

解禁時間（テレビ、ラジオ、web）：平成 21 年 3 月 19 日（木）午前 3 時（日本時間）
（新聞）：平成 21 年 3 月 19 日（木）付朝刊

本内容については、文部科学省記者クラブ、東大記者会及び科学記者会にもリリースしております。

兵庫県教育委員会記者クラブ御中

国立大学法人兵庫教育大学
国立大学法人東京工業大学
国立大学法人東京大学大学院工学系研究科

黒鉛からアモルファスダイヤモンドの生成に成功

—中性子線照射と衝撃圧縮超急冷法を組合せて—

兵庫教育大学の庭瀬敬右教授は、東京工業大学応用セラミクス研究所の中村一隆准教授のグループと東京大学の岩田忠夫特任研究員との共同研究で、黒鉛からアモルファスダイヤモンド^{1*}への変換に世界で初めて成功しました。中性子線照射^{2*}と衝撃圧縮超急冷法^{3*}を組合せることによって実現しました。

この成果はアモルファスダイヤモンドの新生成法を開拓しただけでなく、炭素結合の変換機構の解明に重要な知見を与えるものです。またアモルファスダイヤモンドは単結晶や多結晶ダイヤモンドよりも硬度が高いと予想され、難削材の加工用工具材料などへの応用が期待されます。電気的、光学的な新しい機能が発現する可能性もあり、電子部品や光学部品への応用も有望です。

近年、黒鉛を高压高温下に置く方法によって数 10 ナノメートル（nm）の結晶粒のサイズのナノダイヤモンド多結晶が得られており、通常のダイヤモンドを凌駕する硬さをもつことが報告されています。今回の成果は、結晶粒を極限まで小さくしたガラス状のアモルファスダイヤモンドを黒鉛から創製したという点で画期的なものです。

中性子線照射によって導入されたウィグナー欠陥^{4*}がダイヤモンドの核形成を促進したことが成功の秘訣と考えられます。今回の照射を取り入れた新たな製法の発見は、既存の手法では不可能であった革新的な炭素系物質の製造技術に結びつくことが期待されます。

本研究成果は、東京工業大学応用セラミクス研究所共同利用研究の一環として進められたものであり、2009年3月20日（米国東部時間）発行の米国・物理科学専門誌「Physical Review Letters」に掲載されます。

＜研究の背景と経緯＞

放射線照射するとプラスチックフィルムなどに架橋反応^{5*}が起こり、耐熱性や強度が向上することが知られています。最近、黒鉛も照射によって架橋反応が起こる可能性があると報告がなされています。黒鉛の照射欠陥は、半世紀も前にハンガリー出身の物理学者ウィグナー（1963年にノーベル物理学賞受賞）が原子炉での問題として予言したことからウィグナー欠陥とよばれていますが、未だに不明な点が多く半世紀に亘る未解決問題として研究が続けられています。

一方、黒鉛からダイヤモンドへの変換に関する研究も半世紀に亘る研究課題です。ダイヤモンドの結晶は、天然の固体物質の中で最も硬い物質なのですが結晶面で割れてしまうために衝撃に弱いことが欠点です。近年、高压高温下で生成された数10nmの粒径のダイヤモンド多結晶体が、ダイヤモンド単結晶を凌駕する硬度を持つことが報告されています。多結晶体をさらに微細化することによって、より硬度が高くなることが期待されますが、黒鉛からそのようなダイヤモンドを創ることはこれまでの技術では困難であると考えられてきました。今回、黒鉛に中性子線照射を行なってウィグナー欠陥を導入し、その後、衝撃圧縮超急冷法を用いることによって黒鉛から結晶粒のサイズを極限まで小さくした、アモルファスダイヤモンドへ変換させることに世界で初めて成功しました。

＜研究の成果＞

本研究では、結晶性の良い黒鉛に中性子線照射を行って、欠陥を導入した後に衝撃圧縮を加えることによってアモルファスダイヤモンドの創製に世界で初めて成功したことが主な成果です。

今回の実験で用いた黒鉛は、結晶性の非常に良い黒鉛です。この黒鉛を原子炉中で60度（℃）の温度で中性子線照射を行ないました。照射した試料と未照射の試料を8マイクロメートル（ μm ）の厚さにへき開^{6*}し、衝撃圧縮銃で秒速1.7キロメートル（ km/s ）に加速したタングステン^{7*}の物体を黒鉛試料に衝突させました。速度から見積もられた衝撃圧力は約50ギガパスカル（GPa）です。試料の衝撃圧縮中の温度は3500℃まで上昇後、1700℃に保たれると見積もられています。

図1は、中性子照射した黒鉛の衝撃圧縮後の回収試料を走査型電子顕微鏡と光学顕微鏡で観察したものです。数 μm から数十 μm のサイズの透明なガラスの破片状のものが観察されています。破片状の物質は透明であるにも関わらず、図2に示すようにダイヤモンドのラマンピーク^{7*}は現れず、蛍光がバックグラウンドの上昇として見られました。これらの特徴から、破片状の物質は、アモルファスダイヤモンドであると判断することができます。一方、中性子照射を行っていない黒鉛を初期試料として用いた実験では、図3に示すように衝撃圧縮後の破片は黒鉛の層状構造を示し、破断面はギザギザしていることが分かります。また、結晶の微細化に関する黒鉛のラマンピークが強く現れ、衝撃圧縮によって黒鉛が断片的になったことを示しています。この結果は、中性子線照射を行わない場合では、黒鉛がバラバラの状態に破壊されるのみであり、アモルファスダイヤモンドへの変換は起こらないことを示しています。

<今後の展開>

生成されたアモルファスダイヤモンドの電氣的性質や機械的、光学的性質を明らかにして、応用への道を開くことが期待されています。また、ダイヤモンドの核形成を促進すると考えられる黒鉛中のウィグナー欠陥は、図4に示す種類のもので形成されると考えられており、欠陥が関係したダイヤモンドの生成機構が明らかになるでしょう。

今回の照射を取り入れた新たな製法の発見は、炭素結合組み換え現象に関する研究の更なる発展に貢献し、既存の手法では不可能であった革新的な炭素系物質の製造技術に結びつくことが期待されます。

<用語説明>

用語1：アモルファスダイヤモンド

結晶の最小の単位である単位格子程度の短距離秩序はダイヤモンドであるが、広い範囲での長距離秩序が無いダイヤモンドのことを示します。

用語2：中性子線照射

中性子線とは中性子の粒子線のことを言います。原子炉では核反応によって中性子などの放射線が発生します。そのような環境で中性子に曝すことを中性子線照射と言います。

用語3：衝撃圧縮超急冷法

衝撃圧縮とは100グラム(g)程度までの飛翔体を約2km/sまでの速度に加速し、試料に衝突させ、50GPa程度までの衝撃圧力を約百万分の1秒発生させて、物質の相変化などを引き起こす方法です。特に、試料を金薄膜などによって挟み込むことによって、衝撃圧縮によって上昇した試料の温度を急冷する方法が衝撃圧縮超急冷法です。

用語4：ウィグナー欠陥

黒鉛に放射線を照射した場合に、照射によって蓄積された欠陥が回復するときエネルギーが放出されることをウィグナーが予言しました。実際、1957年の英国ウインズケール原子炉で、蓄積したエネルギー放出が原因で事故が起こり、この蓄積エネルギーのことはウィグナーエネルギーとよばれ、照射によって黒鉛中に形成される欠陥を総称してウィグナー欠陥とよばれています。

用語5：架橋反応

主に高分子化学においてポリマー同士を連結し、物理的、化学的性質を変化させる反応のことを架橋反応とよんでいます。

用語6：へき開

結晶の特定方向への割れやすさを表す結晶学用語です。へき開は、結晶構造において原子間の結合力の弱い面で割れがおこります。黒鉛では層状の面がへき開面になっています。

用語7：ラマンピーク

物質に単色光を照射し、その散乱光から物質の同定や構造の情報を得る方法をラマン分光法とよび、ダイヤモンドは 1332cm^{-1} にラマンピークをもつことが分かっています。

<本研究の発表雑誌>

Physical Review Letters

2009年3月20日号に掲載予定（雑誌およびオンライン）

<論文タイトル>

Pathway for the transformation from highly oriented pyrolytic graphite into amorphous diamond

（高配向性熱分解黒鉛からアモルファスダイヤモンドへの変換方法の発見）

<著者>

Keisuke Niwase（庭瀬敬右：兵庫教育大学教授）、Kazutaka G. Nakamura（中村一隆：東京工業大学准教授）、Manabu Yokoo（横尾学：東京工業大学大学院生）、Ken-ichi Kondo（近藤建一：東京工業大学教授）、Tadao Iwata（岩田忠夫：東京大学特任研究員）

<お問い合わせ先>

兵庫教育大学 教授 庭瀬敬右

Email: niwase@hyogo-u.ac.jp TEL: 0795-44-2210 FAX: 0795-44-2210

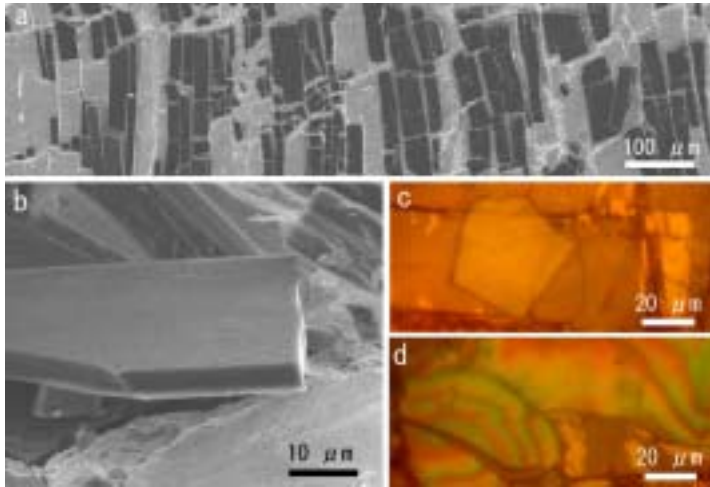


図1 衝撃圧縮超急冷法によって回収された中性子線照射された高配向性熱分解黒鉛（HOPG）。タイル状に観察されるものが生成されたアモルファスダイヤモンド。透明で均質な状態であることがわかる。

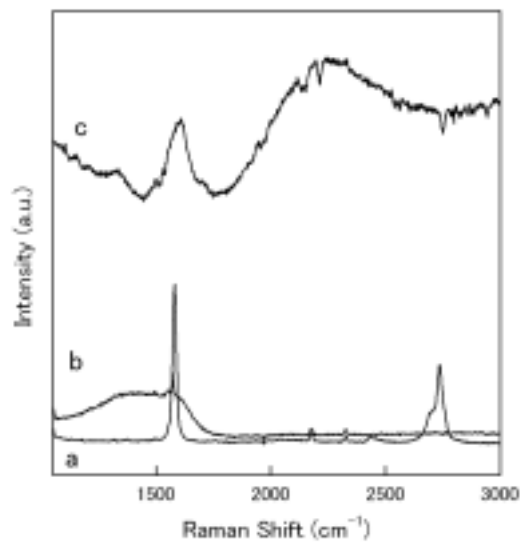


図2 未照射の高配向性熱分解黒鉛試料（HOPG）と中性子照射後、衝撃圧縮超急冷後の回収試料のラマンスペクトル。a：未照射の黒鉛は黒鉛特徴の鋭いピークを示す。b：中性子線照射された黒鉛のラマンスペクトルは照射によって幅の広い状態へと変化しており、結晶の乱れた状態に変化していることが分かる。c：衝撃圧縮後の試料は、全体に強度が増大し、発光（蛍光）していることがわかる。ダイヤモンドのピークはみられない。

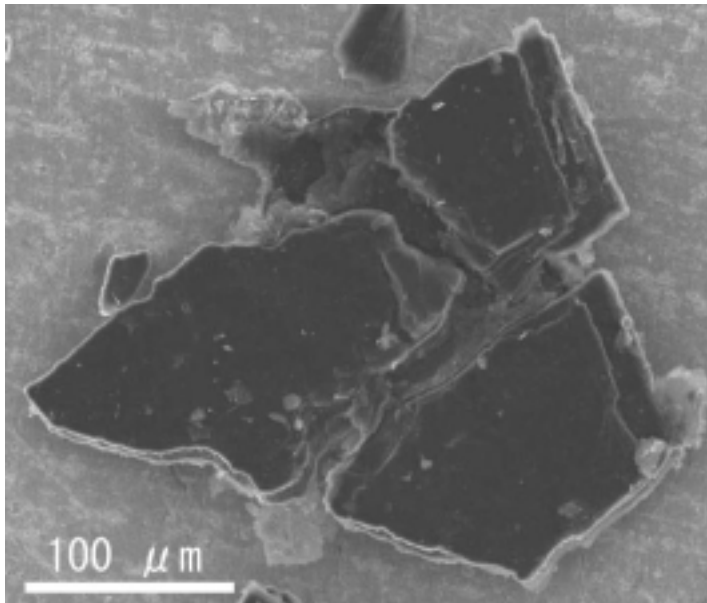


図3 衝撃圧縮超急冷法によって回収された未照射の高配向性熱分解黒鉛（HOPG）。照射を行わなかったものでは、黒鉛の層状構造が残っており、ダイヤモンドへの変換が起こらなかったことがわかる。

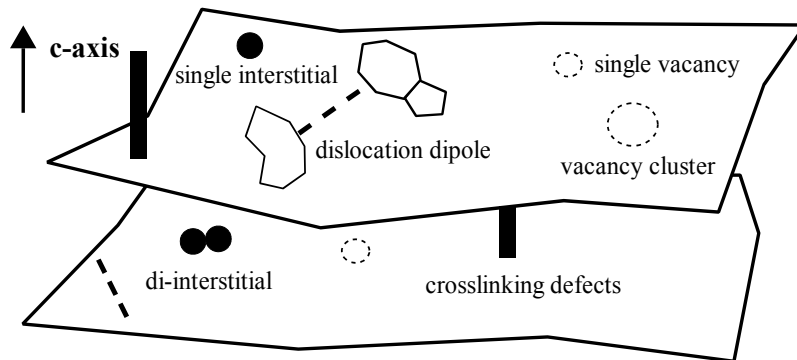


図4 これまでの実験や理論研究によって、黒鉛中に形成されると考えられているウィグナー欠陥。