 16 (1992).
- G.S. Woods, I. Kiflawi, H. Kanda, T. Evans, "The effect of isotopic changes on the {001} platelet infrared absorption in diamond", *Phil. Mag. B*, **67**, 651 (1993).
- H. Kanda, S. Yamaoka, "Inhomogeneous distribution of nitrogen impurities in {111} growth sectors of high pressure synthetic diamond", *Diamond and Related Materials*, **2**, 1420 (1993).
- A.T. Collins, P.J. Woad, G.S. Woods, H. Kanda, "Localised vibrational modes in diamonds grown from mixed carbon isotopes" *Diamond and Related Materials*, **2**, 136 (1993).
- M. Arima, K. Nakayama, M. Akaishi, S. Yamaoka, H. Kanda, "Crystallization of diamond from a silicate melt of kimberlite composition in high-pressure and high-temperature" *Geology*, **21**, 968 (1993).
- 第9章関連
- 関根 利守, "窒素ホウ素hBNからcBNへの衝撃波合成" *セラミクス*, (1989) 548-552.
- P.J. Wyllie, M.R. Carroll, A.D. Johnston, M.J. Rutter, T. Sekine, and S.R. Van Der Laan, "Interactions among magmas and rocks in subduction zone regions: experimental studies from slab to mantle to crust" *Eur. J. Mineral.*, **1** (1989) 165-179.
- T. Sekine, "Shock-induced phase transformation of graphite-like boron nitride to denser forms" *J. Mat. Sci. Lett.*, **8** (1989) 872-874.
- T. Sekine, "Shock transformation in boron nitride" in *Shock Compression of Condensed Matter 1989*, ed. by S.C. Schmidt, J.N. Johnson and L.W. Davison. Elsevier (1990) 511-514.
- T. Sekine, H. Kanda, Y. Bando, M. Yokoyama, K. Hojou, "A graphitic carbon nitride" *J. Mat. Sci. Lett.*, **9** (1990) 1376-1378.
- T. Sekine, A.M. Rubin, and T. J. Ahrens, "Shock compression, adiabatic release, and dynamic response of muscovite and granite" *Proc. 12th DARPA / GL Seismic Research Symposium* (1990) 353-359.
- T. Sekine, "Shock formation of dense carbon and boron nitride" *Proc. 5th All-Union Meeting on Detonation*, Vol. 2, (1991) 292-305.
- T. Sekine, A.M. Rubin, and T.J. Ahrens, "Shock equation of state of muscovite" *J. Geophys. Res.*, **96** (1991) 19675-19680.
- T. Sekine and T.J. Ahrens, "Shock transformation in the system $\text{NaAlSiO}_4\text{-SiO}_2$: a new interpretation" *Phys. Chem. Mineral.*, **18** (1992) 359-364.
- T. Sekine, "Shock recovery experiments of carbon" in *Shock-Waves and High Strain-Rate Phenomena in Materials*, ed by M.A. Meyers, L.E. Murr, and K.P. Staudhammer, Marcel Dekker (1992) 311-319.
- T. Sekine and T.J. Ahrens, "Equation of state of heated glassy carbon" in *Shock Waves in Condensed Matter 1991*, ed. by S.C. Schmidt, R.D. Dick, J.W. Forbes, and D.G. Tasker, Elsevier, (1992) 57-60.
- T. Sekine, "Diamond recovered from shocked fullerites" *Proc. Jap. Acad.* **68B** (1992) 95-99.
- T. Sekine and S. Aramaki, "Physical condition of felsic magma constrained by experimentally-determined phase relations" *Geochem. J.*, **26** (1992) 279-290.
- T. Sekine, "An evaluation of equation of state of liquid carbon at very high pressure" *Carbon*, **31** (1993) 227-233.
- T. Sekine and T. Sato, "Shock-induced mechanism of phase transformation from rhombohedral BN to cubic BN", *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 279-290.

関根 利守, “炭素—その多様性と新しい発展” トライ
 ポロジスト, 38 (1993) 1041-1046.
 T. Nakamura, K. Tomeoka, T. Sekine, and H.
 Takeda, “Shock metamorphism of carbonaceous

chondrite: textural diversity of experimentally
 shocked Allende in various conditions”, Meteoritics,
 28 (1993) 408.

12.2 特許出願

国 内

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
2 . 9 . 21	2 -253881	単結晶ダイヤモンドの合成法	佐藤洋一郎・加茂 睦和 田中 高穂・藤田 英樹
4 . 10 . 30	4 -315998	ダイヤモンド粉末の合成法	関根 利守

発行日 平成6年11月24日

無機材質研究所研究報告書第80号

ダイヤモンドに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番

電話 0298-51-3351
