

## 論文内容の要旨

# 分光測定による天然ダイヤモンド生成環境の推定 及び 人工ナノ多結晶ダイヤモンドのレーザ加工特性評価 (Spectroscopic estimations of natural diamond formation conditions and microscopic characterization of laser machining of artificial nano-polycrystalline diamond)

小竹翔子

ダイヤモンドは炭素の高圧相であり、その特異的な性質から地球科学的にも材料科学的にも興味深い物質である。本論文では天然ダイヤモンドと合成ダイヤモンドを対象とし、その生成環境の推定と加工特性に関する研究を行った。

## I. 顕微ラマン分光法を用いたダイヤモンドの生成温度圧力条件推定

天然ダイヤモンドの多くは、地球深部で結晶成長する際に、周囲に存在していた岩石や流体を包有物として取り込むことが知られている。地球内部の鉱物分布やダイヤモンドが生成する環境を考察する上で、ダイヤモンド中に包有物を取り込まれた環境（温度・圧力条件）の情報は重要である。

ダイヤモンドの生成温度・圧力条件は、包有物周辺の残留圧力を用いることで非破壊で推定可能である。ダイヤモンドが地球深部から地表へと上昇する過程では、温度及び圧力が減少するため包有物とダイヤモンドの体積が変化し、包有物は圧縮化におかれ、差応力を受けることが知られている。ダイヤモンドのラマンスペクトルの圧力依存性を利用し、ダイヤモンド中の残留圧力の空間分布を顕微ラマン分光法によって測定した。残留圧力によるわずかな波数の

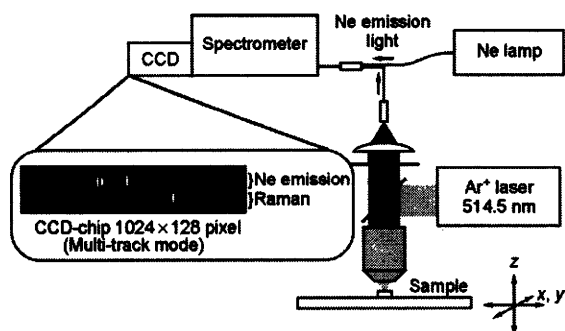


Fig. 1 Schematic illustration of the three-dimensional Raman mapping system equipped with a sequential wavenumber calibration system.

差を検出するためには、高波数分解能が必要となる。そこで、Fig.1 に示すようなネオン標準光を用いた波数校正機構を備えた3次元ラマンマッピング測定システムを製作し、包有物周辺のわずかな残留圧力の測定を可能にした。

本研究で用いたロシア産天然ダイヤモンド試料は、2種の異なる鉱物(オリビンとクロマイト)を包有物として取り込んでいる (Fig.2)。紫外励起の蛍光像によって観察されたダイヤモンド結晶の成長縞から、それら二つの包有物は同じ成長過程で取り込まれたことが明らかとなった。

顕微ラマンマッピング測定から得られた包有物周辺の残留圧力値を、温度圧力変化に伴う弾性変形と等体積線に基づいたモデルを用いて検討した。このモデルでは、包有物とホストのダイヤモンドの空隙の体積が地球深部のダイヤモンドが包有物を取り込んだ環境 (温度  $T_s$ , 圧力  $P_s$ ) と、噴出後の地表での環境で一致すること次の式で仮定している。

$$P_r = \{T_s(A_h - A_i) - P_s(B_h - B_i)\} / B_i \quad (1)$$

$P_r$  は残留圧力、 $A_h, B_h, A_i, B_i$  はそれぞれホストのダイヤモンドと包有物の熱膨張係数と圧縮率である。ダイヤモンド中の残留圧力は、ラマンスペクトルによって決定した。式(1)は二つの変数、 $P_s$  と  $T_s$  を含んでいるため数学的に解くことができない。先行研究では、 $T_s$  をダイヤモンド中の窒素の集結状態や鉱物温度計を用いて推定することで、 $P_s$  を求めていた(例えば Izraeli et al., 1999)。

本研究では、他の岩石学的な情報を用いることなく、 $T_s$  と  $P_s$  を同時に求める新しい手法を提案した。唯一の制約は、ダイヤモンドが同じ温度圧力環境で二つの異なった種類の包有物を取り込んでいることである。先述した通り、今回測定したダイヤモンドはこの条件を満たしている。ダイヤモンドと二つの包有物オリビン、クロマイトの等体積の関係を、(1)にあてはめることで、それぞれの包有物について式をつくり、得られた式を連立方程式として解くことで、 $P_s$  と  $T_s$  の値を得ることができる。今回の測定から、オリビン周辺で 0.69 GPa、クロマイト周辺で 0.75 GPa という最大残留圧力値が得られ (Fig.3)、ダイヤモンドが包有物を取り込んだ圧力約 3 GPa と、温度約 450°C という値が求められた。得られた値はダイヤモンドの安定領域に入るが、ダイヤモンドが生成される典型的な上部マントルの温度圧力条件と比較するとかなり低いことが分かった。

今回の手法で推定したダイヤモンドの生成温度圧力条件が低い値となった理由として、①今回用いたモデルでは、弾性変形のみを仮定していたが、実際には塑性変形も生じていた、②測定の空間分解能が十分でなかったという二つの可能性が考えられる。

本研究によって、ダイヤモンドの生成環境を推定する際に、ダイヤモンドの塑性変形や、測定の空間分解能を考慮する重要性が示された。

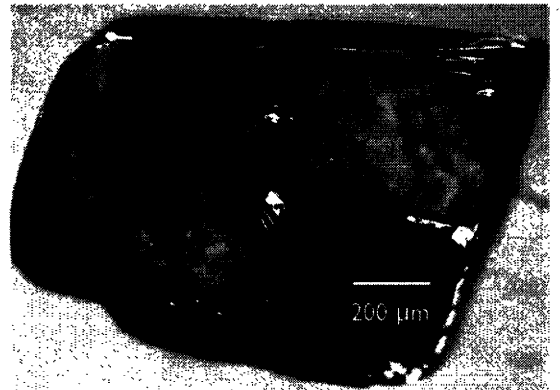


Fig. 2 Photomicrograph of the diamond sample. The dotted square area was scanned with the three-dimensional Raman mapping technique.

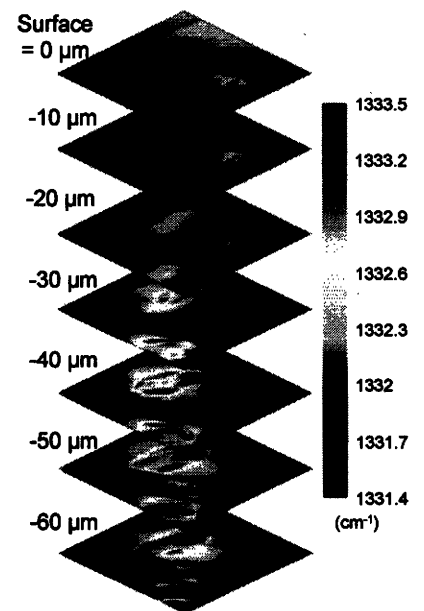


Fig. 3 Three-dimensional Raman map stacking from sample surface to the deeper part of the samples.

## II. 下部マントルの酸化還元状態の推定

地球内部の酸化還元状態の指標として、マントル由来鉱物中の鉄の価数が用いられてきた。しかし、下部マントル鉱物中の鉄の価数は、酸化還元状態ではなく鉱物の結晶化学的な制約によって決まることが報告された。そこで鉄に代わる元素として、クロムに着目した。クロムは地球上の鉱物中では  $\text{Cr}^{3+}$  と  $\text{Cr}^{6+}$  としてのみ存在している。しかしながら、月の玄武岩中など非常に還元的な環境に存在する鉱物中からは  $\text{Cr}^{2+}$  が報告されている。そのため、鉱物中に  $\text{Cr}^{2+}$  が存在することは還元的な環境の指標と成りうる。

下部マントル鉱物を包有物として取り込んだダイヤモンドは、我々が手に入れられる最も地球深部の物質であり、下部マントルの情報を直接的にもたらす唯一の試料である。本研究では、天然下部マントル鉱物であるフェロペリクレス中のクロムの酸化状態を、X線吸収端近傍構造 (XANES) を用いて調査した。

3つのフェロペリクレスについて、クロム K 端 XANES スペクトルを測定した。それらの包有物は下部マントル由来のダイヤモンドから取り出されたものである。XANES スペクトルは、高エネルギー加速器研究機構、フォトンファクトリーのビームライン 4A で測定した。 $\text{Cr}^{2+}$  の相対含有量は Eeckhout ら(2007)の手法を用いて算出した。

得られた XANES スペクトル (Fig.4) から、天然フェロペリクレス中には2価のクロムが存在することが明らかとなり、下部マントルは還元的な環境であることが示唆された。また、試料中の2価クロム濃度は試料間で3から10%の間で異なっていた。そのため、フェロペリクレス中のクロムの価数は、下部マントル環境の酸化還元の指標と成りうる。

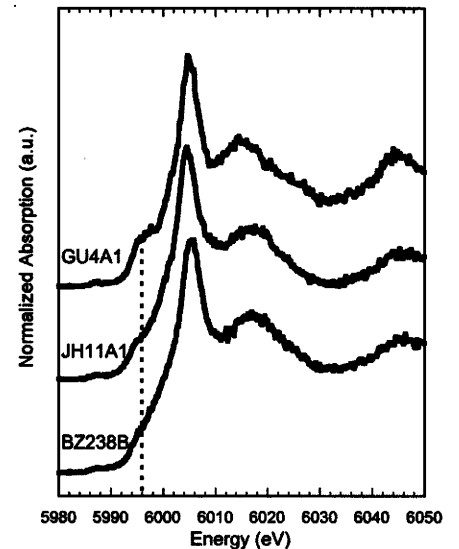


Fig. 4 Cr K-edge XANES spectra of natural ferropericlase samples. The dotted line represents the shoulder peak attributable to the  $\text{Cr}^{2+}$  component.

## III. ナノ多結晶ダイヤモンドのレーザー加工特性

高温高圧の条件でグラファイトの直接変換によって合成されたナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) は、透光性が良く、劈開が無い、また単結晶ダイヤモンドよりも硬度が高いなどの特徴を持つことから、高圧発生装置のアンビルや耐摩耗工具としての応用が期待されている。しかし、従来用いられてきた機械的な手法での加工が困難であった。そこで NPD の有望な加工方法としてレーザー加工に着目し、単結晶ダイヤモンドと NPD のレーザー加工特性を比較した。

ナノ秒パルスの近紫外レーザーを用いて、NPD と単結晶ダイヤモンド (Type Ib) にレーザー微細加工を施し、加工溝の微細構造を走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡を用いて調べ、加工表面をラマン分光法を用いて同定した。加工溝の深さや、表面粗さの比較から、単結晶ダイヤモンドよりも NPD においてレーザー加工法はより効果的であることが示され、ダイヤモンドのレーザー加工に伴う光と物性の相互作用に新たな見識を得た。