

2-2	Equilibrium and Structural Forms	27
2-3	Growth Mechanism and Morphology of Crystals	
2-3-1	Introduction	31
2-3-2	Interface Roughness	31
2-3-3	Morphological Variation in Relation to Growth Condition	35
2-3-4	Morphological Variations of Polyhedral Crystals (Habit Variation)	37
2-3-5	Surface Microtopography of Crystal Faces	38
2-3-6	Internal Inhomogeneities	40
2-4	Morphology of Diamond Crystals	
2-4-1	Structural and Equilibrium Form of Diamond	42
2-4-2	Natural Diamond Crystals	44
2-4-3	Synthetic Diamond Crystals	47
Chapter 3	Growth of Diamonds by the Temperature Gradient Method and the Morphological Characteristics	
3-1	Growth of Diamonds by the Temperature Gradient Method	
3-1-1	Introduction	54
3-1-2	Experimental Procedure for Diamond Growth	55
3-1-3	Growth Features of the Diamonds	71
3-1-4	Metal Solvent Effect on Optical Property	76
3-1-5	Metal Solvent Effect on Morphology	85
3-1-6	Summary	90
3-2	Dendritic Patterns	
3-2-1	Introduction	92
3-2-2	Dendritic Pattern (Ni and Ni-Fe solution)	93
3-2-3	Striated Pattern (Fe solution)	101
3-2-4	Discussion	108
3-2-5	Summary	111
3-3	Surface Microtopography and Internal Morphology	
3-3-1	Introduction	112
3-3-2	Method of Observation	113
3-3-3	Ni-type Metal Solvents	117
3-3-4	Non Ni-type Metal Solvent	122
3-3-5	Discussion	146
3-3-6	Summary	150

Chapter 4	Effect of H ₂ O on Morphology of Diamond Crystal	
4 - 1	Effect of H ₂ O on Growth Morphology	
4 - 1 - 1	Introduction	152
4 - 1 - 2	Experimental	152
4 - 1 - 3	Dependence of the Morphology on H ₂ O Content in Nickel	154
4 - 1 - 4	Characteristics of Dodecahedral Faces	161
4 - 1 - 5	Cube Faces	174
4 - 1 - 6	Discussion	178
4 - 1 - 7	Summary	182
4 - 2	Etching of Octahedral Face with High Pressure Water	
4 - 2 - 1	Introduction	184
4 - 2 - 2	Experimental Procedure	185
4 - 2 - 3	Etching Pattern Produced by High Pressure Water	187
4 - 2 - 4	Discussion	196
4 - 2 - 5	Summary	197
4 - 3	Etching of Octahedral Face with Controlled Oxygen Partial Pressure	
4 - 3 - 1	Introduction	198
4 - 3 - 2	Experimental Procedure	199
4 - 3 - 3	Effect of Oxygen Partial Pressure and Temperature on Orientation of Triangle Etch Pit	201
4 - 3 - 4	Discussion	207
4 - 3 - 5	Summary	212
Chapter 5	Summary	213
Appendix I.	Table of diamond growth experiments on the metal solvent effect	218
Appendix II.	Table of experiments on dependence of morphology of grown diamonds on the amount of the additive, H ₂ O	221
Appendix III.	Sample assemblies in the heater tube for the diamond growth experiments by the temperature gradient method carried out in the present experiments	222
References		223

論文内容要旨

ダイヤモンドは地球深部の高温高圧下で生成したもので、ダイヤモンドが成長又は溶解を受けた結果どのようなモルフォロジーを示すかを知ることは、地球深部を理解するうえで、重要である。人工ダイヤモンドは高温高圧下、熔融金属の中から成長し、多様なモルフォロジーが知られている。それらと成長条件との関係については、温度、過飽和度の影響が調べられているが、溶媒、不純物の影響の研究は少ない。

本研究では、ダイヤモンドの育成実験を行ない、金属溶媒と微量の水の、人工ダイヤモンドのモルフォロジーに及ぼす影響を調べた。育成実験では温度、圧力の変動、核発生などの影響が少なく、大粒の結晶の得られる温度差法を採用した。また、天然ダイヤモンド表面にみられるピット（トライゴン）の成因を調べるために、水及び遷移金属酸化物を用いてエッチング実験を行なった。後者は酸素分圧の影響を調べるために用いられた。

金属溶媒として、Ni, Co, Fe, 及び添加物として、Fe, Mn, Cr, V, Ti, Zr, をそれぞれ加えた Ni 系二元合金を用いた。水の添加効果を調べるために、 $Mg(OH)_2$ を水の供給源として用いて、Ni 溶媒の中でダイヤモンドを育成した。育成した結晶のモルフォロジーの観察は、外形観察、表面マイクロトポグラフ、断面のエッチングにより現われる成長セクターについて行った。

本論文は五つの章と三つの付録からなる。第1章には序として、本論文でとりあげられる問題点を述べる。第2章では、ダイヤモンド単結晶の育成法、結晶のモルフォロジー一般と成長機構及び、ダイヤモンドのモルフォロジーについて、今までの研究を概観する。第3章では、ダイヤモンド育成実験方法を述べ、育成された結晶の不純物としての窒素と関連しての光学的性質及びモルフォロジーに対する金属溶媒の影響を記載し考察する。

第4章では、ダイヤモンドの成長及び溶解に及ぼす水の影響を記載し考察する。第5章では、全体のまとめが述べられる。付録には実験データが記載される。

ダイヤモンドの結晶育成には径25mm、高さ17.4mmの高圧空間をもつ改良型ベルト型高圧発生装置を用いた。ダイヤモンドの成長空間となる金属溶媒は、径7mm、高さ3mmで、上面に炭素源、下面に種子結晶として0.5mmの人工ダイヤモンドをおいた。育成条件は6万気圧、1400-1500℃、育成時間は1-24時間であった。成長した結晶の外径は、育成時間と共に大きくなり最高3mmの結晶が得られた。

純Ni及び、Ni-5%Mn, Ni-5%Crのような添加物効果の少ないNi系合金(Ni型溶媒)を用いた時、{111}と{100}面からなる6-8面体が成長する。Co, Fe や上記以外のNi系合金(non-Ni型溶媒)を用いると、{111}, {100}の外に、{110}, {113}

面が出現する。270 nm, 1130 cm^{-1} の吸収帯の強度から判断して、6-8面体結晶は{110}, {113}面のある結晶よりも窒素を多く含んでいる。Ni型溶媒は窒素との相互作用が弱いいため、窒素はダイヤモンド中により多く分配されると解釈できる。

また non-Ni 型溶媒では骸晶が成長しやすい傾向がみられた。non-Ni 型溶媒は大きな炭素溶解度をもつので、この結果は、“溶媒-溶質相互作用が大きくなると、 α -ファクター、 σ^* , σ^{**} が小さくなり、表面の荒れが大きくなる。”という結晶成長理論から理解される。

育成された結晶の表面には樹枝状模様が観察されるが、表面マイクロトポグラフと金属溶媒の凝固組織中の Ni, Fe, C の分布の観察をもとに、この樹枝状模様の生成機構は次のように推定できる。この模様は金属溶媒が凝固する時形成されるもので、純 Ni や Ni-Fe 合金の場合には、金属の樹枝状結晶がダイヤモンド表面に析出したあと、その枝のすきまにダイヤモンドが析出することによって形成される。Fe の場合には、 Fe_3C の生成反応でダイヤモンド表面が浸食されることによって形成される。規則的な模様や不規則なものなど模様の形は金属溶媒の種類に依存する。

上記の結晶のうち特に、樹枝状模様の被覆のない結晶の表面マイクロトポグラフとセクター構造の観察結果、{111}, {100}面と{110}, {113}面との間にはその特徴に大きな相違がみられた。前者は 100 \AA 以下の薄い成長ステップの拡がりによる層成長で大きく発達するのに対して、後者は骸晶面として一時的に出現し、大きな発達は見られない。しかも後者には成長速度に大きな変動、極端な場合には、成長の一時的な停止もみられる。{111}と{100}を比べると、{100}のほうが成長速度の変化が大きく、{111}の方がより重要な面であるといえる。これらの結果、金属溶媒中で成長するダイヤモンドの成長面の重要さは、{111} > {100} > {110} = {113}の順序になる。

天然ダイヤモンドと違って{100}が層成長で大きく発達するところが、人工ダイヤモンドの特徴であるが、これは、金属溶媒が付着することによって{100}に新しいPBCベクトルが導入されるとして解釈できる。{110}, {113}面が出現することについては、2原子分子が表面に付着することによって表面構造が安定化されるとして解釈できる。

ダイヤモンドがNiの中で成長する時、微量の水が存在するとダイヤモンドのモルフォロジーに大きな変化が生じる事が見出された。水の量が増加するに伴ない外形は、平滑な多面体 — 骸晶 — 樹枝状晶の順に変化する。またこの変化に伴ない結晶は方位のそろった微小結晶あるいは棒状結晶からなる集合体の形をとる。水の量の増加に伴ない、微小結晶の晶相は{111} + {100}から{100} + {110}へ変化する。前者は巨視的には{110}条線面として観察される。表面マイクロトポグラフに関しては、水の増加に伴ない、平滑であった{111}面は凹凸の激しい面に変化する。一方{100}面は 1000 \AA を越える高いステップのスパイラル模

様を示し、{ 110 }面は< 221 >方向のステップをもつ面として現われる。このように、{ 111 }面より、{ 100 }、{ 110 }面が優勢になる。このことは、PBC解析あるいは水の影響のない場合に比べて結晶面の重要さが逆転する事を意味する。これらの変化に伴ない結晶内部には、多量の包有物や欠陥を含む様になる。

多面体から樹枝状晶への変化は、水による界面の荒れが生じたことで理解できる。その他のモルフォロジーの変化は、水の影響で、成長単元が大きくなったと考えれば、理解できる。

今まで人工ダイヤモンドの特徴として報告されていた{ 110 }条線面、高いステップのスパイラル模様のある{ 100 }面は水の影響で出現することが明らかになった。

水による溶解実験の結果、ダイヤモンド{ 111 }面上の三角形エッチピットの方位が逆転することが見出された。天然ダイヤモンドの{ 111 }面を5.0 GPa, 1100 – 1500 °C で水によりエッチングすると、天然ダイヤモンドにみられるトライゴンと同じピットが生じた。これはトライゴンがエッチピットであるという説を支持する。

遷移金属酸化物を用いて、酸素分圧をコントロールした条件で、エッチングを行なうと、三角形エッチピットの方位は温度、酸素分圧に依って逆転する。低温、高酸素分圧では、八面体の三角形と同じ方位の三角形ピットが生成し、高温、低酸素分圧では逆方位のピット、トライゴン、が生成する。その逆転する境界は

$$\log P_{O_2} (\text{atm}) = -9.0 \times 10^{-4} / T (\text{K}) + 63$$

で表わされる。これらのピットの生成機構は、{ 111 }面上のステップへの酸素の付着の有無を考慮すると理解できる。

論文審査の結果の要旨

天然ダイヤモンドの結晶は地下深部の情報伝達者としてユニークな存在である。情報の解釈は主として、結晶の示すモルフォロジー（外形、表面マイクロトポグラフ、結晶内部の不均質性の示すモルフォロジーなど）を通じてなされ、その解析から、地下深部でのダイヤモンドの形成条件、成長機構、成長後にうけた熱や歪み履歴などの解析が行なわれてきた。したがって、ダイヤモンドの結晶のモルフォロジーに影響を与えるファクターが、よく理解できれば、地球科学上有益な貢献を行なうことができる。同時に、この知識は、ダイヤモンドを合成したり、利用する上でも役にたつであろう。

神田久生は、結晶のモルフォロジーに影響を与えるファクターのうちで、従来十分な理解がえられていなかった溶媒および不純物としての H_2O の影響について、本論文で詳細な実験的な研究を行なっている。そのため、温度・圧力・温度勾配を比較的良好にコントロールできる温度差法を用いて、一定温度・圧力・温度勾配下でダイヤモンドの大形単結晶の育成を試み、この条件下で溶媒金属の種類をかえ、また不純物としての H_2O の量をかえ、ダイヤモンドのモルフォロジーに対するこれらのファクターの影響を解析した。さらに、成長の逆過程としてできるエッチピットの方位に対する H_2O の影響についても実験的な研究を行ない、新しい知見をえている。モルフォロジーの解析は、外形、表面マイクロトポグラフ、結晶内部にみられる成長分域や成長縞の特徴についてなされ、さらに光吸収、不純物チッ素の分配とも関連づけられている。

溶媒として純 Ni, Ni-5% Mn, Ni-5% Cr のような Ni 型溶媒を用いると、結晶は $\{111\}$, $\{100\}$ よりなる六・八面体を示すが、Co, Fe 加上記以外の Ni 系合金、すなわち non-Ni 型溶媒では、上記 2 面のほかに $\{110\}$, $\{113\}$ が出現し、また不純物チッ素の分配も両者で異なっている。平らな面で囲まれた多面体結晶と畝晶との関係、結晶表面にあらわれる樹枝状模様の特徴、表面マイクロトポグラフ、各面の安定性なども二つのタイプの溶媒で明瞭に異なっている。この違いは溶媒部の差に帰因するものとして理解できる。一方、Ni 型溶媒中に H_2O を添加すると、結晶の外形や結晶面上の渦巻成長層の高さはドラマチックに変化することがはじめて明らかにされた。この結果、従来合成ダイヤモンドの特徴とされていた $\{100\}$ 面上にみられる渦巻成長層は、実は H_2O の影響によってあらわれたものであることが明らかになった。これらは、溶媒和の強さ、表面ステップの再構成、および大きな成長单元などの概念によって、説明することができた。

天然ダイヤモンドの結晶を H_2O の存在下で、高温高圧下で処理すると、エッチングによって $\{111\}$ 面上に三角形のエッチピットであるトライゴンがあらわれ、意のままに、天然ダイヤモンド結晶上にみられるトライゴンと同じものをつくることができる。さらに酸素分圧をコントロールすることによって、エッチピットの方位を逆転させることもできる。トライゴン方位の逆転が起る境界は $\log P_{O_2}(\text{atm}) = -9.0 \times 10^{-4}/T(\text{K}) + 63$ であらわされる。トライゴンの形成およびその方位の酸素分圧依存性は $\{111\}$ 面上のステップへの酸素吸着の有無を考慮す

ることで理解できる。

成長、および溶解によるモルフォロジーに対する溶媒の種類および H₂O の影響に関する上速の研究結果は、ダイヤモンドのモルフォロジーについての理解を大きく前進させたものと評価でき、特に H₂O の影響は、天然ダイヤモンドの成因を考える上で重要な貢献をなしたものだといえる。これは、神田久生が、自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。

よって、神田久生提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。