2Ap11 静水圧下における多面体状グラファイトの構造変化

(産総研炭素センター^A、物材機構物質研^B、名城大理工^C、三重大工^D) 〇中山敦子^A、竹村謙一^B、飯島澄男^{A, C}、平原佳織^C、小海文夫^D、古賀義紀^A

【序】グラファイトの高圧物性研究の主流は、やはり、ダイヤモンドへの直接変換[1]である。最近で は様々な形状を持つナノ炭素化合物が作られるようになり、ナノチューブ[2]、ピーポッド[3]などを利 用し、出発物質の形状効果をねらった高圧ダイヤモンド合成の研究が注目されている。グラファイト は加圧すると層間隔の収縮により体積が減少し、ひとたび高電導を示す[4]。圧力が高くなるにつれて グラファイト層の横滑り、面のバックリングが起こり、sp³結合を作りやすい状態へと変化する[5]。結 晶性の良いグラファイトは、室温、15GPa付近で六方晶ダイヤモンドへ転移し[6]、絶縁化する。

かねてより単一分子結晶の圧力誘起金属化に興味があり、構造的な視点から金属化のメカニズムを 議論してきた[7]。だから、炭素の圧力誘起金属化は興味深い。仮にグラファイトが転移しなければ、 層間距離を異常に短縮させることで3次元ネットワークの形成を狙うことができ、圧力誘起金属化も 期待できる。しかし、構造は2次元的で、限度を超えた加圧はダイヤモンド相への転移を誘起し、本 来の高い導電性を失ってしまうから、これまでは不可能だと思っていた。

最近、我々はレーザーアブレーションにより平均粒径サイズが 300nm の多面体状グラファイト、通称"G-balls"を得た[8]。G-balls は turbostratic ではあるが、結晶性は比較的良い。透過電子顕微鏡(TEM) 観察の結果からは G-balls の 2 次構造が同心多角形で閉殻構造をとることを示唆している。G-balls が concentric な閉殻構造を持つならば、高圧下では横滑りが抑制されグラファイトとは異なる高圧物性を 示すことが期待される。そこで、G-balls とグラファイトのトポロジーの違いを高圧物性研究を通じて 検証してみることにした。ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて、G-balls の非静水圧条件下での 高圧下X線回折実験および電気抵抗測定をおこない、40GPa を超えた圧力下でもグラファイト相を維 持すること、30GPa 以上で金属的挙動を示すことを明らかにした[9]。

通常、非静水圧下では試料は不均一に変形するため、相転移圧力が変わる、原子位置の不確かさが 増大する等の問題が発生する。さらに、DACを用いてX線回折実験をおこなった場合、セルの構造上 の問題で、d値が静水圧下で検出された値に比べて大きくなる[10]。今回は、より高い圧力で精度良い 結果を得るために、圧力媒体に He および Ne を用い、準静水圧条件で 53GPa までの G-balls の高圧X 線回折実験をおこなった。

【方法】キュレット径 0.3mm、高さ 1.5mm のダイヤモンドアンビル上に厚さ 40µm、穴の径 100µm の ステンレス製ガスケットをセットし、G-balls とルビーボールを詰めた。物材機構の高圧ガス充填装置 を用い、180MPa の He ガス、又は、Ne ガスを DAC に充填した。当初、圧力媒体に He を使用した。 静水圧性を高めるために試料の量を少なくして He の割合を増やしたところ、アンビル表面のキズや内 部のクラック等に He が入り込むためか、アンビルが 20~30GPa 付近で頻繁に割れた。He より原子直径 の大きな Ne ガスを使用することで、53GPa までの加圧実験に成功した。加圧はギアボックスを用いて おこない、圧力はルビー蛍光法[11]により決定した。角度 分散法による高圧粉末X線回折実験は、KEK、PF、BL-18C にておこなった[12]。波長 0.6198ÅのX線を 40µm のコリ メーターで絞り、室温で2時間照射した。検出にはイメ ージングプレートを用いた。

【結果および考察】構造の圧力変化は、圧力媒体に依存 しないことがわかった(図1)。このことは、静水圧性に かかわらず圧力を三次元的に分散することができる閉殻 構造を持っていることを意味する。43GPa以下で見られ たグラファイトの002、100、101反射は45GPa以上では 見えなくなり、その後53GPaまで新しいピークが現れな かった。53GPaでラマンスペクトルを測定したところ、 D-バンド、G-バンド共に観察されなかった。G-ballsのグ ラファイト相は、45GPaで何らかの相へ転移したと思わ れる。

静水圧環境下では、加圧による結晶性の変化が確認さ れた。G-balls は turbostratic 構造のため、101 反射強度は 結晶性の良いグラファイトに比べてかなり弱い。この反 射は、5~14GPa の圧力範囲で、10GPa で強度が最大にな るような強度変化を示すことがわかった(図2)。入れ子 になった多面体が加圧によって内部で動くことにより、 グラファイト面の a 軸上でのわずかな横滑り等が生じ、 一時的に結晶性が良くなったためと思われる。



図1 G-ballsの c/c₀の圧力変化

*Neを用いた 20~45GPa の結果は当日発表予定



図 2 G-balls の 101 反射強度の圧力変化

HR-TEM 像による構造の直接観察により、G-balls 内部構造の詳細が明らかとなった。G-balls の中心 付近まで空洞がないこと、グラファイト層は閉殻構造をとることを確認した。G-balls が空洞になって いないことは、相転移が起きにくい要因の一つであると考えられる。また、グラファイト層は 15~25 層おきに幅 0.6nm 程度のギャップが存在すること、多面体の角のところには空隙が存在することが確 認された。どれも、多面体をつくるために生じた歪みを緩和するために出来たものではないかと思わ れる。量子的に存在するギャップの存在は、高圧下の伝導メカニズムに影響を与えるものと思われる。 【参考文献】[1] T. Irifune *et al.*, *Nature* **421**, 599 (2003), [2] M. Popov *et al.*, *PRB***65**, 1843 (1998), [3] A. San-migel *et al.*, *The joint 19th AIRAPT-41st EHPRG, Poster contributions*, P129 (2003), [2] M. Popov *et al.*, *PRB***65**, 1843 (1998), [3] A. San-migel *et al.*, *PRL***74**, 4015 (1995), [6] T. Yagi *et al.*, *PRB***46**, 6031 (1992), [7] A. Nakayama *et al.*, *PRB***64**, 064104 (2001), A. Nakayama *et al.*, *PRB***62**, 8759 (2000), [8] F. Kokai *et al.*, *Appl. Phys. A***77**, 69 (2003), [9] 中山他、分子構造総合討論会講演要旨集 p138 (2002), [10] A. K. Singh *et al.*, *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7**, 205 (1998), [11] Chang-Cheng Zha *et al.*, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **97**, 13494 (2002), [12] KEK 放射光施設共 同利用実験課題番号 No2002G226.