

X線断層トポグラフィによる天然ダイヤモンドの結晶評価 Characterization of natural diamond crystals by means of step-scanned X-ray limited topography

水野 薫^{1,*}, 岡本博之²

¹ 島根大学総合理工学研究科, 〒690-8504 松江市西川津町 1060

² 金沢大学医薬保健研究域, 〒920-0942 金沢市小立野 5-11-8

Kaoru Mizuno^{1,*} and Hiroyuki Okamoto²

¹ Shimane University, Matsue 690-8504, Japan

² Kanazawa University, Kanazawa 920-0942, Japan

高圧力を発生させるダイヤモンドアンビル用に整形加工した天然結晶(3.0×3.0×2mm³)を X 線断層トポグラフィの三次元再構成により結晶評価を行った。観察は (004) と 4 種類の {333} を回折面として、精密 X 線回折計 (BL-20B) を用いた。ビームの上下幅は 10μm、横幅は約 10mm であり、(004) と {111} の写真では単色 X 線(それぞれ λ=0.521 Å および 0.700 Å) を用いた。試料の垂直方向に 10μm ずつ移動させ、そのつど断層写真を撮影し、これを 300 回程度繰り返した。撮影した多数のトポグラフィを画像処理ソフト Image J を用いて合成し、三次元的に再形成後、任意の結晶面での断面写真を得た。得られた写真には、4 つの {111} 上にピラミッド型をなす面欠陥が 5 層程度重なっていることが観察された。欠陥像の回折面依存は、{111} に存在するとされた通常の積層欠陥の特徴を示しておらず、ダイヤモンド結晶において同様の回折面依存を示す欠陥は従来報告されていない。欠陥像と回折面依存と格子欠陥の消滅則の対応から考察した結果、(111) 上の欠陥は [121], [21-1] と [211], [12-1] の 2 方向の歪みをもつ部分転位を含む積層欠陥の可能性はある。

1 はじめに

最も硬度の高い物質であるダイヤモンドは、その硬さを生かして工業的用途に広く利用されている。その一つとして超高圧実験用ダイヤモンドアンビルセル (Diamond anvil cell, DAC) がある。これは一対のダイヤモンド結晶で試料を挟み、一軸方向に数百 GPa の超高圧をかけることが可能な装置である。DAC に用いられる結晶は一般に天然ダイヤモンドが用いられる。天然結晶は人工的に作製される合成ダイヤモンドに比べ結晶が大きく、コストの面においても有利である。しかし、天然結晶は合成ダイヤモンドに比べ結晶の完全性が低く、DAC に利用した場合、目的とする圧力に到達する前に片方のダイヤモンド結晶だけが破損してしまうことがある。しかし、破壊とダイヤモンド結晶の完全性に関する知見は全く得られていない。そこで、最終的にはダイヤモンド結晶中の格子欠陥と高圧下での破壊の関連性を明らかにすることを目的とし、その第一段階として、原石とアンビル用に整形加工後のダイヤモンドを三次元 X 線トポグラフィにより観察した。

結晶中の格子欠陥を非破壊的に可視化する方法のひとつとして、X 線トポグラフィがある。しかしトポグラフィは欠陥の三次元的な分布等を平面に投影するため格子欠陥の位置や形状の再現に任意性が残る。また、一般のトポグラフィは X 線ビームの上下幅を数 mm 以上で用いるため X 線の照射された範囲内の格子欠陥が重なって投影され、個々の格子欠陥の位置や形状を正確に特定できない可能性がある。そこでビームの上下幅を 10μm 以下にしぼりトポグラフィ (断層写真) を撮影し、多数の断層写真を重ね合

わせ三次元再構成を行うことにより任意の方向から結晶内部の断面を観察することが可能である [1]。この手法は古くから知られているが、多数の写真を撮影するため、たとえ放射光を用いても実験中の蓄積リングの電流の減少による、分光計等の回折条件が変化し事実上同一条件でのトポグラフィの撮影は不可能であった。近年、電子を連続的に入射することで X 線の強度を一定に保つ Top up 運転が実現した。それによって、同一条件での多数の X 線断層トポグラフィの撮影が可能になった。そこでダイヤモンド結晶中の格子欠陥をこの手法を用いて三次元的な欠陥の同定を行った。

2 実験

試料には天然ダイヤモンド結晶の原石とそれからダイヤモンドアンビル用に整形した結晶を用いた。原石と整形した結晶の大きさはそれぞれ約 5 x 5 x 7 mm³ と 3 x 3 x 2 mm³ である。図 1 にそれぞれの結晶の写真を示す。

通常の X 線トポグラフィにおいて X 線ビームの上下幅は数 mm 以上ある。図 2 で示すように CCD

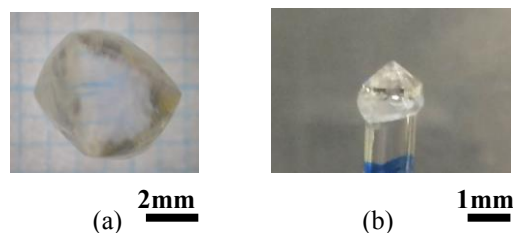


図 1. 試料の写真。(a)は原石。(b)は整形後。

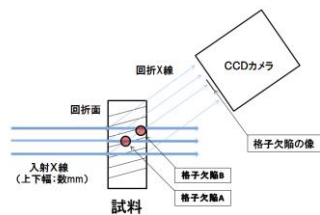


図2. 通常の X 線トポグラフィ.

カメラに格子欠陥の像が写った場合、格子欠陥が A, B のどちらの位置に存在するか特定できないという欠点がある。その欠点を補うため、図 3 のようにビームの上下幅を $10\mu\text{m}$ 程度にすると CCD カメラに写った像より欠陥が A の位置に存在することが特定できる。なお、ビームサイズを狭めると、結晶全体を観察することができないので、試料を上下方向に移動させ、そのつど断層写真を撮ることで結晶全体の観察を行った。本研究では X 線断層トポグラフィをステップスキャンと組み合わせた手法を用いた。

観察は精密 X 線回折装置(BL-20B)を使用して、回折面は(004)と 4 つの等価な{111}を用いた。ビームの上下幅は $10\mu\text{m}$ 、横幅は約 10mm であった。(004)と{111}のトポグラフィの撮影には、それぞれ $\lambda=0.521\text{ \AA}$ および 0.700 \AA の単色 X 線を用いた。また、試料の垂直方向に $10\mu\text{m}$ ずつ移動させ、そのつど断層写真を撮影し、これを試料の大きさにより 500 または 300 回程度繰り返した。回折像の観察には Photonic Science 社製 CCD カメラ(X 線デジタルイメージャー X-FDI, ピクセル数は $1384 \times 1032\text{pic}$, ピクセルサイズは $6.17\mu\text{m}$)を用いた。CCD カメラのゲインは 50~100, 露出時間は 1 枚の写真につき 3~7s であった。

3 結果および考察

整形前の原石のダイヤモンド結晶を試料として(004)を回折面とした約 500 枚の断層写真を三次元化し、(1-10)で切り出した写真を図 4(a)に示す。この写真にはピラミッド状の面欠陥の断面が三角形の 2 本の斜辺のようにして観察できる。この結晶の図 4(a)に写っている領域から、アンビルのように切り出して整形研磨した結晶(外観は図 1 (b)に示す)の図 4(a)と同様な条件で観察した写真を図 4 (b)に示す。頂上部に新しい歪みが観察できる。これはキュレット部の整形に際して導入された歪みと考えられる。原石に存在していた面欠陥の像の下部の歪みが減少したように見えるが、他の写真では見られない現象なので、外部からの振動などによる回折条件の変化に

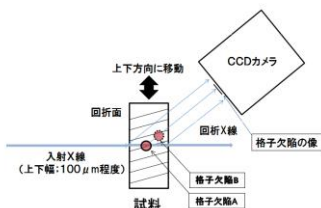


図3. X 線断層トポグラフィ.

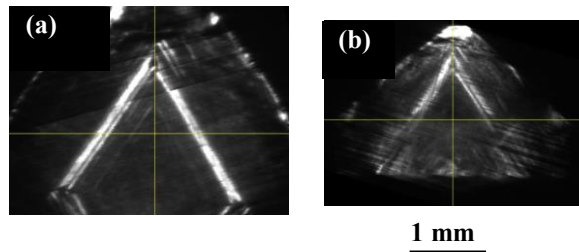


図4. (004)を回折面とした再構成像の(1-10)断面写真。(a)原石, (b)整形加工後.

よるものと考えられる。以上の結果から結晶の整形加工によって、一部の表面付近の歪みの導入は認められたが、結晶内部の面欠陥に関してはほとんど変化が見られなかった。

次に整形後のダイヤモンド結晶に見られる欠陥の同定を行った。まず、(004)を回折面として撮影した断層写真より再構成した三次元像から(110), (1-10), (001)面で切り出した写真を図 5(a), (b), (c)に示す。この試料は底面と上部の小さい平面(キュレット面)が(001)面と平行である。そのため、(a), (b)に見られる斜めの線状の欠陥像は(001)面と 55° をなしているため、(111)面に存在していると考えられる。また(c)はこれらの面欠陥の断面を上方から見ていることになる。図 5(c)ではいくつもの長方形が観察できる。そのため、この欠陥は(111)面上にピラミッド型の形状を有していると考えられる。

さらに歪み場を同定するためにこの結晶の(333), (-333), (3-33), (-3-33)を回折面とする三次元再構成像を得た。図 6 に(333)回折面で撮影した再構成像を(111), (1-11), (1-11), (-1-11)で切り出した断面を示す。図 5 に示した面欠陥は{111}面上に存在すると考えられるので、図 6 には欠陥像の回折面依存が起こると考えられる。画像は面欠陥が最も顕著に表れている深さで切り出した。図 6 のすべての画像において台形に見える部分が観察できるが、(a)と(d)では台形全体で回折が起こっており、面欠陥がはっきり

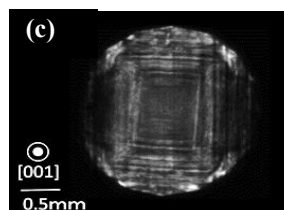
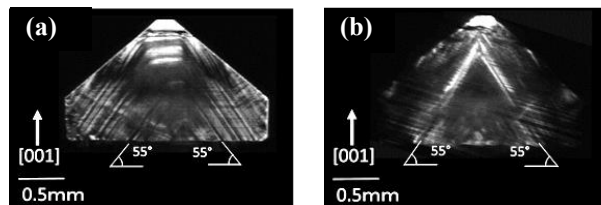
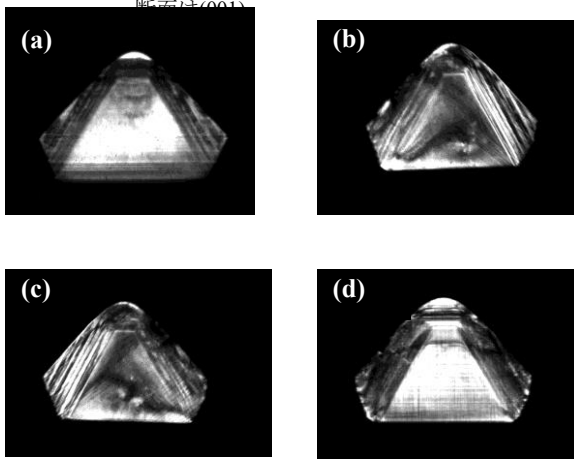


図 5. (004)を回折面として作成した三次元画像の断面写真. (a)断面は(110), (b)断面は(1-10), (c)断面は(001)



1 mm

図 6. 4つの{111}で切り出した(333)を回折面するトポグラフ像. 断面は(a), (b), (c), (d)がそれぞれ(111), (-110), (1-11), (-1-11)である.

観察できる。しかし、(b)と(c)では面欠陥の境界を示している直線は観察できるが、内部では回折条件を満足しているとは判断できない。

他の回折面を用いて得た三次元画像も同様な回折面依存を示す面欠陥像を観察できた。

表 1 に回折像の切り出し面における欠陥像の回折面依存を示す。像が見えている場合を○, 見えていない場合を×, 少し見えている場合を△とした。表より、欠陥像のコントラストの明暗は、回折面に依存していることが示された。しかし、回折面{111}のうち2つの回折面で消滅則を満たすような単一の

表 1. (111)面欠陥像の回折面依存

RDW2767	回折面				
	(004)	(333)	(3-33)	(-3-33)	(-333)
(111)	○	○	△	○	△
(1-11)	○	△	○	△	○
(-1-11)	○	○	△	○	△
(-111)	○	△	○	△	○

方向の歪み場は存在しなかった。ただ、歪場を<112>とした場合に回折面{333}のうち1つの回折面で消滅則を満たすことが分かった。

4 まとめ

X線断層トポグラフの三次元再構成によりダイヤモンドアンビル用の天然ダイヤモンドの結晶評価を行った。その結果、(111)上の面欠陥は[121], [21-1]と[211], [12-1]の2方向の歪みをもつ部分転位を含む積層欠陥の可能性があると考えられる。

参考文献

- [1] S, Kawdo and J. Aoyama: Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 428.
- [2] Lang, A. R., Acta Met., **5** (1957) 358.

成果

- 1 森川公彦 *et al* : 第 29 回日本放射光学会年会概要集 p.119.
- 2 水野 薫 *et al* : 日本物理学会概要集 69 (2015) 993.

* mizuno@riko.shimane-u.ac.jp