

# ダイヤモンドのおいたち

## ～中世以前の成因論から最近の成因論まで～

⑥

砂川 一郎

ダイヤモンドの結晶の切斷研磨面を硝酸カリウムを使ってエッチングすることによってあらわれる累帯構造はまことに視覚的で美しく、ダイヤモンドの成長過程で起こった出来事を直観的に示してくれるよさがある。しかし、エッチ・ピットの粗密であらわれる累帯構造は結晶中の転位などの欠陥密度の変化をあらわしてはくれない。それが結晶の物理的な性質とどのように対応しているか、あるいは欠陥の性質そのものを直接的に示してはくれない。そこで、エッチング法以外の色々な方法を使って、ダイヤモンドの単結晶の中にどのような内部構造がみだせるかを調べてみるのがエッチング法とともに必要である。この種の研究も、ダイヤモンドのおいたちを調べる上で予想外に重要な情報を提供してくれるかも知れないのである。それには色々な方法がある。

まず最も簡単な方法としてわれわれが日常使っている偏光光線があげられる。地学の分野では偏光光線は専ら鉱物の光学的性質を調べることによって鉱物を同定するための武器としてつかわれている。しかし、偏光光線には物質内の歪みの解析という重要な使い道があり、光弾性などで最近では実験地学の分野でも使われるようになってきた。結晶中の歪みの分布の解析にも当然偏光が使われてよいはずである。

偏光光線下で結晶を調べると、結晶の中にしばしば複雑な歪み分布が存在するのがわかる。結晶中に包有されている異種の鉱物のまわりには当然歪みが存在するので、それをとりまいてきれいな干渉色模様があらわれてくることは、われわれがしばしば遭遇する現象である。またもし不純物元素の含有率などが結晶中の部分部分で違い、それぞれの部分での格子定数にわずかの違いができると、境界面には歪みが集積するのでそこに歪み複屈折があらわれてくるであろう。したがって歪み複屈折をうまくつかうことによって、ダイヤモンド結晶の内部がどのようになっているかを調べることができるはずである。

偏光光線下でダイヤモンドの結晶を調べそのうちのあつものにはたいへん規則的な歪み複屈折模様がみだせることを最初に報告したのは、インドの物理学者ラマン (Raman) とレンダール (Rendal) である。

ラマンはラマン効果の発見で、1930年にノーベル物理学賞を受賞している。専らその方面で有名となり、彼が一方では精力的なダイヤモンド研究者かつ収集家であったことがすっかり忘れられてしまっているが、実際にはダイヤモンドの研究でもすぐれた成果をあげているのである。ラマンはカルカッタの大学の物理学教授として、1917年から33年まで勤め、その間にラマン効果を発見したが、その後バンガロー (Bangalore) のインド科学研究所の所長となってからは、むしろダイヤモンドの研究の方に力を注ぎ、ことにインド産のダイヤモンドの光学的な研究を盛んに行なった。その結果は *Proceedings of the Indian Academy of Science* に次々に発表し、また彼の主催でダイヤモンドに関する国際シンポジウムがインドで開催されている。

彼はダイヤモンドが熔融した炭素の塊から析出したという少し変わった意見をもっているそうである。すなわち、ダイヤモンドの結晶成長はメルト相からおこなわれたもので、溶液相からの成長ではないという考え方である。この点はすでに度々議論したように、多くのダイヤモンド研究者も、また私自身も賛成できないところである。私がトランスキーから聞いたところによると、彼がラマンと会ってこの問題を議論したとき、ラマンは自分の成因論はインドのダイヤモンドに限ったもので、インドのダイヤモンドはよその産地のダイヤモンドとは違っているのだと答えたそうである。

さて、余談はともかく、ラマンはダイヤモンドのI型とII型の違いを研究する目的で数多くのダイヤモンド結晶の紫外線透過率、赤外吸収スペクトル、偏光下での挙動、ラマン・スペクトルなどの研究を行なった。この研究の過程で、ダイヤモンドの結晶の多くに至み複屈折であらわれる特徴的な線状の内部構造がみだされることに気がついた。結晶によってはこの種の線状構造をみとめることができないものもあるが、かすかにみとめられるものでは、ユニバーサル・ステージを使って結晶を回転し入射光線が{111}面に厳密に平行になると、線状構造が一層明瞭にうき上がることがフリーマンら (Freeman and Velden) によってその後あきらかにされている。

ダイヤモンドの結晶を偏光光線下で調べた結果による

と線状構造には二つのタイプが存在する。一つはだいたい {111} 面に平行に発達し、結晶の中心核から外側にむかって同心状の八面体の累帯（断面では四角形に見える）としてみられる線状構造である（図2a）。これはエッチングであられる累帯構造と類似の構造である。累帯構造の場合と同じように結晶の中心部付近では四角な同心状ではなく丸味をもった同心円状になっている場合もある。第2のタイプは畳の目のように交差した線状模様で、線の方向はこの場合も {111} 面に平行である。

ダイヤモンドにI型とII型の違いがあることはすでに度々説明してきたが、2つのタイプの線状構造はそれぞれの型のダイヤモンドの結晶に特徴的で、今までの研究結果によると、累帯状の線状構造はI型のダイヤモンドにより多くみだされ、畳の目状の線状構造はII型のダイヤモンドに特徴的である。この違いがどこから生れてくるかは後ほど考えることにして、その前に偏光光線以外の方法でこの種の内部構造がみだせるかどうかについてももう少し説明を続けることにしよう。

ダイヤモンドにI型とII型の結晶があることに最初に気がついた実験は、ダイヤモンドの結晶の紫外線透過率についての実験である。この実験の結果、大多数のダイヤモンドの結晶では波長  $3,300\text{\AA}$  前後から吸収がはじまり、短波長にむかうにつれて急速に吸収が増え、ついには紫外線を透過せず紫外線に対して不透明になってしまう。この種の結晶をI型と呼ぶとすると、出現頻度からいえば、その1/1,000位しか産出しない少数の結晶では波長  $2,200\text{\AA}$  の短波長領域まで紫外線を透過する性質をもっている。紫外線に対する性質がこのように違うので、2つを区別して紫外線透過率の悪いものをI型、よいものをII型と呼ぶようになったわけである。I型とII型とは光の吸収スペクトルも違っている。たとえばI型の結晶には  $7\sim 8\mu$  あたりに吸収バンドがあらわれるが、II型の結晶ではこの吸収はみられない。この吸収は単独に存在するフォノンに由来することが、ラマン効果からみて確実である。このことおよびダイヤモンドの結晶格子の対称性から考えてみると、 $7\sim 8\mu$  領域の吸収バンドがI型の結晶にだけあらわれるのは、I型の結晶中にある種の不純物原子あるいは格子欠陥が、II型の結晶に比べてより多く含まれていることを証拠だてている現象であると考えられるようになった。この意味で、II型の方がI型の結晶よりもより完全な結晶であるといえよう。この関係は、ただ  $7\sim 8\mu$  領域にあらわれる吸収バンドの解析結果からみとめられただけではな

く、それ以外の可視部や紫外線部にあらわれる吸収バンドの解析からも支持されている。

I型とII型の違いは紫外線の透過率以外の色々な物理的性質の相違としてもあらわれてくる。I型とII型の間の赤外吸収スペクトルの相違も、その1つである。機械的な強度もそうである。またラマンとニラカントン (Raman and Nilakantan) が1940年に報告したところによると、I型ダイヤモンド結晶のX線ラウエ写真上のスポットのうちのあるものには、スポットからとびだした余分のX線反射がみとめられる。この種の余分のスポットをスパイク反射と呼んでいるが、スパイクはII型の結晶ではあらわれないのである（図1）。

X線写真上のスポットにスパイクがあらわれるのはダイヤモンドの結晶に限ったことではない。焼なましをしたある種の金属合金、たとえば少量の銅を含んだアルミニウムの合金であるデュラルなどにも似たようなスパイクがみられる。デュラルの場合、スパイクがあらわれる原因は、微量に含まれている銅が特定の結晶学的方向に沿って薄い板状に析出しているためであることが明らかにされている。このことから類推して、フランクはダイヤモンドのI型にあらわれるスパイクも多分何かの不純物元素が薄板状に析出しているためにひきおこされた現象だろうと予測した。1956年のことであった。また1955年には、ホエルニとウースター (Hoerni & Wooster) が、スパイクの出現はダイヤモンドの六面体の面に平行に格子欠陥が存在するためだろうという議論を展開している。

フランクやポエルニたちの予測が実証されたのは1962年になってからである。この年エバンスら (Evans and Phaal) が電子顕微鏡を使い、透過電子顕微鏡法によって、I型ダイヤモンドの中にチッ素が {100} 面に平行に、厚さ数原子、長さ  $1,000\text{\AA}$  程度の薄板として析出していることを明らかにした。この発見は、ダイヤモンドの色々な性質や成因を理解する上で決定的な役割を果たしたきわめて重要な発見である。

フランクの予想通りこのチッ素の薄板こそX線写真上にスパイク反射を起こさせた曲者の正体だったわけである。ところでチッ素含量はI型とII型でいちじるしく違っている。I型では最高0.2%程度まで含まれているが、II型のチッ素含量ははるかに低く、I型にみられるようなチッ素薄板の析出はほとんどみとめられないのである。これが、スパイク反射がI型の結晶にだけみとめられ、II型の結晶にはあらわれてこない理由であったわけである。したがって、この場合もI型の方がII型よりも結晶の完全度が低い種類であることがわかる。

さて このようにみえてくるとI型とII型の違いは チッ素含量やその存在のしかた 欠陥の量や種類などに原因する結晶の完全さの相違に由来しているようである。実際 かなり以前には ダイヤモンドのI型とII型の違いを 一方が他方よりも統計的により“モザイク”であるとか あるいは より層状構造をもっている とかいう表現をつかってあらわしていた。完全 不完全 あるいはよりモザイクであるとかないとかといった問題はあくまで相対的な問題である。つまりI型とII型の間のどこかに載然たる区別をつけることはできないはずである。チッ素の含量をとってみても II型の結晶にはチッ素が全くふくまれていない というわけではない。相対的にみて I型の結晶よりもチッ素含量がはるかに低いというだけのことである。とすると I型 II型を区別するために最初につかっていた紫外線透過率も 完全さの程度に応じて ある程度漸移的に変化するであろう。観点を少し変えていえば 1個の結晶は中心から外側までI型あるいはII型だけの均質な性質をもっているはずと考えるのは過ちで 1結晶体の内によりI型の部分よりII型の部分という2つのタイプが何らかの形で共存しているかも知れない。これを調べるには I型とII型を弁別できる波長の紫外線 (たとえば  $2,500\text{\AA}$  前後の波長をもつもの) をつかって ダイヤモンドの薄板の透過写真を撮影してみればよいはずである。  $2,500\text{\AA}$  を容易に透過する典型的なII型に相当する部分は感光して乾板上に黒くあらわれ  $2,500\text{\AA}$  の波長は全く透過しない典型的なI型の部分は感光しないから乾板上に白く抜けて残るであろう。

したがって 簡単なこの紫外線試験で ダイヤモンドの結晶がI型に属するか II型に属するかを容易に判定することができるし また 注意深い実験をおこなえば 1つの結晶内で I型 II型が共存するかどうか もし共存するとすれば どのような形で共存しているかを明らかにすることができよう。この方法は ダイヤモンド結晶内の内部構造を調べる第2の方法だといえよう。

第3の方法は X線的方法である。I型結晶ではX線ラウエ写真上にスパイク反射が起こり II型ではこれがみられない。だからスパイク反射の起こる程度が弁別できるようなX線トポグラフィー写真を 何らかの方法で撮影することができれば これまた結晶内の完全度の分布を知る有力な方法になるであろう。同じことがブラッグ (Bragg) 反射の程度を示すX線トポグラフィー写真についてもいえる。なぜなら ブラッグ反射の程度もまた 結晶の完全性に依存しているからであ

る。スパイク反射やブラッグ反射などのX線トポグラフィ写真をとる方法にはちょっとした細工が必要である。しかし方法自身を詳しく述べるのは この連載の目的から逸脱するので 関心のある方は原著\* の方を参照して頂くことにして ここではこれらの方法でえられた結果をのべることにしたい。

\* M. Takagi and A. R. Lang: X-ray Bragg reflexion, "spike" reflexion and ultra-violet absorption topography of diamonds, Proc. Roy. Soc. A, 281, 310—322, 1964; R. Berman (Ed.): Physical Properties of Diamond, Chapter 3, X-ray topography of diamond by A. R. Lang, Clarendon Press, Oxford, 1965

今まで述べてきた4つの方法 すなわち偏光光線を使つての歪み複屈折による方法 紫外線透過率の相違を利用する方法 ブラッグ反射の能力を利用するX線トポグラフィー法 スパイク反射の程度をレコードするX線トポグラフィー法を動員してダイヤモンドの結晶を調べそれぞれの方法によってあらわれてくる結晶内部の不均質性を示す内部構造を比較するという たいへん詳細な研究をおこなったのは 現在東京工大にいる高木ミエさんとブリストール大学のラングである。高木さんがご主人といっしょにブリストール大学にいた頃おこなわれた研究で ダイヤモンドの内部構造に対してなされた貴重な貢献である。この研究の結果を中心としてダイヤモンド結晶内部の不均質性について 次に述べることにしよう。

まず 高木・ラングによる4枚一組の写真をみて頂きたい。図1および2に引用した写真は 同一のダイヤモンドの結晶の厚さ  $0.1\sim 1\text{mm}$  程度の  $\{100\}$  面に平行に切った薄い板について撮影した歪み複屈折 紫外線吸収

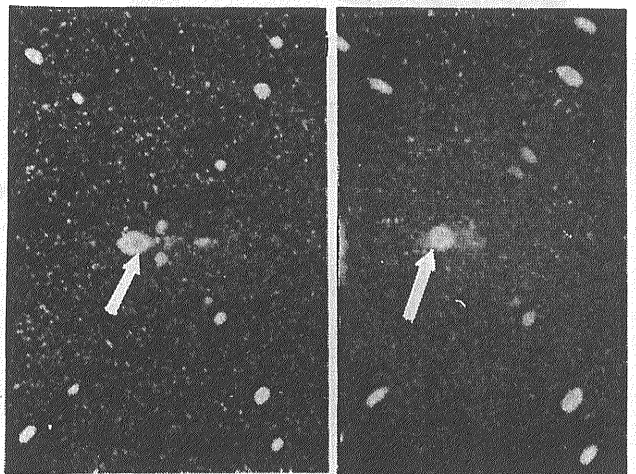


図1 X線スパイク反射  
(a) I型ダイヤモンド (b) II型ダイヤモンド  
中央の  $\{111\}$  回折点(注意(矢印)) (a)では余分の回折点(スパイク)があらわれるが (b)ではそれがみられない (Milledge による)

およびブラッグ反射 スパイク反射によるX線トポグラフ写真である。これらの写真でまず注目されることは肉眼的には無色透明・完全無欠のようにみえたこの試料もその内部はきわめて不均質であるという事実である。

第2にこの結晶が 歪み複屈折 紫外線吸収など用いた方法のそれぞれの性質に関して エッチングによりみられたと同じような累带状の構造を示しており かつそれぞれの累帯が 精粗の差はあれ四つの方法で互に対応しているという事実である。この写真でみられる累帯では 結晶の中心近くでは累帯が細かい {111} 面の繰りかえしで構成されている同心円状 外側にゆくに従ってよく発達した {111} 面よりなる四角形である。

さて 高木らは4つの方法を使って性質の違った約10個のダイヤモンドの結晶の内部構造を詳しくしらべた結果から 次のような結論を導きだしている。

まず スパイク反射の濃度分布と紫外線吸収の程度はほとんど完全に 1 : 1 で対応しており これからスパイク反射をひき起こす原因になっているチッ素の薄板の存在は 同時に紫外線吸収の程度の相違をもたらす原因に

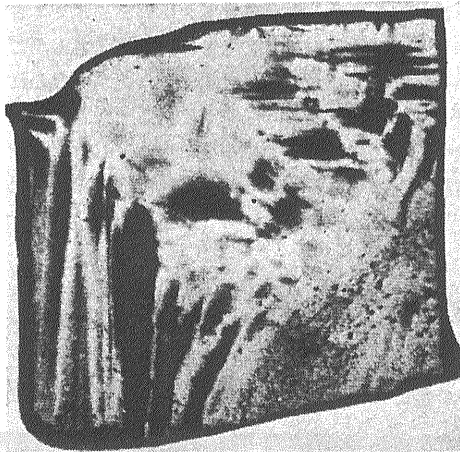
もなっているということが出来る。第2にこれらのチッ素の薄板の密度は 累帯的に変化しているが 一つ一つの累帯内では その中での成長方向の局所的な変化にかかわらず {100} 面上に均等に析出していることが注目される。

第3に紫外線吸収の著しい部分と弱い部分との境が急激にシャープに移り変っていることである。

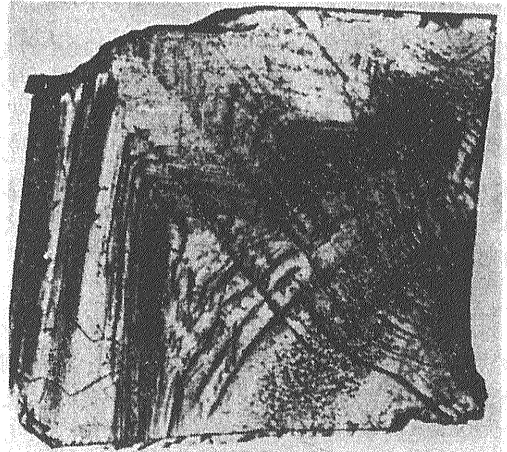
これらのことから ダイヤモンドの成因に関してたいへん重要な2つの推測が生れてくる。

第1に スパイク反射の濃度や紫外線吸収の程度が累带状に変化しており かつそれぞれがチッ素の薄板の密度 したがってチッ素の濃度に比例していることから ダイヤモンドが成長する過程で結晶の析出する母液であるマグマ中のチッ素の濃度が 相当急激に かつくりかえして変化したはずである という推測が生れてくる。

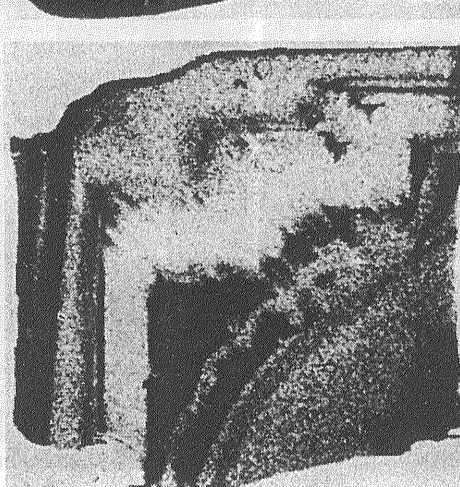
第2に 紫外線吸収の著しい部分と弱い部分との境界がきわめてシャープであることから 不純物としてのチ



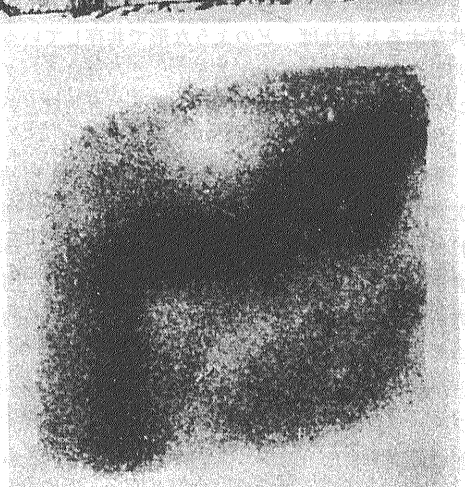
(a) 歪み複屈折



(b) ブラック反射能



(c) 紫外線透過率



(d) X線スパイク反射能

図2 I型ダイヤモンドの結晶内の不均一性 (M. Takagi, A. R. Lang による)



ッ素がダイヤモンド中にとりこまれてから 後の条件の変化で {100} に平行な薄板として析出するまでの間 (チッ素は最初から薄板の形で結晶中にとりこまれたのではなく 均質にとりこまれた上で 一種の焼なまし過程を経験したときに薄板として析出したものと考えられる。この点については いずれ詳しく説明する) に結晶内での個体拡散をほとんど行なわなかったはずだと推測できる。なぜなら もし拡散がおこっていたら チッ素薄板の密度 したがって紫外線吸収やスパイク反射の濃度は結晶全体を通じてきわめて均質で 累帯構造はあらわれない筈だからである。この2つはダイヤモンドの成因を考える上できわめて重要である。

さて 高木・ラングの研究で偏光光線下でみられる線状構造のうちの I 型のダイヤモンドに特徴的な累帯状の構造のもつ意義がかなりはっきりしてきたが 第2のタイプで II 型の結晶に多くあらわれる曇りの目のような線状構造は ダイヤモンドの成因にとってどんな意味をもっているのでしょうか? 実はこれとそっくりの線状構造がダイヤモンド以外の結晶でもみだされている。それは ナイ (Nye) が研究した塩化銀の結晶である。塩化銀の結晶に至みを与えてすべり帯を発生させた試料を偏光下で観察すると ダイヤモンドにみられる曇りの目状の線状構造と驚くほどよく似たすべり帯屈折模様がみられるのである。フランクは両者の模様の酷似に着目して II 型のダイヤモンドの結晶も塩化銀の場合と同様 (ただしはるかに高温の状態下で) 応力をうけた結果 塑性変形が起こり かつそのあとからそれが消え去るほど著しい焼なまし過程を経験していない結晶であろうと推測した。

ダイヤモンドの結晶に塑性変形が起こるのは相当な高温下である。天然のダイヤモンドの結晶を加熱しながら変形実験をおこなって塑性変形が起こりうる温度条件を調べたエバンスの研究結果によると 室内実験の結果では 1,800°C (2,073°K) よりも少し高めの温度以上で塑性変形が起こりうるそうである。もちろんこの結果を 地下深部の高い静水

圧下で起こった天然のダイヤモンドの結晶の場合にそのままではめることはできない。地下深部では エバンスの室内実験よりも大きい剪断応力に耐えることができるだろうから 天然ダイヤモンドの結晶では塑性変形が 2,000°K よりもやや低目の温度で起こっている可能性は十分ある。

さて それならどうして I 型の方は塑性変形を受けた証拠になる曇りの目模様がほとんど発達せず II 型の結晶に限ってこの種の構造が発達するのであるだろうか? という疑問がうかんでくる。この疑問に対する解答もまた I 型と II 型間のチッ素含有量の差にもとめることができる。I 型の結晶はチッ素含有量が II 型よりもずっと高く いわばチッ素と炭素の合金のようなものである。純鉄よりも炭素をわずかに含ませた鉄の方が塑性的にはるかに強くなることは 大部分の読者がよく知っているところであろう。同じような例は金属の世界では無数にみいだせる。したがって同じ温度・圧力条件下で同

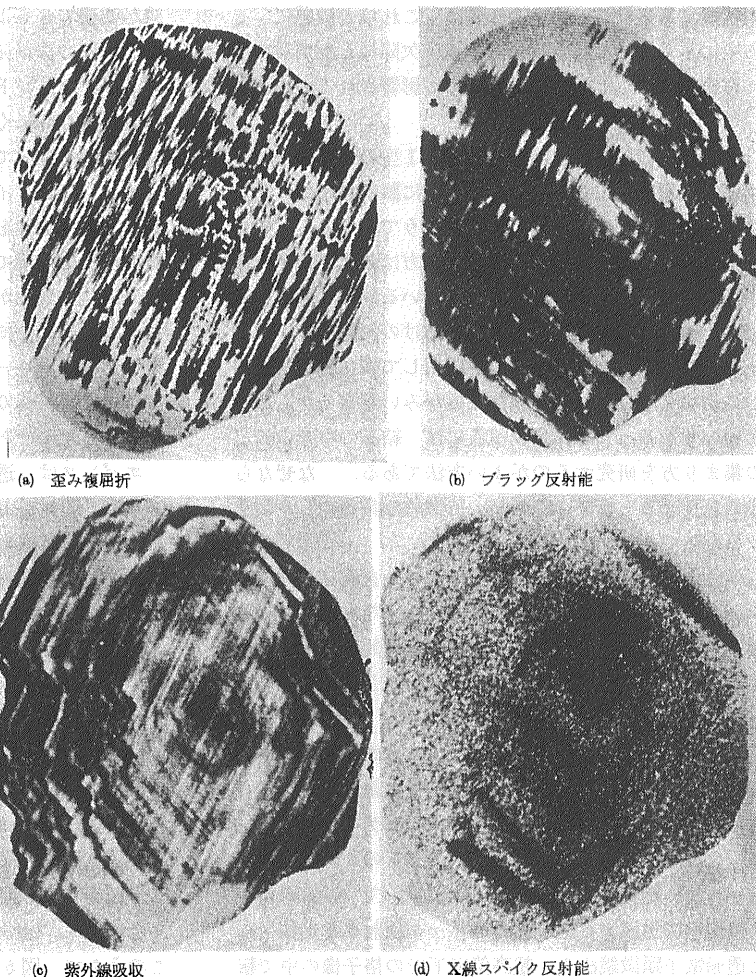


図3 II 型ダイヤモンド結晶内の不均一性 (M. Takagi, A. Lang による)

じ応力をうけてもチッ素含有量の高いI型は著しい塑性変形をうけず 比較的純粋なII型の方がより容易に変形をうけやすいだろうと予測できる。事実 エバンスがおこなった天然ダイヤモンドの結晶についての実験結果によると I型とII型のダイヤモンドの塑性的な強さを比べてみた場合 前者の方がずっと強いことが明らかにされている。また 精密な硬さの比較でも同じ結果がえられている。そこで地下深部で同じ剪断応力をうけたとしても チッ素含有量の高いI型の方は畳の目構造をつくるほど著しい塑性変形を起こさず 生れたままの累帯状構造が残るが チッ素含有量の低いII型は相当ひどく塑性変形を起こして 偏光々線下で畳の目状の構造を示すようになってしまったのだと結論できそうである。II型の結晶についての高木・ラングらの研究結果でも同じ推測がおこなわれている。ごく微量しかふくまれていないチッ素が ダイヤモンドの結晶の物理的性質に対して及ぼす影響の大きさに あらためてびっくりさせられる関係であるといえよう。結晶のしだいで広く固体状態にある物質の物理的性質は これほど敏感に その中にふくまれている不純物や格子欠陥にしがってそれらを生みだした結晶成長の履歴に影響されるのである。

さて 上の説明だけからみると I型のダイヤモンドは塑性変形を全くうけていないように誤解されてしまうおそれがある。しかし 事実はそのではない。いわば程度の問題にしかすぎず II型の方は偏光々線下で観察可能なほどに著しく変形をうけているが I型の結晶ではそれほどひどくはないというだけの話である。だから もしもっと精密な方法を応用して調べれば I型の結晶にも塑性変形をうけた証拠がみいだせるかもしれないのである。それを調べるには 結晶の中での転位の集まり方を研究するのがよい方法である。なぜなら 応力をうけると転位は移動し 特徴的な集合のしかたをするからである。

結晶中に転位がどんな形で存在するかを調べる方法 いかえれば転位の直接観察法はいろいろある。固体の塑性的性質をはじめとする種々の物理的性質が 結晶中にふくまれている転位などの格子欠陥と直接的な関係をもっていることが認識されだしてから 転位の直接観察法は著しく進歩した。それには 今までも述べたようなエッチング法 転位線に沿って金属などを析出させた上で赤外顕微鏡などを使って調べるデコレーション法 ラング法やベルグ・バレット法などのX線トポグラフィ法 超薄片を使って電子顕微鏡下で 転位のまわりの歪みに帰因する電子線のブラッグ反射異常を利用した透過電子顕微鏡法や 超高倍率下での格子像の中で転

位の存在を調べる方法 あるいはモアレ干渉縞を利用する方法など 種々様々の方法がある。

これらの転位の直接観察法のうち ダイヤモンドの結晶に応用し最も効果をあげたのは 透過電子顕微鏡法とX線トポグラフィ法である。まず前者の方法でえられたダイヤモンド結晶中の転位の存在のしかたから説明をはじめ それがダイヤモンドの成因にとつてどのような意義をもっているかを考察してみよう。この方面の研究では エバンスの仕事が光っている。

透過電子顕微鏡法は 格子欠陥の周囲にある原子的なずれやひずみによって起こるブラッグ回折の濃度変化を利用して格子欠陥の像をうる方法であるから まず電子線が透過できる程度に薄い試料を作ることが必要である。透過電子顕微鏡法は1956年ごろからケンブリッジのハーシュ(Hirsch)やポールマン(Bollmann)らによって金属の結晶中の転位を研究するために開発された方法である。金属の試料片を電解研磨することによって電子線が透過できるような超薄片を作製するのに成功したのが この方法が発展しだした出発点である。同じように ダイヤモンドの場合にも電子線が透過できるような厚さ(2,000Å ぐらい)の超薄片がつかれるかどうか成功の鍵を握っている。

エバンスはダイヤモンドの結晶から切りだした{100}面に平行な薄片を 酸素や炭酸ガスの気流中で 750°C程度の温度の下で加熱した。こうするとダイヤモンドの表面層で酸化が起こり その結果金属の電解研磨と同じようにダイヤモンドの薄片が段々と薄くなってゆく。条件をコントロールしながら実験を続けることによって彼は遂に厚さ2,000Å位のダイヤモンドの超薄片の作製に成功したのである。

エバンスは 透過電子顕微鏡法で研究するためのダイヤモンドの試料として 典型的なI型とII型の両極端の結晶を 紫外線や赤外吸収の方法をつかって選びだし その試料を透過電子顕微鏡法でしらべ 2つのタイプの間で 転位像などが基本的にどのように違っているかを追跡したのである。

エバンスの撮影した電子顕微鏡写真の代表的な例を図4から10までに示した。写真でみられるように種々様々の形で転位や積層欠陥(図5)などが存在している。転位には{011}方向に伸びた転位の輪(dislocation loop)(図4, 9) 転位のダイポール(dislocation dipole)(図5, 6) 紐巻状の転位(dislocation helix)(図8) もつれ合った転位(dislocation tangle)(図10) などがみられる。このうちで 図5, 6でみられる転位のダイポール(I型

の結晶にみられた)のような集合の仕方は 塑性変形によって転位が動いた上で多少の焼なましが行なわれたものとしてしか解釈のしようがない。また図9に示したたくさんの転位の集りもフランクによると焼なましの程度の進んだすべり帯にあらわれる転位群として解釈される。この場合はII型の結晶にみいだされた転位の集合である。また図7でみられる転位群は 図9の場合よりも 焼なまし過程が著しくない転位群と解釈されている。このように 透過電子顕微鏡下でみいだされた転位の集合様式のほとんどは結晶成長の過程で結晶中につくられた転位が その後なんらの移動も経験せず 生れたままの形でいるものであると考えることは到底できない。いずれも結晶成長が完了した後に 応力をうけた結果 塑性変形が起こり それによって移動集合した上で ある程度の焼なまし過程を経験した転位の集合様式である。この種の転位の集合様式は 透過電子顕微鏡法だけでなくラング法によるX線トポグラフィー写真上にあらわれる転位像でもみとめられている。たとえば歪み複屈折がほとんどみとめられないようなII型の結晶についてラングがえたX線トポグラフィー写真にみられる転位の配列は 塑性変形の直接の結果と考えるよりも 塑性変形の後から焼なましを経験した結果 転位の上昇運動やポリゴニゼーションが起こってつくられた配列様式である。したがって これらの結果をまとめてみるとダイヤモンドの結晶は 成長完了後に塑性変形をうけしかもその後で焼なまし過程を経験しているはずだとい

うことができる。いいかえれば ダイヤモンドの結晶は地下深部の高い静水圧下で成長した後に マグマの上昇などによって偏圧をうけて塑性変形を起こし しかもその過程あるいは直後に それまでよりも高温の状態下にさらされて焼なまし過程を経験したはずである ということである。

さて 今まで説明してきた透過電子顕微鏡法による観察では 個々の転位の存在の仕方が詳しく調べられ それからダイヤモンドの結晶が成長完了後に経験した履歴について興味深い推測が生れてきたが 結晶全体の中で転位がどのような分布をしているかについては情報を提供してくれなかった。この種の情報を知ることは 結晶成長の過程で転位がどのように形成されそれが成長にとつてどのような役割を果たしているかを知る上で大切である。これにはラング法によるX線トポグラフィーが最も有効である。この方法では細いスリットを通した単色X線を 結晶の特定面で回折が起こるような角度で透過させながら 結晶とフィルムとを同時に平行往復運動をさせることによって 結晶の広い範囲を走査させてX線トポグラフィー写真を撮影するしくみになっている。結晶内での原子配列が完全ないしそれに近ければ その回折強度は非常に弱いのでその部分はフィルム上に感光しないが もし結晶の中に転位のような不完全な部分が存在すると その部分での回折強度がまわりの完全な部分の回折強度よりも強いので フィルム上に黒

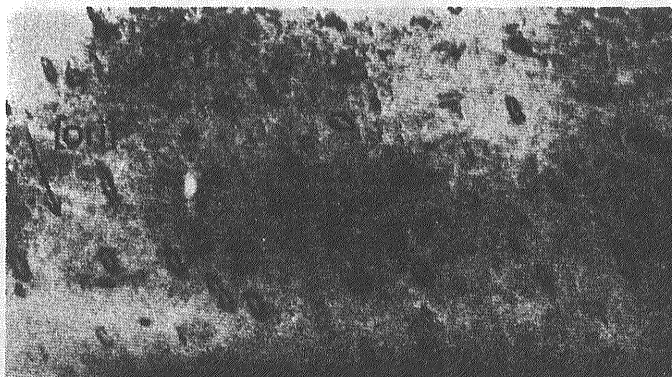


図4 転位の輪 I型ダイヤモンド (T. Evans による) ×67,000

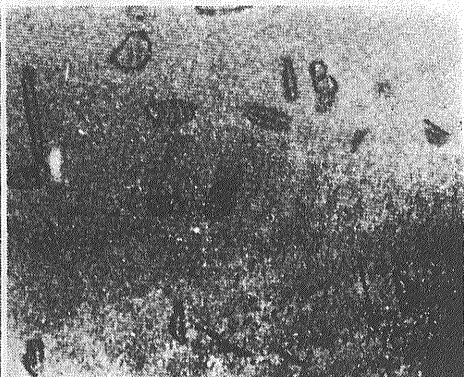


図5 転位のダイボール(伸びた輪)と積層欠陥 I型ダイヤモンドの双晶に観察されたもの (T. Evans による) ×48,000

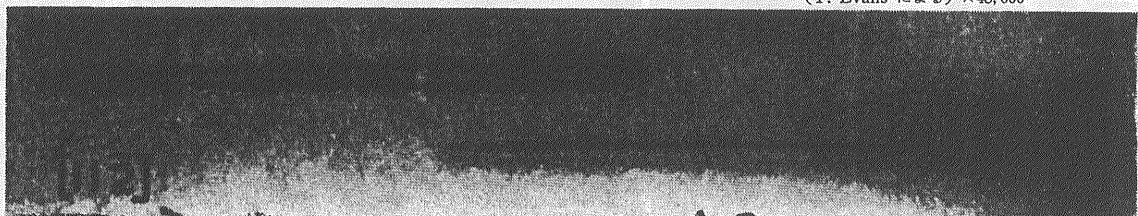


図6 [112]方向に伸びた転位のダイボール I型ダイヤモンド (T. Evans による) ×130,000

く感光する。そこで 特定面で回折が起こる角度でX線を透過させながら 結晶の全面を走査すると 結晶内に不完全な部分がどのように分布しているかが 一目瞭然とフィルム上に印画されるわけである。結晶内での不完全部分の三次元的な分布をしらべようとする と 種々の結晶面について同じ操作をくりかえして何枚もの写真をとる必要があるのはいうまでもないが 唯一枚の写真を撮っても 結晶内での転位などの分布がたいへんよくみえる。

さて この方法はブリストール大学のラングが開発したのでラング法と呼ばれているが 彼はこの方法をつかってダイヤモンドの結晶内での転位の分布状況をたくさんの結晶について調べた。ラングが研究した結果によると 多くのダイヤモンドの結晶に 結晶の中心から出発して結晶面にまで到達する転位線の束がみだせるといふ。その1例はすでにこの連載の3で示したが(図32, 本誌 164号 p. 34) ここでは別の例をラングの論文から引用して紹介しておくことにしよう(図11)。これらの転位線と八面体の面上にみられるトライゴンとの関

係については その際すでに述べてあるからもうこれ以上ふれないことにし ここでは これらの転位線と八面体面上の成長丘との関係について少し詳しく述べておくことにしよう。この点についても 実はこの連載の2で少しふれておいたが……

さて 図11でみられるような結晶の中心から出発し放射状に結晶面にまで達する転位線群は ダイヤモンドのほかにも色々な結晶で観察されている。たとえば水溶液から成長させた塩やその他の結晶についても報告されているし 熱水合成法で育成した人工水晶でも 種子結晶から出発し 放射状に結晶面にまで達する転位の束のみごとなX線トポグラフィ写真が撮影されている。また ダイヤモンドをふくむこれらの結晶では しばしば 結晶の中心からではなく 結晶内部の一点から転位の束が放射状に出発している場合もある。多分成長中に結晶の中にとりこまれた不純物が異方位結晶が核になったのであろう。

これらの例をみると 転位線が成長の最初から終末まで結晶中に生き残っていたことがわかる。 とすると

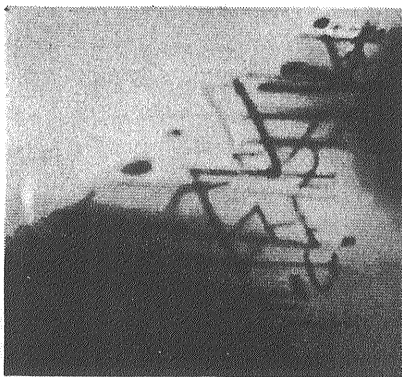


図7 <110>方向に配列した転位 II型ダイヤモンド (T. Evans による) ×53,000

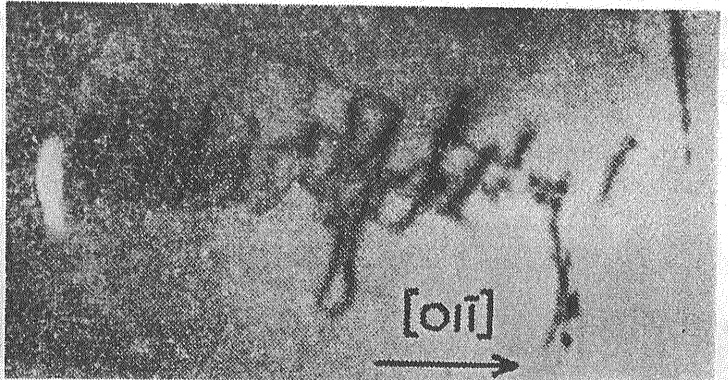


図8 弦巻状の転位 II型ダイヤモンド (T. Evans による) ×110,000

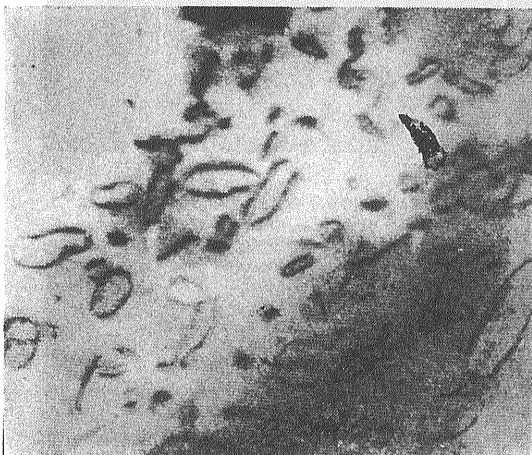


図9 転位の輪の集り II型ダイヤモンド (T. Evans による) ×60,000

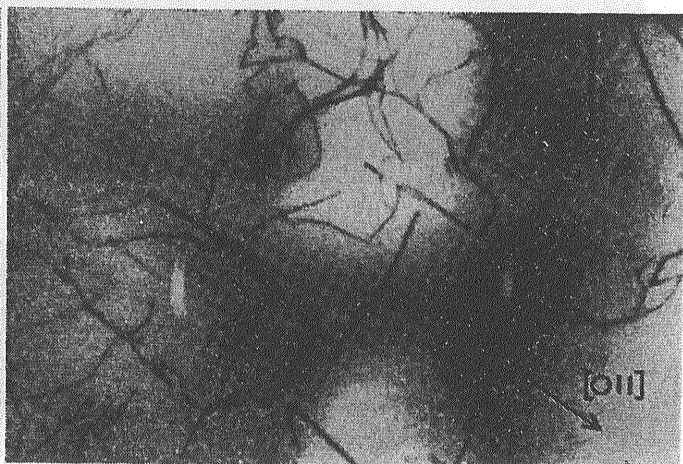


図10 II型ダイヤモンド中の複雑にもつれあった転位 Aでは転位のダイポールが形成されている (T. Evans による) ×62,000



これらの転位線は結晶成長の過程で中心的な役割を果たしたのではなからうかという想像が生れてくる。つまりこれらはラセン転位であり成長はこれらのラセン転位を媒介として進行したのではなからうかという想像である。その点をチェックするためにはこれらの転位線と結晶面上に発達する成長丘の頂点とが1:1で対応しているかどうかを詳細に検討しておくことが必要であろう。ラングは特定の1個のダイヤモンドの結晶をとりあげて転位線と八面体面上に発達する成長丘の頂点との関係を詳しく調べた。

天然のダイヤモンドの結晶はいずれも相当程度の溶解作用をうけているから上の目的に適する試料はたいへん注意して溶解作用をうけた程度の少ない成長模様が余りくずされずに残っている試料を選びだすことが大切である。ラングはごく微弱にしか溶解作用をうけていないダイヤモンドの結晶一個を選びだし八面体面の表面構造を位相差顕微鏡を使って調べかつ結晶のラング写真を撮影した。ラング写真で調べるとこの八面体面に達する転位線は6本ありこれに対して三角形の成長丘は面の中央に2つ稜に2つでありしかも転位線と成長丘の頂部とは対応していないことがわかった。このことからラングはこれらの成長丘が渦巻成長によって形成されたものではなく他の固体が接触した点での優先的な結晶成長によって形成されたピラミッドであろうと推論したのである。彼のこの考えについての私の反論はすでにこの連載の2と4で詳しく述べたが私はラングの考えに素直には賛成できないしまた人工ダイヤモンドの結晶には渦巻成長丘のみごとな証拠がえられているのである。私はこれらの成長丘はやはり渦巻成長によってできた成長丘であろうと考えているのである。さてそれならなぜラング写真上の転位と成長丘の頂点とが1:1で結びついていないのだろうか？この点の解決は将来にゆだねられた問題であるが1つの可能性として結晶ができたあとから応力をうけて転位が動いてしまったために1:1の対応がみられないのであろうと考えることができよう。すでに度々述べたようにほとんどすべてのダイヤモンドの結晶が成長完了後に応力をうけて塑性変形を経験している。その結果として既存の転位が移動集中した証拠が透過電子顕微鏡法やラング法でえられた転位像にたくさんみいだされているわけである。

またラングが考えるように異方位結晶の接触点における優先的な結晶成長によって成長丘ができたとする成長丘の頂点に異方位結晶の存在の証拠が残されているかあるいは異方位結晶が結晶中にとりこまれていると

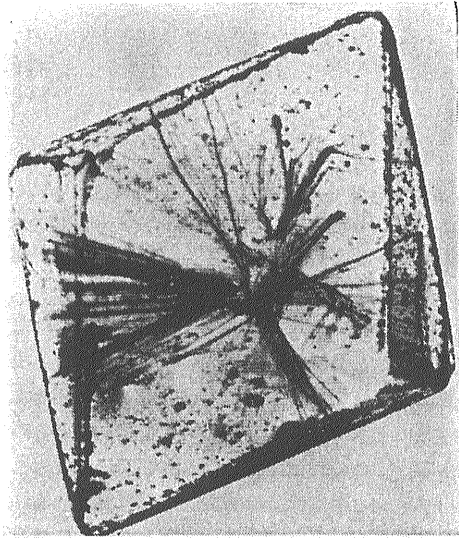


図11 ダイヤモンド八面体結晶のラング法によるX線トポグラフィ写真 黒い線の束が転位線の束  
(Lang; Physical Properties of Diamond, R. Berman Ed. より)

いう証拠がラング写真上にとらえられるはずである。しかしいずれの証拠も今までの研究ではえられていないのである。

こうしていろいろな証拠を検討してみるとラングのいうように八面体面上の成長丘が渦巻成長機構によって形成されたものではなく異方位結晶のまわりの優先的な結晶成長によつたものだと結論してしまうのはいささか早急すぎるようである。いずれの機構にしろ決定的な証拠をあげるためには溶解作用をまったく経験していない生れたままのフレッシュな結晶面を探しだすことが必要である。そのような結晶はダイヤモンド中にとりこまれたダイヤモンドの結晶だけであろう。ただその場合母体のダイヤモンドを割って包有されているダイヤモンドの結晶面をこわさないでとりだすことは仲々容易でない。そのためダイヤモンド中のダイヤモンド包有物の結晶面の表面構造についての詳しい観察はまだ行なわれていないようである。

ダイヤモンド中に包有されている異方位のダイヤモンド結晶が成因を考える上で大切な手掛りを与えてくれるだけでなく包有物として入っている異種の鉱物もまたダイヤモンドのおいたちを知る上では重要な意味もっている。なぜなら包有鉱物の種類や入り方はダイヤモンドが育ったときの環境を示してくれるからである。そこで来月号ではもっぱらダイヤモンド中の包有物について解説することにした。(つづく)

(筆者は鉱石課長)