

天然及び合成宝石、特にダイヤモンドの組成・物性・微細
組織のキャラクタリゼーションとその応用鉱物学的研究

Characterization of natural and synthetic gem minerals and their applied
mineralogy

— with special references to compositions , physical properties and
fine textures in diamond —

平成 24 年 2 月博士（学術）申請

北脇 裕士

要旨

宝石質のダイヤモンドは、すべてが単結晶であり、見掛け上透明で完全性が高い。しかし、完全に均質一様ではなく、その内部には、成長分域、成長縞、転位の空間的分布、包有物などとして不完全性あるいは不均一性を有している。成長過程やその後に経験した履歴を直接見ることができない天然の結晶では、これらの不完全性・不均一性は、結晶成長の環境及び履歴を知る上で重要な情報源となる。結晶成長の履歴の解釈には、単結晶の内外部の諸特徴を詳細に解析する手法が取られ、通常、限られた数の試料が対象であるが、本研究では鑑別・鑑定に供された総計 10 万個以上に及ぶ多数のダイヤモンドを対象とした。これらには宝石ダイヤモンドとしても希少な天然着色ダイヤモンドを 15000 個以上、合成ダイヤモンド 200 個以上、放射線照射や HPHT 処理に因る着色処理ダイヤモンド 1200 個以上が含まれており、非破壊を前提とした紫外・可視領域分光分析、赤外領域分光分析、顕微ラマン分光分析、フォトルミネッセンス (PL) 分析及びカソードルミネッセンス (CL) 分析等の手法を用いて組成、物性及び組織のキャラクタリゼーションを試みた。

宝石ダイヤモンドはその流通形態から個々についての産地を知ることは困難である。しかし、宝飾品として流通する大量の個体を検査することで、地球上に広く産する天然ダイヤモンドを満遍なく精査できるものと思われる。ここで得られた地球産天然ダイヤモンドに関する成長過程や成長後の履歴等に関する知見は、宝石質という条件下ではあるが直接的及び間接的に地球科学の発展に寄与できるものと考えられる。

- 1.天然ダイヤモンドの結晶に見られる溶解、塑性変形、放射線照射の痕跡は、これまで個別に論じられてはいたが、本研究において、結晶成長→塑性変形→溶解作用→自然放射線の照射等の一連の履歴を示すものがあることが明らかになった。
- 2.包有鉱物の観察頻度から、キンバーライト起源（宝石ダイヤモンドのほとんど）のダイヤモンドは、統計的に P-タイプ≫E-タイプであったが、ランプロアイト起源（産出が限定的）では、P-タイプ≪E-タイプと比率が逆転していることが判った。
- 3.CL 法の観察において、PBC 解析法で予測されたとおり、ほとんどの天然ダイヤモンドは{1 1 1}面のみの成長で形成されていることが実証され、無色～ほぼ無色の宝石ダイヤモンドの大部分は駆動力の小さい平衡に近い状態での結晶成長が行われたことが確認された。{1 1 1}面と{1 0 0}面の 2 種の結晶面が共存して成長したいわゆる Mixed-habit Growth のダイヤモンドが出現する頻度は、従来、1/1000 程度と予見されていたが、キンバーライト起源のダイ

ダイヤモンドでは 1/100 以下、ランプロアイト起源の I 型のピンク系ダイヤモンドでは、1/3~1/10 と極めて出現頻度が高いことが明らかとなった。また、ランプロアイト起源の場合、含有する水素濃度も高く、Mixed-habit Growth に高濃度の水素が関与することが示唆される。

4.ダイヤモンドは窒素含有量が少ない程、塑性変形における歪複屈折をこうむっていることが分かり、高温高压実験においてこれを確認した。さらに“dislocation networks”が塑性変形で発生することを実証し、新たな塑性変形に由来する CL スペクトルを見出した。

5.宝石質ダイヤモンドの窒素濃度はほとんどが 200ppm~600ppm 以上で、ほぼすべてが地質学的な時間軸で凝集していることが分かった。これらは、ダイヤモンド形成期の上部マントルの窒素の存在状態を反映しており、ダイヤモンドを産出する地域ではほぼ窒素濃度が平均化していたことが示唆される。

6.天然には黄色、緑色、青色及びピンク色等の希少なカラー・ダイヤモンドが存在する。本研究では、これらの色と発色に関与するカラーセンタとの系統的な関連付けを行い、各色の着色原因と発色のメカニズムを明らかにした。

7. HPHT 処理（高压下での熱処理）の着色実験を行い、処理前後の詳細なキャラクター化を行った。この実験及び商業的に処理されたダイヤモンドの分析から、これらの処理による色変化のメカニズムを解明し、その検出方法確立した。この研究は、単にダイヤモンドの着色処理検出法の確立に留まらず、ダイヤモンドの物性の動的変化を記載することであり、ダイヤモンドの基礎的な物性を理解する上で意義が深い。

ダイヤモンド単結晶の合成技術は工業製品として安定的に供給できるレベルに達しており、今日では天然で見られるほとんどのタイプや色の宝石質合成ダイヤモンドが製造されるまでになっている。

8.本研究では宝飾用に供されている高温高压法及び CVD 法による高品位の単結晶合成ダイヤモンドについても詳細なキャラクター化を行った。高压法合成ダイヤモンドは金属溶媒中で成長するため、天然とは異なったモルフォロジーを示す。{1 1 1}面のみならず、{1 0 0}面も良く発達した六・八面体の結晶形をとるのが一般的で、金属溶媒の種類や温度によっては、{1 1 0}や{1 1 3}面を伴うことがある。これらの諸特徴は、CL トモグラフで明確となり、PL 分析では金属溶媒に由来する種々の発光中心が得られた。CVD 合成法では、CL トモグラフにおいて{1 0 0}方向への特有の層成長が確認され、Si-V 等の天然には見られない特徴的な PL スペクトルが確認された。

本研究では、これらダイヤモンドの天然と合成の組成、物性及び組織の相違をまとめ、応用鉱物学を基礎とした宝石ダイヤモンドの鑑別方法を構築した。

Abstract

All the gem-quality diamonds have been cut from single crystals and they appear transparent with high perfection. In practice, inside of them are not perfectly homogeneous but growth sectors, growth bands, spatial distribution of dislocation or inclusions are contained, giving the crystals imperfection or heterogeneity. In natural crystals, about which we do not know their growth process or succeeding history of experiences directly, such imperfection or heterogeneity can provide us important information to understand the environment and history of their growth. To interpret their growth histories, detailed analysis on every characteristic inside and outside of the single crystals is conducted, generally covering only a limited number of samples. In this study over a hundred-thousand pieces of diamond in total, which have been submitted to identification or grading tests, were targeted for the analysis. The samples included more than 15000 pieces of naturally coloured diamond, which were rare even as gem diamonds, over 200 pieces of synthetic diamond and more than 1200 pieces of colour-treated diamond with irradiation or HPHT treatment. They were analysed by spectrometers in UV-visible and infrared regions, a micro-Raman spectrometer and a Cathodoluminescence (CL) spectrometer on the premise of nondestructive testing for characterisation of their composition, physicality and structure.

A locality of each gem diamond is almost unascertainable considering its distribution system. However, by inspecting a vast amount of individual gem diamond circulating on the gem or jewellery market it will be possible to make thorough examination on natural diamonds which are from many geological localities on the earth. I believe that the information on growth process or succeeding history in natural diamonds that came out of the earth obtained from this study will contribute directly or indirectly to a development of geosciences, although it is in limited category of gem quality diamonds.

1. The evidences of dissolution, plastic deformation or exposure to radiation seen in natural diamonds have been discussed individually to date. This study proved that some samples showed a series of history: crystal growth → plastic deformation → dissolution → natural irradiation.

2. Observation frequency of included minerals revealed that in diamonds with Kimberlite origin (that occupy most of gem diamonds) the number of P-type crystals were more than three-times of E-type, whereas in diamonds with lamproite origin (production is limited) E-type overwhelmed P-type.
3. In observation by CL, as it was presumed in PBC analysis, it was established that most of natural diamonds were formed by {111} growth only, thus it was confirmed that majority of colourless to near colourless gem diamond crystals have grown under the condition of small driving force, i.e., almost equilibrium. Frequency of occurrence of so-called Mixed-habit Growth diamonds, in which two kinds of crystal faces {111} and {100} coexisted and mutually grew, was predicted about 1/1000 in the past, but it was much higher with the frequency less than 1/100 for Kimberlite origin diamonds and between 1/3 and 1/10 for lamproite origin type I pink diamonds. Lamproite origin diamonds also showed high concentration of hydrogen, which indicates elevated concentration of hydrogen will be related to the Mixed-habit Growth.
4. Diamonds are proved to accept more anomalous double refraction due to distortion by plastic deformation when it contains less nitrogen, and this was confirmed by a HPHT examination. In addition, it was demonstrated that "dislocation networks" have been produced by plastic deformation and a new CL spectrum originating in plastic deformation was discovered.
5. Nitrogen concentration in most of gem diamonds were over 200 ppm ~ 600 ppm, and almost all were aggregated in a geological time scale. This reflects the existence state of nitrogen during diamond formation in upper mantle, and nitrogen concentration was presumably nearly averaged in diamond-producing geological regions.
6. Natural colour diamonds such as yellow, green, blue or pink are rare but do occur. Colour centres that were involved in colour production in crystals and those colour hues were systematically associated to reveal the cause of each colour and a colour-producing mechanism.
7. I performed colouring experiment by HPHT treatment (heat treatment under high pressure) to figure out detailed characterization before and after the treatment. From this study as well as the analysis on commercially treated diamonds, we found out the mechanism of colour alteration by such treatment and established its detection. This study is

not only for the establishment of colour treatment detection in diamonds but also for recording of dynamic alteration in diamond physicality, which provides significant role to understand basic physicality of diamond.

8. High-quality synthetic single crystal diamonds produced by HPHT method and by CVD method for gem use were also investigated in this study for their detailed characterization. HPHT synthetic diamonds have been grown in metal solvent and show morphology different from that of natural diamonds. They generally show cube-octahedral crystal form in which {111} as well as {100} faces have been well developed, or even with {110} and {113} faces according to the type or temperature of the metal solvent. These characteristics were well observed in CL tomography and various luminescent centres derived from the metal solvent were obtained by PL analysis. In CVD synthetic diamonds, unique layer growth in {100} direction was confirmed by CL tomography and characteristic PL spectra unseen in natural diamonds such as Si-V were confirmed. Through this study we summarised differences between natural and synthetic diamonds in their composition, physicality or structure and constructed gem diamond identification based on an applied mineralogy.

要旨

Abstract

第1章. 序論.....	1
1-(1). ダイヤモンドの基礎.....	1
①ダイヤモンドの物性.....	1
a. 【結晶構造】 b. 【化学組成】 c. 【劈開】 d. 【硬度及び靱性】	
e. 【電気伝導】 f. 【熱伝導】 g. 【屈折率及び分散度】	
h. 【蛍光及び燐光】	
②天然ダイヤモンドの起源と分布.....	4
a. 【天然ダイヤモンドの成因】	
b. 【世界のダイヤモンド産出状況】	
③天然ダイヤモンド：地球科学としての重要性.....	6
a. 【包有物による地球深部の情報】	
④宝石としてのダイヤモンド.....	9
⑤合成ダイヤモンド	11
a. 【合成ダイヤモンドの用途】	
b. 【ダイヤモンド合成の歴史】	
c. 【高温高压法】	
d. 【CVD 法】	
1-(2). 関連する先行研究	19
①天然ダイヤモンドの成長履歴	19
a. 【成長履歴の観察】	
b. 【結晶のモルフォロジー】	
c. 【多面体結晶のモルフォロジー】	
d. 【PBC 解析法】	
e. 【ダイヤモンドの基準モルフォロジー】	
f. 【Mixed-habit growth】	
g. 【成長後の履歴】	
②合成ダイヤモンドの成長	26
a. 【高压法合成ダイヤモンドのモルフォロジー】	
b. 【CVD 法合成ダイヤモンドのモルフォロジー】	
③ダイヤモンドの欠陥及び光学中心	30

- a. 【窒素に関連する光学中心】
- b. 【ホウ素に関連する光学中心】
- c. 【水素に関連する光学中心】
- d. 【ダイヤモンドのタイプ】
- e. 【窒素の凝集過程】
- f. 【ダイヤモンドの着色に関与する主な光学中心】

第2章. 本研究の立場と研究目的.....38

- 2-(1). 応用鉱物学の一分野としての宝石学.....38
- 2-(2). 宝石ダイヤモンド研究の課題と問題点.....39
- 2-(3). 研究目的40

第3章. サンプルと分析方法42

- 3-(1). サンプルの種類及び数.....42
- 3-(2). 宝石ダイヤモンド分析の制限.....45
- 3-(3). 分析方法各論.....47
 - ①赤外分光法
 - ②紫外 - 可視分光法
 - ③顕微ラマン分光法
 - ④フォトルミネッセンス (PL) 分光法
 - ⑤カソードルミネッセンス (CL) 法
- 3-(4). 測定条件.....55

第4章. 結果.....57

- 4-(1). 宝石天然ダイヤモンドの観察及び分析結果 57
 - ①外部特徴：溶解と自然照射 57
 - ②内部特徴：包有鉱物と成長履歴..... 62
 - a. 【包有鉱物の種類及び頻度】
 - b. 【CL 法による成長履歴の研究】
 - c. 【Mixed-habit growth】

③歪複屈折：塑性変形及び高圧処理実験	88
a. 【ダイヤモンド中の歪複屈折】	
b. 【塑性変形の高圧処理実験】	
④窒素濃度と凝集	100
a. 【宝石ダイヤモンドのタイプ】	
b. 【宝石ダイヤモンドの窒素の凝集】	
c. 【窒素濃度の測定方法】	
d. 【宝石ダイヤモンドの窒素濃度】	
4-(2). 天然ダイヤモンドの色と発色メカニズム	109
①黄色	110
②緑色	114
③褐色	119
④ピンク色	121
⑤青色	125
⑥その他の色	130
4-(3). 天然ダイヤモンドへの HPHT 処理の効果	136
①HPHT 処理の目的と背景	136
②HPHT 処理実験	136
a. 【Ⅱa 型褐色】	
b. 【Ⅱb 型褐色】	
c. 【Ⅰa 型褐色】	
d. 【Ⅰa 型淡黄色（ケーブ）】	
e. 【Ⅰa 型淡黄色（1480 タイプ）】	
③HPHT 処理に因る色変化のメカニズム	152
④HPHT 処理の検出	152
a. 【Ⅱ型】	
b. 【Ⅰ型】	
4-(4). 合成ダイヤモンドの観察及び分析結果	162
①高温高圧法合成ダイヤモンド】	
a. 【内外部特徴の観察】	
b. 【歪複屈折の観察】	
c. 【CL トモグラフィの観察及び分光測定の結果】	

②CVD 法合成ダイヤモンド	178
a. 【内外部特徴の観察】	
b. 【歪複屈折の観察】	
c. 【CL トモグラフの観察及び分光測定の結果】	
③天然ダイヤモンドと合成ダイヤモンドの違い	189
a. 【天然ダイヤモンドと合成ダイヤモンドの生い立ちの違い】	
b. 【天然ダイヤモンドと合成ダイヤモンドの判別】	

第5章. 討論.....194

5-(1). 宝石天然ダイヤモンドの外部特徴	194
5-(2). 宝石天然ダイヤモンドの生成環境の推定	195
5-(3). 宝石天然ダイヤモンドの窒素濃度とその意義	198
5-(4). GR1 センタの挙動 (褐色の原因について)	199
5-(5). 宝石天然ダイヤモンドの検査システムの構築	201

第6章. まとめ.....203

6-(1). 宝石天然ダイヤモンドの観察及び分析	203
6-(2). 天然ダイヤモンドの色と発色メカニズム	205
6-(3). 天然ダイヤモンドへの HPHT 処理の効果	205
6-(4). 合成ダイヤモンドの観察及び分析結果	206

謝辞

引用文献

第1章. 序論

ダイヤモンドの生い立ちは、大気や海洋などの地球表層から地殻・マントルなどの地球深部を含めた地球全体の炭素循環と関係しており、ダイヤモンドは地球の形成・進化を理解するための重要な研究対象とされている。

本研究では、鑑定、鑑別に供された 10 万個以上に及ぶ多数の宝石ダイヤモンド試料について、紫外・可視領域分光分析、赤外領域分光分析、顕微ラマン分光分析、カソードルミネッセンス分析等の手法を用いて組成、物性及び微細組織のキャラクタリゼーションを行った。このようにして得られたデータを系統的に纏めることで、地球産ダイヤモンドの全体像を、宝石質という条件下ではあるが、広く抑えることができるものであり、これは地球科学の発展に寄与できるものと考えられる。

また、ダイヤモンドはあらゆる物質の中で最も高い硬度、熱伝導率、半導体としての優れた性質、赤外領域から紫外領域に至る広い光の透過域、化学的・熱的安定性を有することから、工業的に優れた素材として利用価値が高い。

特に研磨・研削材としては他に比類のない存在として紀元前数世紀以来の長い歴史を持っている。硬さ以外の優れた特性を活用しようとする研究は現在も盛んに行われている。ダイヤモンド単結晶の合成技術は工業製品として安定的に供給できるレベルに達しており、今日では天然で見られるほとんどのタイプや色の宝石質合成ダイヤモンドが製造されるまでになっている。

本研究では宝飾用に供されている高温高压法及び CVD 法による高品位の単結晶合成ダイヤモンドについてもキャラクタリゼーションを行った。さらに、これらダイヤモンドの天然と合成の組成、物性及び組織の相違をまとめ、応用鉱物学を基礎とした宝石ダイヤモンドの鑑別方法を構築した。

1-(1). ダイヤモンドの基礎

①ダイヤモンドの物性

a. 【結晶構造】

ダイヤモンドは炭素の高压相で、炭素原子間は、 sp^3 共有結合の極めて強固な結合からなる。低压相のグラファイトが sp^2 共有結合で構成される層状分子間をファンデルワールス結合の弱い結合力で結びつけた層状構造を有するのに対して、ダイヤモンドは 3 次元網目構造を有して

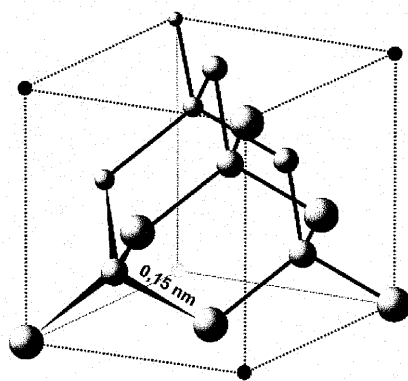


Fig.1-1. ダイヤモンドの結晶構造

いる。ダイヤモンドでは 1 つの炭素原子が正四面体の中心にあるとすると、最近接の炭素原子はその四面体の頂点上に存在する。頂点上の炭素原子それぞれが sp^3 混成軌道によって結合しており、幾何的に理想的な角度であるため全く歪みが無い。その結合長は 1.54\AA である。

b. 【化学組成】

ダイヤモンドは炭素のみで構成される元素鉱物である。同様に炭素のみからできている物質には、グラファイト（石墨）、フラーレン（60 個の炭素原子がサッカーボールの表面模様のように配列した構造をもつ物質）、カーボンナノチューブ（石墨の層が円筒状に配列した構造をもつ物質）あるいは非晶質炭素が知られているが、これらに比べてダイヤモンドは密度が高く、結合形態もそれを生み出す電子状態も異なっている。原子番号 6 番の炭素は、周期律表で窒素とホウ素の間にある。窒素やホウ素は、イオン半径が炭素とほぼ等しく、炭素を置き換えて存在することができる。窒素やホウ素は、ダイヤモンド中の不純物としては最もありふれたものだが、それぞれ ppm レベルの微量である。

c. 【劈開】

結晶鉱物がある一定方向に容易に割れて平滑な面をつくることを劈開という。劈開は、結晶構造において原子間の結合力の弱い面が、ある方向で存在するときに生じる。ダイヤモンドには八面体面に平行な 4 方向に劈開が生じる。加工時にこの性質を利用して不規則な形状の原石は分割（クリービング）される。

d. 【硬度及び靱性】

ダイヤモンドの硬さは古くから良く知られ、工業的にも研磨や切削など多くの用途に利用されている。ダイヤモンドは天然の物質の中では最高のモース硬度（摩擦やひっかき傷に対する強さ）10 を有し、ヌープ硬度でも際立って硬いことが知られている。宝石鉱物の耐久性の表し方に靱性という割れや欠けに対する抵抗力などがある。ダイヤモンドは、硬度は高いが劈開性があるため、靱性には難がある。

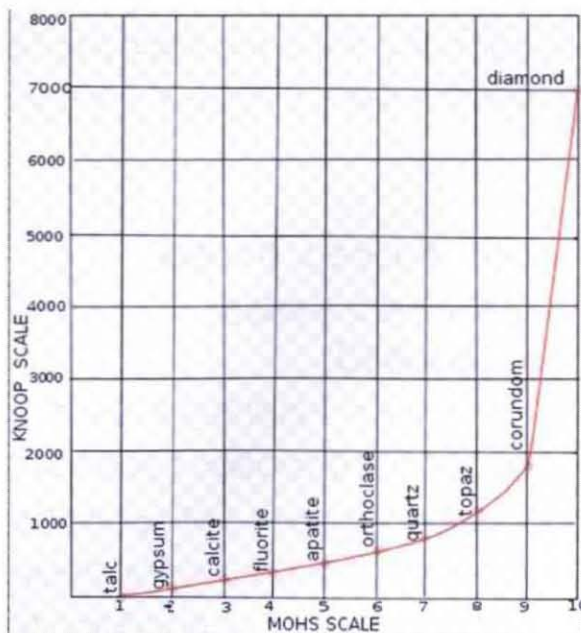


Fig.1-2. モース硬度とヌープ硬度の関係

e. 【電気伝導】

ダイヤモンドのバンドギャップは室温で 5.47eV であり、絶縁体だが、不純物を添加することによる不純物半導体化の試みがなされ、ホウ素添加により p 型、リン添加により n 形が得られている。その物性により、現在よりもはるかに高周波・高出力で動作する半導体素子や、バンドギャップを反映した深紫外線 LED の実現が期待されている。

f. 【熱伝導】

ダイヤモンドは熱伝導性が非常に高い。これは原子の熱振動がフォノンとなって結晶中を伝わりやすいことによる。ダイヤモンドに触ると冷たく感じるのはこのためである。ダイヤモンドテスターはこの性質を利用してダイヤモンドと類似石を識別する器具として考案された。 ^{12}C と ^{13}C ではフォノンの振動数が異なり混在は熱伝導の妨げとなるため、 ^{12}C だけで合成された人工ダイヤモンドは天然ダイヤモンドより熱伝導が高くなり、新素材として注目されている。

g. 【屈折率及び分散度】

ダイヤモンドの屈折率は 2.417 と高い。研磨されたダイヤモンドの卓越した輝きと光沢はこの高い屈折率による。ダイヤモンドの強力に結合した電子と緻密な原子配列が、この高い屈折率の要因となっている。物質の屈折率は一定ではなく光の波長、すなわち可視光線では光の色に伴って変化する。分散度は青色と赤色の光の屈折率の差でダイヤモンドでは 0.044 である。これはダイヤモンドの虹色のファイアを生み出す要因となる。

h. 【蛍光及び燐光】

ダイヤモンドは“夜光石”とも呼ばれ、蛍光を発する鉱物として知られている。紫外線などエネルギーの高い光線を吸収し、そのエネルギーを可視光として放出するためである。電子は紫外線や可視光を吸収し、エネルギーの低い基底状態から高いエネルギー状態に励起される。この電子は吸収したすべてのエネルギーを可視光という形で放出しながら基底状態へ降りていく。この過程が蛍光である。これとは違う場合、電子は少しの熱（赤外線）を放出して中間的なエネルギー状態へ移り、その後可視光を発しながら基底状態へと降りていく。もし、電子が穴（トラップ）のような中間状態にしばらく蓄えられると、励起が終わった後も発光が持続する。これが燐光である。ダイヤモンドには多くの格子欠陥が存在し、これらが蛍光や燐光の原因となる。

1-(1).②天然ダイヤモンドの起源と分布

a. 【天然ダイヤモンドの成因】

天然ダイヤモンドの産状は、キンバーライトやランプロアイト等の火山岩によりマントルから地表に運ばれたもの、超高压変成岩に産するもの及び隕石の衝突や隕石中に含まれるものに分類される。これらのうち、超高压変成岩や隕石の衝突などに産するダイヤモンドは0.1mm以下の極めて微細な結晶のみであり、宝飾用や工業用に適用できるサイズのダイヤモンドは、マントル由来のものに限定される。

マントル由来のダイヤモンドの年代は、その包有鉱物の年代測定により9億9000万年～33億年前の範囲にある。これに対して母岩であるキンバーライトやランプロアイトはそれぞれのパイプによって異なっているが、1億年～12億年前の範囲にある。従って、ダイヤモンドはこれらのパイプ中で結晶化するのではなく、これらの火山岩によって地表に運搬された (Kirkley et al., 1991)。ダイヤモンドを含む捕獲岩及びダイヤモンド中の包有鉱物の研究から、ダイヤモンドはペリドタイト及びエクロジャイト中で形成している。包有鉱物の化学組成や炭素同位体比の研究などから、ペリドタイト中のダイヤモンドは、大規模なマントルの部分熔融のため炭素を失った融け残りマントルが、数億年の時間を経た後に炭素の濃集過程を受けて生成したと考えられている (有馬, 1993, 1996)。一方、エクロジャイト中のダイヤモンドは、海洋プレートの沈み込みによってマントル深部まで運ばれた玄武岩質海洋地殻が、高温高压下で相転移した際に形成したと考えられる (有馬, 1993, 1996)。

b. 【世界のダイヤモンド産出状況】

天然ダイヤモンドの産出地は全世界に広がっている。Fig.1-3 に世界の主要な24のダイヤモンドパイプ鉱床と7件の先端プロジェクトを示す。これまでにキンバーライトパイプで開発された主要なダイヤモンド鉱山は、すべて始生代の地質区分に含まれているが、ランプロアイトパイプ上に位置する大規模なダイヤモンド鉱山 (アーガイル鉱山) は、原生代に含まれている。

Janse (2007)によると、世界のダイヤモンドの産出量は、過去に新鉱山の開業によって幾度も増加し、戦争、政変、金融危機などの要因によって減少している。20世紀中頃までの主要産地はアフリカであった。ソ連、オーストラリア、カナダ等のアフリカ以外の産地が台頭したのは1960年代に入ってからである。古代から2005年までの世界の総ダイヤモンド産出量は45億ctと推定されている。1870年から2005年までは、南アフリカが産出額で1位、産出量で4位であり、その主な理由は産出の歴史が長いことにある。ボツワナは産出額で2位、産出量で5位であるが、産出が始まったのは1970年のことである。

2001 年から 2005 年までの世界産出量は、およそ 8 億 4 千万 ct であった。この期間産出量ではロシアが 1 位、産出額ではボツワナが 1 位であった。

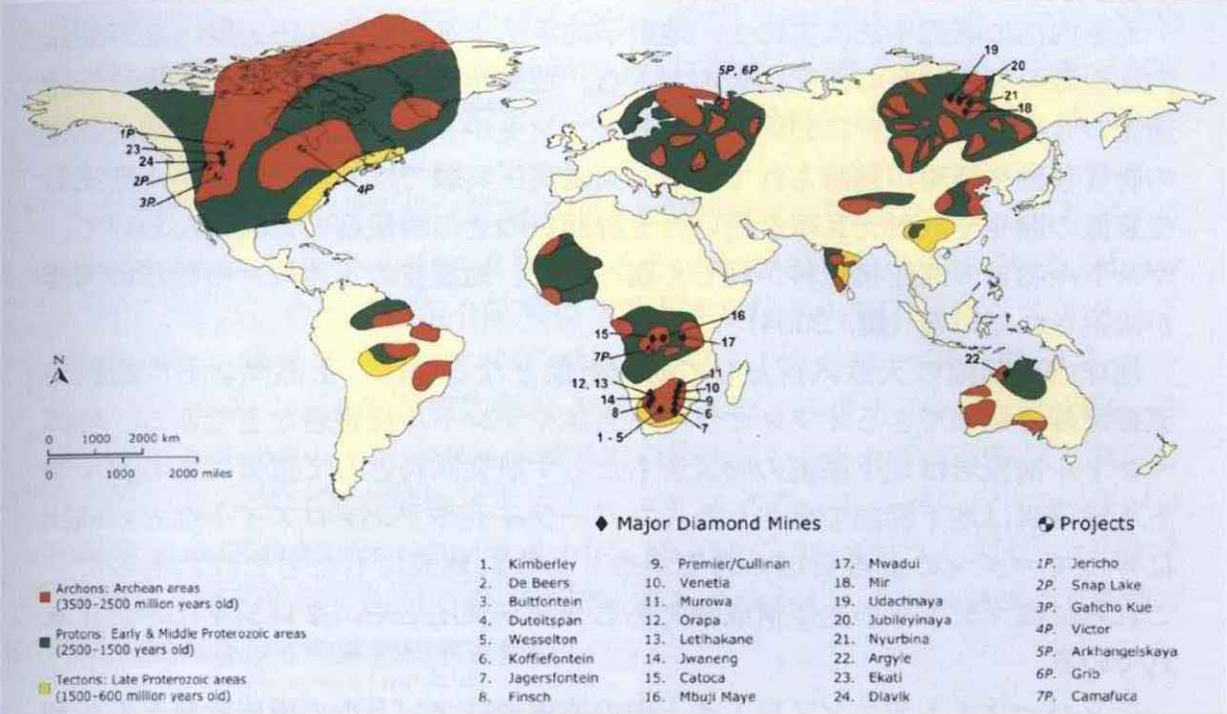


Fig.1-3. 世界の主要なダイヤモンド鉱山の分布 (Janse(2007)より引用)

主要な宝石質天然ダイヤモンドの原産地としてオーストラリア、ボツワナ、ロシア、南アフリカ、アンゴラ、コンゴ、ナミビア等が良く知られている。

Fig.1-4 に 2001 年～2005 年までの主要産出国の産出量と、Fig.1-5 に同期間の産出額を示す。産出量に対して産出額が多いのは、宝石品質の割合が高いことを示し（例えば Botswana、Angola）、産出量に対して産出額が低いのは、宝石品質の割合が低いことを示している（例えば Congo/Zaire/DRC、Australia）。

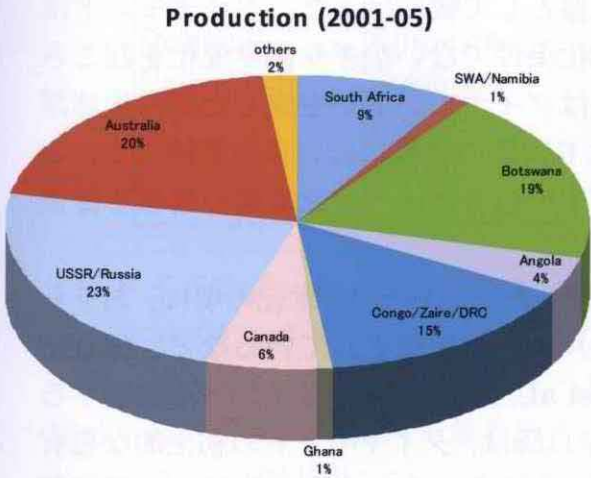


Fig.1-4. 2001～2005 年のダイヤモンド産出量 (Janse(2007)より引用)

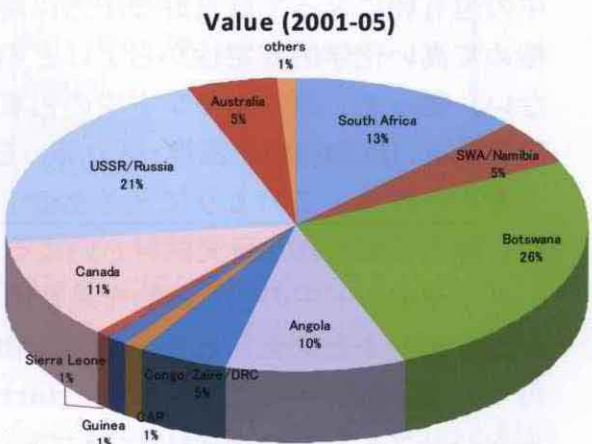


Fig.1-5. 2001～2005 年のダイヤモンド産出額 (Janse(2007)より引用)

1-(1).③天然ダイヤモンド：地球科学としての重要性

a. 【包有物による地球深部の情報】

地球内部の研究手法は主に 1. 地震学的手法、2. 高温高压実験、3. 地球内部起源の天然試料の研究に大別できる。地震学的には地球内部の地震波伝播速度の 3 次元的な解析において、地殻・マントル・核の密度構成や地球内部での物質移動や循環が議論されている。高温高压実験ではマルチアンビル高压発生装置の開発や放射光 X 線を用いた X 線回折のその場観察の発展等において、マントル物質の高压相転移が詳しく調べられ、地震波の不連続と相転移の関連が議論されている (鍵, 2004)。

地球内部起源の天然試料として研究対象となるのは、上部マントル物質が直接野外で観察できるオフィオライト岩体やマントル捕獲岩などである。特にマントル捕獲岩は地下深部の物質をもたらす研究試料として重要である。マントル捕獲岩は地下深部で発生したキンバーライトやランプロアイトなどの噴出に伴ってマグマの火道周辺の岩石が取り込まれ地表にもたらされたもので、これらにはマントルの主要構成物であるペリドタイトやエクロジャイトが含まれている。

キンバーライトやランプロアイト中の捕獲岩はマントルの構成物質を直接知る手がかりとして重要な研究試料となるが、地表に運搬されるまでのマグマ中の液体と化学反応を起して広範囲に組成等が変化する可能性があることを考慮しなければならない。

ダイヤモンドはキンバーライトやランプロアイト中の外来結晶として産出するが、捕獲岩中のペリドタイトやエクロジャイト中にも含まれることがあり、これらの捕獲岩が直接の母岩と考えられている (Kirkley et al., 1991)。ダイヤモンドは炭素原子間の結合が sp^3 共有結合だけで構造ができているため、物質中最高の硬度、極めて小さな熱膨張係数などの物理的特性をもち、ダイヤモンド中の包有物にとっては良好な圧力保持容器として働く。また、ダイヤモンドは極めて高い化学的安定性からよほどの酸化条件でないかぎり化学変化を起こさない。従って、ダイヤモンド中の包有物はダイヤモンドが生成した際の地球深部の状況 (鉱物組成や温度・圧力等) をより実際の状態に近いまま保持していると考えられる。このようにダイヤモンド中の包有物は、地球深部の情報を提供する極めてすぐれた研究試料といえる。

ダイヤモンド中の包有鉱物を最初に記録したとされる 17 世紀の頃は、おそらくガーネットと考えられる赤色の鉱物をルビーと記載されているなど、確証が得られている情報ではなかった (Harris et al., 1979)。ダイヤモンドを含有するキンバーライトが発見された 19 世紀後半以降は、ダイヤモンドの初生的な包有鉱物の報告がなされている (Bauer et al., 1904)。1950 年代に入ると X 線回折

法がダイヤモンド中の包有鉱物の同定に初めて使用され、ロシアの研究者等によって精力的に研究が行われた (Mitchell et al., 1953)。1970 年代に入ると電子顕微鏡における分析手法が導入され、過去に報告例のない多くの包有鉱物が新たに発見された。さらに 1990 年代後半になると顕微ラマン分光分析が包有鉱物の同定に使用されるようになり、非破壊での分析が可能となった (Koivula et al., 1998)。

ダイヤモンド中の包有物は鉱物の種類と化学組成から P-タイプ (ペリドタイト: peridotite) と E-タイプ (エクロジャイト: eclogite) に分けられている (Meyer et al., 1972)。P-タイプ包有鉱物はオリビン($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$)、エンスタタイト $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 、ダイオプサイド $(\text{Ca,Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 、パイロップ・ガーネット $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ などの珪酸塩鉱物と Mg に富んだイルメナイト $(\text{Fe,Mg})\text{TiO}_3$ や硫化鉱物からなり、ペリドタイト捕獲岩の鉱物組み合わせや鉱物組成と類似している。E-タイプ包有鉱物は主にパイロップ/アルマンディン・ガーネット $(\text{Mg,Fe})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ とオンファサイト $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Al})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ からなり、コーサイト SiO_2 、カイヤナイト Al_2SiO_5 及び硫化鉱物を含有し、エクロジャイト捕獲岩の鉱物組み合わせや鉱物組成と類似している。

Table. 1-1. ダイヤモンド中包有鉱物の分類 (Meyer et al., 1972 に加筆)

P-type	E-type	Epigenetic	Uncertain
Forsterite	Omphacite	Serpentine	Phlogopite
Enstatite	Pyrope-almadine	Calcite	Biotite
Diopside	Kyanite	Graphite	Muscovite
Cr-pyrope	Sanidine	Haematite	Amphibole
Cr-spinel	Coesite	Kaolinite	Magnetite
Mg-ilmenite	Rutile	Acmite	Apatite
Sulphides	Ruby	Richterite	
Zircon	Ilmenite	Perovskite	
Diamond	Chromite	Mn-ilmenite	
Native iron	Sulphides	Spinel	
	Diamond	Xenotime	
		Sellaite	
		Geothite	

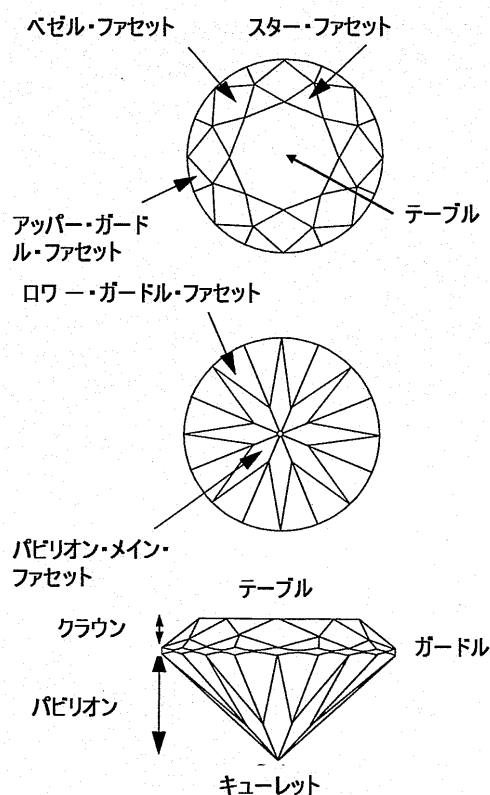
P-タイプのガーネット包有物は、Ca と Cr の比率において、さらにレルゾライトタイプとハルツバージャイトタイプに細分される。すなわち、レルゾライトタイプのガーネット包有物は、ハルツバージャイトタイプのガーネットに比べて高い Ca 量と低い Cr 量を示す。さらにこれらは、REE パターンとも連動しており、生成起源についての議論がなされている (Stachel et al., 2004)。

このような P-タイプと E-タイプ包有物に見られる鉍物組み合わせと、化学組成の違いは母岩のダイヤモンドの起源や生成プロセスの違いを示していると考えられ、ダイヤモンドも P-タイプと E-タイプに大別される。これらの両タイプのダイヤモンドについて化学組成や炭素同位体組成が詳しく調べられ、P-タイプダイヤモンドは大規模な部分溶融をこうむったとけ残りマントル起源と考えられ、E-タイプダイヤモンドの多くはプレートの沈み込みでマントル深部へ運び込まれた海洋地殻中の炭素が起源と考えられている（有馬, 1993, 1996）。

包有鉍物はほとんどが固溶体を形成し、共存する 2 種以上の鉍物間の元素分配は温度と圧力に依存している。これらの鉍物の化学組成から平衡温度圧力が推定されている。P-タイプダイヤモンドのガーネットとオリビン及びガーネットとエンスタタイト間においてそれぞれ温度と圧力が推定されている。E-タイプダイヤモンド中には大きな圧力依存性をもつ鉍物組み合わせが無く、温度の推定のみが可能である。これらの研究において、E-タイプダイヤモンドの生成条件は P-タイプダイヤモンドよりやや高温で両者は 800~1400°C、50~60kb (150~200km) と考えられている（Meyer, 1987）。

1-(1).④宝石としてのダイヤモンド

宝石の条件として、1. 美しいこと、2. 耐久性、3. 希少性 の3つが最初に挙げられる。宝石の美しさには、輝き、色及び透明度等の要素があるが、ダイヤモンドはその高い屈折率から非常に強い輝きが生み出され、適度な分散度から虹色の美しいファイアを擁している。また、比類なき硬度があり、宝石としてのダイヤモンドは希少性も備えている。また、その他の要素として、民族性や流行性等があるが、ダイヤモンドは人種を問わず、また流行にほとんど左右されない宝石である。このように見ると、ダイヤモンドはまさに宝石の資質を十分に備えた鉱物であるといえる。



ダイヤモンドは通常無色透明であり、輝きが美しさの最大の要素となる。そのため、ダイヤモンドの屈折率、分散度等を計算して得られた輝きを最大限に引き出すカットが施される。それがいわゆるブリリアント・カットである。Fig.1-6 にラウンド・ブリリアントの概略と各ファセット（面）の名称を記す。

宝石ダイヤモンドには、無色だけでなく、黄色、緑色、ピンク色、青色等に着色した天然の色付きダイヤモンドがあり、ファンシー・カラー・ダイヤモンドとして特別な存在となっている。これらのカラー・ダイヤモンドは、色の美しさはもとより、希少性も他の宝石よりも高くなる。

Fig. 1-6. ラウンドブリリアントカット模式図

宝石ダイヤモンドの評価は、いわゆる 4C (Cut : プロポーション、Clarity : 透明度、Carat : 重量、Colour : 色) で行われている。Cut は、ダイヤモンドのカッティング・スタイルの評価で、これが悪くなると輝きに影響を及ぼす。Clarity は透明度の評価で、いわゆる“キズ”の評価である。Carat は重量で、1ct は 0.2g である。Colour は色の評価である。ダイヤモンドは、完全な結晶であれば無色透明であるが、通常は窒素に関連したわずかな黄色味を有している。この黄色味の程度を等級付けするのが Colour の評価である。これら 4C の評価

が全て良いもの（すなわち希少性の高い）が最も価値の高い宝石となる。

ダイヤモンドの評価は 4C だけに留まらない。すなわち、歴史的に著名なダイヤモンドは、宝石としての資産的価値だけでなく、美術的・骨董的価値も加わる。

Fig.1-7 は、Hope Diamond と呼ばれる歴史的に著名な IIb 型の青色ダイヤモンドである。45.50ct の青色ダイヤモンドという希少性に加えて数々の逸話が存在するダイヤモンドで、世界でも最も有名なダイヤモンドの 1 つとなっている。

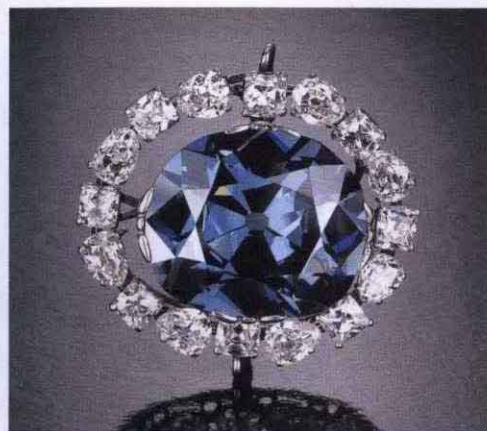


Fig.1-7. ホープダイヤモンド(45.50ct)

これらの天然ダイヤモンドに対して、合成ダイヤモンドは宝石としての地位が確立していない。日本国内で適用されている『宝石もしくは装飾用に供される物質の定義及び命名法に関する規定』においては、『宝石』は天然石のみを指す用語であり、合成石、人造石、模造石などの人工生産物には用いないと定義されている。また、合成ダイヤモンドに対しての鑑定（4C の評価）は通常行われない。

放射線照射や高温高圧を用いてダイヤモンドの見かけの色を改変する処理が存在する。このような処理石も天然のファンシー・カラー・ダイヤモンドとは宝石としての評価が全く異なる。見かけは同等に近いものであっても人為的に処理されたものは、もとが天然ダイヤモンドであっても、処理石として明確に区別され、宝石としての評価は低いものとなる。

1-(1).⑤合成ダイヤモンド

a. 【合成ダイヤモンドの用途】

ダイヤモンドは炭素原子が強固に結びついた典型的な共有結合物質であり、物質中最高の硬さ、熱伝導性を有し、化学的安定性、透光性などの特性にも優れる。この卓越した特性から、ダイヤモンドはさまざまな用途に用いられている。超精密加工用バイト、線引きダイス、ドレッサー、医療用ナイフなどの加工工具や耐摩工具のほか、ヒートシンク、各種窓材や超高圧アンビルなど、工業や科学の広範な分野で利用されている。高品質なダイヤモンドは、工業や科学技術の発展に寄与する重要な素材であり、技術の多様化、高度化に伴い、その重要性は今後もさらに増すものと考えられる。しかし、天然ダイヤモンドは、大型で良質の結晶は極めて稀産であり、複雑な成長履歴を反映して、多様な結晶欠陥、不純物あるいは内部歪みを有している。また、品質における個体差が大きいため、これらの工業用途には不向きな側面がある。これに対し、合成ダイヤモンドは、合成される環境、成長条件を制御できるため、安定的に必要とされる結晶を量産することが可能である。制御精度によっては、天然ダイヤモンドを凌駕する品質の結晶を得ることも期待できる。

i. 硬さと強靱さの利用

地球上で最も硬いダイヤモンドは、古くから石の切断やガラスの加工に用いられてきた。身近なところでは、ガラス切りや砥石がある。また、硬さを測定するための圧子にはダイヤモンドの単結晶が用いられる。石やコンクリートの加工にもダイヤモンドが用いられ、切断するときには金属製のワイヤーにダイヤモンドビーズを付けたダイヤモンドワイヤーソーが用いられる。また、精度の高い切断にはダイヤモンド鋸が用いられる。これらには主として天然ダイヤモンドが用いられてきたが、近年では多くが合成ダイヤモンドにとって代わられるようになっている。ダイヤモンドの切削工具は、加工の難しいものを大量に削るときにも用いられる。このときは、単結晶ダイヤモンドではなくダイヤモンド焼結体が利用される。焼結ダイヤモンドは単結晶ダイヤモンドより大きなものを作ることができるので、大きい切れ刃の必要な用途に用いられる。大型の工具としては、石油井戸やトンネルの掘削に用いられるドリルビットや道路カッター、穴開け用のドリルなどがある。また、研磨用テープ、手術用のメス、線引き用のダイス、超高圧発生用のダイヤモンドアンビルセルなどがある。

ii. 熱特性の利用

半導体デバイスは、高温になると性能や寿命が低下するので、出力の大きい素子では、放熱のためのヒートシンク（放熱板）が必要となる。ダイヤモンド

は、極めて熱伝導性が高いのでヒートシンク材料に適している。はじめて光通信の半導体レーザーにヒートシンクとして用いられたのは天然の単結晶ダイヤモンドであったが、最近では高圧合成や気相合成によるダイヤモンドが利用されている。ダイヤモンドの熱伝導率は不純物がわずかに混入しただけで大きく低下する。天然ダイヤモンドは窒素等の不純物や欠陥を多く含むので、ヒートシンクにはⅡa型の合成ダイヤモンドが有効である。最近になってCVD法による合成技術が進歩し、面積の大きい放熱性回路基板への適用も検討されている。ダイヤモンドの耐摩耗性と熱的特性を生かして製品化されているものに、IC（集積回路）や液晶基板の製造に用いられるTAB（Tape Automated Bonding）ツールがある。近年ICチップが大型化するにつれて大きいTABツールが必要となり、ダイヤモンド焼結体や高圧合成ダイヤモンドが用いられるようになった。

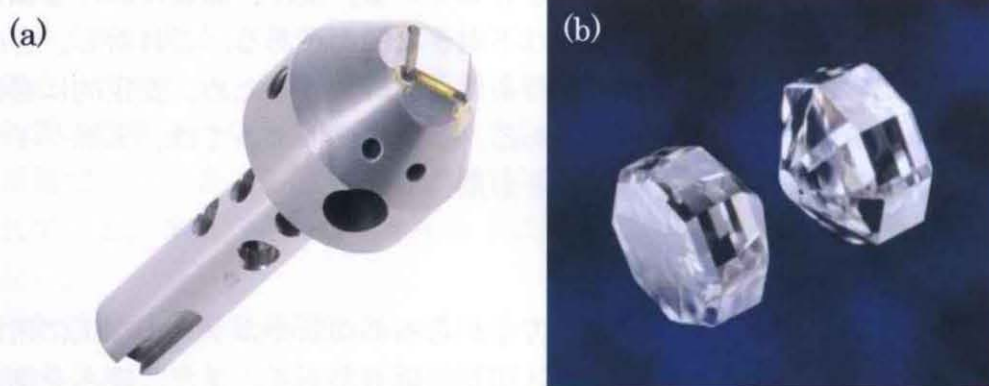


Fig. 1-8. ダイヤモンド工具 (a) TAB 用 (b) アンビル用 (住友電工総合カタログより)

iii. 合成ダイヤモンドの今後の展開

CVD合成法は、固体の表面にダイヤモンドを被覆することが可能で、これを生かした新たな利用が始まっている。CVDダイヤモンドのコーティング技術は、特殊材料の切削や長寿命化に応用されている。ダイヤモンドは、物質中で最も振動を伝える速度の大きい材料である。このため弾性表面波（Surface Acoustic Wave: SAW）の速度も大きく、弾性表面波素子として有効である。最近通信の高周波化に対応して、ダイヤモンドを基板とするSAWフィルターが実用化されており、今後、高周波を用いる光通信をはじめ衛星、移動体など無線通信に適用され、IT産業に貢献するものと期待されている（佐久間, 2009）。

音速は密度が小さくヤング率の大きい材料ほど大きいので、ダイヤモンドは振動板に適した材料である。ツイーター等の高音域での振動版としてすでに実用化している。ダイヤモンドは、紫外から赤外の広い範囲の光に対して透過率の高い材料で、機械的強度や熱伝導性、耐腐食性にも優れるので、窓材として適した材料である。CVDダイヤモンドは、ガンマ線、X線用、近紫外から

可視光、遠赤外光及びマイクロ波用の窓として期待されており、実用化されている。ダイヤモンドが軽元素である炭素で構成されているためX線用の窓としても有効である。

ダイヤモンドは半導体としての特性も有しており、高出力、耐熱性、耐環境性にすぐれる電子部品としても期待されている。将来の応用を目指して、CVD法による良質の結晶や不純物ドーピングが精力的に検討されている。半導体ダイヤモンドは圧力センサーとしても感度に優れていることが判っており、放射線センサーとしては分解能の高さと耐久性が期待されている。また、ダイヤモンドは、電子を放出する素子としても注目されており、新たな発光素子としての応用も期待されている（澤邊, 2006）。

b. 【ダイヤモンド合成の歴史】

ダイヤモンド合成の歴史は科学技術の進歩と密接な関連をもっている。合成への第一歩は、18世紀末にダイヤモンドが炭素原子でできていることが証明された時点に遡る。この発見は、著名な科学者から町の発明家に至るまで多くの人々をダイヤモンド合成の道に駆り立てた。これは挑戦の時代といえる。大きな飛躍は1950年代で、ダイヤモンドの性質についての系統的な研究が開始され、同時に高圧を発生させる装置が開発され、人類初めてのダイヤモンド合成に成功した。高圧法は実用的な合成法として発展し、現在では高純度の大型単結晶が得られるまでになっている。1980年代になって1気圧あるいはそれ以下の圧力で化学気相法(CVD法)による実用的な合成法が確立し、様々な分野で利用され始めている（神田, 2006、澤邊, 2006）。

i. 挑戦の時代

1880年頃、英国のハネー(Hannay)の実験。パラフィン類、骨油、リチウムの混合物を鉄管に封じ込め、赤熱するという方法。大英博物館に試料が残されているが、合成ダイヤモンドであるという確証は得られていない。その後、多くの追認実験が試みられたが、成功例はない。

1890年頃、フランスのモアッサン(Moissan)の実験。高温の鉄に炭素を溶解させ、これを急冷して高圧を発生させると同時に、溶解していた炭素をダイヤモンドとして析出させる方法。当時は成功が信じられたが、その後の追認実験での成功例はない。

1940年頃、米国のハーシェイ(Hershey)の実験。モアッサンの再現を試み、ダイヤモンドを合成したと考えられたが、X線回折から非結晶質の粒子と判定された。ドイツのグンター(Gunther)らの高圧実験。高圧発生装置を使ってモアッサン型の実験を試みたが、失敗に終わった。

1945年頃、米国のブリッジマン(Bridgman)の高圧実験。グンターらと同様にモアッサン型の実験を試みたが成功しなかった。

ii. 高温高圧法の発展

1955年頃、米国のジェネラル・エレクトリック(GE)社でプレスを使った高温・高圧法(静的な高圧法)を発明。初めて人工合成に成功した例とされる。ほぼ同時期にスウェーデンのASEA社でも成功。

1960年頃、米国のデ・カルリ(DeCarli)らは、爆薬の爆発を瞬間的高圧発生に利用(衝撃圧縮法)し、微粉末ダイヤモンドの合成に成功。

1962年頃、東芝の中央研究所で国内初のダイヤモンド合成に成功する。

1985年頃、カラット・サイズの単結晶ダイヤモンドが商品化される。

1990年頃、34ctの最大サイズのダイヤモンドが合成される。

1994年頃、II型の高品質合成ダイヤモンドの商品化に成功。

2004年頃、超電導ダイヤモンドの高圧合成に成功。

iii. CVD法の発展

1952年、米国に本拠を置くユニオン・カーバイド社の研究者が炭素を含む気体から低圧でダイヤモンドが形成するホモエピタキシャル成長を実証。

1956年頃、CVD合成ダイヤモンドが、ダイヤモンド以外の基板上にも生成することが実証される。

1978年頃、旧ソ連のスピツィン(Spitsyn)らが、石墨(黒鉛)を原料とした化学輸送法でダイヤモンド合成に成功。

1981-83年、日本の松本らが、熱フィラメント法によってメタンガスと水素の混合ガスを原料にダイヤモンドの微粒子、膜をつくることに成功。また、加茂らによって、マイクロ波を利用したプラズマCVD法が開発された。その後、さらにプラズマジェット法などが開発された。

1986年、広瀬らが、アセチレン・酸素の混合ガスの燃焼を利用してダイヤモンド合成に成功(燃焼炎法)。

1993年頃、電子デバイス用CVDダイヤモンドの製品化。

1997年頃、CVDダイヤモンド光学部品の発売。

2004年頃、CVD法による超伝導体の合成。

2008年頃、CVD法を用いた2000℃でのアニーリングプロセスの開発。これにより、高速度成長させた単結晶の色が改良できることになる。

iv. 宝飾用合成ダイヤモンド

1970頃、カラット・サイズの宝石品質の高温高圧法による合成ダイヤモンドが

製造される。しかし、コスト面では天然とは競合できない水準であった。

1993年、米国のCHATHAM社が宝飾用に合成ダイヤモンドを販売する旨の声明を発表する。

1995年、筆者が在籍していた全国宝石学協会に初めて高温高压法による合成ダイヤモンドがグレーディング（鑑定）依頼で持ち込まれる。

2002年、米国のGEMESIS社が宝飾用に高温高压法合成ダイヤモンドの販売を開始する。

2003年、米国のApolloDiamond社が宝飾用として初めてCVD合成ダイヤモンドの販売する意図を表明。

2004年、DLC(ダイヤモンドライクカーボン)膜の技術が真珠のコーティングに応用されているとの情報が業界で話題となるが真偽は確認できなかった。

2005年、米国のCHATHAM社がピンク色、青色及び黄色など各色の高温高压法合成ダイヤモンドの販売を開始する。

2005年、Newsweek誌に宝飾用CVD合成ダイヤモンドが紹介され話題となる。

2006年、スペインのIRISGEM社を始めとする複数のメーカーが遺灰や毛髪などを由来とする合成ダイヤモンドのビジネスを展開する。

2006年、米国のApollo Diamond社が宝飾用として初めてCVD合成ダイヤモンドの販売を開始する。

2008年、全国宝石学協会に初めてCVD法による合成ダイヤモンドが鑑別依頼で持ち込まれる。

2010年、米国のGEMESIS社が宝飾用にCVD合成ダイヤモンドの販売を開始する。

c. 【高温高压法】

現在、工業的にダイヤモンドを合成する方法は、高温高压法で金属溶媒を用いる方法(自発核発生法並びに温度差法)、気相合成法、衝撃圧縮法及び直接転換法である。これらの方法の中で、宝石品質の単結晶が合成できる方法は高温高压法のうち、種結晶を用いた温度差法である。種結晶を用いずに、炭素板と溶媒金属板を積層させ超高压高温下で保持すると、両者の境界付近で自発核発生した小粒の単結晶が短時間で成長する。最大のサイズでも1 mm以下であり、結晶内部に多くの不純物(溶媒金属等)を含み、宝飾用には不向きである。これらの微小単結晶は、ダイヤモンド砥粒と呼ばれ、研削砥石の素材として工業用に多量に製造されている。

温度差を用いた合成法は、1971年に米国のGE社が開発した方法で、当時2〜3ctのサイズのIb型(黄色)単結晶を合成するのに成功した。さらに、黄色の原因となる窒素を減少させるために、窒素の除去材としてアルミニウムを添加

すると色の等級ではほぼ無色のG、Hクラスの単結晶が出来たと報告している (Strong et al., 1971)。

Fig.1-9に温度差法の合成原理を示す。この方法は、合成セル全体をダイヤモンドが安定な超高圧まで加圧し、次に温度を上げて溶媒金属を融解させ、炭素源 (高い温度に保持) から溶媒金属中に炭素を溶解させ、温度の低い種結晶上にダイヤモンドを成長させるというものである。最初にこの方法を発明したGE社は、製造コストを抑えることができず、商業的に量産されることは無かった。その後、技術開発が進み、住友電工によって多段の合成溶媒に多数の種結晶を配置する方法が開発され、一回の生産で100カラット以上の合成が可能となった。これにより、I b型 (黄色) の単結晶を用いた線引きダイス用素材や半導体レーザの放熱基板 (ヒートシンク) が生産されている (角谷, 2005)。また、デビアス社 (現Element six社) でも量産技術を開発し、I b型の単結晶が市販されている。II a型 (無色透明) の単結晶を合成するには、黄色の着色原因となる窒素を除去する必要がある、溶媒中で窒素との化合物を作るTi あるいはAl を添加する方法が一般的に用いられる。さらに、青色の着色原因となるホウ素を除去するために、高純度の炭素源や溶媒金属を使用する (Sumiya et al., 1996)。この方法により、色の等級としては上位であるD~Eの無色が得られている。工業用途としては、ダイヤモンドアンビルや赤外光学部品といった分析分野に限られている。さらに、欠陥を含まない大型高純度単結晶は、ハイテクの最先端というべき大型放射光施設の分光結晶に用いられている。

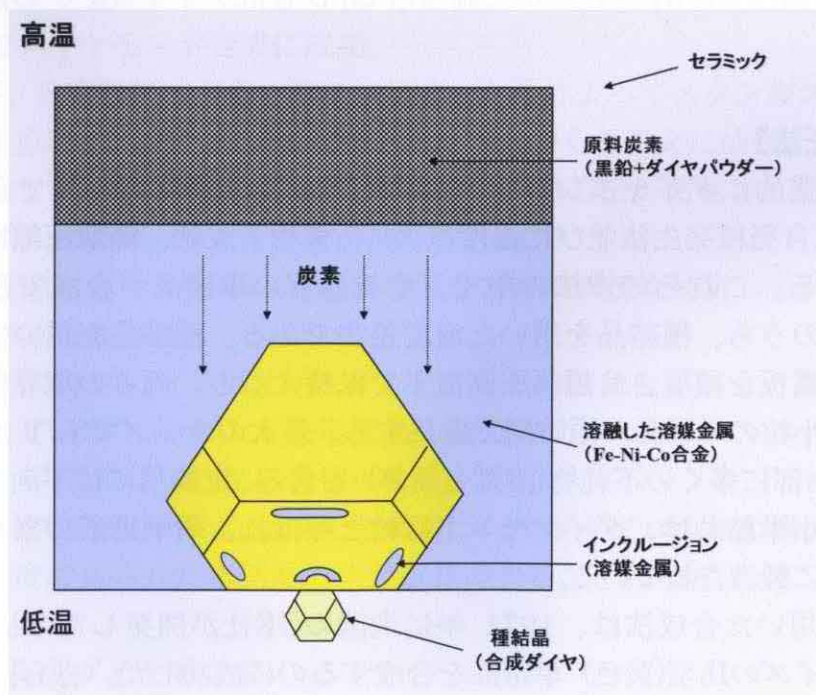


Fig.1-9. 温度差法に因る大型単結晶育成の概略図

d. 【CVD 法】

正式には化学気相法と言ひ、簡単には気相法、CVD(Chemical Vapor Deposition) 法とも呼ばれる。メタン(CH_4)、アセチレン(C_2H_2)などの炭化水素や一酸化炭素(CO)、メタノール(CH_3OH)など、炭素を含む原料ガスが化学反応によって分解し、炭素として析出することを利用している。CVD法には、熱フィラメント法、マイクロ波プラズマ法、燃焼法などが知られているが、宝飾用に利用されるような単結晶の育成に利用されているのはマイクロ波プラズマ法である (Linares, 1999)。

Fig.1-10に示したのはマイクロ波プラズマ法の概念図である。基板温度、ガス組成などの調整が必要な点は熱フィラメント法と似ているが、圧力は10分の1気圧前後と低い。マイクロ波プラズマ法でダイヤモンドを合成する場合の原料はメタンで、これを大量の水素(メタンのおよそ100倍)と混合して用いられる。この混合ガスを大気圧以下の圧力(0.1~1気圧程度)で反応容器に満たし、プラズマで分解して活性化する。基板として高压法による単結晶の合成ダイヤモンドを用いる。基板上の温度を $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 程度に保ち、基板表面に炭素原子を結晶化させていく (Wild et al., 1993)。

CVD法の温度と圧力の条件下では、グラファイトが力学的な安定相である。なぜ、準安定相のダイヤモンドが合成できるのか詳細には解明されていないが、CVD合成に不可欠な水素が鍵となる。

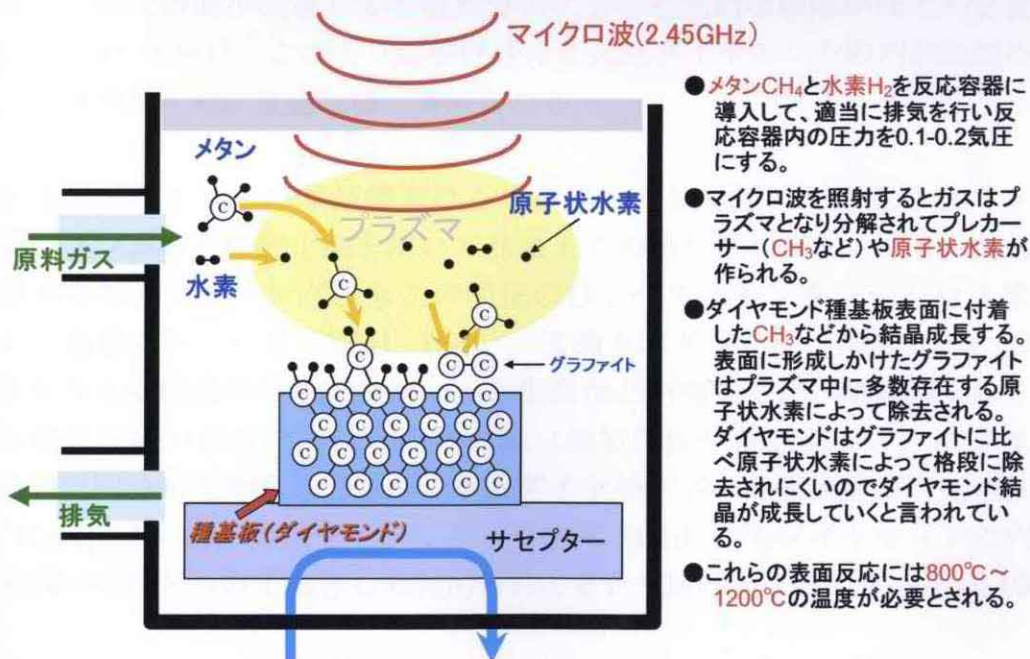


Fig.1-10. CVD 法に因る大型単結晶育成の概略図

プラズマによって反応性が高まった水素（原子状水素）が準安定相として析出したダイヤモンド表面の炭素原子と化学結合し、ダイヤモンド表面のグラファイト化を防ぐ、さらに原子状水素には析出したグラファイトを選択的にエッチングする作用があり、これによりダイヤモンドが形成される（Goowin et al., 1998）。

商業的なダイヤモンドの結晶合成において、結晶の品質が重要であることは言うまでもないが、低コスト化するためには、歩留りと成長速度も考慮すべき要素となる。一般に高品質を維持しながら高速度成長を行うために、窒素を添加することと（Yan et al., 1999）、 $\{100\}$ 基板上にエピタキシャル成長させる方法がとられている（茶谷原他, 2004）。

1-(2). 関連する先行研究

①天然ダイヤモンドの成長履歴

a. 【成長履歴の観察】

天然ダイヤモンドは成長・溶解、塑性変形やアニーリングなどの履歴を有しており、これらに対応した組織が結晶表面および内部に残されている。

結晶の表面構造は、成長条件に鋭敏に反応するため、成長条件の研究に適しているが、成長の最終段階のみが残されており、成長過程の全体像を知ることが困難である。また、天然ダイヤモンドは少なからず溶解作用をこうむっており、原石表面に残された結晶成長模様から成長史が論じられた事例は限られている（北村他, 1993）。さらに、宝石ダイヤモンドを研究対象とする場合、すでにカット・研磨が施されており、表面特徴の観察は期待できない。従って、宝石ダイヤモンドの成長履歴を読み取り、逆に成長条件を推定するためには、結晶内部に残された不均一性を検知する必要がある。ダイヤモンドを始めとする天然の結晶は、一定の速度や一定の条件下で成長するわけではない。形成過程においては、成長速度あるいは成長条件が緩やかにあるいは急激に変化し、部分的な溶解・再成長が生じることがある。そのため、欠陥密度や不純物分配が変化し、包有物、格子欠陥（点状欠陥、転位、面状欠陥）、成長縞（累帯構造）、成長分域などが形成される。これらの内部構造はダイヤモンドの強固な物理・化学的性質のため、形成時のまま保持されている。また、ダイヤモンドに不純物として含まれている窒素原子の拡散が極めて遅く、地球深部で結晶化した後に地質学的な時間が経過しても窒素分布による初生的な組織がほとんど変化しない（北村, 1991）。このような特性ゆえに天然ダイヤモンドの内部組織の研究は 地球惑星学的に重要な研究対象となる。

天然ダイヤモンドの累帯構造はさまざまな方法を用いて研究されてきた。硝酸カリウムなどの酸化剤を用いて高温下で加熱してエッチングし、内部欠陥の分布を知るエッチング法もこの手法のひとつで、センター・クロス構造が始めて観察されている（Seal, 1965）。X線トポグラフ法は散乱角のわずかな変化を与える結晶内の不完全性に因る組織などが検出でき、単結晶中のさまざまな線状欠陥（転位など）と面状欠陥（積層欠陥や双晶面など）に関連する歪場の空間分布を捉えることができ、ダイヤモンドの内部構造が研究されている（Lang, 1978）。カソードルミネッセンス（CL）法もダイヤモンドの内部構造を調べるひとつの手法として利用されてきた（Davies, 1979, Ponahlo, 1992）。

b. 【結晶のモルフォロジー】

天然ダイヤモンドの結晶外形には八面体や六・八面体などの多面体の単結晶の他にボルトやバラスといった多結晶も知られている。結晶のモルフォロジーは固・液の界面の状況と過飽和度などの成長の駆動力によって決められる。駆動力の大きな条件下では一般に界面は原子的にラフな状態をとり、結晶成長のメカニズムは吸着型で結晶の示す形態は球晶や樹枝状となる (Fig.1-11 A の領域)。駆動力の小さな条件では、渦巻き成長機構が支配的になるので平面で囲まれた多面体の結晶が現れる (C の領域)。宝石に供されるダイヤモンドはすべて駆動力の小さな条件で成長した多面体の結晶からカット・研磨されたものである (砂川, 2004)。

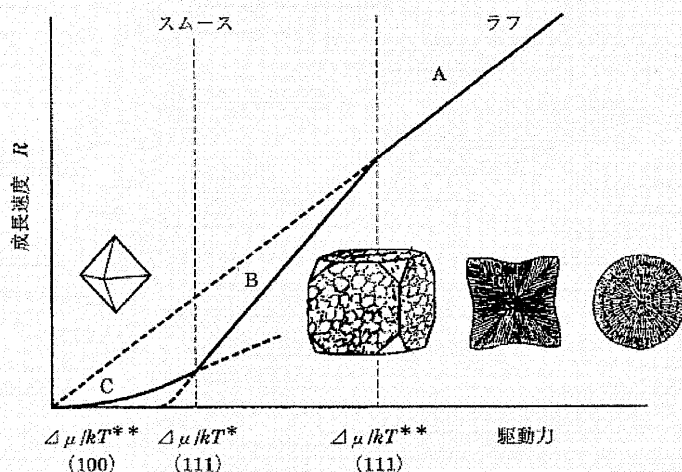


Fig.1-11. 成長速度対駆動力図上に表した期待されるモルフォロジー

c. 【多面体結晶のモルフォロジー】

宝石に供されるダイヤモンドは、透明度や輝きの観点から、単結晶で平滑な面で囲まれた多面体結晶が用いられる。後述するように実際の天然ダイヤモンドは、成長後の溶解作用による丸みを帯びた原石が一般的ではあるが、結晶成長時には多面体であったと考えられる。同一種の鉱物であっても多面体結晶のモルフォロジーは同一ではなく様々に変化する。これは、出現する結晶面の種類、組み合わせと、それぞれの面の垂線成長速度 R の相対的な比によって決められる (砂川, 1992)。

A 及び B の 2 種類の結晶面が出現する結晶において、A の垂線成長速度 R の方が B のそれよりも大きければ ($R_A > R_B$)、A はやがて結晶上からは消えて行き、結晶は $B > A$ 、あるいは B だけで囲まれた多面体となる。逆の場合は最終的に A のみで囲まれた多面体となる。Fig.1-12 はこの関係を模式的に表したものである。

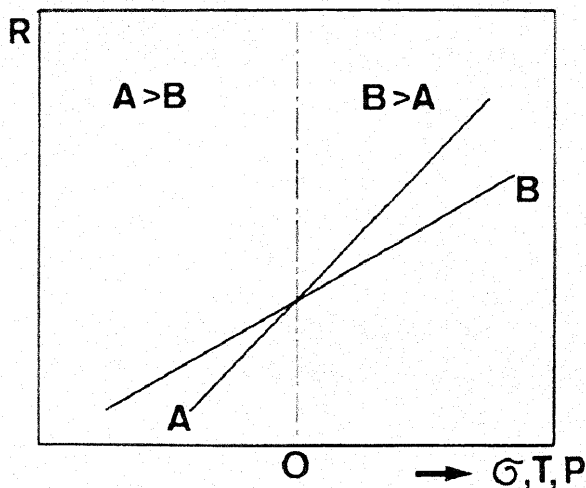


Fig.1-12. 面 A,B で囲まれた結晶のそれぞれの面の垂線成長速度の比とモルフォロジーの違い

この例で理解できるように結晶のモルフォロジーは成長の過程で変化する。この変化の軌跡は CL トモグラフなどにおいて成長分域として観察することができる。Fig.1-13 は、Fig.1-12 の関係において成長したと想定される成長分域の模式図である。結晶の成長速度は、周囲の条件変動や周囲の系からの溶質成分からもたらされる拡散速度と成長速度との間の非平衡によって変動し、またそれに伴われて元素分配や欠陥の密度が変動するので、それぞれの成長分域内に成長縞が形成される。

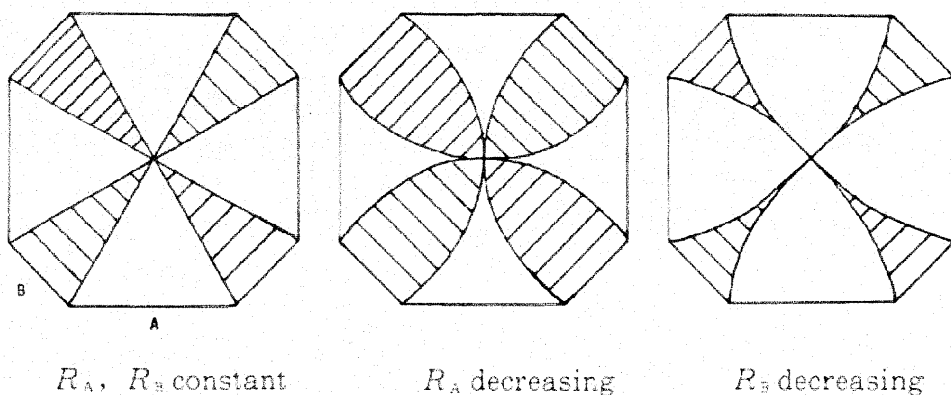


Fig.1-13. A,B2 面で囲まれた結晶の内部に期待される成長分域

d. 【PBC解析法】

現実に出現する多面体の結晶形態を議論する際に基準となる形を想定できれば、現実結晶との差異についての原因を解析することが可能となる。結晶のモルフォロジーを決定するのは結晶の構造と環境条件であるから、後者の影響を無視して、結晶の構造だけを反映した形を割り出すことができればこれを基準とすることができる。この基準の形を予測するためのモデルとして最も広く受け入れられているのが PBC(Periodic Bond Chain)解析法である (Hartman et al., 1955)。この方法は結晶構造の中で結合の強い原子間を結びつけて結合鎖 (PBC) を見つけ出し、PBC を面内に何本含むかによって結晶面を F 面(Flat face)、S 面(Stepped face)、K 面(Kink face)の 3 種類に分類し、これを基にその結晶に予想される基準の形を見出そうとするものである。F 面 (2 本以上の PBC を含む面) はスムーズな界面に相当し、2 次元核形成機構か渦巻き成長機構で成長し、他の面に比べて相対的に大きく発達する面である。これに対して K 面は原子的にラフな界面であり、付着型成長機構で成長するので、相対的な成長速度が速く、結晶上からは消失していく結晶面である。S 面は F 面と K 面の中間的な性質を有しており、F 面上の成長層のステップの積み重なりで現れ、条線模様で特徴付けられる細長い結晶面となる。

e. 【ダイヤモンドの基準モルフォロジー】

ダイヤモンドの結晶構造を PBC 解析法に当てはめてみると、 $\{111\}$ 面は PBC を 3 本含む F 面、 $\{110\}$ 面は PBC を 1 本しか含まない S 面に相当し、 $\{100\}$ 面は PBC を 1 本も含まない K 面に相当する。従って、PBC 解析を基にしたダイヤモンドのモルフォロジーはよく発達した $\{111\}$ で囲まれた八面体で、直線的な条線模様で特徴づけられる $\{110\}$ を伴うが、 $\{100\}$ は結晶面上に現れない (Sunagawa, 1995)。

この理想的に発達した八面体のダイヤモンドを CL トモグラフ等で観察して得られた像を解釈するための概念図を Fig.14 に示す。一般に八面体のダイヤモンド結晶をブリリアント・カットする場合、テーブル面が (001) 面にほぼ平行になるようにカットされ、大小 2 つのダイヤモンドに研磨される (Fig.15)。したがって、研磨された 2 つのダイヤモンドのテーブル面に現れる累帯構造は (001) 面と $\{111\}$ 面との交線のみから形成され、木の年輪のように中心から外側に広がって行く閉じた四角形の組み合わせになる。

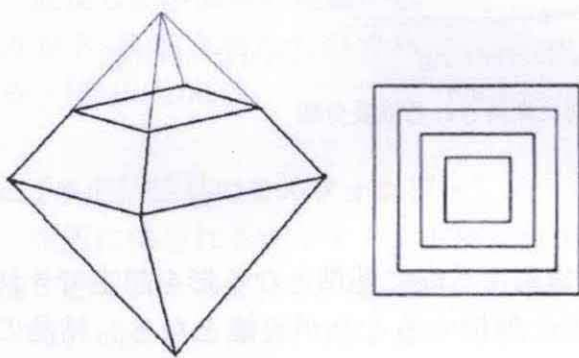


Fig1-14. 八面体原石からカットしたダイヤモンドの典型的な (001) 面上の CL トモグラフの概念図

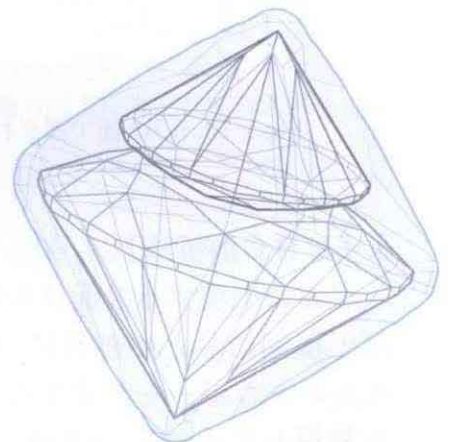


Fig1-15. 八面体原石からカットされる 2 つのダイヤモンドの模式図

f. 【Mixed-habit Growth】

天然ダイヤモンドにしばしば $\{111\}$ 面のみで囲まれた単純な形態ではなく、Mixed-habit Growth と呼ばれるより複雑な累帯構造が観察される。これらからは、 $\{111\}$ 八面体の成長縞と、曲面である $\{100\}$ と平面の $\{111\}$ の組み合わせからなる成長縞が読み取れる。 $\{111\}$ 面は平面であるが、 $\{100\}$ 面は厳密には平面ではなく、曲面である。しかし、 $\{100\}$ 面も樹枝状結晶のように成長とともにその形態を変化させることは無く、定常的にその形を維持するので、多面体の一種とみなされ、キューボイドと呼ばれている (Frank, 1967)。

このような $\{111\}$ 面と $\{100\}$ 面の 2 種の結晶面が共存して成長した (Mixed-habit Growth) 結果、十字架様の成長分域が形成され、センター・クロ

ス・ダイヤモンドと呼ばれている (Harrison et al., 1964)。結晶成長の初期段階に相当する十字架中央のクロスした領域が、 $\{100\}$ 成長分域に相当し、十字架の腕の領域が、 $\{111\}$ 面と $\{100\}$ 面が共存する分域である。結晶成長の晩期には $\{100\}$ 成長分域が消え、 $\{111\}$ 面のみで構成され、最終的には八面体の形態となる (Fig.1-16)。

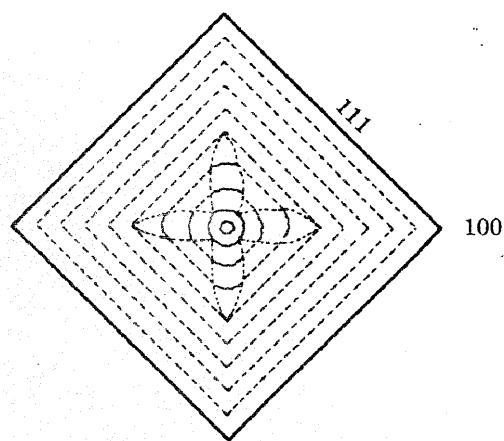


Fig.1-16. (001)方向に垂直で結晶中心を通る切断面上に現れるセンター・クロス構造の模式図

この場合、 $\{111\}$ 成長分域内は、直線的な累帯構造を示すのに対し、 $\{100\}$ 成長分域内では曲線状の

累帯構造を示している。このことは $\{111\}$ 面は常にスムーズな界面として振舞ったことを示し、 $\{100\}$ 面はラフな界面として振舞ったことを示している (Frank, 1967, Sunagawa, 1995)。

このセンター・クロス・ダイヤモンドは、古くから知られており、その成因について、以前は塑性変形によるという説もあったが (Tolansky, 1955)、現在では結晶成長によるものと広く受けとめられている (Frank, 1967, Sunagawa, 1995)。この構造が形成されるためには、 $\{100\}$ 面の成長速度が $\{111\}$ 面の成長速度より相対的に遅れる必要があるが、このことは先の PBC 解析法から導き出された結果と矛盾することとなる。この矛盾を解釈するため、不純物による効果、すなわちキューボイドの面上に不純物が吸着することに因ってその成長速度が遅くなり、六面体結晶ができたと考えられてきた (Frank, 1967)。それとは別に、コーテッドダイヤモンドの研究から、八面体と六面体結晶の成長形の変化は、非平衡度の変化による晶相変化で、 $\{111\}$ 面が平衡に近い状態での層成長機構から、高い過飽和度での高い頻度の 2 次元核形成に支配された成長機構に変化することに因って、その成長速度を $\{100\}$ 面の成長速度より増加させることに因って引き起こされたものとも解釈されている (北村他, 1994)。

g. 【成長後の履歴】

i. 塑性変形

ダイヤモンドは、光学的に等方性であり、交差偏光下では光を透過せず、暗黒となるはずである。しかし、ほぼすべての天然ダイヤモンドは、光を透過し、何らかの異常複屈折を示す。ダイヤモンドに等方的な膨張以外の歪が存在することにより、複屈折を示すこととなる。この交差偏光下において、異常複屈折として捉えられる歪の原因として、フラクチャー、包有物、点欠陥や不純

物元素の凝集、塑性変形などが考えられる。

宝石質の天然ダイヤモンドは、地下 150~200 km の高温高压の環境下で生成するが (Meyer, 1987)、キンバーライトやランプロアイトのマグマで地表付近に運搬されるまでには劇的な圧力の低下を経験することになる。地下深部から上昇するに従って、ダイヤモンドを取り囲む圧力は減少するため、包有物もダイヤモンドも体積は増加し、一方、温度の低下は、体積を収縮する方向に働く。このように相反する体積変化の結果、一般に熱膨張率がダイヤモンドより大きい包有物では、その体積がダイヤモンドと比較して相対的に大きくなるため、包有物には、地表に到達してからも残留応力が保持されることになる。このようなダイヤモンド中の包有物の残留応力について、さまざまな鉱物種が研究対象とされ、ダイヤモンドの生成環境の推定がなされている (鍵, 2004)。

ダイヤモンドが成長する際、核形成から完了までの全期間を通じて、成長速度が一定であることは無く、周囲の過飽和度や温度・圧力などの環境変化に因って、成長速度も変動する。このため、ダイヤモンド中に取り込まれる点欠陥、不純物の量も変動し、これが成長縞として記録される。ダイヤモンドに見られる歪複屈折も、この成長時の欠陥や不純物の取り込みに対応して形成される。この場合、多くは{1 1 1}面に平行な縞模様として観察される (Sunagawa et al., 1998)。

ダイヤモンドの結晶が、地下深部の上部マントルで成長した後、キンバーライトやランプロアイトのマグマの急速な上昇運動で地表に運搬される。この際の上昇運動による応力で塑性変形を受け、歪複屈折の要因となる。この塑性変形によって生じる歪複屈折は、ダイヤモンドのタイプにより異なっている。すなわち、窒素含有量のほとんど無いⅡ型では、畳の目のような細かなラメラ模様が観察され、“タタミ・マット”構造と呼ばれている (Takagi et al., 1964)。

ii. トライゴン

トライゴンはダイヤモンド結晶原石の{1 1 1}面上に見られる三角形のエッチピットのことを言う。通常{1 1 1}面の三角形とは逆向きであるが、稀に同方位のものも見られる。

トライゴンの成因については古くから成長の過程で形成されたとする成長説と溶解に因って形成されたとする溶解説との間で論争が繰り広げられてきた。前者の説で代表的なものは Tolansky (1955) 等で、彼は多重光束干渉法による観察結果から、{1 1 1}面の三角形と同方位の成長層の埋め残しでできた窪みであると考えた。また、当時ダイヤモンド結晶を人工的にエッチングしても実際のトライゴンと同方位ではなく、{1 1 1}面の三角形と同方位にしかならないことも根拠としていた。溶解説は Fersman et al. (1911)、Frank et al. (1958) 等

で、Frank 等は天然ダイヤモンドをキンバーライトの粉末中で加熱処理することで天然のトライゴンと同方位のエッチ・ピットができることを示した。さらに Yamaoka et al. (1980) はダイヤモンドのトライゴンの方位は形成時の酸素分圧と温度に依存し、高温で低い酸素分圧下では{1 1 1}面の三角形と逆方位（一般的なトライゴンの方位）となり、低温で高い酸素分圧下では{1 1 1}面の三角形と同方位（稀に見られるトライゴンの方位）となることが示された。

さらに Lang (1965)、Sunagawa et al. (1983) はX線トポグラフや表面マイクロトポグラフによる観察から、トライゴンの底が尖ったピラミッド型 (P 型) のものは転位に関連し、トライゴンの底が平らな (F 型) のものは表面にあった不純物やその他の点欠陥に関連するとしている。

iii. Irradiation stain

稀にダイヤモンドの結晶原石の表面にミリメートルサイズの緑色あるいは褐色の色斑が見られることがあり、“Irradiation stain”あるいは“Green(brown) spot”と呼ばれている。これらの色斑は自然界における地質学的な時間の経過の過程で生じるアルファ線等の自然放射線被爆の結果であり、放射線の線源は ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{40}K などを含むキンバーライト中もしくは二次鉱床中の放射性鉱物（ジルコン、エカナイト、ユークセナイト、ファーガソナイト、トリアナイトなど）もしくは溶液と考えられている (Armitage, 2008)。Irradiation stain は、無色～ほぼ無色のダイヤモンドにも見られるが、緑色系のダイヤモンドには頻度高く認められ、自然放射線の照射が緑色の要因のひとつと考えられる。しかしながら、この緑色は結晶原石の表層付近に限られていることが多く、たいていはカット・研磨後に消失してしまう。従って、Green spot の密集した箇所をあえて未研磨で残し、地色に緑色を反映させることがある。このような緑色ダイヤモンドはインド、ブラジル、ガイアナ、ベネズエラ、南アフリカ、ボツワナなどの漂砂鉱床中に見つかっている (Shigley et al., 1990)。

1-(2).②合成ダイヤモンドの成長

a. 【高圧法合成ダイヤモンドのモルフォロジー】

天然ダイヤモンドの結晶のモルフォロジーの基本は、PBC(Periodic Bond Chain)解析法で導き出されたように、 $\{111\}$ で囲まれた八面体で、条線模様としての $\{110\}$ を伴うが、 $\{100\}$ は結晶面上に現れない。これに対して、金属溶媒を用いて高温高圧下で合成したダイヤモンドの結晶は、 $\{111\}$ 面のみならず、 $\{100\}$ 面も良く発達した六・八面体の結晶形をとるのが一般的で、金属溶媒の種類や温度によっては、 $\{110\}$ や $\{113\}$ 面を伴うことがある(Burns, 1990)。また、天然ダイヤモンドでは、 $\{100\}$ 面は常にラフな面として振る舞い、スムーズな界面として振舞うのは $\{111\}$ 面のみである。しかし、高温高圧法合成ダイヤモンドでは、 $\{100\}$ 面は $\{111\}$ 面と共に常にスムーズな結晶面として振る舞い、渦巻き成長機構による結晶成長が行われている (Sunagawa, 1995)。

このような天然と高圧合成ダイヤモンドのモルフォロジーの相違は、溶媒成分の相違に因るところが大きい。天然ダイヤモンドでは珪酸塩溶液 (マグマ) 中で成長するのに対し、高圧合成法では Fe、Ni、Co 等の金属溶媒の溶液中で成長する。珪酸塩溶液中では、イオン半径の大きな酸素の存在により、 $\{100\}$ 表面で炭素原子間の再構成は起こりえない。一方、イオン半径の小さな金属イオンを溶媒とする金属溶液中では、 $\{100\}$ 表面が再構成される可能性がある。その結果、 $\{100\}$ に 2 本の PBC が導入され、 $\{100\}$ 面はF面に転化し、渦巻き成長が可能となる (砂川, 2004)。

このような溶媒成分による結晶形への影響は、実験的にも確かめられている。金属溶媒の代わりに炭酸塩や硫酸塩あるいは天然のキンバーライト組成の珪酸塩溶融体を用いた非金属溶媒からの高圧合成の研究が行われており、これらの溶媒から成長したダイヤモンドは微細であるが、天然の結晶と同様な $\{111\}$ で囲まれた八面体のモルフォロジーを有している (Akaishi et al., 1990、Arima et al., 1993)。

金属溶媒を用いた高圧合成ダイヤモンドの結晶形態は、溶媒金属の種類によって異なることが知られている。純粋な Ni を使用して成長させたダイヤモンドは $\{111\}$ 面と $\{100\}$ 面のみから成り、前者が大きく発達する。Co や Fe を用いると $\{111\}$ 面と $\{100\}$ 面に加えて $\{113\}$ 面や $\{110\}$ 面も出現する。Ni に他の金属元素を加えた合金を用いても $\{113\}$ 面や $\{110\}$ 面が出現する。また、Co に Ti を加えた合金を用いた際には $\{115\}$ 面が出現することもある (神田, 1992)。高圧合成ダイヤモンドの結晶形態は、金属溶媒の種類が同じであっても、合成条件によって異なる (Yamaoka et al., 1977)。

Fig.1-17 に示すように特に合成温度は結晶形態に大きく影響し、1300℃～

1400℃程度の合成温度では、 $\{100\}$ 面が大きく発達した六面体に近い形態となり、1700℃程度以上になると、 $\{111\}$ が大きく発達し、八面体に近くなる。

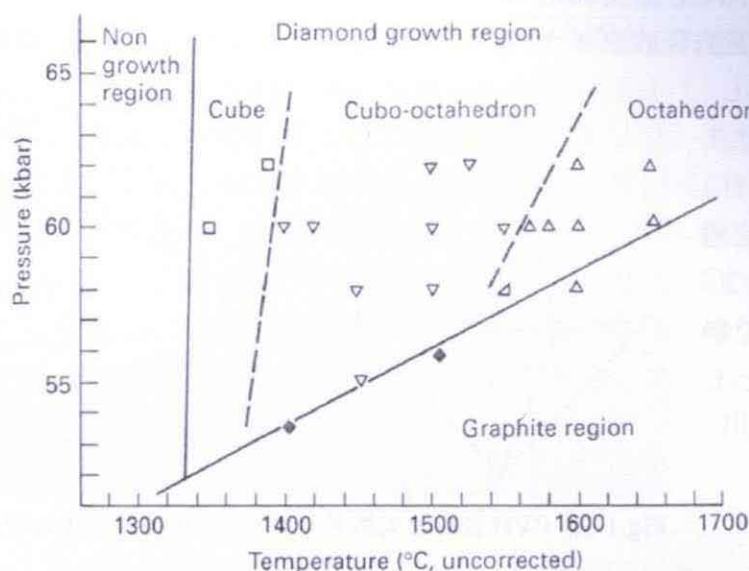


Fig.1-17. 高圧法合成ダイヤモンドの温度・圧力とモルフォロジーの関係
(Yamaoka et al., 1977 より)

Fig.1-18 には、低温及び高温で、種結晶を用いて合成されたそれぞれの結晶の形態と各成長分域の関係を示す。低温型の結晶では、 $\{100\}$ 面が大きく発達し、種結晶付近に金属溶媒を包有物として取り込む傾向にあることを示している。高温型の結晶では、 $\{111\}$ 面が大きく発達し、種結晶付近には金属包有物を低温型よりも多く取り込む傾向にあることを示している。また、共に $\{100\}$ 成長分域の窒素濃度が高く、黄色に着色している様子を示しているが、さらに成長温度を高温にすると、窒素濃度は $\{111\} > \{100\}$ となり、 $\{111\}$ が黄色に着色することが知られている(神田, 1992)。

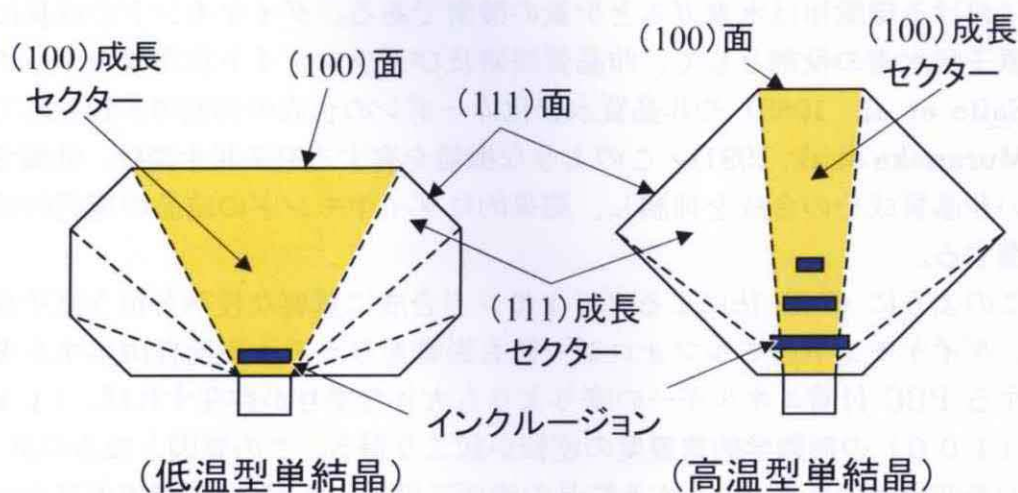


Fig.1-18. 高圧法合成ダイヤモンドのモルフォロジーと成長分域

b. 【CVD 法合成ダイヤモンドのモルフォロジー】

CVD 合成ダイヤモンドの結晶は、高温高压法合成ダイヤモンドと同様に $\{111\}$ と $\{100\}$ で囲まれた六-八面体のモルフォロジーとなる (Fig.1-19)。しかし、高温高压法合成ダイヤモンドでは、 $\{111\}$ と $\{100\}$ 共に渦巻成長層を示すのに対し、CVD 合成ダイヤモンドでは $\{100\}$ は常に渦巻成長層を示すが、 $\{111\}$ は同じ結晶上で骸晶状の結晶面として現れる (砂川, 2004)。

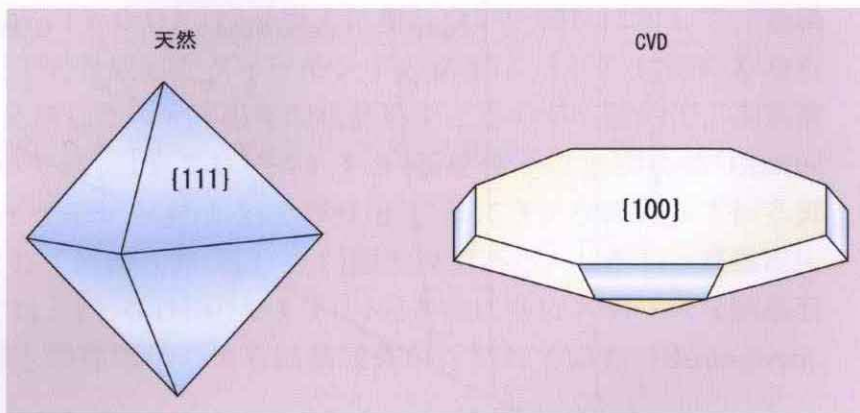


Fig.1-19. CVD 合成と天然ダイヤモンドのモルフォロジーの比較

このことは、PBC 解析法で導き出された $\{111\}$ と $\{100\}$ の結晶面の重要度が逆転したことを意味している。すなわち、天然ダイヤモンドにおいては、常にスムーズな界面として振る舞う $\{111\}$ が、ラフな界面として振る舞う $\{100\}$ よりも形態的に重要で、平滑な $\{111\}$ で囲まれたモルフォロジーとなるが、CVD 合成ダイヤモンドでは $\{100\}$ が常に重要な面となり、平滑な面として外形に残る。

$\{111\}$ は 3 本の PBC を含み、 $\{100\}$ は高温高压法のように再構成が生じて 2 本の PBC しか含まない。従って、この逆転には PBC 以外の要因が必要である (砂川, 2004)。

高温高压合成では、Fe、Co 等の金属溶媒の溶液が環境相であるが、CVD 合成における環境相は水素ガスと少量の酸素である。ダイヤモンドの成長における原子状水素の役割として、非晶質炭素及びグラファイト状炭素のエッチング (Saito et al., 1989) や非晶質水素化カーボンの合成の抑制等が知られている (Muranaka et al., 1991)。このような機能を有する原子状水素は、低温で生じ易い非晶質成分の合成を抑制し、結果的にダイヤモンドの結晶の選択的成長を促進する。

このように CVD 法によるダイヤモンド合成に重要な役割を担う原子状水素は、ダイヤモンドのモルフォロジーにも影響を与える。表面自由エネルギーに対する PBC 付着エネルギーの寄与よりも大きな寄与が存在すれば、 $\{111\}$ と $\{100\}$ の形態学的重要度の逆転が起こり得る。この要因となるのが H_2 分子の表面吸着である。成長する結晶の表面に吸着した H_2 分子が表面自由エネルギー

ギーに対して大きな影響を与えることが計算によって導き出されている (Zhang et al., 1995)。

CVD 法において宝飾用の単結晶を育成するためには高速度成長が不可欠である。一般に高速 ($10\mu\text{m/h}$ 以上) で成長させると、成長丘と呼ばれる異常成長が起こる。これを克服するためには $\{100\}$ 面を $\{111\}$ 面に比べて優先的に成長させる成長条件を維持することによって $\{100\}$ 基板上にエピタキシャル成長させる。また、窒素を添加することで高速度の成長が得られ、成長丘の発生が抑制されるため、長時間成長が可能となる (茶谷原他, 2004)。また、 $\{111\}$ 面上には多重双晶粒子が発生しやすく、これが $100\mu\text{m}$ 以上の目視可能なサイズになると、単結晶ダイヤモンド中に黒い多結晶の領域として観察される (今井他, 2004)。従って、良質な単結晶を得るためにも $\{100\}$ の基盤が有利となる。

1-(2).③ダイヤモンドの欠陥及び光学中心

a. 【窒素に関連する光学中心】

ダイヤモンドの格子点に不純物として入ることが確認されているのは窒素、ホウ素及び Ni だけである。窒素原子はイオン半径がダイヤモンドを構成する炭素原子にほぼ等しい。また、周期律表で窒素と炭素は隣同士に位置し、互いに置換しやすい元素である。実際に窒素はダイヤモンド中の不純物元素として最も一般的である。

<置換型単原子窒素：C センタ>

炭素原子を単独に窒素原子が置換することによって出来る欠陥、すなわち置換型単原子窒素による欠陥は、分光学的には C センタと呼ばれており、ダイヤモンド中に窒素原子が取り込まれる際に最初に形成する欠陥と考えられている (Dyer et al., 1965)。窒素原子は炭素原子に比べて電子を 1 つ多く有している。この余剰電子が可視光の波長領域から青～紫色を吸収し、結果的にダイヤモンドは濃い黄色に見える。この欠陥を有するダイヤモンドは I b 型に分類される。I b 型は、高温高压法合成ダイヤモンドではきわめて一般的であるが、天然では非常に珍しい。孤立した置換型窒素は電子スピン共鳴吸収 (ESR) で信号を示し、その信号強度は置換型窒素の濃度に比例する (Dyer et al., 1965)。

C センタは、 1130 cm^{-1} に最も強い吸収があり、 1344 に強い線スペクトルを示す。 1296 及び 1045 cm^{-1} に小さな吸収を伴う。

<A 凝集体：A センタ>

A センタは、隣接している 2 個の炭素原子を置換した対の窒素原子に因る欠陥である (Davies 1976)。天然ダイヤモンドでは単独で置換した窒素原子が地質学的な時間軸で凝集して形成すると考えられている (Evans et al., 1982)。後述するように合成ダイヤモンドでは高压下・数百度で加熱することで形成する。A センタは可視領域には吸収がないので、ダイヤモンドの色には影響しない。従って、黄色の原因になる置換型単原子窒素を高压下で加熱して A センタを形成することによって I b 型の黄色いダイヤモンドを淡色化することも可能である。

A センタは、 1282 cm^{-1} に最も強い吸収があり、 1210 cm^{-1} に副次する吸収を伴う。さらに 472 cm^{-1} にも明瞭な吸収があり、 1097 cm^{-1} に小さな吸収がある。

<B 凝集体：B センタ>

B センタは、4 個の置換型窒素と 1 つの空孔による欠陥である (Loubser et al., 1981)。天然ダイヤモンドでは、A センタがさらに凝集して形成すると考えられ

ている。合成ダイヤモンドでも高圧下で 2000℃以上の加熱により形成する。B センタは、可視領域には吸収がないためダイヤモンドの色には影響しない。A センタに比べて紫外領域を透過するため、紫外・可視分光スペクトルのみでは II 型と誤って判断する可能性がある。

B センタは、 1175 cm^{-1} に最も強い吸収があり、 1332 cm^{-1} に鋭い吸収がある。さらに、 1095 cm^{-1} 、 1000 及び 775 cm^{-1} にも吸収がある。 1332 cm^{-1} の吸収は後述のようにホウ素による欠陥や Ni に伴う欠陥がある場合にも出現し、窒素が正電荷をもつ場合にも生じると考えられている (Lawson et al., 1998)。

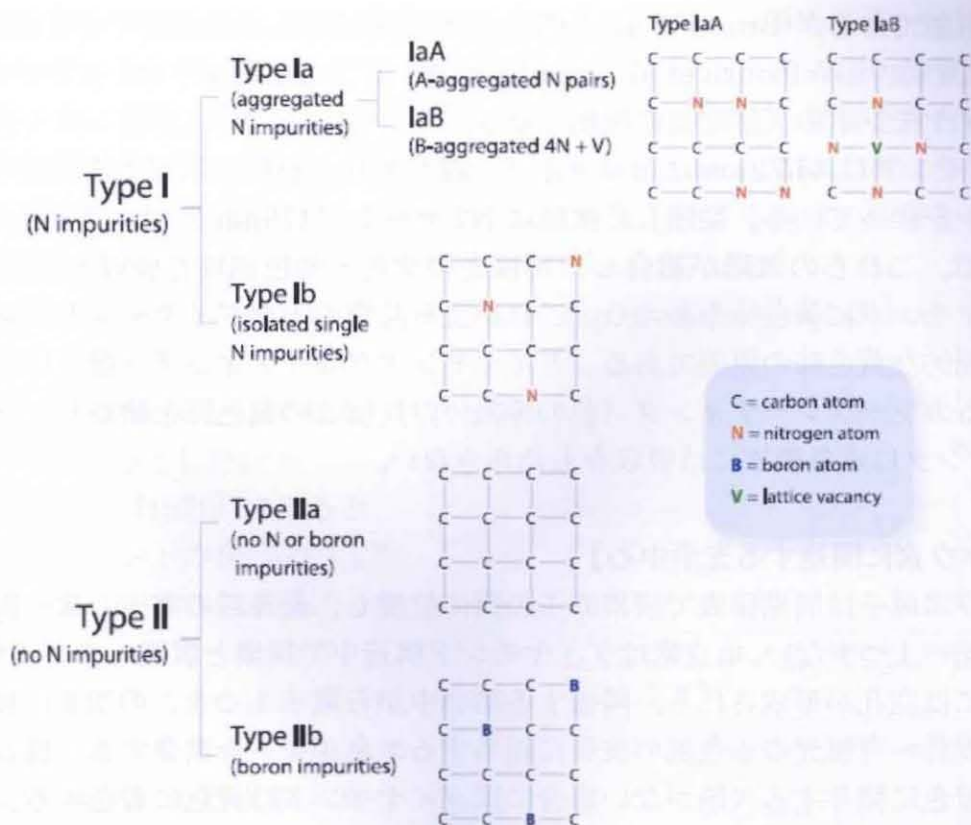


Fig.1-20. ダイヤモンドのタイプと結晶中の不純物の関係 (Breeding et al., 2009 より)

<プレートレット：B 2 センタ>

ダイヤモンドの結晶構造中に数 nm～数 μm の直径を持った 1～2 原子層の厚さの窒素集合体があり、プレートレットと呼ばれている。これらは $\{100\}$ 面内に板状に存在し、原子の数にしておよそ 50 個～1000 個集まって 1 つの層を形成していると考えられる (Allen et al., 1981)。プレートレットの欠陥は B2 センタと呼ばれており、通常 B センタ付随している。プレートレットは B センタ同様、可視領域に吸収がないのでダイヤモンドの色には影響しない。

プレートレットは、 $1358\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ の吸収がある。プレートレットのサイズが大きいほど吸収の波数が大きくなる。

〈N 3 センタ〉

N3 センタは、炭素原子の抜けた空孔を最隣接して取り囲む 3 つの窒素原子の集団である。A センタが 2 つあるいは 3 つ凝集することにより形成すると考えられている。天然ダイヤモンドに普遍的に見られる欠陥であることから、“Natural”の頭文字Nに 3 番目という意味で N3 センタと呼ばれている (Zaitsev, 2001)。高圧法合成ダイヤモンドでは、高圧下の熱処理で実験的に形成させることは可能であるが (Brozel et al., 1978)、合成装置の耐久性の問題で商業的には行われていない (Welbourn et al., 1996)。後述するように明確な N3 センタの存在はダイヤモンドの天然起源の根拠となる。

N3 センタは 415.2 nm にゼロフォノン線があり、短波長領域に複数のサイドラインを伴っている。関連した欠陥に N2 センタ (478 nm にゼロフォノン線) がある。これらの欠陥が複合して可視光の紫色～青色領域を吸収するため、ダイヤモンドに黄色味を与える。これが宝石品質の天然ダイヤモンドに見られる普遍的な黄色味の原因である。ダイヤモンドグレーディング (鑑定) で行っているカラーグレーディング (色の等級付け) はこの黄色味を検査している。N3 センタは赤外領域には吸収をもたらない。

b. 【ホウ素に関連する光学中心】

ホウ素原子は周期律表で炭素原子の隣に位置し、最外殻の電子の数が炭素原子に比べ 1 つ少ない。ホウ素はダイヤモンド構造中で炭素と置換しているため、そこには空孔が形成される。隣接する結合中から電子 1 つをこの空孔に移すのに近赤外～可視光の赤色部の波長に相当するエネルギーを消費する。従って、他に着色に関与する欠陥がない場合にはダイヤモンドは青色に着色する。また、ホウ素が含まれることにより、価電子帯の 0.37 eV 上にホウ素のアクセプタレベルが生じて正孔が励起され p 型半導体の性質を示す。

ホウ素の含有は赤外分光で容易に検出可能である。すなわち、2 フォノン領域に 2458 cm^{-1} の強い吸収が見られ、3 フォノン領域には 2803 cm^{-1} の鋭い吸収と付随する小さな吸収が 2930 cm^{-1} に見られる。

c. 【水素に関連する光学中心】

天然ダイヤモンドの結晶構造中の炭素原子と結合した水素原子との C-H 結合に因る分子振動が赤外領域に複数の吸収として現れることがある。最も明瞭なものが 1405 cm^{-1} と 3107 cm^{-1} である。水素を多く含有するダイヤモンドは

“H-rich”タイプと呼ばれており (Fritsch et al., 1993)、灰黄色、灰青色等が見られる。また、熱や光の刺激によって灰緑色から黄色へ変色するいわゆる“カメレオンダイヤモンド”もこの高水素含有のタイプである。高水素含有のタイプには、可視光領域に特徴的なスペクトルが見られる。灰黄色のものは 563nm と 545nm に線吸収が、灰青色のものは 550nm を中心に幅広い吸収が見られる。また、“カメレオンダイヤモンド”は 425nm に見られる小さな吸収が特徴となる。

d. 【ダイヤモンドのタイプ】

ダイヤモンドには紫外線を透過するタイプとそうでないものがあることは 1800 年代後半には知られており、その後赤外線のスpectrum も併せて I 型と II 型に分類された (小松, 1987)。1950 年代後半には、この型の違いは質量分析計で精力的に調査され、窒素の不純物に因るものと分かり、窒素を含有するものが I 型、含有しないものが II 型とされた (Kaiser et al., 1959)。1952 年には、窒素を含有しない II 型の中には極めてまれに電気を通す半導体の性質をもつものがあることが分かり、IIb 型に分類された (Custers, 1955)。さらに、1960 年代には、窒素の存在の仕方において、窒素が凝集する物を Ia 型、置換型単原子窒素として存在するものを Ib 型とした。

Clark et al. (1979) によると、天然ダイヤモンドの 98% は Ia 型、0.1% が Ib 型、2% が II 型に分類されている。

Fig.1-21 に示すように赤外分光測定において、1 フォノン領域では窒素不純物に因る吸収が見られるが、窒素の凝集の相違による異なったスペクトルが検出される。すなわち置換型単原子窒素 (1344 と 1130 cm^{-1})、A 凝集体 (1282 cm^{-1})、B 凝集体 (1175 cm^{-1}) である。通常、FTIR の測定において窒素不純物による吸収が見られるものは I 型、見られないものは II 型に分類される。さらに I 型で窒素が置換型

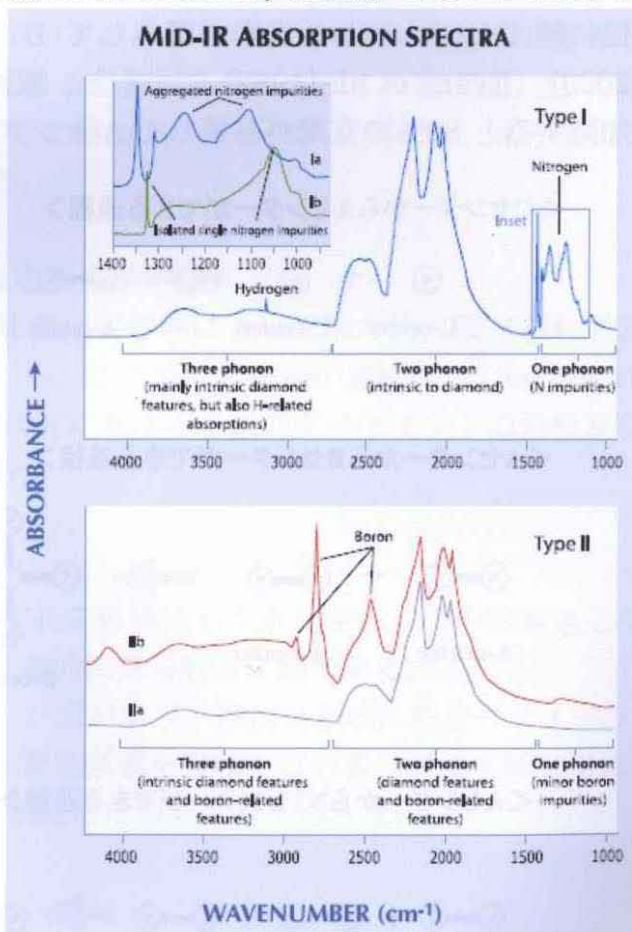


Fig.1-21. ダイヤモンドの赤外分光特徴 (Breeding et al., 2009 より)

単原子として含まれるものはI b型、凝集した形態のものはI a型に分類される。さらにI a型のうち、A凝集体として窒素が存在するものをI aA、B凝集体として存在するものはI aB型に細分される。

2フォノン及び3フォノンの領域にはホウ素に関連したピークが認められる。 2458 cm^{-1} 、 2810 cm^{-1} 及び 2930 cm^{-1} がホウ素に因るもので、ppm オーダーの存在においても検出が可能である (Breeding et al., 2009)。従って、II型ダイヤモンドのうち、赤外分光においてこれらのホウ素のピークを有するものはII b型、検出されないものはII a型に分類される

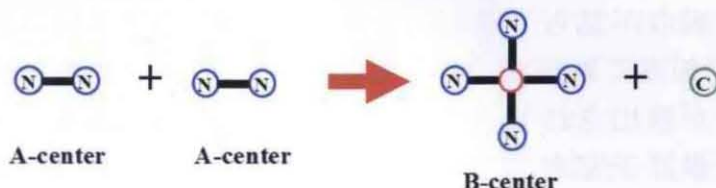
e. 【窒素の凝集過程】

商業的に合成される単結晶の高温高压法のダイヤモンドは 1400°C 程度の温度で数十時間かけて育成されている。このような合成ダイヤモンドは通常200ppm前後の置換型単原子窒素を含有したI b型で黄色を呈している。このようなCセンタのみを有した合成ダイヤモンドを $1700\sim 2100^{\circ}\text{C}$ の高温に晒すと窒素原子が結晶内を移動し、やがて凝集してAセンタを形成する。さらに 2400°C の高温に晒すといくつかの窒素が凝集してBセンタを形成する (Collins et al., 2000)。Evans et al. (1982) によると、置換型単原子窒素は、 1900°C で1時間加熱すると80%の窒素が凝集してAセンタを形成する。さらに 2200°C で2時

<CセンターからAセンターができる過程>



<AセンターからBセンターができる過程>



<AセンターからN3センターができる過程>

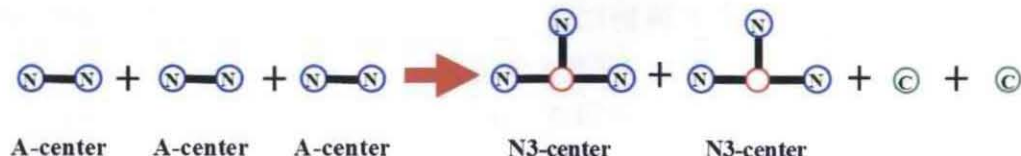


Fig.1-22. ダイヤモンド中の窒素の凝集過程を示す模式図

間加熱すると 90%が A センタを形成する。さまざまな加熱条件による窒素の凝集状態を観察し、アレニウスプロットを作成すると、そこで得られた活性化エネルギーからより低温条件での凝集に必要な時間を見積もることが可能である。これを天然ダイヤモンドに当てはめると、置換型単原子窒素が全体の 20%だけ凝集するのにかかる時間は、1200℃で 34 年、1000℃で 1700 年、800℃で 7500 万年となる。そして、およそ 1000℃では約 1 億年で 99.999%の窒素が凝集すると考えられている (Wood et al., 1990)。このように幾つかの仮定を設ければ窒素原子の存在状態を観察することで、ダイヤモンドが高温高压状態に置かれていた地質学的時間を推測することも可能である。

A センタを形成した窒素は、さらに 2600℃の高温で処理することでさらに凝集が進み、B センタを形成する。すなわち Fig.1-22 で示すように 2 つの A センタが凝集し、空孔を取り込んで B センタが形成される。この時、空孔を形成するために 1 つの炭素原子が構造から外れることになる。実験的にはおよそ 2600℃で 4 時間の熱処理で 75%の A センタが B センタに転換する。A センタから B センタへの転換の際に、一方で N3 センタができる過程が 2 つある。1 つは 2 個の A センタが集まって N3 センタが 1 個でき、その際に孤立した窒素と孔子間にはき出される炭素が 1 個できる過程である。もう 1 つは Fig.1-22 に示すように 3 個の A センタが関与して 2 個の N3 センタが 2 個でき、格子間に 2 個の炭素がはき出される過程である。

f. 【ダイヤモンドの着色に関与する主な光学中心】

ダイヤモンド中の光学中心は、物理化学者等によって精力的に調べられており、多くのものの帰属が確定している。ここでは Zaitsev (2001)、Clark et al. (1979)他による帰属を参考とし、本研究における多数のダイヤモンドの分析及び観察結果からそれらの特徴を纏める。

<N3 センタ：415.2nm>

N3 センタは、炭素原子の抜けた空孔を最隣接して取り囲む 3 つの窒素原子の集団である。天然ダイヤモンドに普遍的に見られる欠陥である。

N3 センタは 415.2nm にゼロフォノン線があり、短波長領域に複数のサイドラインを伴っている。可視光の紫色～青色領域を吸収するため、ダイヤモンドに黄色味を与える。N3 センタは赤外領域には吸収をもたらさない。

<N2 センタ：478nm>

N2 センタは、N3 センタに伴う窒素関連の欠陥である。N3 センタと同様に黄色の原因となる。人間の目には N3 よりも敏感な波長領域に吸収があるため、

ケープ系の色の主因となる。

〈480nm バンド〉

480nm バンドは、やや淡色の橙黄色の Ia 型ダイヤモンドにしばしば見られる。この欠陥のメカニズムは解明されていないが、紫外線下などで強い黄色蛍光（燐光）の原因にもなっている。

〈H4 センタ：496nm〉

H4 センタは、4つの窒素原子と離れた2つの空孔から成る。すなわち B センタに空孔が1つ取り込まれた欠陥である。アニールによって空孔が移動し、B センタに捕獲されて生じると考えられる。

〈H3 センタ：503.2nm〉

H3 センタは、2つの窒素原子と離れた2つの空孔から成る電荷を持たない欠陥である。すなわち A センタに空孔が1つ取り込まれた $[N-V-N]^0$ である。

〈3H センタ：503.5nm〉

3H センタは、格子間に存在する1つの炭素原子に由来する欠陥である。540.7nm に関連するピークを伴う。照射によって形成され、500℃前後のアニールによって消滅する。

〈550nm バンド〉

550nm バンドは、ダイヤモンドの塑性変形に関連する欠陥である。褐色あるいはピンク色ダイヤモンドに普遍的に見られる。

〈NV⁰ センタ：575nm〉

575 センタは、窒素原子と隣接する空孔から成る電荷を持たない欠陥である。637 センタとの複合で照射処理（+アニール）された Ib 型の要素を有するダイヤモンドのピンク色の原因となる。

〈NV⁻ センタ：637nm〉

637 センタは、窒素原子と隣接する空孔から成る負の電荷を持つ欠陥である。575 センタとの複合で照射処理（+アニール）された Ib 型の要素を有するダイヤモンドのピンク色の原因となる。

〈595nm センタ〉

595 センタは、窒素関連の欠陥ではあるがその構造は良くわかっていない。照射処理（+アニール）された I a 型の要素を有するダイヤモンドの黄色～橙黄色の原因となる。

〈GR1 センタ：741〉

GR1 センタは、ダイヤモンドの結晶格子中の 1 つの電荷を持たない空孔である。自然もしくは人工放射線により生じた青色～緑色の I a と II a 型のダイヤモンドに見られる。

〈H2 センタ：986〉

H2 センタは、2 つの窒素原子と離れた 2 つの空孔から成る負の電荷を持つ欠陥である。すなわち A センタに空孔が 1 つ取り込まれた $[N \cdot V \cdot N]^-$ である。H3 センタと関連が強く、HPHT 処理等により形成される。

第2章. 本研究の立場と研究目的

2-(1). 応用鉱物学の一分野としての宝石学

宝石鑑別は、宝石の公正な流通を図るために、いわゆる“本物”と“偽物”を見分ける必要性から発展してきた検査技術といえる。世界で最初の宝石検査機関が英国のロンドンに設立されたきっかけは、まさに日本の養殖真珠が商業的な成功を収めた 1925 年頃まで遡る。以降、宝石検査機関は、宝石の流通に携わる人たちに鉱物学の基礎知識を普及する教育活動と、宝石鑑別を中心として発展してきた（北脇, 2011）。

筆者がおおよそ 20 年在籍していた全国宝石学協会（以下略称全宝協とする）は、1965 年に設立されたが、その背景には、当時宝飾業界に紛れ込み始めていた合成エメラルドの存在が、国内で初めての宝石鑑別機関設立の要因の一つとなっている。宝石鑑別の対象となるものは、ほとんどが鉱物であり、結晶である。従って、宝石学はもともと鉱物学の応用として位置づけられてきた応用鉱物学の一分野といえる。関連範囲は、結晶学、岩石学、地質学、化学や生物学等の広範に及ぶ。

伝統的な宝石鑑別の手法は1920年代から種々の器材が開発され、1942年には Gemmologist の座右の書である Gem Testing として B.W. Anderson により体系的に纏めあげられた。すなわち、屈折率測定、比重測定、カラーフィルター、二色鏡（多色性の観察）、分光器、宝石顕微鏡による観察等であり、これらは今なお宝石鑑別の基本として不可欠な器具である（Fig.2-1）。



Fig.2-1. 標準的な宝石鑑別器材

しかし、近年、産業界における単結晶合成技術の目覚ましい発展に呼応して、精巧な合成石や処理石が開発され、宝石検査機関にとっては従来の単なる物性の相違を見出す検査手法に留まらず、結晶成長機構や格子欠陥に関する知識を背景としたカソードルミネッセンス法やフォトルミネッセンス法等の分析技術の導入が必要とされてきた。全宝協では1980代に技術研究室を立ち上げ、背後情報の取得及び宝石鑑別に応用可能な新たな分析技術の開発に努めてきた。

岩石・鉱物の同定と宝石鑑別とは、目指すところは同じであってもその手法における制限に大きな相違がある。岩石・鉱物の分析においては精度向上のため、試料の粉末化あるいは溶液化、また、薄片その他に成形されることが多い。しかし、宝石が対象の場合、完全に非破壊で行われなければならない、商品価値を損なう恐れのある外観の変化（退色、変色、光沢の劣化など）は一切生じてはならない。従って、可視・近赤外・赤外領域の各種分光光度計は、宝石鑑別における非破壊分析機器として、国際的な鑑別機関では標準装備されており、さらに現状の細分化する目的に対応するため赤外顕微鏡や顕微ラマン分光等の分析機器が導入されている。近年では、コランダムに対する軽元素の拡散処理等の新たな処理技術に対処するためSIMSやLA-ICP-MS等のこれまでの完全非破壊の制約を超えた高度な分析技術が必要となり、専門の高度な知識や分析技術を要した研究者が求められている。

2-(2). 宝石ダイヤモンド研究の課題と問題点

ダイヤモンドは、いわゆる4C (Cut: プロポーション、Clarity: 透明度、Carat: 重量、Colour: 色) の評価が知られているが、宝石種の中でも最も真偽の判定（本物か偽物か？）が重要な素材である。宝石学が発祥した20世紀初頭には、ダイヤモンドと言えば天然であり、処理といっても見かけの色を改変する裏張りや簡便な詐欺まがいの着色が知られている程度であった。しかし、1940年代後半には粒子加速器を利用した放射線処理技術が開発され、1970年代には電子線を利用した商業的な着色処理技術が急速に広がりを見せるに至り、色の起源に対する重要性が認識され始めた。1980年代には工業用途に限られていた高温高压法合成ダイヤモンドの市場供給が、1990年代には宝飾用としても市販されるに至り、ダイヤモンドの天然・合成の起源に対する関心が高まった。2000年代に入ると高压合成装置を利用した天然ダイヤモンドのHPHT処理が出現し、無色を含むすべてのダイヤモンドの色の起源に関する正しい判別の要求が急速に高まった (Overton et al., 2008)。さらに、2006年以降は、高温高压法に加えてCVD法による宝飾用合成ダイヤモンドが市場供給されるに至り、ダイヤモンドの天然・合成起源の判別が従来の宝石鑑別器具だけでは事実上不可能となり、応用鉱物学の一分野としての新たな宝石学が必要とされている。

このように宝石ダイヤモンドには、4Cの評価だけではなく、応用鉱物学的な知見の下、天然・合成の起源の判断、放射線照射処理やHPHT処理による着色処理の検出が極めて重要であり、消費者をも含む宝飾産業界全体から正確な真偽の判定が強く求められている（北脇 2006）。

2-(3). 研究目的

筆者が長年在籍していた全宝協では、年間10万個以上のダイヤモンドの鑑別及び鑑定を行ってきた。筆者自身もこれまでに総計10万個以上に及ぶダイヤモンドを調査・研究の対象にしてきており、中でもファンシー・カラーと呼ばれる希少な天然着色ダイヤモンドを15000個以上、合成ダイヤモンド200個以上、放射線やHPHT 処理に因る着色処理ダイヤモンドを1200個以上精査することができた。研究対象とした天然ダイヤモンドの個々の産地については不明であるが、世界の主要なダイヤモンド鉱山のものが無作為に含まれており、宝石品質という制約はあるものの、地球産天然ダイヤモンドを広く対象としている。

本研究では、これらの貴重なダイヤモンド試料を対象に、まず、①地球科学の発展に寄与できることと、②宝石学の要請に応える鑑別方法を確立することの2点に大きく研究の視点を置き、それぞれについて以下のような課題を設定した。

①地球科学の発展に寄与できること

①-1 研究対象とした天然ダイヤモンドは、ほとんどがカット・研磨されたものであるが、中には“ナチュラル”と呼ばれる最大限の歩留りを得るために磨き残された原石の表面がある。これを研究対象とすることで、ダイヤモンドの溶解、塑性変形、自然界からの放射線照射等の痕跡を調査し、ダイヤモンドの成長後の履歴を明らかにする。

①-2 天然ダイヤモンドにはしばしば包有鉱物が認められる。これらはダイヤモンドの鑑定では評価を下げる要因にしかならないが、地球科学的には極めて重要である。宝石ダイヤモンドは非破壊が絶対条件となるため、包有鉱物の分析手法は限定的となる。従って、膨大な研究試料を背景に包有鉱物の統計的議論に耐えるデータを蓄積し、ダイヤモンドの生成環境を推定する。

①-3 宝石質のダイヤモンドは、すべてが単結晶であり、見掛け上透明で完全性が高い。しかし、完全に均質一様ではなく、その内部には、成長分域、成長縞、転位の空間的分布、包有物などとして不完全性あるいは不均一性を有している。成長過程やその後に経験した履歴を直接見ることができない天然の結晶では、

これらの不完全性・不均一性は、結晶成長の環境及び履歴を知る上で重要な情報源となる。これらの不均一性を CL 法等の非破壊分析でデータを蓄積し、天然ダイヤモンドの経験した履歴を検証する。

①-4 天然ダイヤモンドは交差偏光下で歪複屈折が見られ、特にⅡ型ダイヤモンドには塑性変形に由来する“タタミ・マット”構造が観察される。これらの歪複屈折と窒素濃度及びダイヤモンドの色との関連を調査し、歪複屈折の原因を解明する。

①-5 宝石ダイヤモンドのほとんどは窒素に関連したわずかな黄色味を有しており、宝石ダイヤモンドの評価を左右している。赤外分光法を用いてダイヤモンドの窒素含有量及び凝集形態を系統的に調査することで、宝石ダイヤモンドが生成した上部マントルの地球化学的情報を提供する。

②宝石学の要請に応える鑑別方法を確立すること

②-1 天然には黄色、緑色、青色及びピンク色等の希少なカラー・ダイヤモンドが存在する。これら希少な天然着色ダイヤモンドを日常的に検査できる優位性を活かし、色と発色に関与するカラーセンタとの系統的な関連付けを行い、各色の着色原因と発色のメカニズムを明らかにする。

②-2 黄色及び褐色の天然ダイヤモンドに対して HPHT 処理を施し、その前後の詳細なキャラクターゼーションを行うことで、当初不可能とされた HPHT 処理（高圧下での熱処理）の検出方法を見出す。

②-3 ダイヤモンド単結晶の合成技術は工業製品として安定供給可能なレベルに達しており、今日では天然で見られるほとんどのタイプや色の宝石質合成ダイヤモンドが製造されるまでになっている。

本研究では宝飾用に供されている高温高圧法及び CVD 法による高品位の単結晶合成ダイヤモンドについても詳細なキャラクターゼーションを行い、天然ダイヤモンドとの正確な判別方法を確立する。

第3章. サンプルと分析方法

3-1). サンプルの種類及び数

本研究は宝石鑑別・鑑定（グレーディング）に供された①10 万個以上の天然ダイヤモンド、②250 個以上の合成ダイヤモンド、③1200 個以上の着色処理ダイヤモンドを調査対象とした。

①天然ダイヤモンドはすべてブリリアント・カットが施されたもので、色は無色～ほぼ無色が 84.7%、カラー・ダイヤモンドが 15.3%である（Fig.3-1）。

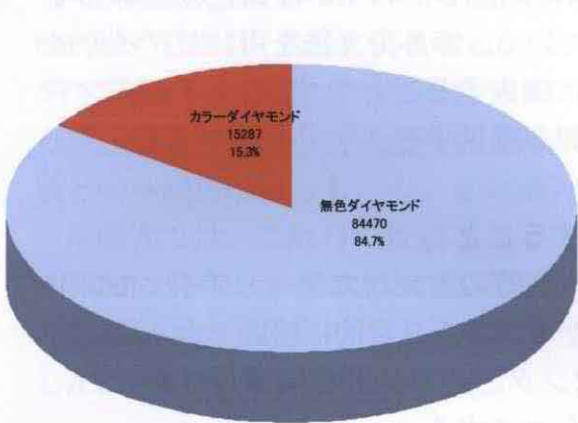


Fig.3-1. 無色ダイヤモンドとカラーダイヤモンドの割合（総数 99,757 個）

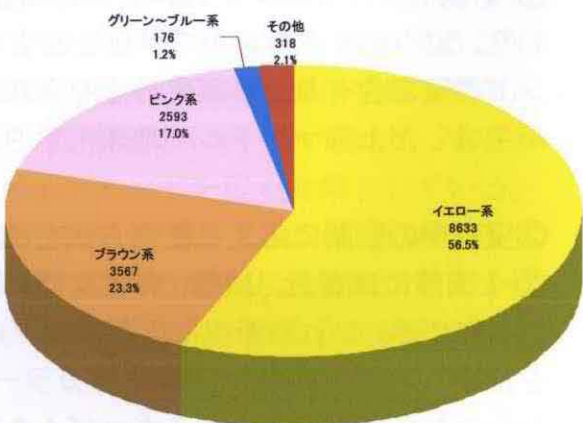


Fig.3-2. カラーダイヤモンドの色の割合（総数 15,287 個）

カラー・ダイヤモンドの色とその内訳は Fig.3-2 に示した通りで、黄色系が最も多く、次いで褐色系、ピンク系と続く。

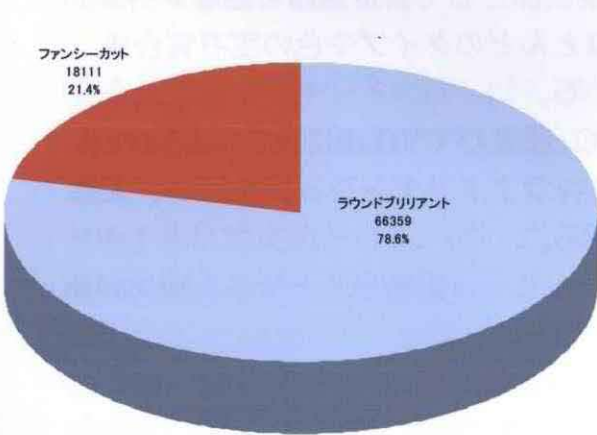


Fig.3-3. 無色ダイヤモンドのラウンドブリリアントカットとファンシーカットの割合（総数 84,470 個）

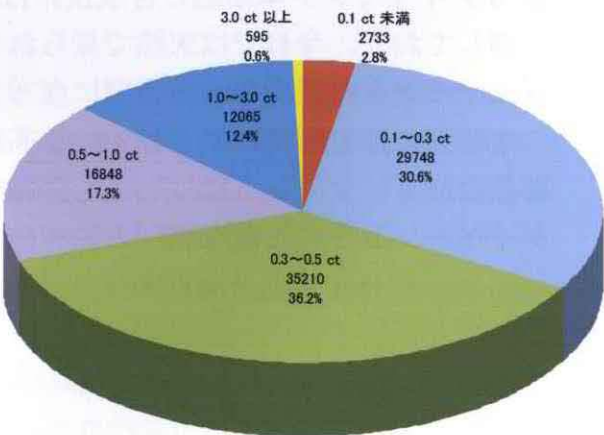


Fig.3-4. ダイヤモンドのサイズの内訳（総数 97,199 個）

無色～ほぼ無色のダイヤモンドのうち 78.6%はラウンド・シェープで 21.4%はラウンド以外のファンシー・カットであった (Fig.3-3)。また、すべての天然ダイヤモンドのサイズ (1ct=0.2g) とクラリティ・グレードの内訳は Fig.3-4 及び Fig.3-5 に、無色～淡黄色におけるカラー・グレードは Fig.3-6 に示す。

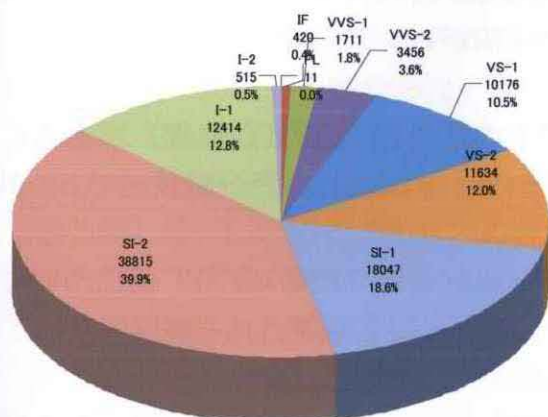


Fig.3-5. ダイヤモンドのクラリティグレードの内訳 (総数 97,199 個)

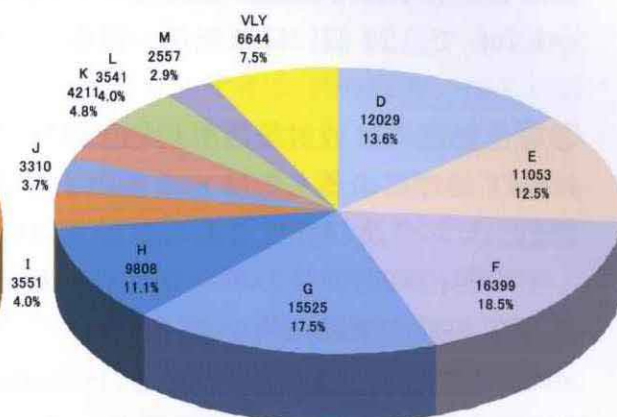


Fig.3-6. ダイヤモンドのカラーグレードの内訳 (総数 97,199 個)

宝石ダイヤモンドは、原石の段階ではそれぞれの鉱山における特徴があり、原石のエキスパートは採掘されたままの原石の包みから鉱山を言い当てる事が出来るといわれている (諏訪他, 2010)。しかし、一旦研磨されてしまうと産地鑑別は不可能となる。また、ダイヤモンドの独特の流通形態において、さまざまな鉱山で産出した原石をサイズ、形、色、品質等において細分された後、“DTC ミクスチャー”として混在して販売されているため、研磨済みのダイヤモンドの産地はほとんどの場合において知ることはできない。従って、本研究に用いたサンプルの個々の産地は不明であるが、総量としては Fig.1-4 のダイヤモンド産出量の内訳に近似したものと考えられる。

②合成ダイヤモンドは高温高压法によるものと CVD 法によるものがあり、それぞれについて研究用に入手した製造者が既知のものと鑑別・グレーディングに供された製造者不詳のものがある。

高温高压法で製造者が既知のものは、CHATHAM 社製原石 12 個及びカット石 12 個；米国 Gemesis 社製カット石 7 個；スペイン Iris Gem 社製カット石 10 個；ロシア製 (研究所は不詳) 原石 1 個及びカット石 6 個；デ・ビアス社 (現 Element Six) 製原石 1 個及びカット石 6 個で、他の 75 個は製造者が不明である。これらの高温高压法合成ダイヤモンドのサイズは 0.1ct～1ct の範囲で、およそ 80%が黄色系で残りはピンク、青色、無色等である。これらの他にサイ

ズが小さなメレダイヤモンド (0.1ct 未満) がおよそ 100 個あり、これらはすべてが黄色系である。

CVD 法で製造者が既知のものは米国の Apollo Diamond 社製原石 2 個及びカット石 9 個；デ・ビアス社 (現 Element Six) 製カット石 3 個で、他の 66 個は製造者不詳である。これらの CVD 法合成ダイヤモンドのサイズは 0.015ct ~1.7ct で、24 個はほぼ無色~褐色で、54 個がピンク系である。

③着色処理には放射線照射処理と高圧下での熱処理 (HPHT 処理) がある。HPHT 処理によるものは 800 個以上で、そのうち 95%は黄色~緑黄色で 5%が無色、ピンク及び青色である。

その他に処理前後のキャラクターゼーションを行うために、33 個について HPHT 処理の実験に用いた。

3-(2). 宝石ダイヤモンド分析の制限

岩石・鉱物の同定と宝石鑑別では、その手法における制限に大きな相違がある。岩石・鉱物の分析においては精度向上のため、試料は粉末化あるいは溶液化することが可能である。また、組織の観察においては薄片その他に成形されることが多い。しかし、宝石が対象の場合、完全に非破壊で行われなければならない。商品価値を損なう恐れのある外観の変化（キズ、退色、変色、光沢の劣化など）は一切生じてはならない。特に対象がダイヤモンドの場合、ほんの小さなキズ1つが商品としての価値に大きく影響する。

宝石ダイヤモンドの評価はいわゆる 4C で行われている。そのうちの Clarity（透明度）は、いわゆる“キズ”の程度の評価で、通常 10 倍ルーペでの観察が基本となる。実際の鑑定の際には暗視野照明法を用いた宝石顕微鏡が使用されており、訓練された技術者にとっては、“キズ”の発見が容易となる。

クラリティの評価は、内部の特徴 (inclusion: 包有物) と外部の特徴 (blemish: ブレミッシュ) とに分類して行われている。外部特徴はカット傷や打ち傷などの存否で判断している。内部特徴として包有物の大きさ、数、位置、性質、色や目立ちやすさなどで決定している。等級スケールは、Table.3-1 に示したように、熟練した検査者が、10 倍に拡大して検査しても石の内部や外部に包有物やブレミッシュ（カット後に発生したスリ傷や磨耗の痕跡）が認められない Flawless から、肉眼でも包有物が認められるものまで、I1 等級に分類されている。他の要素が同じであるならば、フローレスの石の価値が最も高くなる。

Table. 3-1. 宝石ダイヤモンドのクラリティグレード

FL	Flawless 石の内外部無欠点	フローレスとは、10 倍に拡大して調べても内部、外部共に内包物を見つける事が出来ない石である。市場にはほとんど流通していなく、かなり希少価値が高い。
IF	Internally Flawless 内部無欠点	インターナリー・フローレスとは、外部には微細な研磨痕等が見られるが、内部には 10 倍に拡大しても内包物を見つける事が出来ない石である。市場に流通している量が少なく価値が高い。
VVS1	Very Very Slightly 1 ごくごく僅かな包有物	VVS1 は通常、最高級品と言われる石で、10 倍に拡大してやっと見つけることが可能である。
VVS2	Very Very Slightly 2 ごくごく僅かな包有物	VVS2 も VVS1 と同レベルで内包物をなかなか見つけられない。

VS1	Very Slightly 1 ごく僅かな包有物	VS1 は熟練した鑑定士が 10 倍に拡大しても見つける事がやや困難な内包物がある石である。
VS2	Very Slightly 2 ごく僅かな包有物	VS2 は熟練した鑑定士が肉眼では見えなく、10 倍に拡大して見て、場所によっては見える程度の内包物がある石である。
SI1	Slightly Included 1 僅かな包有物	SI1 は熟練した鑑定士が肉眼で見て見えにくく、10 倍に拡大するとわずかに見える程度の内包物がある石である。
SI2	Slightly Included 2 僅かな包有物	SI2 は熟練した鑑定士が肉眼で良く見る～見えるくらいの内包物がある石である。
I1	Imperfection 1 欠陥・欠点	この I1・I2・I3 クラスは肉眼でもはっきりと内包物の存在が分かる石である。 しかし I1 は特に範囲が広く、内包物やキズケの状態によっては、SI2 以上にテリがあって綺麗に見える石もある。
I2	Imperfection 2 欠陥・欠点	
I3	Imperfection 3 欠陥・欠点	

Fig.3-7 に実際に評価したダイヤモンドの一例を示す。ほんの小さな“キズ”の存在がクラリティの評価に影響することが理解できる。

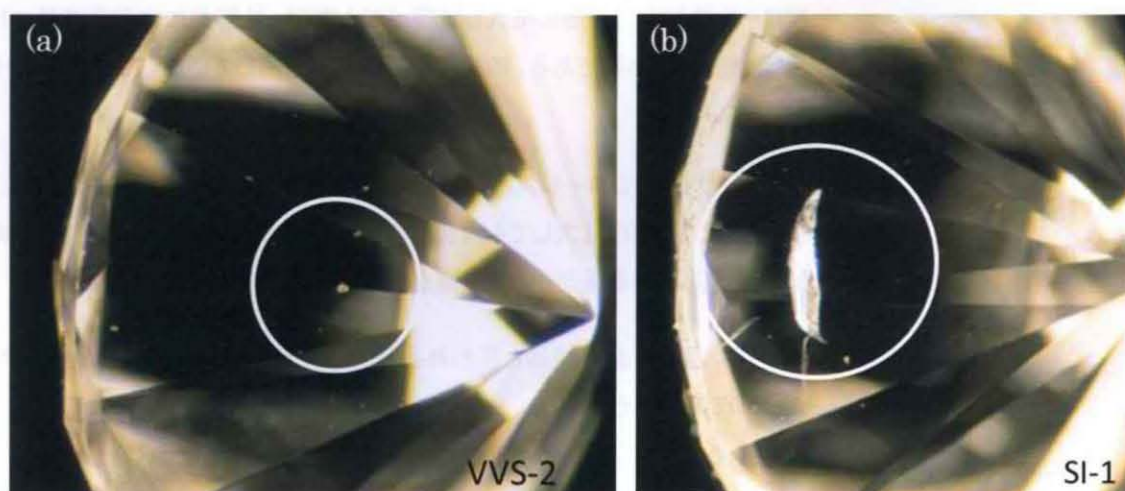


Fig.3-7. クラリティグレードの一例 (a) VVS2 クラス (b) SI1 クラス

3-(3). 分析方法各論

①赤外分光法

a. 【FTIR とは】

物質に赤外線を照射すると、それを構成している分子が光のエネルギーを吸収し、量子化された振動あるいは回転の状態が変化する。従って、ある物質を透過（あるいは反射）させた赤外線は、照射した赤外線よりも、分子の運動の状態遷移に使われたエネルギー分だけ弱いものとなっている。この差を検出することで、分子に吸収されたエネルギー、言い換えれば対象分子の振動・回転の励起に必要なエネルギーが求まる。分子の振動・回転の励起に必要なエネルギーは、分子の化学構造によって異なる。したがって、照射した赤外線の波数を横軸に、吸光度を縦軸にとることで得られる赤外吸収スペクトルは、分子に固有の形を示す。これにより、対象とする物質がどのような構造であるかを知ることができ、特に有機化合物の構造決定に利用されている。

FTIR はフーリエ変換赤外 (Fourier Transform Infra-Red) の略称で、最も良く利用されている赤外分光法の 1 手法である。FTIR は光源からの光を干渉計により合成波とし、サンプルに照射して得られた波形についてフーリエ変換と呼ばれる周波数解析を行うことで吸収スペクトルが得られる。回折格子を用いた分散型分光法に比べて、光学的に明るく、波数分解能が高く、スペクトルの形態を見るだけなら測定時間も極めて短いのが特長である。1965 年頃に実用化され始め、70 年代後半から急速に普及し、現在では特に有機系の化学分野では最も一般的な分析機器として利用されている。

FTIR による赤外分光法は、鉱物科学の分野では鉱物の結晶構造、 H_2O の存在状態あるいは多原子価元素の価数等の分析に用いられてきた (伊藤他, 1996, 中嶋, 1987)。また、岩石中の鉱物等の微小領域の測定には赤外顕微鏡すなわち顕微 FTIR が使用されている。特に鉱物中には H_2O 、 OH^- 、 CO_3^{2-} が結晶水や炭酸塩あるいは不純物として含まれており、これらの量や存在状態を知ること、は、鉱物の結晶構造解析を行う上で重要な情報となるばかりでなく、その鉱物の生成条件や変形、変質条件を求める手掛かりとなる。さらに近年では地球内部の含水量を測定するためにマントルゼノリス内の鉱物の分析が行われるなど、全地球的な水の循環に着目した研究にも利用されている。

本研究において、裸石 (ルース) のダイヤモンドを測定する際には、標準的な拡散反射法のステージを用いて測定を行った。その際、試料はファセット・カットされたテーブル面を下向き、キューレット (尖った先端) を上向きに設置して測定を行った。このように設置することでパビリオン側 (斜めの面)

から入射した赤外光がテーブル面に密着した拡散反射板で反射し、反対側のパビリオン面を通じて検出器に届く。試料が指輪などに枠止めされたものは、Fig.3-8 に示したような宝飾用に開発した上下左右に稼働できる拡散反射測定装置を用いた。

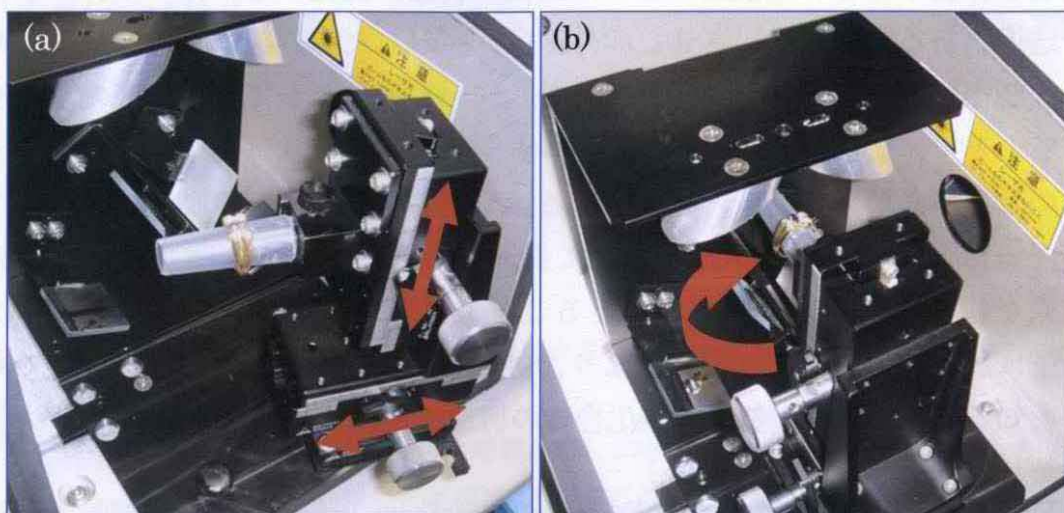


Fig.3-8. FTIR の宝飾用に開発した拡散反射装置 (a) 指輪のセッティング (b) 装着後

さらに、多数個が枠止めされた小粒石の分析には赤外顕微鏡を用いた (Fig.3-9)。この際、顕微鏡の焦点をカットされたテーブル面に合わせると信号が得られない。この場合、焦点をキューレットに合わせてダイヤモンド内を全反射した光を信号として捉えることが可能となる。(Fig.3-10)。



Fig.3-9. 赤外顕微鏡によるダイヤモンドジュエリーの測定状況

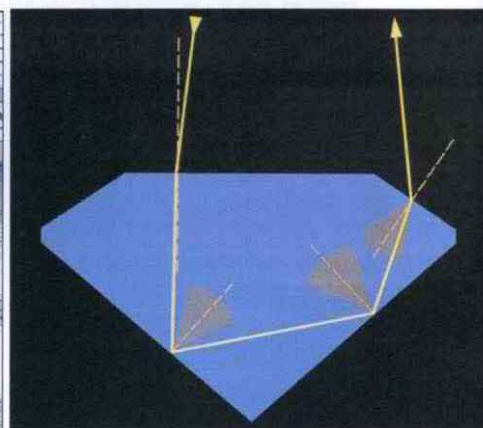


Fig.3-10. ダイヤモンド中の光の経路

b. 【ダイヤモンドの赤外吸収スペクトル】

イオン性の強い結晶では、各イオンが電子を引き付ける程度に偏りをもつので、振動数に一致する赤外の領域では非常に強い吸収を示す。それに対してダイヤモンドは、高い共有結合性を有するので、通常の赤外吸収は示さず、波数 $2700\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 付近を除いて広い波長領域において透明である。この $2700\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ の吸収は、すべてのダイヤモンドに共通した現象でダイヤモンドの格子振動による。そして 2000 cm^{-1} のときに吸収は最大になるので、ダイヤモンドの赤外吸収を調べるときの基準となる。

ダイヤモンドの赤外吸収を調べる際に重要なのは $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ である。このダイヤモンドにおける波長領域は格子振動と化学結合の様式から3つのフォノン領域、すなわち1フォノン、2フォノン、3フォノン領域に分類されている。1フォノン領域 ($1332\sim 400\text{ cm}^{-1}$) は、窒素不純物による特徴的な吸収が認められ、II型ダイヤモンドには吸収が認められない。2フォノン領域 ($2665\sim 1332\text{ cm}^{-1}$) 及び3フォノン領域 ($4000\sim 2665$) は前述の通り、ダイヤモンドに本質的な格子振動による。この2つのフォノン領域ではホウ素の吸収が容易に検出できる (Breeding et al., 2009)。

3-(3).②紫外 - 可視分光法

a. 【紫外-可視-近赤外 (UV-VIS-NIR) 分光分析とは】

紫外-可視-近赤外分光測定では、光が物質中を透過する割合を広い範囲の波長域 (通常 200nm 前後 $\sim 2700\text{nm}$ 程度) で行うことで、ある物質が吸収する光の波長を調べることができる。このような吸収波長は物質に特有の値であることが多いため、物質中の電子の遷移エネルギーや分子の振動(回転)エネルギーを求めたり、イオン種や含有物の特定、定量が可能となる。一般に、この範囲の吸光は、分子内の電子遷移に由来し、遷移過程としては、d-d 遷移、金属-配位子間電荷移動 (MLCT)、原子価間電荷移動 (IVCT) などがある。従って、紫外-可視分光-近赤外分析は、可視光範囲を広くカバーするということから有色鉱物の着色に関与する遷移元素の同定に有効である。

また、反射測定を行うことで、反射率や屈折率、表面の吸着分子種なども調べることができる。粉末試料では、KBr 粉末などに薄めたもので、拡散反射率測定も可能である。基本的な透過測定の原理は、さまざまな波長の混在した光源(白色光源)から放出される光を回折分光器(スリットとグレーティング)を用いてひとつの波長の光だけを取り出し、それを物質に照射し透過した光子(透過光)の量を光電子増倍管(フォトマルチプライアー)と呼ばれる検出器で検出する。この結果を物質透過前の光子(参照光)の量と比べて、この物質がどの波長の光をどれくらい吸収するのかという結果(スペクトル)を得ることができる。

b. 【ダイヤモンドの紫外-可視-近赤外分光スペクトル】

ダイヤモンドには多くのカラーセンタ（発光中心）が存在する。これらのカラーセンタを合成時における不純物元素の添加、あるいは結晶育成後のイオン注入で制御し、電子デバイスや超電導量子ビットの開発等に応用されている。

宝石質のダイヤモンドにおいては色の起源が極めて重要である。後述するように放射線照射や熱処理においてダイヤモンドの色を変える技術が開発されており、近年では HPHT 処理や種々の手法を組み合わせたマルチプロセスにより広範な色調が人工的に作り出されている (Kitawaki et al., 2010)。

ダイヤモンドにおけるカラーセンタの特徴は多くのものがバイブロニクススペクトルを示すことである。バイブロニクスとは格子振動を意味する **Vibration** と電子遷移を意味する **Electronics** の合成語である。カラーセンタのもつエネルギーは、電子状態によるものと、センタを含む周囲の格子振動によるものから構成される。ダイヤモンドは軽元素である炭素原子が強固に共有結合しているため、他の多くの結晶に比較して格子振動による影響を蒙りやすい。格子振動が関与しない電子遷移に因るスペクトルはゼロフォノン (**ZPL**) 線と呼ばれ、半値幅の小さい線スペクトルとして現れる。通常はこの **ZPL** を中心にその短波長側に格子振動による幅の広い吸収バンドと長波長側に発光バンドが鏡像関係で出現する。ダイヤモンド中の吸収ライン（バンド）及び発光ピークは、冷却して測定した方が格子振動による影響を逃れて明瞭な吸収ラインあるいは発光ピークとして捉えることができる。同一センタの波長が文献において異なることがあるのは、この測定条件（特に温度）の相違に因ると思われる。

3-(3).③顕微ラマン分光法

a. 【ラマン分光とは】

ある物質に光を当てると、ほとんどの光は何も変化せずにそのままの波長の光が散乱する。これはレイリー散乱と呼ばれている。しかし、ごく一部の光は物質に衝突した際にエネルギーの授受が行われ、その物質に決まった量のエネルギー（すなわち波長）が変化した散乱光が生じる。これがラマン散乱で、物質によって決まった値をもっている。このラマン散乱を測定し、物質の同定を行うのがラマン分光法である。ラマン分光法は90年代以降、レーザー光源や検出器の目覚しい発展によって、近年実用的に用いられるようになってきた。

ラマン分光法から得られる情報は、分子や格子の振動・回転に関するもので、赤外分光法と類似している。ラマン分光法の特徴は、その原理的なものやレーザー等の装置的なものまで数多くあるが、代表的なものとして以下のものがあげられる。

i. 非破壊・非接触での分析

試料に対する前処理等の必要がなく、非破壊で分析が可能である。宝石ダイヤモンドのように非破壊が絶対条件となる分析に適している。

ii 高分解能を持った状態分析

Fig.3-11に本研究で用いた顕微ラマン分光のシステムの概略図を示した。共焦点のレンズを有する顕微鏡と組み合わせて顕微ラマン分光測定を行うことでレーザー光は約 $1\mu\text{m}$ まで絞り、顕微鏡下で焦点のあった箇所の測定を行うことが可能となる (Fig.3-12)。この特性を活かすことで微小試料や局所分析が可能となる。鉱物科学の分野においては、顕微鏡観察中における微小鉱物や流体包有物の分析に利用されている。また、ラマン分光は空間分解能が高いため、従来のいかなる分析方法でも不可能であった鉱物結晶内部の包有物の測定が可能である。これがラマン分光の最大の利点である。

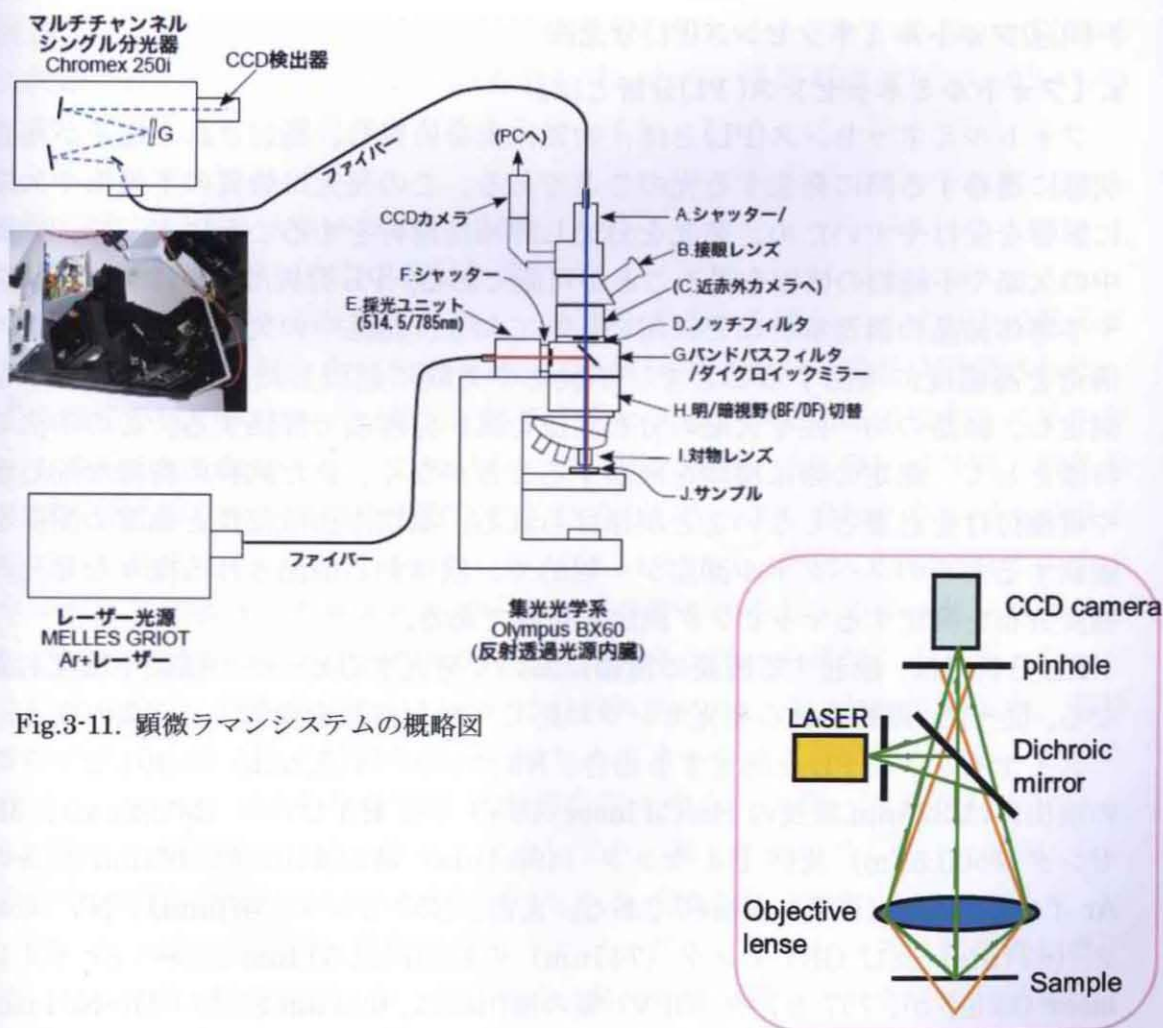


Fig.3-11. 顕微ラマンシステムの概略図

Fig.3-12. 共焦点レンズのメカニズム

b. 【ダイヤモンドのラマンスペクトル】

ダイヤモンドの基本的な構造は sp^3 構造であり、ラマンスペクトルは良く知られているように 1332 cm^{-1} に 1 本現れる。同じ炭素原子でも結晶構造が異なるグラファイトは sp^2 構造をとり、 1580 cm^{-1} に 1 本のラマン線を持つ。

ダイヤモンドの結晶度が高いほど 1332 cm^{-1} のピークが明瞭となる。従って、CVD やダイヤモンドライクカーボン、ナノダイヤモンド製造等の現場においてはダイヤモンドの生成や結晶度の確認にラマン分析が用いられている。

また、ダイヤモンドのラマンスペクトルは通常 1332 cm^{-1} に観察されるが、圧力が増加するに従ってラマンスペクトルの周波数が、高波数側に移動することが知られている (1 GPa あたり 2.2 cm^{-1}) (Boppart et al., 1985)。この実験的なデータに基づいてダイヤモンドのラマンスペクトルを精密に測定し、包有物周辺のダイヤモンドの残留圧力を求め、ダイヤモンドが結晶成長した深さを求める試みもなされている (鍵, 2010)。

3-(3).④フォトルミネッセンス(PL)分光法

a. 【フォトルミネッセンス(PL)分析とは】

フォトルミネッセンス(PL)とは、物質に光を照射し、励起された電子が基底状態に遷移する際に発生する光のことである。この発光は物質の不純物や欠陥に影響を受けやすいため、発光を分光し詳細に解析をすることによって、物質中の欠陥や不純物の情報を得ることが可能である。PL 分析は、主に超格子構造や半導体結晶の構造解析などに用いられており、結晶中の欠陥を含む結晶中の構造を高感度に検出することで、不純物や欠陥に起因した発光の強度分布を測定し、結晶の均一性や欠陥の分布状況を高い分解能で評価する。この手法の特徴として、測定の際に検体を破壊することがなく、また試料の特殊な前処理や電極付けを必要としないことが挙げられる。測定方法は波長と強度の関係を観察するためのスペクトル測定が一般的で、検体から放出される様々な発光の強度分布を測定するマッピング測定も可能である。

PL 分析では、励起する波長の種類において発光するピークの種類や強度も異なる。従って、期待される発光センタに応じた励起波長を選択する必要がある。

ダイヤモンドの PL を測定する場合、N3 センタ (415.2 nm) や 491 センタ等の検出には 325 nm 波長の He/Cd laser (UV) が、H3 センタ (503.2 nm)、3H センタ (503.5 nm) 及び H4 センタ (496.1 nm) 等の検出には 488 nm 波長の Ar イオン laser (青色) が有利である。また、NV⁰ センタ (575 nm)、NV⁻ センタ (637 nm) 及び GR1 センタ (741 nm) の検出には 514 nm 波長の Ar イオン laser (緑色) が、737 センタ (Si-V) 等の検出には、 633 nm 波長の He-Ne laser (赤色) が有効である。また、存在する可能性のある PL 特徴をすべて適切に分解

するには低温条件が必要である。通常、冷却測定には専用の冷却ステージを用いるが、本研究においてはダイヤモンドサンプルを直接液体窒素に浸漬して測定を行った。

b. 【ダイヤモンドのPL分析】

宝石ダイヤモンドの分析にフォトルミネッセンス (PL) 分析が日常的に用いられるようになったのは 2000 年以降である。後述するように、その頃から HPHT 処理が施された無色のダイヤモンド (元はⅡ型の褐色) が宝石市場に流通し始め、その検知に PL 分析が不可欠となったためである。本研究においては 5000 個以上のⅡ型ダイヤモンドとⅠ型を含む総計 7000 個以上のカラー・ダイヤモンドの PL 分析の結果を系統的に纏める。

Zaitsev (2001)にはダイヤモンドのカラーセンタが包括的に記載されている。しかし、これらの多くは合成や Ion planting 等の実験的なデータの記録である。従って、本研究で得られた天然ダイヤモンドのカラーセンタの多くは未だに帰属が決定していない。ここでは、帰属の明らかなものについては Zaitsev (2001) に記載されているカラーセンタの名称を用いるが、帰属が確定していないものに関してはセンタの波長のみを記すこととする。

3-(3).⑤カソードルミネッセンス(CL)法

a. 【カソードルミネッセンス(CL)とは】

物質にエネルギーが吸収されると、物質を構成する原子・イオン中の電子または結晶の欠陥に捉えられた電子が、より高いエネルギー準位に励起される。この電子が低いエネルギー準位に遷移するときに、準位間に相当するエネルギーの波長の光を放出する。これがルミネッセンスで、励起源にはX線、紫外線及び可視光線を含む電磁波や熱などさまざまある。この励起エネルギーが電子線である場合カソードルミネッセンス (CL) という。物質に吸収されたエネルギーが格子振動などの熱エネルギーとして消費されるとルミネッセンスは示さなくなる。固体の多くはこれのようにして、エネルギーを得てもルミネッセンスを示さないが、遷移元素を含む場合には例外的にルミネッセンスを示す。遷移元素の他にも点欠陥や転位などの欠陥もルミネッセンスの原因となる。このようなルミネッセンスを引き起こす機構を発光中心 (カラーセンタ) という。不純物や欠陥の中には発光中心と関連してその発光を強めるもの (付活剤) や、逆にその発光を弱めるもの (消化剤) もある (宮田他, 1992)。

細い電子線束を試料に照射すると、カソードルミネッセンスは試料表面直下の、ある領域 (発光領域) から発生する。発光領域の深さと大きさは加速電圧、試料によって異なるが、通常固体物質の表面から数 μm までの CL が得られる。

このように CL は試料表面近くの二次元分布しか得られないため、この手法はトモグラフと呼ばれる。CL は不純物や欠陥に関連しているため、それらの同定、濃度の測定が原理的には可能であるが、発光中心と不純物の関連が確定しているものが少ないため実用的ではない。しかし、何がどのくらい含まれているかが判らなくても、その分布を知ることは十分に可能であり、本研究の目的とするさまざまなダイヤモンドの CL トモグラフを得るためには問題は無い。

b. 【CL トモグラフの手法】

CL トモグラフの画像を得るための手法は 2 つに大別することができる。1 つは走査法で、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いる方法である。電子線を試料上で走査し、試料上の各点からの CL を光電子倍增管を用いて検出・信号に変え、これを電子線の走査に同期させてトモグラフを形成する (Miyata et al., 1999)。この手法では非常に高い分解能を得ることができるが、CL の発光色の観察ができない。もうひとつの方法は直接法で、電子線を試料に照射し、そこから発生する可視光を光学顕微鏡で直接観察する方法である。この方法では分解能は走査法に比べて低いが、炭素コーティングなどの前処理が不要で操作が極めて簡便である (Ponahlo, 1992)。また、CL 色が直接観察でき、残光の長い試料にも適用が可能である。宝石ダイヤモンドの CL 観察には後者が実用的で、本研究においては、この直接法を採用した。Fig.3-13 に示すように市販のシステムを一部改良することで、ルーティンにおける大量の試料を分析可能とした。

本研究においては高分解能が必要な場合にのみ走査法を用いている。従って、本稿で記載する CL トモグラフについては、断りの無い限り、直接法を用いて得た観察結果である。



Fig.3-13. 本研究で使用した直接法による CL 観察システム
このシステムで大量の試料の観察が可能となる

3-(4).④ 測定条件

外部特徴及び包有物の観察はオリンパス製の双眼実態顕微鏡 SZ-SDJ を用いた。倍率は 10～60 倍で、照明には細く絞ったファイバー光 ($\phi 1\text{mm}\sim 3\text{mm}$) を用いた。表面観察には Nikon 社製微分干渉顕微鏡 Eclipse-600 を用いた。

紫外線蛍光の観察にはマナスル化学工業製の長波紫外線ライト (365nm) と短波紫外線ライト (253.6nm) を用いて完全な暗室にて行った。

赤外分光分析には SHIMAZU 社製 IR Prestige-21 を用いた。分析範囲は $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 、分解能は 4.0 cm^{-1} で、20 回の積算回数で測定した。信号とノイズの比率が悪い場合は、 1.0 cm^{-1} の分解能で、各スペクトルあたりに 200～500 回の積算を行った。ルーティン作業においてデータの記録が不必要な場合には、分解能 4.0 cm^{-1} でモニター測定を行った。この方法は機械的には常に測定中の状態を保ち、試料石を連続して取り替えることにより、1 個あたりの分析を数秒で行うことができる。

製品にセッティングされたメレサイズのダイヤモンドの測定には IR Prestige-21 に SHIMADU 社製赤外顕微鏡 AIM-8800 を組み合わせたものを用いた。赤外顕微鏡では検出器の冷却のため液体窒素を用いているが、サンプルの測定は常温で行った。 $\times 15$ のカセグレン式反射対物鏡を用いており、実測定範囲は $400\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ である。サンプル・ステージは X 軸 70mm 以内、Y 軸 30mm 以内、Z 軸 40mm 以内で自動的に可動が可能である。これらの機能により、ジュエリーにセッティングされたメレサイズのダイヤモンドを 1 個ずつ個別に測定することが可能である。

紫外～可視領域の分光分析には島津社製自記分光光度計 UV2400 を用いた。測光範囲は 200～900nm であるが、積分球を装着して集光するため、実行有効範囲は 220nm～860nm である。測定は室温で反射法を用いて行い、サンプリングピッチは AUTO、スリット幅は 2mm、スキャンスピードは slow とした。

ラマン分光分析及びフォトルミネッセンス分析には Renishaw 社製 inVia Raman Microscope (633nm and 325nm(UV)) と Renishaw 社製 Raman system-model 1000 (514nm and 488nm) を用いた。ラマン分光分析は室温で、フォトルミネッセンス分析には液体窒素を用いた -196°C の極低温下で行った。レーザー power は 1.5～2.0A、測定時間は 30 秒ないしは 10 秒×積算 2 回である。

蛍光 X 線分析には日本電子製エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 JSX3600 を用いた。測定元素は Na～U 元素とし、各サンプルを真空状態に置き、加速電圧は 30kv に設定し、微小コリメータで $50\mu\phi$ 、 $500\mu\phi$ 、 $2000\mu\phi$ のいずれかに絞って測定した。分析結果の定量は内蔵されたバルク FP 定量法で行った。

カソードルミネッセンス分析には Premier American Technologies Corp. 製の Luminoscope ELM-3R を使用した。真空チャンバーはジュエリーを試料室に

容易に挿入できるよう容積の大きなものを用いており、実寸で奥行 125mm、横 170mm、高さ 60mm である。裸石の場合には同時に 9 個をフェイスアップ（カット石のテーブル面を上）の状態でセッティングすることが可能である。真空度は 20~40 millitorr, 観察は 4~6kv、0.5mA の条件で常温にて行った。また、高分解能が必要な際には、走査型電子顕微鏡 TopconSX-40A に光電子倍增管や集光器を装着したシステムを用い、試料は金コーティングを行った。この際、試料は電子ビームに対してテーブル面を垂直に設置し、電子線の加速電圧は 20kV とした。

第4章。結果

4-(1). 宝石天然ダイヤモンドの観察及び分析結果

①外部特徴：溶解と自然照射

a. 【トライゴン】

宝石に供されるダイヤモンドはほとんどすべてがカット・研磨されており、結晶原石に見られるトライゴンのような表面特徴は通常は見るのが不可能である。しかしながら、研磨済みダイヤモンドにも“ナチュラル”と呼ばれる結晶面の一部が研磨されずに残されている箇所があり、そこにトライゴンが観察される場合がある。

ダイヤモンドの結晶原石をカット・研磨する際、その形状によってカット・スタイルが決められる。

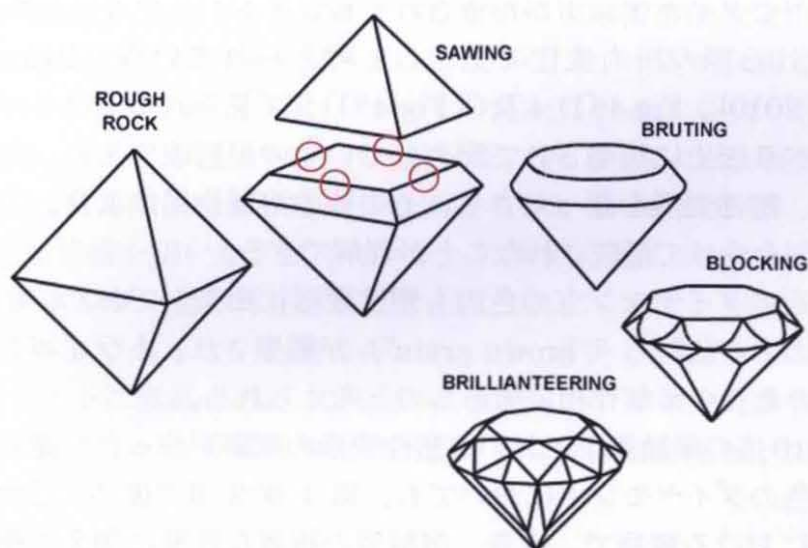


Fig.4-(1)-1. 八面体結晶からのラウンドブリリアントカットの工程
4つの赤丸部はナチュラルが形成されやすい箇所

通常、Sawable と呼ばれる八面体に近い形状の原石は $\{100\}$ 面に並行にソーイング（切断）され、大小 2 つのダイヤモンドにカットされる（Fig.4-(1)-1）。この際、歩留まりを最大限に活かすため、原石の肌が残されて研磨されることとなり、ナチュラルが形成される。八面体原石から最も一般的なラウンド・ブリリアントカットが施される場合は、ソーイングされた正方形の断面から円形を最大面積でとるため、90 度ごとの 4 箇所にナチュラルが残り易い（Fig.4-(1)-1 の赤丸部）。

本研究において研磨済みダイヤモンドにナチュラルが認められる割合は、

ラウンド・シェープで 10～20%程度であるが、それ以外のファンシー・シェープの場合 40～50%に及んでいた。このようにナチュラルはカットされたダイヤモンドでもしばしば認められるものであるが、通常ガードル付近に極僅かな面積でしか見られず、そこにトライゴンが見つかる割合はかなり低くなる。

鑑別・鑑定（グレーディング）で使用する顕微鏡の拡大率は×10～60 倍程度であるため、実際に見つかるトライゴンは数 10 μ m 程度以上の大きさに限られる。また、照明の条件が良くなければトライゴンの底の形状である P 型、F 型の判断は困難である。このような限定された条件ではあるが、確認されたトライゴンのほとんどは P 型のものであり、 $\{1\ 1\ 1\}$ 面の三角形と逆方位であった。

Fig.4-(1)-2 及び Fig.4-(1)-3 に示したトライゴンは地色がピンクの天然ダイヤモンドのナチュラルに見られた一例である。ピンク色の色因は塑性変形に由来すると考えられる。通常、カット・研磨された結晶内部にすべり面が観察され、そこにピンク色の色むら（宝石学では“pink grain”と呼ばれる）が認められる。塑性変形は地下でダイヤモンドが形成された後にキンバーライト等のマグマで地表に運搬される際の圧力変化で生じると考えられている（Orlov, 1977、Gaillou et al., 2010）。Fig.4-(1)-4 及び Fig.4-(1)-5 で見られるトライゴンは研磨面に達したすべり面上に規制されて配列しているのが明瞭である。すなわち、結晶が成長後、塑性変形を蒙ったさらにその後の溶解作用により、すべり面上の面欠陥の規制を受けて形成されたことが理解できる。

同様に褐色系のダイヤモンドの色因も塑性変形に由来しており、結晶内部にすべり面に起因する色むら（“brown grain”）が観察され、トライゴンの形成も塑性変形を蒙った後の溶解作用に因るものと考えられる。

拡大率が数 10 倍の顕微鏡下において塑性変形の痕跡がまったく認められない無色～ほぼ無色のダイヤモンドにおいても、第 4 章 2 項で後述するカソードミネッセンス法における観察で、成長、溶解等の複雑な履歴に加えて塑性変形の痕跡が認められるものが多く、ここで見られるトライゴンも結晶成長後の溶解作用に因るものと考えられる。

b. 【Irradiation stain】

Fig.4-(1)-6～Fig.4-(1)-13に“irradiation stain”（しばしば“green(brown) spot”とも呼ばれる）の例をいくつか示す。これらの spot は結晶原石の表層付近に 0.5mm 以下の小さな点として見られる場合や、いくつかが集密し、ある面積をもって存在することがある。また、色の濃度も淡い緑色（褐色）～濃い緑色（褐色）まであり、濃すぎるものは黒く見えることもある。さらに irradiation stain はトライゴンやその他のエッチ・ピット上にも分布しており（Fig.4-(1)-6、Fig.4-(1)-13）、結晶が成長後、溶解作用を蒙ったさらに後に形成されたことを

示唆している。カット・研磨されたダイヤモンドではガードル付近のナチュラル、クリベージ、キューレット付近に見られることが多い (Fig.4-(1)-8、Fig.4-(1)-9、Fig.4-(1)-10、ig4-(1)-11、Fig.4-(1)-12)。

Green spot の色は空気中では 600℃程度の加熱において褐色に変化することが知られている (Milledge et al., 1965)。従って、brown spot のある結晶は 600℃前後の熱履歴を蒙った痕跡と考えられる。まれにひとつの結晶に緑色と褐色双方の spot が共存するケースも見られ、この事例においては自然照射、熱履歴、再度の自然照射という複雑な履歴を経験したことが推測される。

ダイヤモンドに見られるこのような irradiation stain の形態は、ガンマ線や電子線、中性子線等のいかなる人工的な放射線照射でも同一に見えるものをつくることできないため、古くから緑色ダイヤモンドの天然起源の証拠と考えられていた。しかし、実際には放射線照射処理に因る青色のダイヤモンドに brown spot が見られた例もあり、spot 自身は天然で形成されたものであるが、地色の起源が天然である (人工ではない) 証拠にはならない。

Irradiation stain の周囲を後述するフォトルミネッセンス分析を行うと、照射のダメージで形成される GR1 センタが検出される。GR1 センタの強度は irradiation stain から離れるに従い強度が弱くなる (第 4 章 2 項参照)。従って、Stain の色は自然照射を蒙った強さに比例することが確かめられるは、最近になって、粒子加速器を用いたダイヤモンドへの照射実験において irradiation stain ができるエネルギー量が算出されている。これによると、照射痕が形成された 8.8MeV のヘリウムイオンと同等のエネルギーを得るためには、5 μ m のサイズのウラニナイトに換算すると 1000 万年、10 μ m のジルコンに換算すると 2 億年の時間が掛かるという見積もりを行っている (Nasdala et al., 2011)。

外部特徴の写真

【トライゴン】

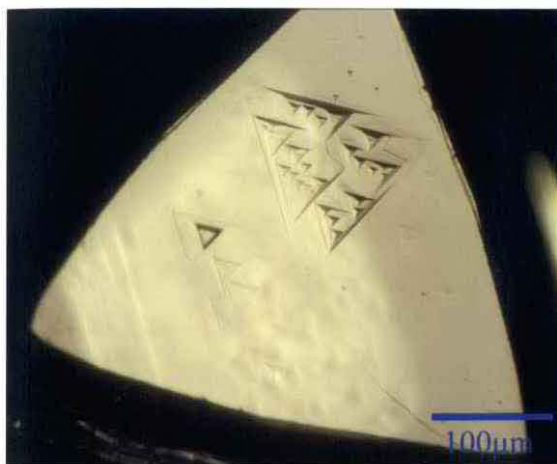


Fig.4-(1)-2. 原石の $\{111\}$ 面上のトライゴン

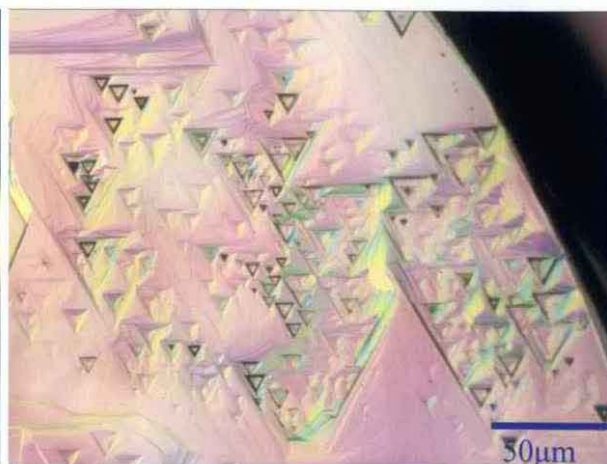


Fig.4-(1)-3. 原石の $\{111\}$ 面上のトライゴン
(微分干渉顕微鏡)



Fig.4-(1)-4. ピンクダイヤモンドのナチュラル
に見られるトライゴン



Fig.4-(1)-5. $\{111\}$ 面に平行な Slip line に規制さ
れて配列するトライゴン

【ラジエーション・スポット】

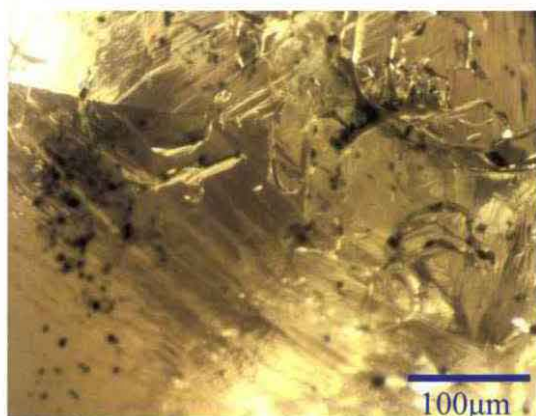


Fig.4-(1)-6. 原石表面に見られる緑色の
irradiation stain

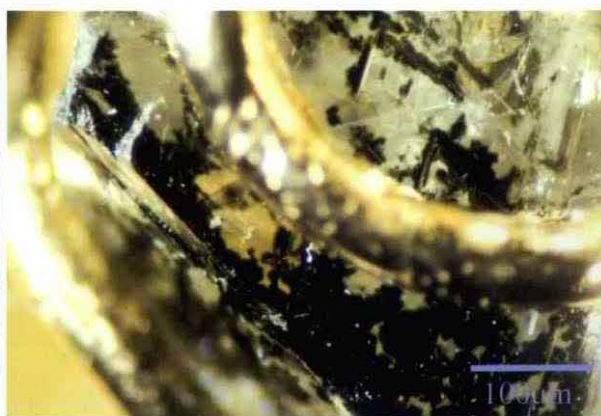


Fig.4-(1)-7. 原石表面に見られる濃緑色の
irradiation stain

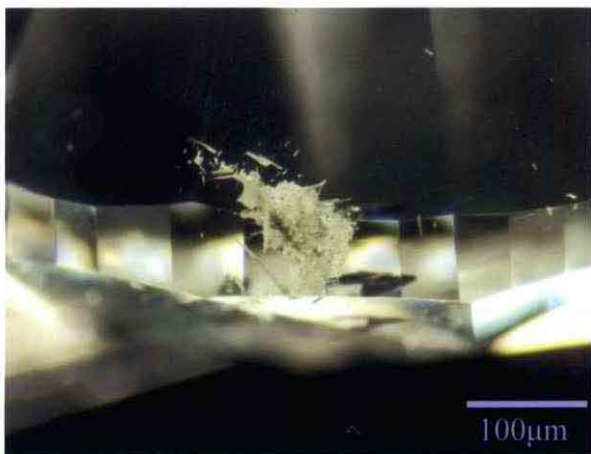


Fig.4-(1)-8. ガードルファセットに見られる緑色の irradiation stain

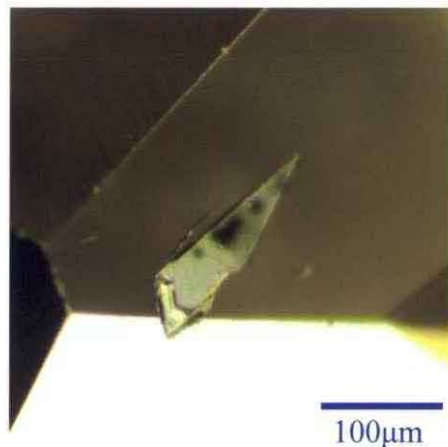


Fig.4-(1)-9. パビリオンファセットのナチュラルに見られる緑色の irradiation stain

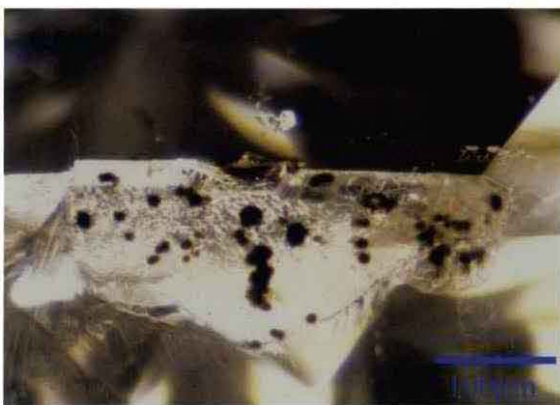


Fig.4-(1)-10. パビリオンファセットのナチュラルに見られる褐色の irradiation stain

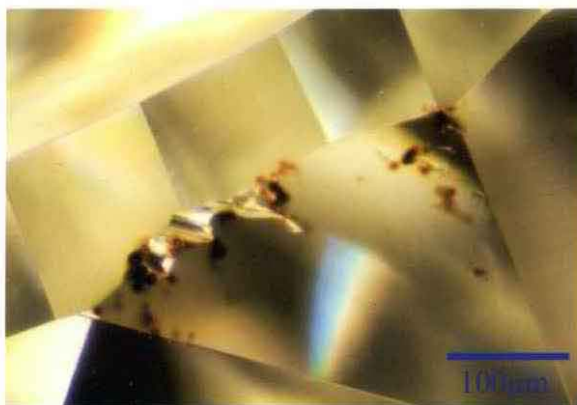


Fig.4-(1)-11. パビリオンファセットのナチュラルに見られる褐色の irradiation stain

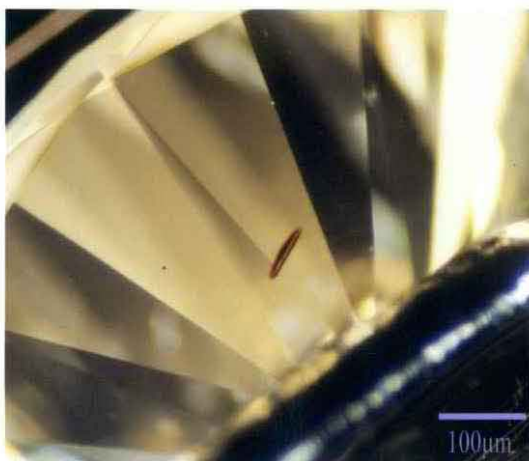


Fig.4-(1)-12. パビリオンファセットのナチュラルに見られる褐色の irradiation stain



Fig.4-(1)-13. クラウンファセットに見られる四角形の断面を有するエッチピットに伴う緑色の irradiation stain

4-(1).②内部特徴： 包有鉱物と成長履歴

a. 【包有鉱物の種類及び頻度】

宝石ダイヤモンドに含まれる包有物は、通常極めて小さな鉱物粒でたいていは100 μm 以下のサイズである。包有物はいかなる種類のものであっても宝石としては“キズ”として捉えられ、クラリティ（透明度）を損なう欠点として評価されるため、カット・研磨時に取り除かれることが多い。しかし、地球科学的には地球内部の情報をもたらす貴重な研究対象物となる。

従来、ダイヤモンド中の包有鉱物の同定は、酸化状態で母結晶のダイヤモンドを燃焼させて包有鉱物を取り出したり、包有鉱物が表面に達するまでダイヤモンドを研磨して行われていた (Harris et al., 1979)。しかし、宝石ダイヤモンド中の包有物の検査は、厳密に非破壊で行わなければならないという強い制約がある。従って、蛍光X線分光法による組成分析等は研磨された宝石の研磨面上に包有鉱物が現れているという極めて特殊な状況においてのみ使用可能となる。

ラマン分光分析は、共焦点のレンズを有する顕微鏡と組み合わせて顕微ラマン分光測定を行うことで、レーザー光は約1 μm まで絞ることが可能となり、微小試料や局所分析が可能となる。また、ラマン分光は空間分解能が高いため、従来のいかなる分析方法でも不可能であった鉱物結晶内部の包有物の測定が可能となる。このようにラマン分光分析は、非破壊で包有鉱物の同定が可能であるが、実際には母結晶によるラマン散乱や蛍光強度や包有鉱物の大きさ、位置等の影響を強く受ける。ダイヤモンド中の包有鉱物を測定する場合、経験的には研磨面から1mm～2mm程度までが限度で、それ以上内部に位置する包有鉱物の同定は不可能となる。

宝石ダイヤモンド中の包有物を観察する手法として最も効率的なのが宝石顕微鏡（双眼実体顕微鏡）による拡大検査である。宝石顕微鏡は、一般の実体顕微鏡とは異なる照明法に特徴がある。Fig.4-(1)-14 に示すようにチンダル現象を応用して、暗い背景の中に対象物を浮き上がらせるような手法がとられており、包有物の色、形態及びレリーフ等の観察が容易になるよう設計されている。

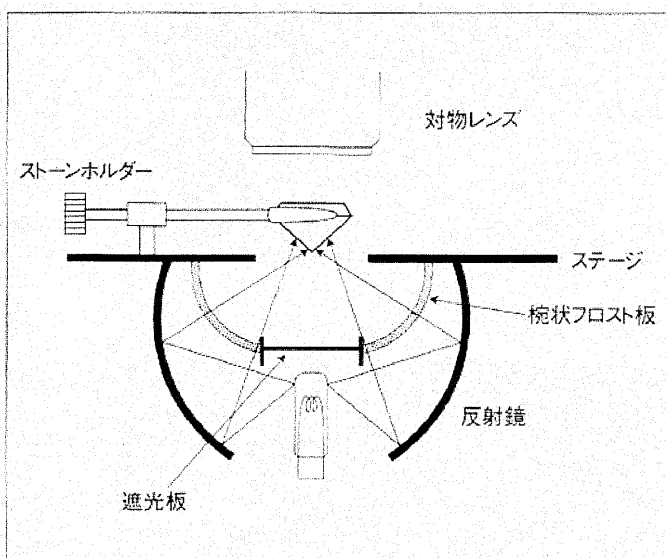


Fig.4-(1)-14. 宝石用顕微鏡における暗視野照明法

カット・研磨された宝石ダイヤモンドはほとんどが無色透明で光学的に等方性であるため、内部の観察が容易である。この手法では鉱物の種類を断定することはできないが、ダイヤモンド中の多くの鉱物種をその色や形態からかなりの精度で推測することが可能で、ダイヤモンドが P-タイプあるいは E-タイプなのかの判断が概ね可能となる。

本研究においては、この宝石顕微鏡を用いた詳細な観察とラマン分光分析を組み合わせて包有鉱物の調査を行った。

i. 宝石顕微鏡における観察

無色の包有鉱物にはダイヤモンド、オリビン、エンスタタイト等がある。ダイヤモンド中のダイヤモンド包有物は比較的稀なものとして扱っている文献もあるが (Harris 1992 等)、実際には母結晶との光学的性質が同じであるため、包有物の輪郭が見え辛く簡単に見過ぎていることが多いと思われる (Fig.4-(1)-15)。顕微鏡に偏光板を装着し、交差偏光下で観察することで見え難かった包有物の輪郭が歪複屈折として確認できることがある。オリビンとエンスタタイトはともに無色の包有鉱物として存在度が高いが、個々で存在する場合は両者を区別することは困難である。しかしながら、後述するようにパイロープ・ガーネットやダイオプサイドと共存する場合は P-タイプダイヤモンドであり、無色鉱物はオリビンであると推定される (Fig.4-(1)-16)。一方、パイロープ/アルマンディン・ガーネットやオンファサイトと共存する場合は E-タイプダイヤモンドであり、無色鉱物はエンスタタイトと推定できる。

黒色の包有鉱物は宝石ダイヤモンド中で最も頻繁に見られるもので、10 倍ルーペで確認できるサイズのものは 宝石学用語で“Carbon spot”として総称されている。これらの黒色包有物は宝石としての価値を著しく下げるものとして評価され、しばしばレーザーの技術を用いて漂白されている。黒色包有物の多くはグラファイトであるが (Fig.4-(1)-17)、クロマイト (Fig.4-(1)-18) やマグネタイトあるいは硫化鉱物であることがある。クロマイトは黒色であるが、厚みが非常に薄い場合は赤褐色に見える。また、クロマイトは多くの文献で E-タイプダイヤモンドの包有物とされているが (Harris et al., 1977 等)、宝石ダイヤモンドの観察においては P-タイプダイヤモンド中に見られることの方が多い。天然のブラック・ダイヤモンドは黒色の針状包有物が多数存在することで外見が黒色に見える (Fig.4-(1)-19、Fig.4-(1)-20)。これらの針状包有物はクロマイトや自然鉄であるが生成起源は不明である (Titkov, 2003)。

ガーネットはダイヤモンド中の包有物の中でもしばしば観察され、その赤色のため発見も容易である。赤色の濃度は鉱物粒の大きさに関連しており、同様の化学組成であっても小さいほど色は淡くなり、鏡下で観察が困難なほど極微

細なものはほとんど無色に見える。ガーネットはその化学組成において赤色の色調が変化し、紫色味のあるものはパイロップ・ガーネットで P-タイプダイヤモンドの典型的な包有鉱物である (Fig.4-(1)-21、Fig.4-(1)-22、Fig.4-(1)-23、Fig.4-(1)-24、Fig.4-(1)-25、Fig.4-(1)-26)。さらにクロムの含有率の高いパイロップ・ガーネットは蛍光灯下で緑色、昼色光下では赤色の変色性を示すようになる (Fig.4-(1)-27)。オレンジ色味のあるものはパイロップ／アルマンディン・ガーネットであり、E-タイプダイヤモンドの典型的な包有鉱物である (Fig.4-(1)-28、Fig.4-(1)-29、Fig.4-(1)-30)。

ダイオプサイドは P-タイプダイヤモンドの典型的な包有物であり (Fig.4-(1)-31、Fig.4-(1)-32、Fig.4-(1)-33、Fig.4-(1)-34)、少量のクロム成分を含有するため、非常に鮮やかな緑色を呈している。この色調のため、他の緑色鉱物のオンファサイト、オリビンあるいはエンスタタイトと鏡下における区別が可能である。ダイオプサイドとパイロップ・ガーネットがしばしば同一ダイヤモンド中で共生しており、その緑色と赤色のコントラストが鮮やかであるとともにも明瞭な E-タイプダイヤモンドの証となる。

オンファサイトはエクロジャイトの主要構成鉱物であり、E-タイプダイヤモンドの典型的な包有鉱物である。オンファサイトはやや灰色がかった緑色を呈しており (Fig.4-(1)-35)、しばしばオレンジ色のパイロップ／アルマンディン・ガーネットと同一ダイヤモンド中で共生しており、明瞭な E-タイプダイヤモンドの証となる (Fig.4-(1)-36、Fig.4-(1)-37、Fig.4-(1)-38、Fig.4-(1)-39、Fig.4-(1)-40)。

カイヤナイトはダイヤモンド中の包有鉱物としては極めて稀である。カイヤナイトは青色を呈しており、E-タイプに分類されている。鉱物粒が小さければほとんど無色に見える。

ルチルは赤褐色を呈する鉱物で、E-タイプに分類されている (Fig.4-(1)-41、Fig.4-(1)-42)。

【無色鉱物】

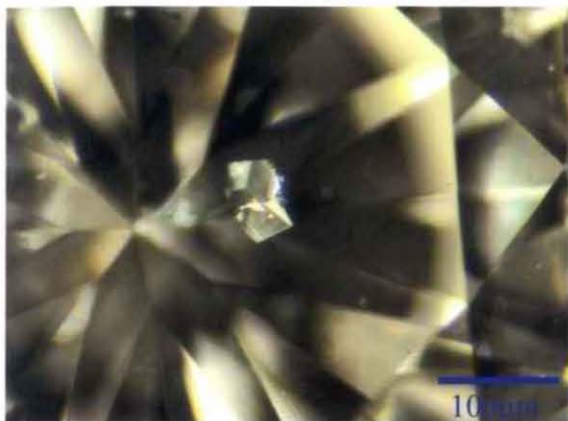


Fig.4-(1)-15. ダイヤモンド inc.



Fig.4-(1)-16. オリビン inc.

【黒色鉱物】

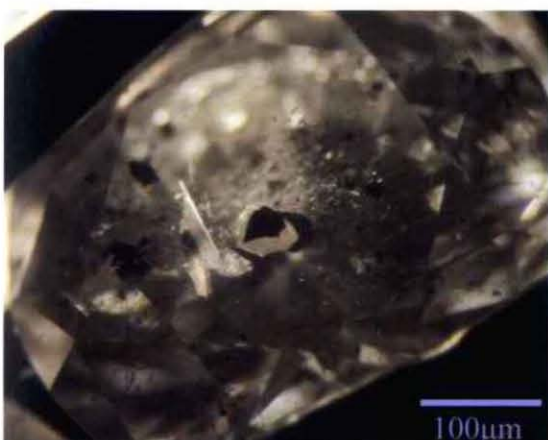


Fig.4-(1)-17. グラファイト inc.



Fig.4-(1)-18. クロマイト inc.

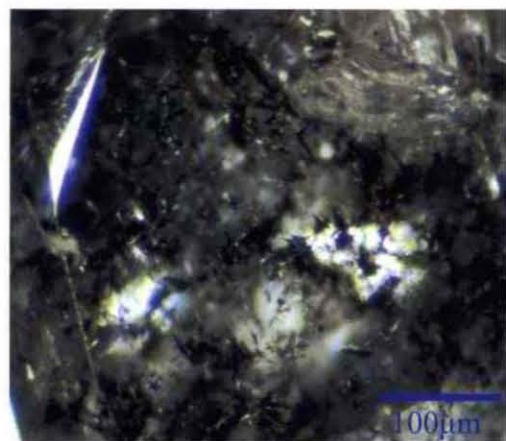


Fig.4-(1)-19. 黒色針状 inc.



Fig.4-(1)-20. 黒色針状 inc.

【赤色系色鉱物】 パイロープ・ガーネット inc.

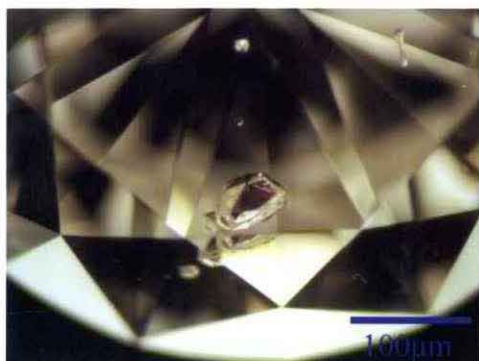


Fig.4-(1)-21. 紫赤色のパイロープ inc.

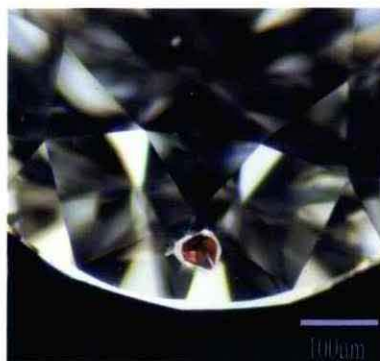


Fig.4-(1)-22. パイロープ inc.

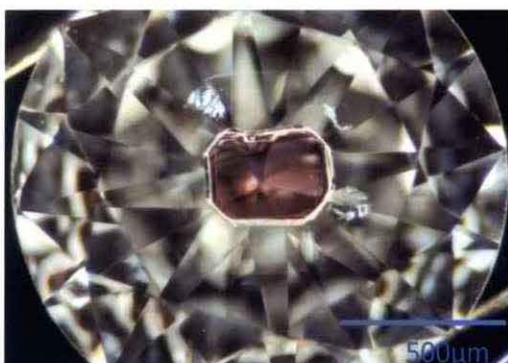


Fig.4-(1)-23. パイロープ inc.



Fig.4-(1)-24. パイロープ inc.



Fig.4-(1)-25. パイロープ inc.



Fig.4-(1)-26. パイロープ inc.



Fig.4-(1)-27. 変色性を示すガーネット



(a) 蛍光灯下 (b) 白熱灯下

【橙赤色系鉱物】 パイロープ/アルマンディン・ガーネット

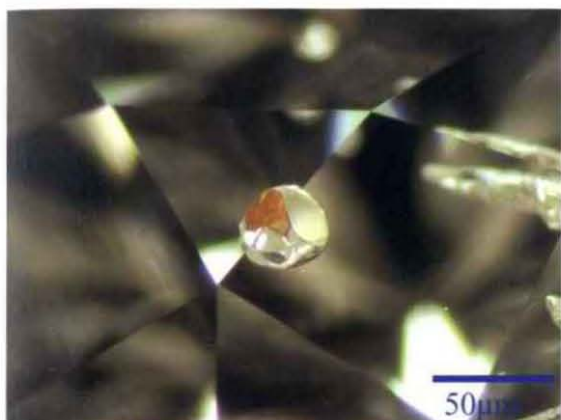


Fig.4-(1)-28. 橙色のパイロープ/
アルマンディン inc.



Fig.4-(1)-29. パイロープ/アルマンディン inc.



Fig.4-(1)-30. ピンクダイヤモンド中のパイロープ/
アルマンディン inc.

【緑色系鉱物】 ダイオプサイド inc.

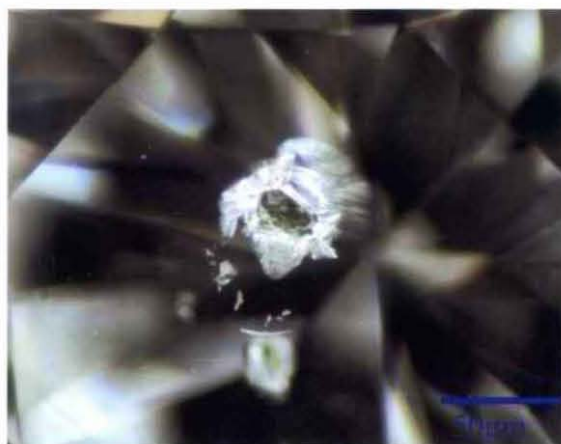


Fig.4-(1)-31. ダイオプサイド inc.

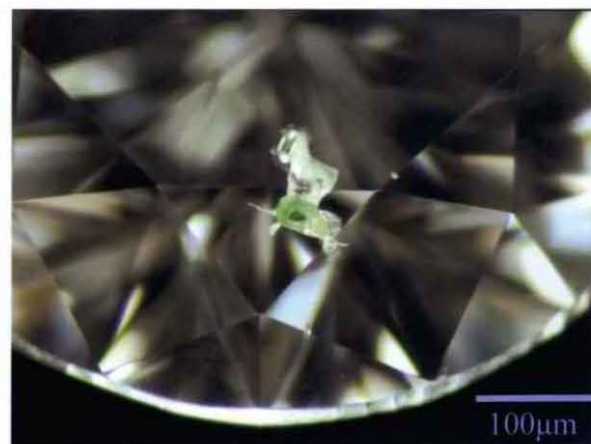


Fig.4-(1)-32. ダイオプサイド inc.

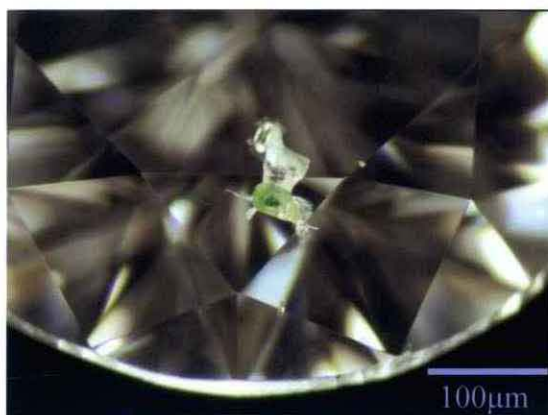


Fig.4(1)-33. ダイオプサイド inc.



Fig.4(1)-34. ダイオプサイド inc.

【灰緑色系鉱物】 オンファサイト inc.

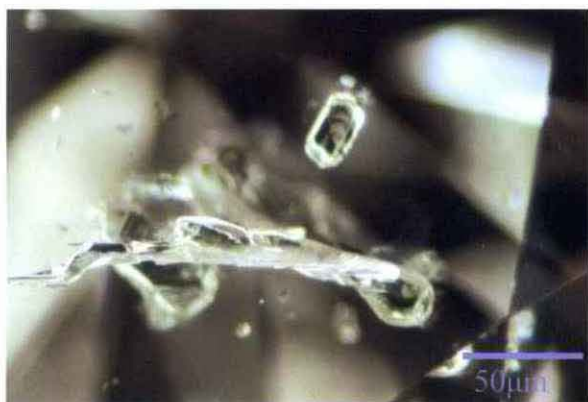


Fig.4(1)-35. 灰緑色のオンファサイト inc.

【赤橙色+緑色系鉱物】 パイロープ/アルマンディン・ガーネットとオンファサイト inc.



Fig.4(1)-36. 橙赤色のパイロープ/アルマンディン・ガーネットと灰緑色のオンファサイト inc.

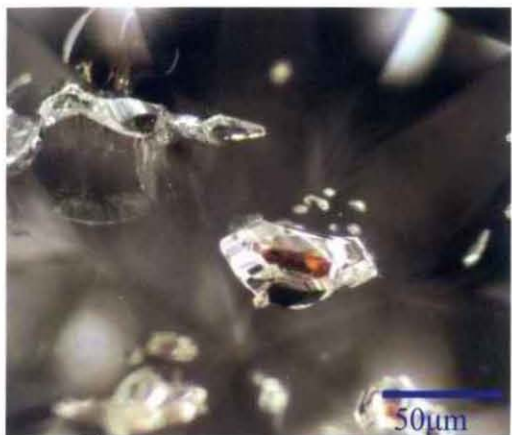


Fig.4-(1)-37. オンファサイト（緑色）と
パイロープ/アルマンディン
（橙赤色）inc.

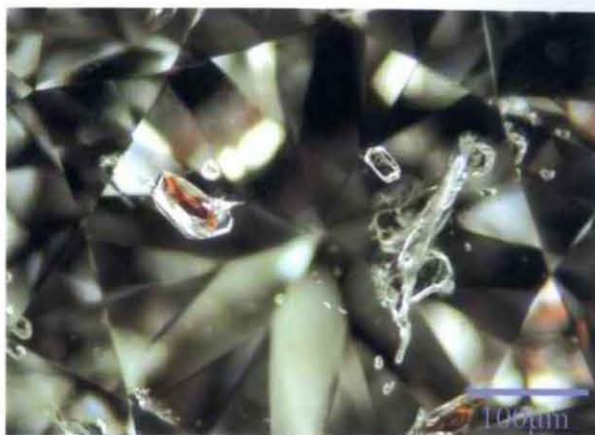


Fig.4-(1)-38. オンファサイト（緑色）と
パイロープ/アルマンディン
（橙赤色）inc.



Fig.4-(1)-39. オンファサイト（鮮緑色）と
パイロープ/アルマンディン
（橙赤色）inc.



Fig.4-(1)-40. オンファサイト（緑色）と
パイロープ/アルマンディン
（赤橙色）inc.

【その他鉱物】

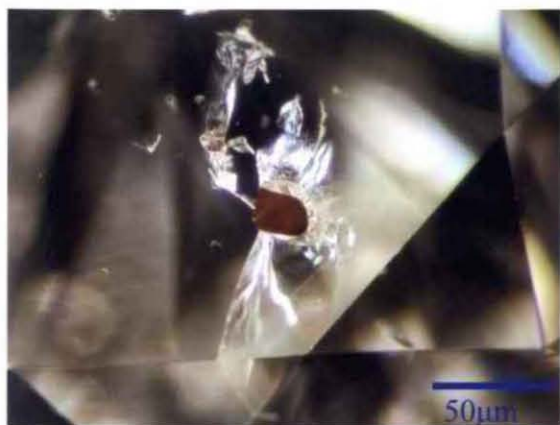


Fig.4-(1)-41. ルチル inc.



Fig.4-(1)-42. ルチル inc.

ii. 顕微ラマン分光分析

本研究においては、顕微ラマン分光法の利点である非破壊分析と空間的分解能の高さを活かして宝石ダイヤモンド中の包有鉱物の同定を行った。宝石ダイヤモンド中に観察される包有鉱物の種類については、前項の内部特徴の観察において述べたとおり、色や形態、有色鉱物の組み合わせにおいてかなりの精度で判別することが可能である。しかし、顕微ラマン分光法において分析することができればその判別結果はより客観的なものとなる。

ダイヤモンドは、 1332 cm^{-1} に非常に強いラマンスペクトルを示す。従って、包有鉱物を同定する際、鉱物の種類によっては母結晶のダイヤモンドに比較するとラマンスペクトルの強度が微弱で検出が困難な場合がある。研磨されたダイヤモンドの研磨面付近であれば、完全にダイヤモンドの内部にある包有鉱物の同定も可能であるが、経験的には 2mm 以上研磨面から内部にあるものは測定が困難である。

Fig.4-(1)-43～Fig.4-(1)-47 に顕微ラマン分光法で同定した代表的な宝石ダイヤモンド中の包有鉱物のラマンスペクトルを示す。

Fig.4-(1)-43 は、ダイオプサイドのラマンスペクトルである。ダイオプサイドは、顕微鏡下では鮮やかな緑色である。この色はクロムの含有によるものであるがラマンスペクトルからはクロムの濃度に関する情報は得られない。ダイオプサイドのラマンスペクトルは、 $326, 393, 669, 858, 1014\text{ cm}^{-1}$ にピークが見られる。 1014 cm^{-1} のピークが最も強く、次いで 669 cm^{-1} が強い。図中の 1332 cm^{-1} の強いピークはダイヤモンドのラマンピークである。

Fig.4-(1)-44 は、オンファサイトのラマンスペクトルである。オンファサイトは、顕微鏡下ではやや彩度の低い緑色を呈することが多い。しかし、目視だけでダイオプサイドと判別するのは困難である。オンファサイトのラマンスペクトルは、 $353, 379, 411, 564, 682, 1022\text{ cm}^{-1}$ にピークが見られる。 682 cm^{-1} のピークが最も強く、次いで 1022 cm^{-1} が強い。オンファサイトとダイオプサイドは同じ輝石族のため、スペクトルの形状が類似するが、オンファサイトでは 682 cm^{-1} のピークが最も強いが、ダイオプサイドでは近似する波数のピークが 670 cm^{-1} 以下と低波数側にシフトしている。また、エンスタタイトのラマンスペクトルは、 $241, 347, 667, 689, 1014, 10352\text{ cm}^{-1}$ にピークが見られる。このうち、 689 と 1014 cm^{-1} のピークが最も強く、 689 cm^{-1} のピークは付随する 667 cm^{-1} のピークを伴っており、他の輝石鉱物のスペクトルとは相違する。

Fig.4-(1)-45 は、オリビンのラマンスペクトルである。オリビンは、顕微鏡下ではほとんど無色で同様に無色のエンスタタイト等と判別が困難である。オリビンのラマンスペクトルは、 $606, 823, 856, 882, 916, 965\text{ cm}^{-1}$ にピークが

見られる。このうち、823 と 856 cm^{-1} のピークが最も強い。オリビンとエンスタイトはメインピークが明らかに異なるためラマンスペクトルに因る判別は容易である。

Fig.4-(1)-46 はパイロップガーネットのラマンスペクトルである。パイロップガーネットは顕微鏡下では紫がかった赤色に見えるため非常に良く目立つ。パイロップガーネットのラマンスペクトルは、210, 360, 509, 561, 645, 857, 923, 1056 cm^{-1} にピークが見られる。しかし、ダイヤモンド自体のラマンスペクトルが強すぎると、923 cm^{-1} のピークみのしか認められない。P-タイプダイヤモンドに含有されるガーネットは、パイロップであり、E-タイプダイヤモンド中のガーネットはパイロップ／アルマンディンである。これらの判別は、研磨面上に包有鉱物が達している場合のみ、蛍光X線分析等の元素分析において可能となる。本研究においてもそれぞれ数例ではあるが、研磨面に達したガーネットの分析を行った。紫赤色はパイロップの組成で、橙赤色は例外なくパイロップ／アルマンディンであった。ラマン分光分析では、ダイヤモンド中のガーネットの組成に因る相違を捉えるのは困難である。

Fig.4-(1)-47 はルチルのラマンスペクトルである。ルチルは顕微鏡下で赤褐色を呈しており、E-タイプダイヤモンドの指標となる。ルチルのラマンスペクトルは、445, 614 cm^{-1} にピークが見られる。

本研究においてラマンスペクトルで同定できた極めて稀に見られる鉱物としてカイヤナイトとコーサイトがある。共に E-タイプダイヤモンドの指標鉱物である。両者ともアーガイル産と思われるピンクダイヤモンド中に認められた。カイヤナイトは、顕微鏡下で青色に見えるが微細な場合は無色に見える。ラマンスペクトルは、229, 323, 383, 402, 435, 485, 949 cm^{-1} にピークが見られる。しかし、ダイヤモンド自体のラマンスペクトルが強すぎると、485, 949 cm^{-1} のピークみのしか認められない。

コーサイトは、顕微鏡下では無色透明である。形態的にも融食形を呈しており、鏡下において他の無色鉱物との判別は不可能である。コーサイトのラマンスペクトルは、219, 271, 328, 355, 428, 469, 630 cm^{-1} にピークが見られる。

Table.4-(1)-1 に、本研究において分析された宝石ダイヤモンド中の包有鉱物のラマンピークを纏める。

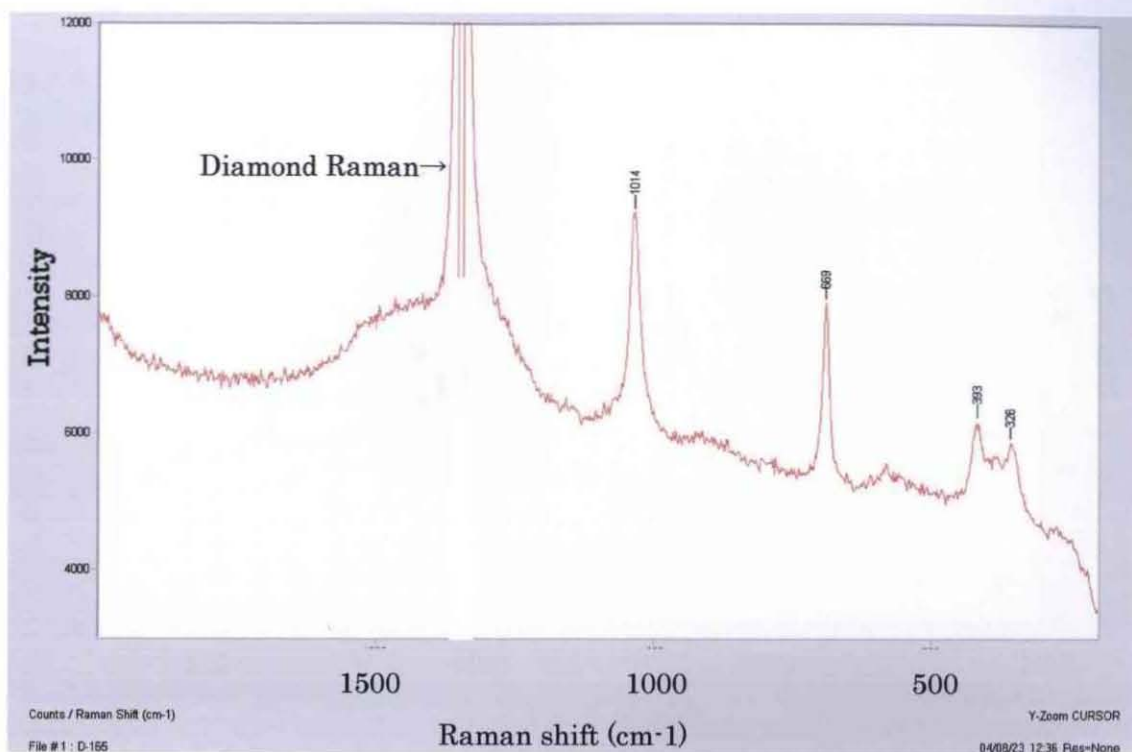


Fig.4-(1)-43. ダイヤモンド中のダイオフサイド包有鉱物のラマンスペクトル(by 514nm Laser)

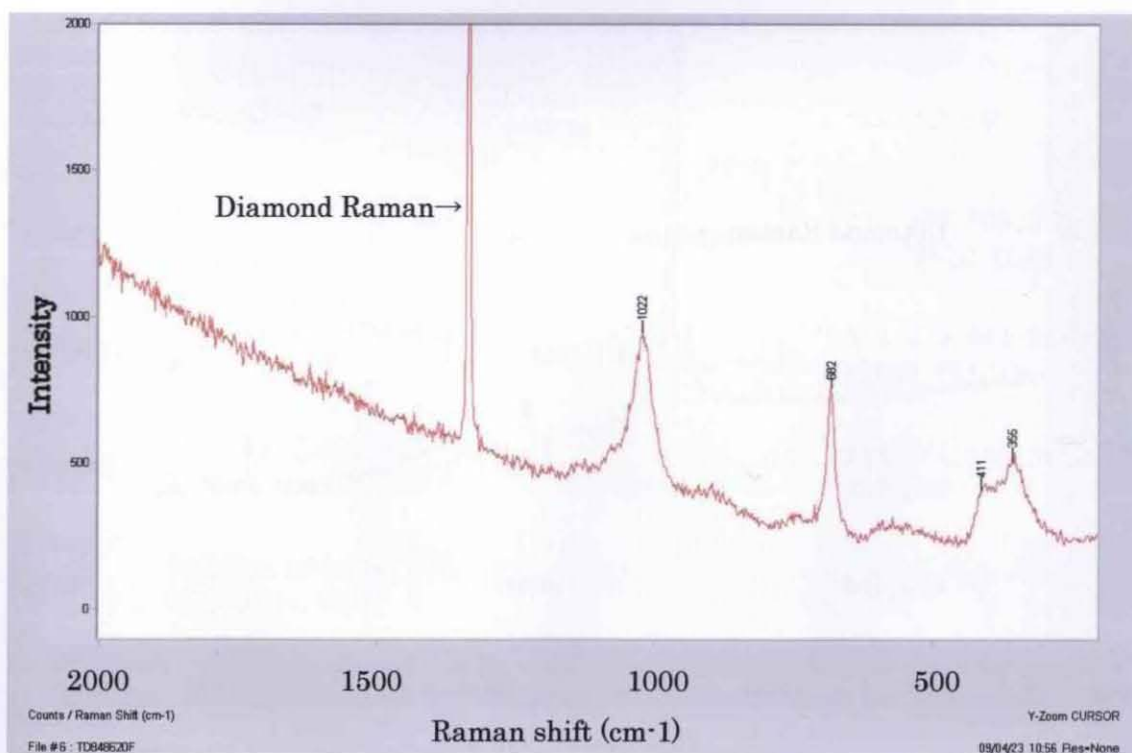


Fig.4-(1)-44. ダイヤモンド中のオンファサイト包有鉱物のラマンスペクトル(by 514nm Laser)

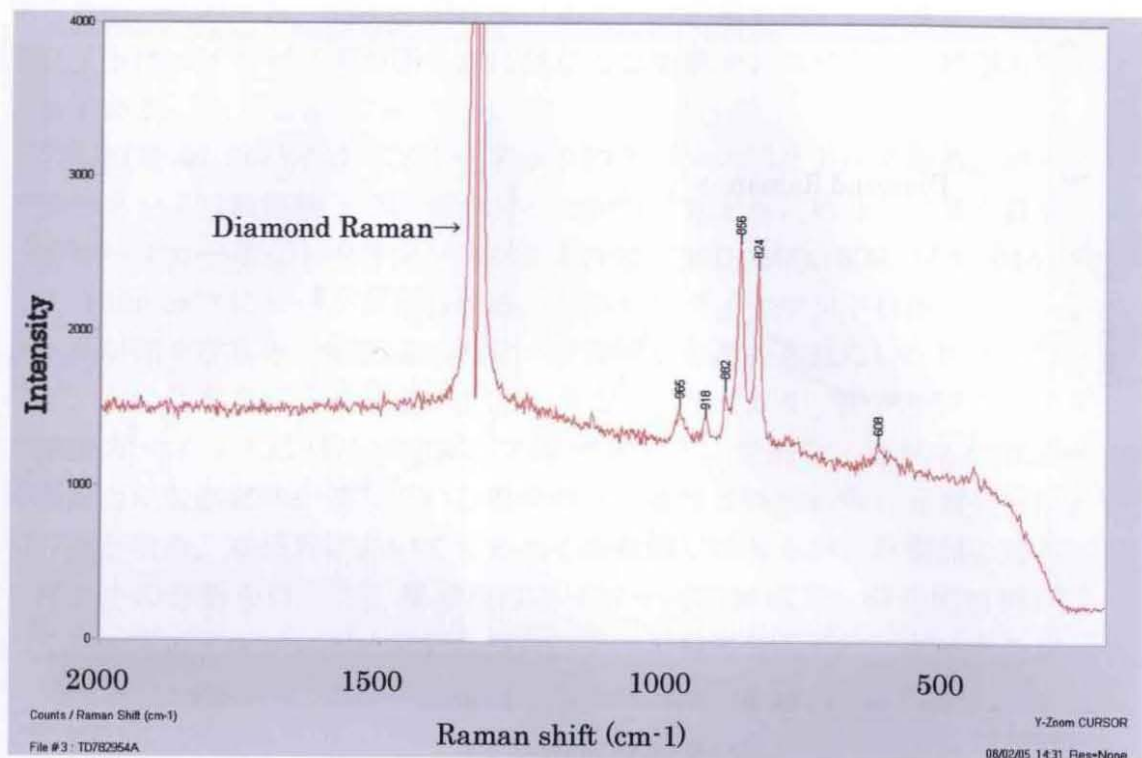


Fig.4-(1)-45. ダイヤモンド中のオリビン包有鉱物のラマンスペクトル(by 514nm Laser)

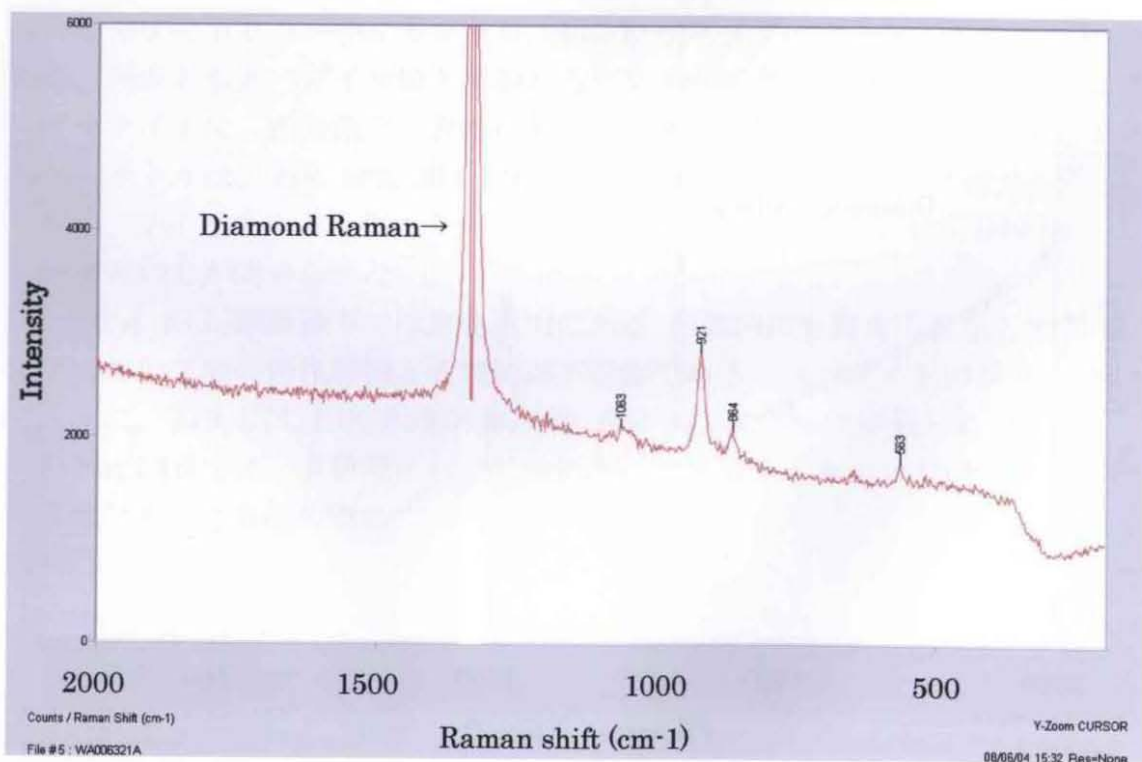


Fig.4-(1)-46. ダイヤモンド中のパイロープ包有鉱物のラマンスペクトル(by 514nm Laser)

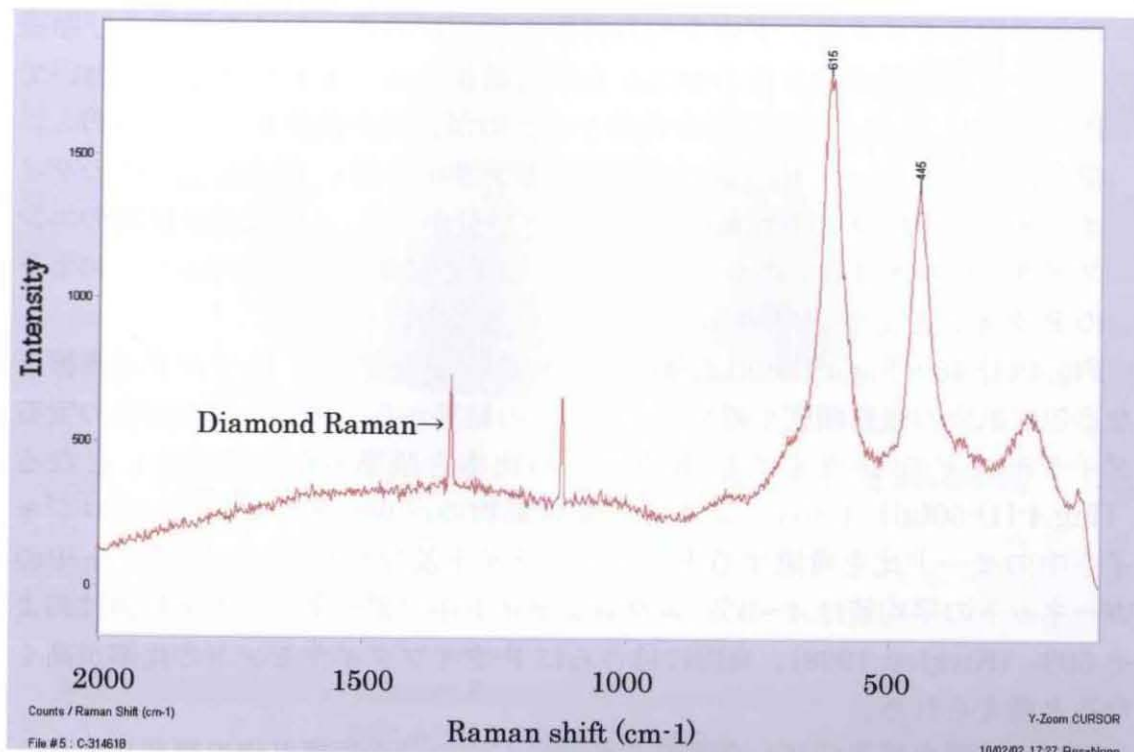


Fig.4-(1)-47. ダイヤモンド中のルチル包有鉱物のラマンスペクトル(by 514nm Laser)

Table.4-(1)-1. ダイヤモンド中の包有鉱物のラマンスペクトル

P-type 包有物	ラマンピーク	E-type 包有物	ラマンピーク
olivine	606, ◎823, ◎856, 882, 916, 965	pyrope-almandine	212, 352, 505, 560, 637, 865, ◎920, 1048
enstatite	241, 347, 667, ◎689, ◎1014, 1035	omphacite	353, 379, 411, 564, ◎682, ◎1022
diopside	326, 393, ○669, 858, ◎1014, 1048	coesite	219, 271, 328, 355, 428, 469, 630
pyrope	210, 360, 509, 561, 645, 857, ◎923, 1056	rutile	445, 614
		kyanite	229, 323, 383, 402, 435, ◎485, ◎949

以上の宝石ダイヤモンド中の包有鉱物の宝石顕微鏡における観察及び顕微ラマン分光分析の組み合わせによる調査結果から、宝石顕微鏡下において P-タイプと E-タイプの推定の指標となるのが、紫赤色のガーネット(P)、橙赤色のガーネット(E)、灰緑色のオンファサイト(E)、鮮やかな緑色のダイオプサイド(P)などの有色鉱物であることが分かった。これに無色鉱物のエンスタタイトやオリビンのラマン分光分析による結果が加味されると、およそ P-タイプと E-タイプの比率が概算可能となる。

Fig.4-(1)-48～Fig.4-(1)-50 に本研究における P-タイプと E-タイプの指標となる包有鉱物の観察頻度を纏める。これらの結果から、無色～ほぼ無色の宝石ダイヤモンドの P-タイプと E-タイプの比率を概算すると 3 対 1 となる (Fig.4-(1)-50(a)) しかし、これらの指標鉱物のペリドタイト及びエクロジャイト中のモード比を考慮すると (レルゾライト及びハルツバージャイト中のガーネットの平均値は 4～5%、エクロジャイト中のガーネットの平均値はおおよそ 50% (Kirkley, 1998)、実際にはさらに P-タイプダイヤモンドの比率が高くなると考えられる。

同様に、褐色系及びピンク系ダイヤモンド中の上記指標鉱物の観察頻度から P-タイプと E-タイプの比率を概算すると、およそ 1 対 7 となり、E-タイプダイヤモンドの割合が多くなる (Fig.4-(1)-50(b))。これらの褐色系及びピンク系のダイヤモンドはその産出量からオーストラリアの Argyle 鉱山産と推定される。Argyle 鉱山は世界最大の産出量を誇るダイヤモンド鉱山で、1994 年のピーク時には世界のダイヤモンド産出量の 40%に達していた。このうち 5%が宝石品質で 70%が準宝石品質である。さらに宝石品質のうち 70%以上が褐色系で 1%未満にピンク系の色調が含まれている (Shigley, 2001)。Argyle 鉱山で特筆すべきは、ランプロアイト内で発見された初めてのダイヤモンド鉱床であることである。

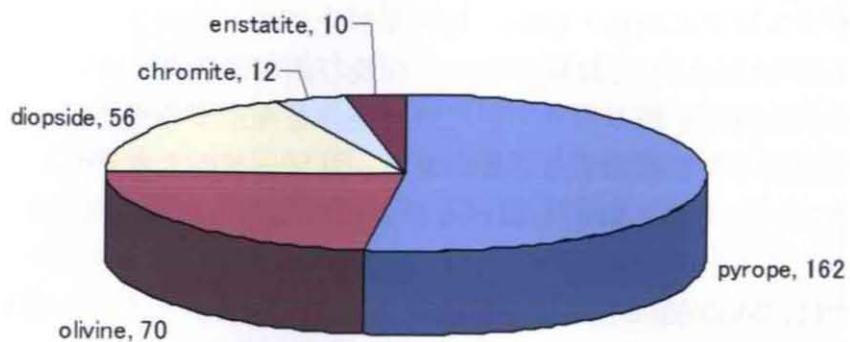


Fig.4-(1)-48. 観察された P-タイプ包有鉱物の種類と割合 (数値は個体数)

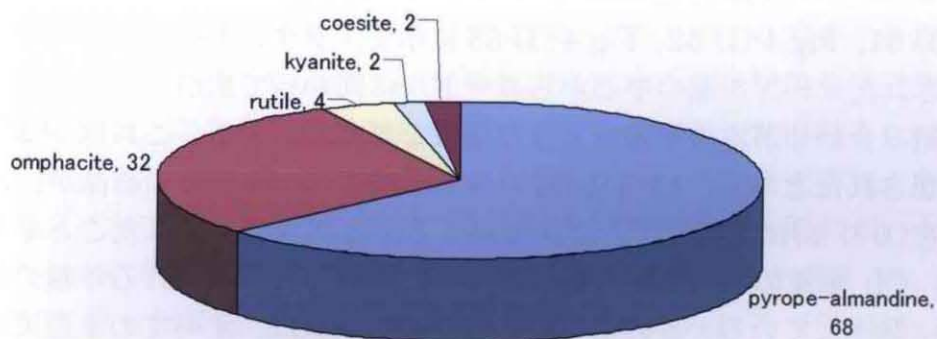


Fig.4-(1)-49. 観察された E-タイプ包有鉱物の種類と割合 (数値は個体数)

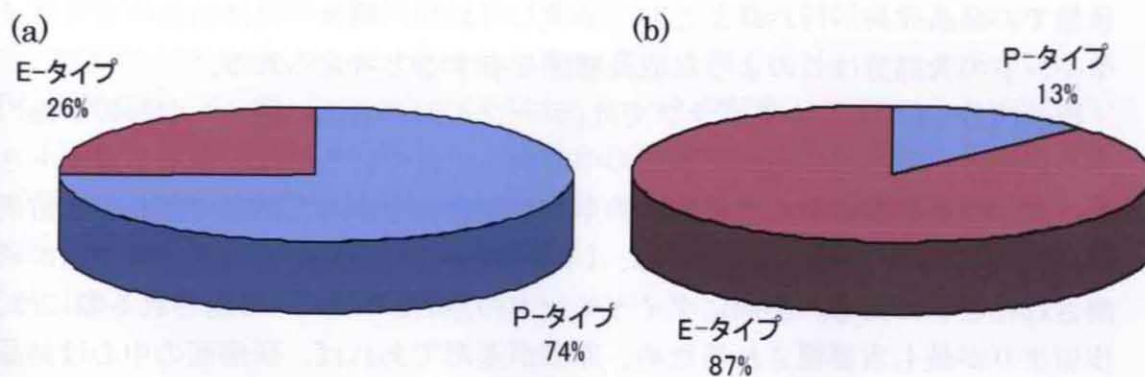


Fig.4-(1)-50. 包有鉱物から概算した P タイプと E-タイプの割合
(a)無色ダイヤモンド (b)ピンクダイヤモンド

b. 【CL 法による成長履歴の研究】

天然ダイヤモンドは成長・溶解、塑性変形やアニーリングなどの履歴を有しており、これらに対応した組織が結晶表面及び内部に残されている。宝石ダイヤモンドの成長履歴を読み取り、逆に成長条件を推定するためには、結晶内部に残された不均一性を検知する必要がある。カソードルミネッセンス (CL) 法は、ダイヤモンドの内部構造を調べるひとつの手法と発展してきた (Davies, 1979)。

本研究では、5000 個以上に及ぶ各色各タイプの宝石ダイヤモンドの CL トモグラフの分析を行った。宝石ダイヤモンドとして最も産出量の多いのが I 型無色ダイヤモンドであり、天然ダイヤモンドの最も一般的な成長履歴を反映したものと期待できる。以下に Luminoscope を用いて直接法で行った I 型無色ダイヤモンドの CL トモグラフの特徴を纏め、その成長履歴について検討する。

I 型の無色～ほぼ無色のダイヤモンドの典型的な CL トモグラフを Fig.4-(1)-51、Fig.4-(1)-52、Fig.4-(1)-53 に示す。ラウンド・ブリリアント・カットが施されたテーブル面の中心からガードルに向かって広がって行く閉じた四角形の組み合わせが木の年輪のような模様を形成している。これは PBC 解析法で予想されたとおり、 $\{111\}$ 面のみで形成された八面体の結晶が、その中心付近を (001) に垂直にテーブル面がくるようにカットされたことを示唆している。CL 画像の明暗は発光中心の大小に関連し、形成される年輪の幅は成長速度に関連している。このような年輪の幅の増減は、すべての I 型天然ダイヤモンドの CL トモグラフに観察される。これらの写真の結晶は、四角形の年輪の幅がほぼ一定であることから、成長履歴全体を通じて単純で変化しない八面体の形態が維持されたことを示しており、結晶の成長パラメータに大きな変化が無かったことが伺える。このような状況は、駆動力の小さい平衡に近い状態での結晶成長が行われたことを示唆しており、無色～ほぼ無色の宝石ダイヤモンドの大部分はこのような成長履歴を有すると考えられる。

Fig.4-(1)-54 の CL トモグラフでは、テーブル面の右上に閉じた台形の年輪の中心が有る。年輪の中心が研磨面の中心からずれているのは、原石がカットされる際、結晶成長の中心と研磨面の中心が一致しなかった結果であり、累帯構造が正方形でなく台形であるのは、 (100) 面に対して斜めにテーブル面が研磨されたことによる。実際にダイヤモンドの原石がカット・研磨される際には、歩留まりが最も重要視されるため、原石が歪形であれば、研磨面の中心は結晶成長の中心からずれることになる。また、原石が 2 つに切断される際、包有物を避ける目的で、テーブル面が (100) 面に角度を持って研磨されることもある。

Fig.4-(1)-55 の 2 つの CL トモグラフは、きわめて良く似た相似形の累帯構

造を示している。実際にこの2つのダイヤモンドは、同一の原石から2分割されたものであることが判っている。原石が2つに切断された際、切断面はそれぞれのカット石のテーブル面としてオリエンテーションがとられる。実際の切断で遺失する結晶の厚みはきわめて薄く、従って、同一原石からカットされたダイヤモンドのテーブル面のCLトモグラフは、相似形の累帯構造を示す。

天然ダイヤモンドのCLトモグラフについて個別的に考えると、CLトモグラフは、その結晶の成長過程を反映しているので、比較的類似するパターンを示すことはあっても、まったく同一のCLトモグラフを示すことはありえない。このことから、CLトモグラフを個体識別の“フィンガー・プリント”とすることができる(宮田他, 1992)。さらに、このようなCLトモグラフの特長を用いて、2つのダイヤモンドが同一原石からカットされたことを証明できることがある(Sunagawa et al., 1998)。

無色～ほぼ無色のダイヤモンドのCLカラーはほとんどが青色～青白色である。本研究では、個々のCLトモグラフにおいて発光中心の特定や濃度の測定は行わなかったが、多くの天然ダイヤモンドに対する分光学的分析や紫外線蛍光の観察等から、この青色の発光色はバンドAとN3センタに因るものと考えられる。バンドAは435nm付近を中心としたブロードな発光帯で、点欠陥を多く含むダイヤモンドを除き、天然、高压合成、CVD合成を問わず、すべてのダイヤモンドに現れる。バンドAの起源は転位に関連すると考えられており、塑性変形を蒙ったII型のダイヤモンドに典型が認められる(Sumida et al., 1981)。I型のダイヤモンドでは窒素含有量が少ないほど強く現れ、ピーク位置はやや低波長側にシフトする。バンドAの発光は窒素の含有によって弱まる傾向にあり、特にAセンタによって抑制される。

N3センタはI型の天然ダイヤモンドにはほとんどすべてに存在しており、このN3センタの存在と青白色のCL強度には半定量的な関係がある。すなわち、N3センタが強いほど、青白色のCL発光は強く、N3センタが弱いほどCL発光も弱くなる。このN3センタはAセンタが凝集してBセンタが形成する過程もしくはBセンタがさらに凝集する過程で形成すると考えられており(Woods, 1986)、赤外分光分析においてBセンタのピークの強さとN3センタの強さに正の相関関係が認められる。また、この場合にもAセンタは消化剤となり、N3センタのCL強度を弱める。

c. 【Mixed-habit growth】

i. Mixed-habit Growth の宝石顕微鏡下の特徴

宝石ダイヤモンド中の内包物に $1\mu\text{m}$ 以下の微細なピンポイントの集合体が密集し、光を散乱させることで白色の塊状を呈するものがあり、“クラウド clouds”と称されている。クラウドが石全体に広がると乳白色の外観を呈するようになり、“ホワイト・ダイヤモンド”あるいは“オパール・ダイヤモンド”と呼ばれる。これらの微小包有物の実態については不明であるが、たいてい水素含有量の多い“H-rich diamonds”に見られる。また、これらのクラウドは六面体面の成長分域に特徴的に存在し、“Maltese cross”あるいは“センター・クロス・ダイヤモンド”と呼ばれる mixed-habit growth の痕跡を示す形状となることがある (Fig.4-(1)-56、Fig.4-(1)-57、Fig.4-(1)-58)。高濃度の水素が存在する地質学的環境がダイヤモンドの六面体面の成長を促す要因となるのか、六面体面の成長が他の理由で高濃度の水素を取り込む要因となるのかについては現在のところ定説はない。しかし、コーテッド・ダイヤモンドにも mixed-habit growth の痕跡が発見され、これらは H_2O や CO_2 などを多量に含むキンバーライトやランプロアイト質の液相あるいはフルイド相に関連した高い過飽和度で成長したものと考えられている (北村他 1993)。また、 H_2 分子がダイヤモンドの表面自由エネルギーに対して大きな影響を与えることが計算によって導き出されている (Zhang et al., 1995)。すなわち、 H_2 分子の存在により $\{111\}$ と $\{100\}$ の形態学的重要度の逆転が起こり得る。原子状水素は CVD 法によるダイヤモンド合成に重要な役割を担うために使用されているが、CVD 合成ダイヤモンドの結晶もまた $\{100\}$ が大きく発達している。

ii. Mixed-habit Growth の CL 特徴

I 型の無色～ほぼ無色あるいは黄色系ダイヤモンドにしばしば Fig.4-(1)-59～Fig.4-(1)-63 に示す CL トモグラフが観察される。このトモグラフは、 $\{111\}$ 面のみで囲まれた単純な形態ではなく、いわゆる Mixed-habit growth で、 $\{111\}$ 八面体の成長縞と、曲面である $\{100\}$ と平面の $\{111\}$ の組み合わせからなる成長縞が読み取れる。

その模式図を Fig.4-(1)-64 に示す。C の領域は、 $\{100\}$ による成長分域で、B の

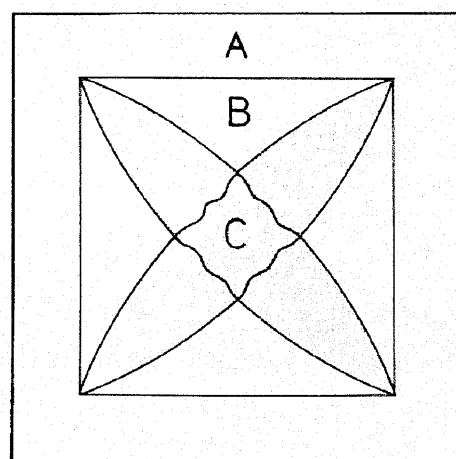


Fig.4-64. Mixed-habit Growth の模式図

領域が曲面である $\{1\ 0\ 0\}$ と平面の $\{1\ 1\ 1\}$ の組み合わせからなる成長分域、Aの領域が $\{1\ 1\ 1\}$ の成長分域である。

結晶成長の初期段階に相当する十字架中央のクロスした領域が、 $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域に相当し、十字架の腕の領域が、 $\{1\ 1\ 1\}$ 面と $\{1\ 0\ 0\}$ 面が共存する分域である。結晶成長の晩期には $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域が消え、 $\{1\ 1\ 1\}$ 面のみで構成され、最終的には八面体の形態となる。この場合、 $\{1\ 1\ 1\}$ 成長分域内は、直線的な累帯構造を示すのに対し、 $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域内では曲線状の累帯構造を示している。このことは $\{1\ 1\ 1\}$ 面は常にスムーズな界面として振舞ったことを示し、 $\{1\ 0\ 0\}$ 面はラフな界面として振舞ったことを示している (Frank, 1967, Sunagawa, 1995)。

このような Mixed-habit Growth の成長履歴を有するダイヤモンドはボツワナの Jwaneng 鉱山をはじめ、幾つかの鉱山から産出報告がある。Jwaneng 鉱山では産出されるダイヤモンドのうち、およそ 8% にキューボイドの成長分域が認められている (Welbourn et al., 1989)。本研究において明らかにキューボイドの成長分域が認められるケースは、調査したおよそ 5000 個のうち 1~3% 程度であったが、センター・クロス・ダイヤモンドと呼べるものは 1% 未満であった。

Fig.4-(1)-65 は、Ia 型のピンク系ダイヤモンドにしばしば見られる CL トモグラフの例である。これらは、 $\{1\ 1\ 1\}$ 面のみで囲まれた単純な形態ではなく、 $\{1\ 1\ 1\}$ 面と $\{1\ 0\ 0\}$ 面の 2 種の結晶面が共存して成長した (Mixed-habit Growth)、センター・クロス・ダイヤモンドである。 $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域内には CL 発光の強弱が繰り返し見られ、発光強度の弱い領域は窒素含有量の少ない (もしくはほとんど無い) 領域に相当する。このタイプのものは、全体的な CL 色も、バンド A と N3 センタに因るが、前者が優勢なやや暗い青色の発光である。紫外 - 可視分光分析において N3 センタはほとんど検出されず、赤外分光分析において B センタよりも A センタが優勢である。従って、N3 センタの発光はもともと弱く、さらに A センタが消光剤となり、暗めの青色発光となっている。また、プレートレット (B2 センタ) は弱く、水素関連の明瞭な吸収が認められるという特徴がある。

このような Mixed-habit Growth の成長の結果、センタークロスの形態を示すダイヤモンドが出現する頻度は、従来 1/1000 程度と予見されていたが (Lang, 1979)、本研究において、無色~ほぼ無色のダイヤモンドの場合、センター・クロス・ダイヤモンドと呼べるものは 1/100 以下であることが確かめられた。さらに、I 型のピンク系ダイヤモンドにおいては 1/3~1/10 と極めて出現頻度が高いことが新たに判った。市場性を考慮すると、ピンク・ダイヤモンドのほとんどは、褐色ダイヤモンドと同様にオーストラリアの Argyle

鉤山産と思われる。Argyle 鉤山は、世界のダイヤモンド鉤山の中でも唯一ラン
プロアイトを母岩としており、エクロジャイト起源のダイヤモンドが多い
(Jaques et al., 1989)。ピンク・ダイヤモンドも本研究における包有物の観察
から、エクロジャイト起源が多いことが判っており、これらの産出状況が、
高い Mixed-habit Growth の出現率に関連している可能性が暗示される。

iii. 走査法を用いた Mixed-habit Growth の観察例

本研究では、直接法を用いて多くの天然ダイヤモンドの CL トモグラフの観
察を行った。通常は、直接法による光学顕微鏡下の解像度で十分な情報が得ら
れるが、さらに詳細な内部組織の解析が必要な場合には電子顕微鏡を用いた
走査法による観察も行った。特に Mixed-habit Growth の内部構造を有す
る試料の観察には、天然と合成起源の識別上、詳細な解析が必要であり、直接法
と走査法を併用した。以下に、走査法による Mixed-habit Growth ダイヤモンド
の CL トモグラフの観察例について記述する。

Fig.4-(1)-66 は、天然ダイヤモンドではあるが、商業目的における色の改良のため、電子線を照射後、熱処理が施され
た試料の Luminoscope による CL 像である。

照射やその後の熱処理の効果で、発光中心の種類や量が影響を受けるため CL
カラーは変化するが、結晶成長の履歴である CL トモグラフの累帯構造は変化
することは無い。オレンジ色と緑黄色の発光色が見られ、このミネッセンスの
発光色の差により、成長分域の境界は明瞭ではあるが、先述したセンター・クロス・
ダイヤモンドのような明瞭な十字架様には見えない。オレンジ色の蛍光は、N-V セン
タに因るもので、この発光領域は Ib タイプの要素が強い{1 0 0}面の成長領域に相
当し、緑黄色の蛍光は、H3 センタに因るもので、この発光領域は IaA の要素が強い、
{1 1 1}面の成長領域に対応している。

Fig.4-(1)-67 は、同じ試料の同じ位置で

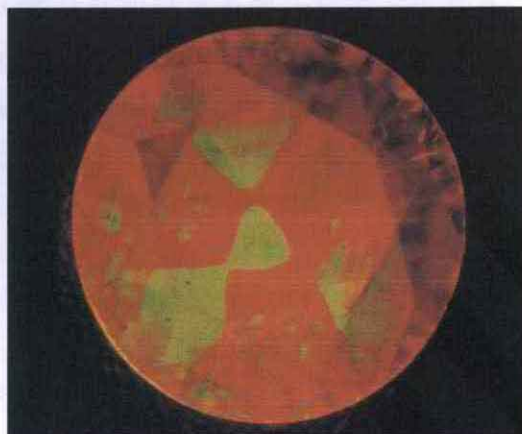


Fig.4-(1)-66. 照射処理されたピンクダイヤモンドの CL トモグラフ



Fig.4-(1)-67. 66 と同試料の SEM-CL 像

の走査法による SEM-CL 像で、500nm の発光のみを透過するフィルターを通して得られたトモグラフである。Luminoscope では可視蛍光を発光色として視覚的に捕らえることができるが、SEM-CL ではルミネッセンスの強弱によって白黒のコントラストのみが観察できる。写真中の白い部分は、Luminoscope による CL 像においては緑黄色蛍光が観察された{1 1 1}面の成長分域に相当し、黒い部分は、Luminoscope ではオレンジ色蛍光が観察された六面体{1 0 0}面の成長分域に対応している。

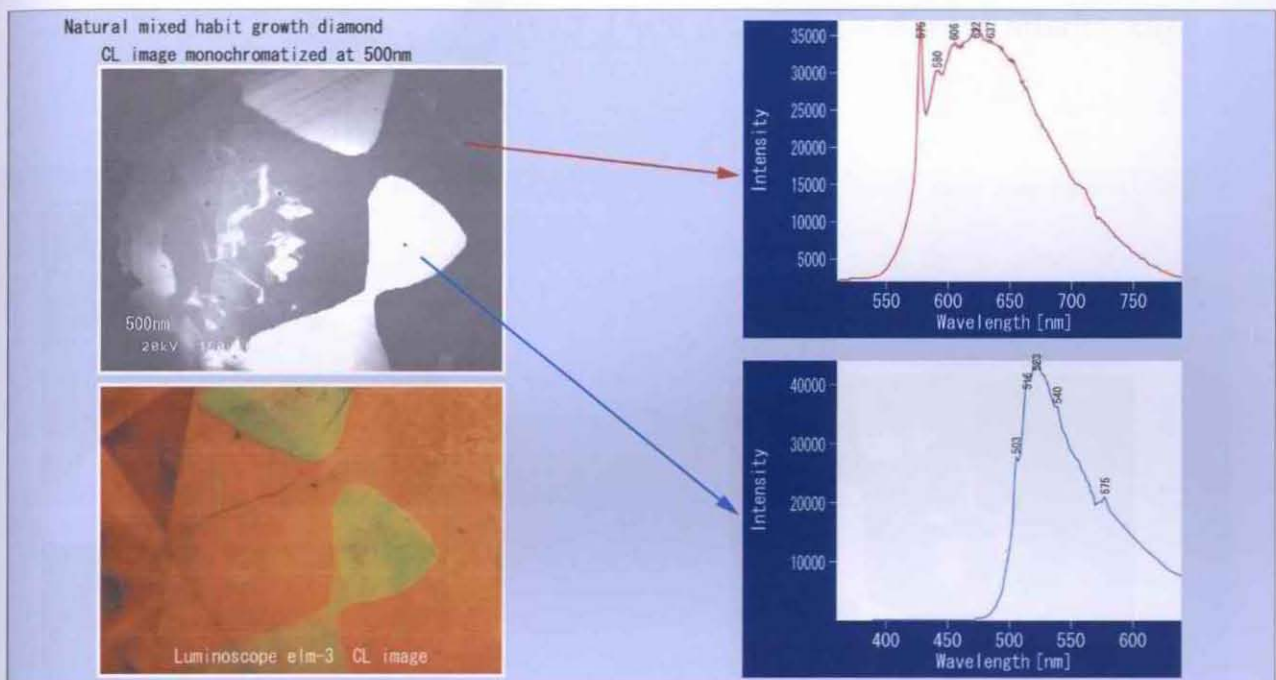


Fig.4(1)-68. 走査型電子顕微鏡に装着した分光分析器による CL 発光スペクトル

Fig.4(1)-68 は、これらのそれぞれの成長分域の CL スペクトル分析を行った結果である。白い発光領域は、503nm をゼロ・フォノン線とする H3 センタの一連の発光が認められ、黒い領域は 575nm をゼロ・フォノン線とする NV センタに対応することが確認できる。

Fig.4(1)-69 は、500nm の発光のみを透過するフィルターを通して得られた CL 像を拡大したものである。結晶の中心部は不明瞭であるが、白い発光領域はスムーズな {1 1 1} 面のみからなる平面によって成長し、分域境界部は曲面で囲まれている。また、発光の明暗による直線状の累帯構造が明らかである。

Fig.4-(1)-70 は、600nm の発光のみを透過するフィルターを通して得られた CL 像を拡大したものである。CL 像は非常に複雑で細いジグザグ状の $\{111\}$ 面のステップの繰り返しや曲面状のラフな $\{100\}$ 面で構成されている。また、 $\{100\}$ 成長分域の中に直線的な $\{111\}$ 面の組み合わせが観察できる。

このような累帯構造から、このダイヤモンドは成長過程で $\{100\}$ と $\{111\}$ で囲まれた六八面体を維持していたことが分かり、過飽和度の変動により、 $\{100\}$ 面の成長速度が $\{111\}$ 面の成長速度より相対的に遅れ、界面の形態が不安定となり、ジグザグ状や曲面状のモルフォロジーを伴った Mixed-habit growth が生じたことを示している。

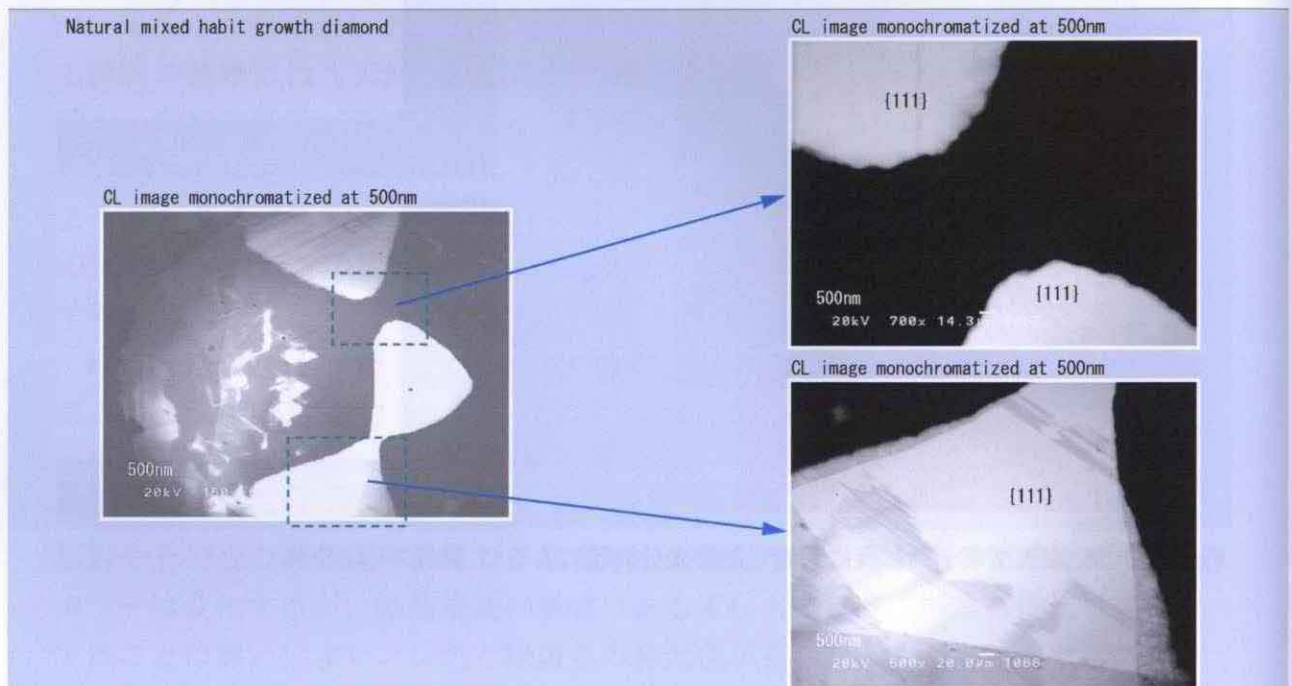


Fig.4-(1)-69. 強く発光しているスムーズな $[111]$ 面成長領域の累帯構造(発光スペクトル500nm)

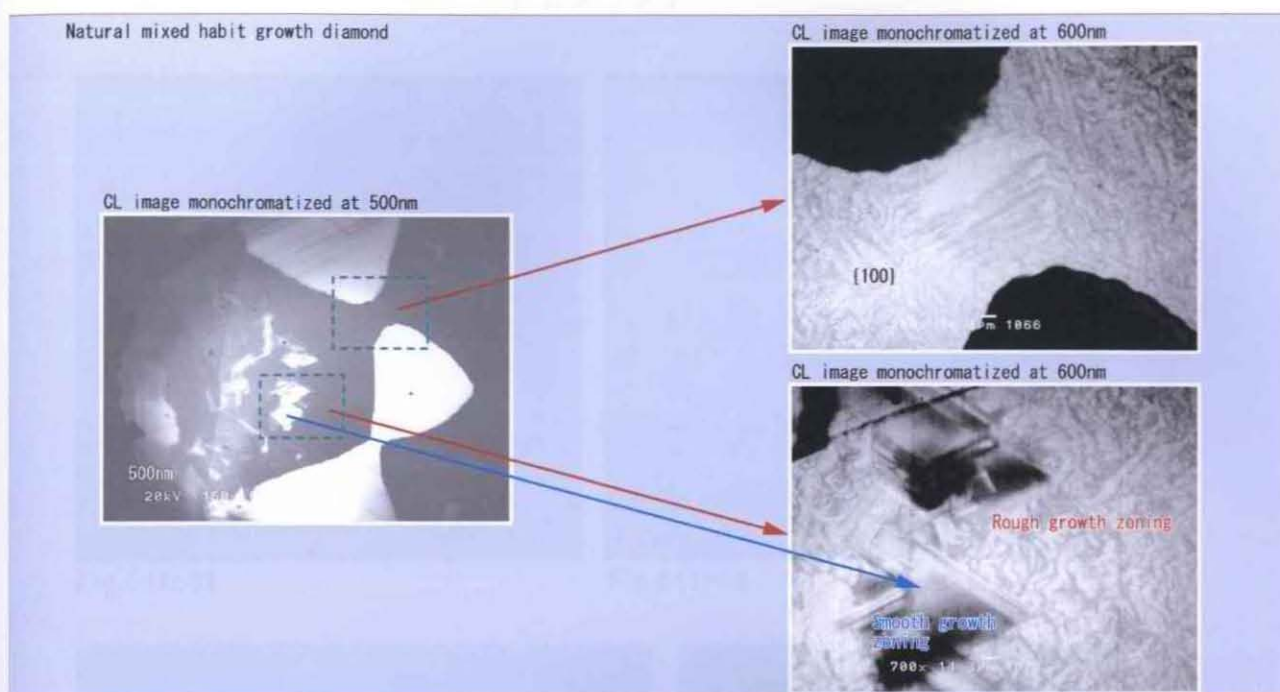


Fig.4-(1)-70. ラフな[100]面の成長領域は曲面状やジグザグ状の特徴を有している(発光スペクトル 600nm)

【I型無色ダイヤモンドのCLトモグラフ】



Fig.4-(1)-51.

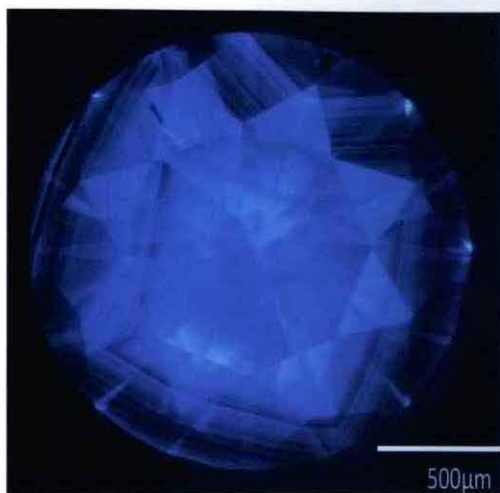


Fig.4-(1)-52.

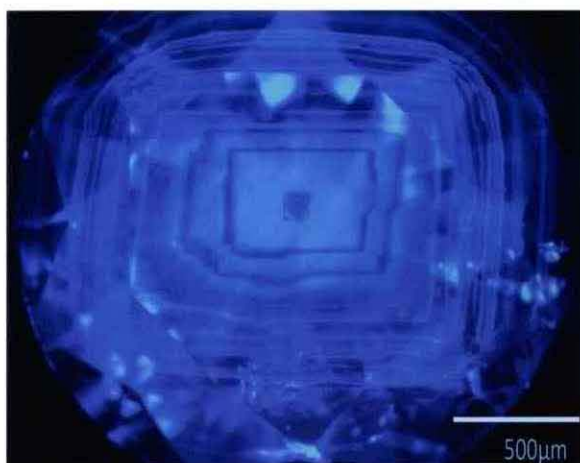


Fig.4-(1)-53.

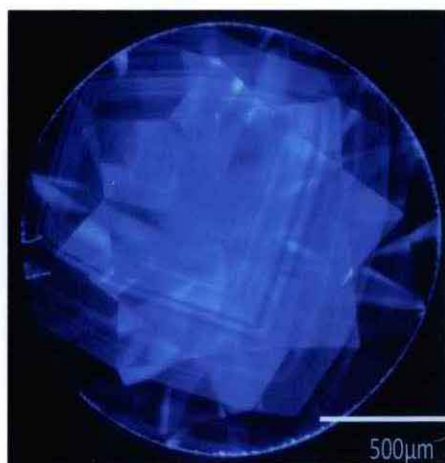


Fig.4-(1)-54.

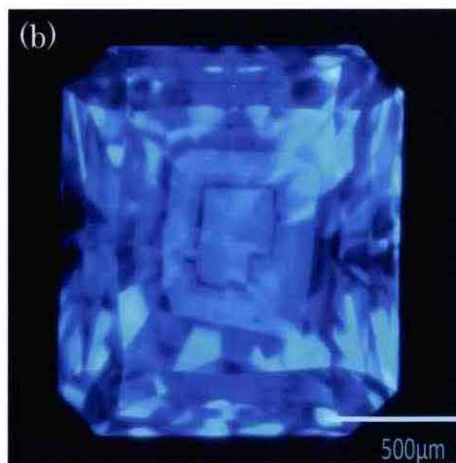
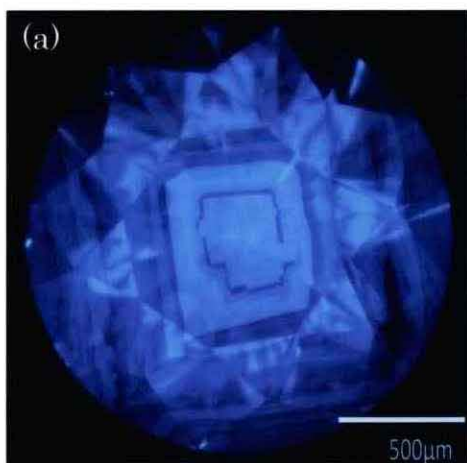


Fig.4-(1)-55. (a),(b) 同一原石からカットされた対のダイヤモンド

【微小内包物】

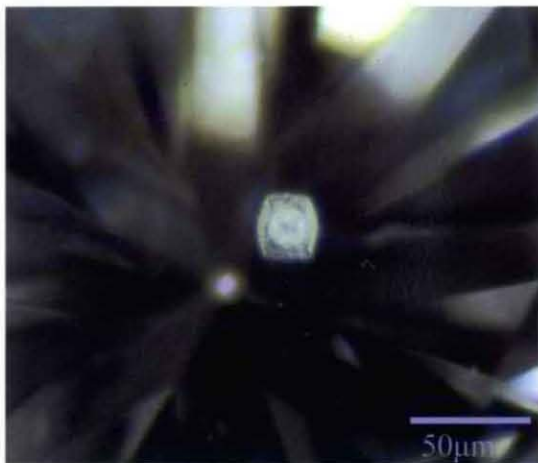


Fig.4-(1)-56. クラウド状 inc.



Fig.4-(1)-57. センタークロス様のクラウド状 inc.

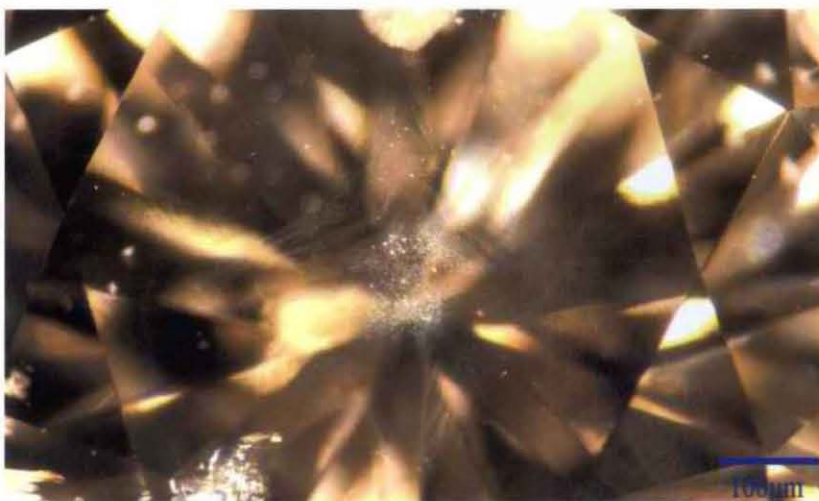


Fig.4-(1)-58. ピンクダイヤモンド中のセンタークロス様のクラウド状 inc.

【Mixed-habit Growth ダイヤモンドのCL トモグラフ】

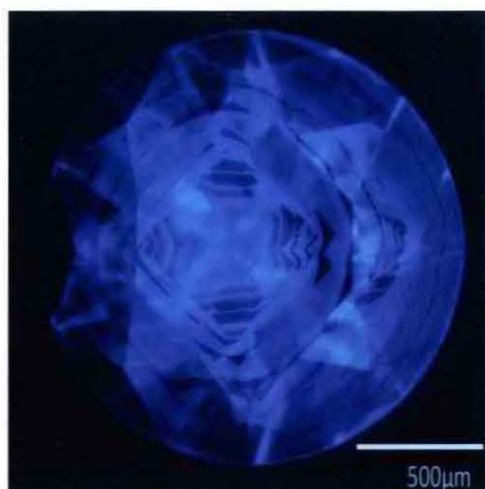


Fig.4-(1)-59.

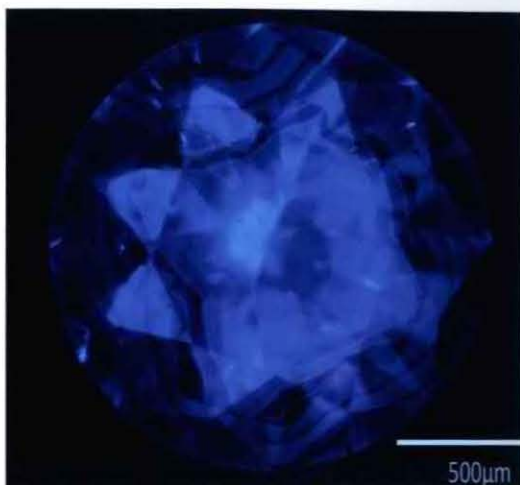


Fig.4-(1)-60.

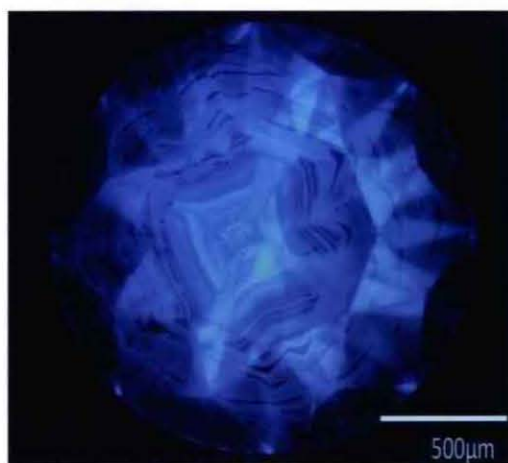


Fig.4-(1)-61.

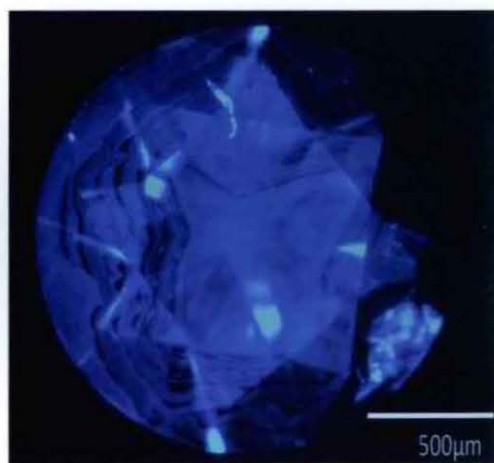


Fig.4-(1)-62.

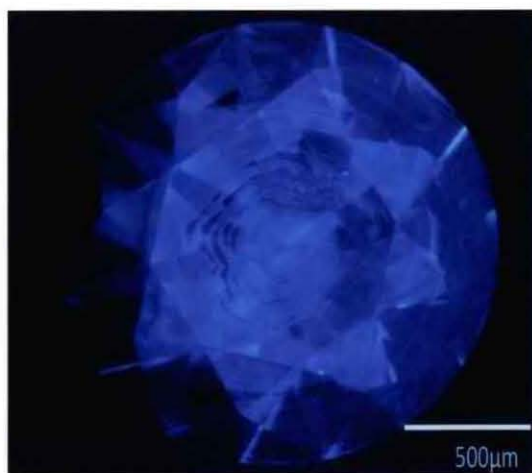


Fig.4-(1)-63.

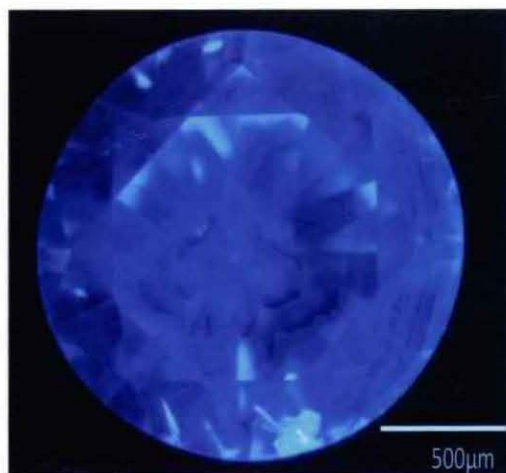


Fig.4-(1)-65. I a 型ピンクダイヤモンドの
CL トモグラフ

4-(1).③歪複屈折： 塑性変形及び高圧処理実験

a. 【ダイヤモンド中の歪複屈折】

宝石ダイヤモンド中の包有鉱物には、上部マントル鉱物であるオリビン、エンスタタイト、クロム・ダイオプサイド、パイロープ・ガーネット、パイロープ／アルマンディン・ガーネット、オンファサイト等が一般的である。これらが観察される場合、たいてい包有鉱物の周囲にテンション・クラックが発生しており、部分的に応力が開放されている。そのため、交差偏光下で観察すると、包有物の周囲に歪複屈折が見られる (Fig.4-(1)-71)。

ダイヤモンドが成長する際、核形成から完了までの全期間を通じて、成長速度が一定であることは無く、周囲の過飽和度や温度・圧力などの環境変化に因って、成長速度も変動する。この成長時の欠陥や不純物の取り込みの程度が結晶の部位によって異なることで、それぞれの部位での組成や格子定数にわずかな違いができる。その境界面には歪が集積し、そこに歪複屈折が出現する。従って、このような成長時の歪複屈折の多くは{1 1 1}面に平行な縞模様として観察される (Fig.4-(1)-72、Fig.4-(1)-73、Fig.4-(1)-74)。

ダイヤモンドの結晶が、地下深部の上部マントルで成長した後、捕獲されたマグマの急速な上昇運動で地表に運搬される。この際の上昇運動による応力で塑性変形を受け、歪複屈折の要因となる。この塑性変形によって生じる歪複屈折は、ダイヤモンドのタイプにより異なっている。すなわち、窒素含有量のほとんど無いⅡ型では、畳の目のような細かなラメラ模様が観察され (Fig.4-(1)-75、Fig.4-(1)-76、Fig.4-(1)-77)、“タタミ・マット” 構造と呼ばれている (Takagi et al., 1964)。これは、窒素の凝集体や偏析の無いⅡ型のダイヤモンドでは、転位が結晶中を伝わり易いためと考えられている (Lang, 1967)。

Fig.4-78 は、本研究における 10 万個に及ぶ赤外分光分析の結果得られた無色～ほぼ無色のダイヤモンド中のⅠ型及びⅡ型の割合である。天然ダイヤモンドにおけるⅡ型ダイヤモンドの割合は、文献では 1%～2%とされていることが多い (Wilks et al. 1991 等) が、実際にはⅡ型ダイヤモンドの割合は 0.7%であった。

“タタミ・マット” 構造は、Ⅱ型のダイヤモンドに見られる特徴として広く理解されているが、本研究においてもすべてのⅡ型ダイヤモンドに、“タタミ・マット” 構造が観察された。しかしながら、総計で数 100 個以上のⅠ型ダイヤモンドにも、Ⅱ型同様の“タタミ・マット” 構造を示す歪複屈折が観察された。内訳を示すと、Ⅰb 型のいわゆる“カナリー・イエロー”と呼ばれる黄色系のダイヤモンドのほとんどの“タタミ・マット” 様の歪が認められ (Fig.4-(1)-79)、また、Ⅰa 型の H3 センタを有する黄緑色のタイプにも同様の歪複屈折が多く

観察された。次項の窒素濃度と凝集の項で詳述するように、これらの“タタミ・マット”構造を示すI型ダイヤモンドの窒素濃度は数10ppmオーダーである。

従って、“タタミ・マット”構造は、有意な窒素を含有しないII型もしくは窒素含有量の乏しい(数10ppm以下)I型ダイヤモンドが塑性変形をこうむって形成した歪複屈折であると言える。

I型の窒素を含有するダイヤモンドの多くは $\{100\}$ 面内にプレートレットと呼ばれる窒素の凝集体を有している(Allen et al. 1981)。この窒素凝集体がジュラルミン合金中に偏析した銅のような役割をし、塑性的な強度が増すものと考えられる。従って、同じ温度・圧力条件下で同じ応力を受けても窒素含有量の高いI型は著しい塑性変形を受けず、比較的純粋なII型及び一部のI型がより容易に塑性変形を受けるものと考えられる。

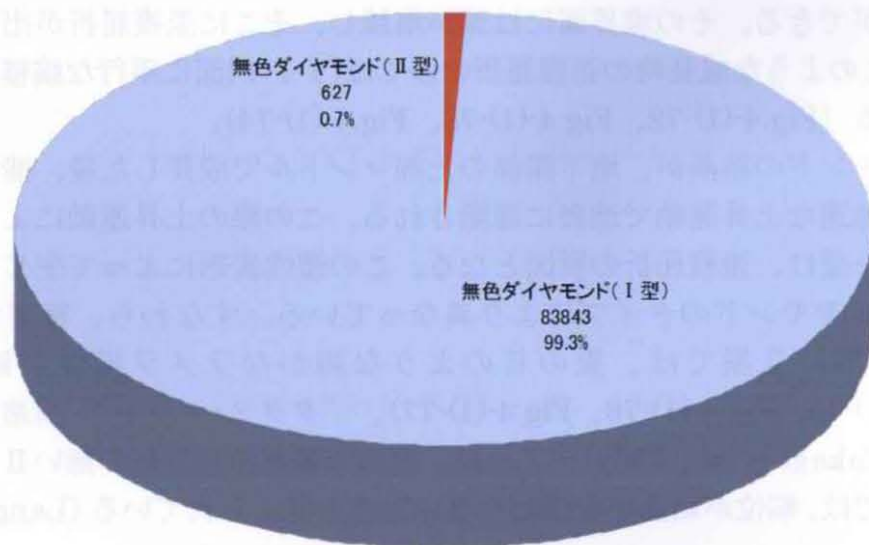


Fig.4・(1)・78. 無色ダイヤモンドのI型とII型の割合(総数84,470個)

窒素の含有量が多い(たいていは数10～数100ppmオーダー)I型のダイヤモンドでは、塑性変形を蒙った際、 $\{111\}$ 面に平行なすべり面が形成され、交差偏光下では、高次の干渉色を伴ったラメラ構造が観察されるものがある。I型のピンク系や褐色系ダイヤモンドにこの典型が見られる(Fig.4・(1)・80)。

“タタミ・マット”構造を有するII型のダイヤモンド原石の形状は、不定形のものが多い(Wilks et al. 1991)。実際にダイヤモンドの原石を選別する際には、結晶面を示さない不定形のものはII型として分類されている。このII型ダイヤ

モンドの不定形の形状については、マグマによる上昇過程においてⅠ型と同様の応力をこうむっても、Ⅰ型に比べて塑性変形に弱いと、Ⅱ型のダイヤモンドのみが破断するためと解釈されている (Sunagawa, 2001)。

Fig.4-(1)-81 は、本研究で調査したⅡ型ダイヤモンドのカッティング・スタイルの種類と割合である。Ⅰ型を含むすべてのダイヤモンドにおいては、ラウンド以外の形状は 20%程度であったが (Fig.3-3)、Ⅱ型ダイヤモンドでは、50%がラウンド以外のカッティング・スタイルが取られている。この統計は、明らかにⅡ型ダイヤモンドの原石の形状が八面体から外れた不規則な形状をしており、歩留まりを重視したラウンド以外のスタイルが選ばれたことを示唆している。

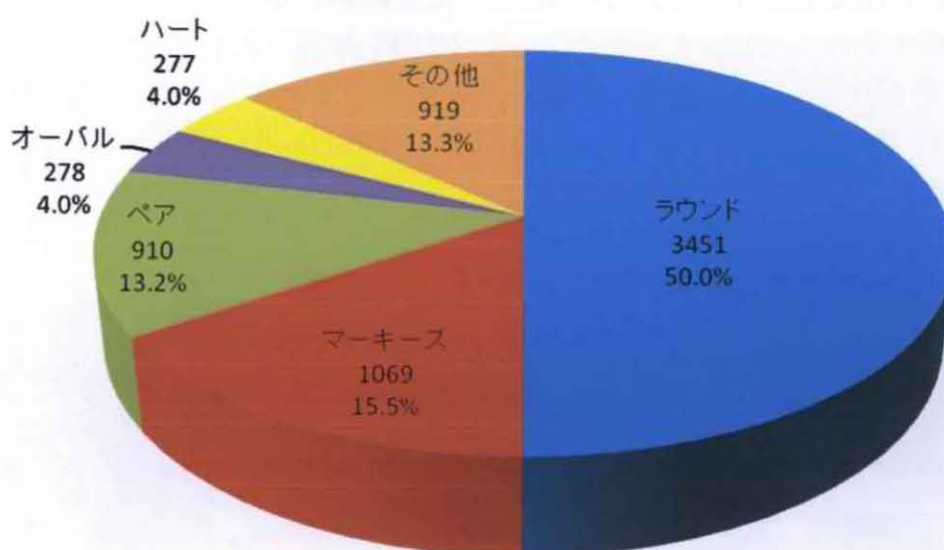


Fig.4-(1)-81. Ⅱ型ダイヤモンドのカット形状とその割合 (総数 6,904 個)

Ⅱ型のダイヤモンドの典型的な CL トモグラフを Fig.4-(1)-82 に示す。

Ⅱ型のダイヤモンドには、Ⅰ型に見られる{1 1 1}面のみで形成された閉じた四角形の年輪様のトモグラフは認められず、光学顕微鏡における低倍率下では、ほとんどがドット状の不明瞭なトモグラフが観察される。これらは SEM-CL で観察すると、“dislocation networks” と呼ばれるモザイク状の模様として観察される。この CL トモグラフによるモザイク模様は、以前から知られており、塑性変形により形成されたと考えられている (Hanley et al. 1977)。

Ⅱ型ダイヤモンドに観察される CL 色は暗い青色でバンド A に因るものである。Fig.4-83 は、希少性の高いⅡ型のピンク・ダイヤモンドの中でも極めて少ない NV センタに因るオレンジ色の CL 色と“dislocation networks” が可視的に観察できる大きさに発達した例である。

Ⅱ型ダイヤモンドには、本研究で使用した光学顕微鏡を用いた直接法では、 $\{111\}$ 面で構成された累帯構造は観察されなかったが、これはCLを発生させる不純物がほとんど含まれていなかったためであり、実際にはⅠ型ダイヤモンドと同様に駆動力の小さい平衡に近い状態において $\{111\}$ 面による結晶成長が行われており (Sunagawa, 1998)、その後の塑性変形により、“dislocation networks” が形成されたと考えられる。

b. 【塑性変形の高圧処理実験】

天然ダイヤモンドでは、Ⅱ型の褐色の結晶を HPHT 処理することにより淡色化する技術が開発されている。この HPHT 処理における色変化のメカニズムを完全に理解するためには、ダイヤモンドを HPHT 処理したときどのような変化が起きるかをすることが重要であるが、天然ダイヤモンドに与える塑性変形の役割を理解することも重要である。そこで、人工的にダイヤモンドに歪みを加える実験を行い、処理前後の観察を行った。

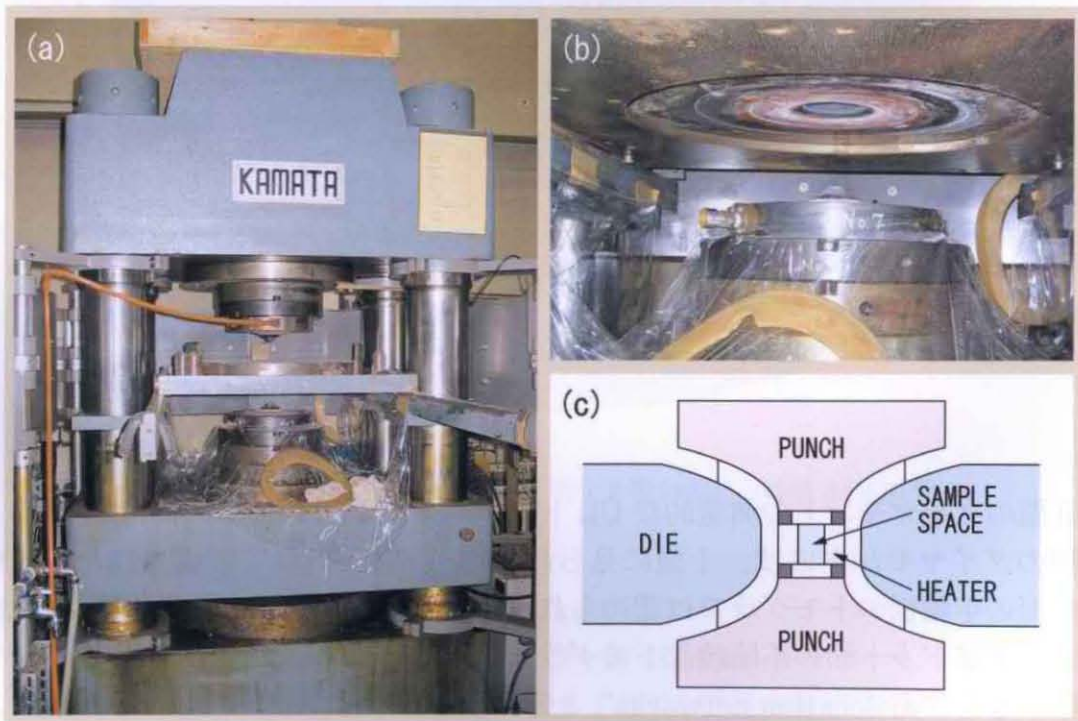


Fig.4-1-84. 実験に用いた高圧合成装置 (a)全体 (b)中心部 (c)中心部の断面模式図

実験には高圧合成のⅡ型の単結晶を研磨して平板状にしたものを用い、Fig.4-1-84 に示すような高圧発生装置を用いて 6 万気圧(6GPa)、1500～1800℃に保持した。試料はグラファイトの粉末で固めて処理を行った。Fig.4-1-85 は、HPHT 処理前後の結晶を交差偏光下で観察したものである。

処理前にはほぼ光学的に等方性で暗黒であった部位が、処理後には塑性変形に伴う歪複屈折が観察される。この歪複屈折は、天然Ⅱ型ダイヤモンドに見られる“タタミ・マット”構造に酷似している。Fig.4-(1)-86は、処理前後のCLトモグラフである。処理前には成長分域による発光強度のわずかな相違のみが観察されたが、処理後は、成長分域すべてに亘ってモザイク模様が出現した。これは、天然Ⅱ型ダイヤモンドに見られる“dislocation networks”に酷似している。

従って、Ⅱ型の無色の高温高压合成ダイヤモンドに処理によって歪を加えることで、交差偏光下では“タタミ・マット”構造が形成し、CL像では“dislocation networks”によるモザイク模様が形成されたと結論付けられる。

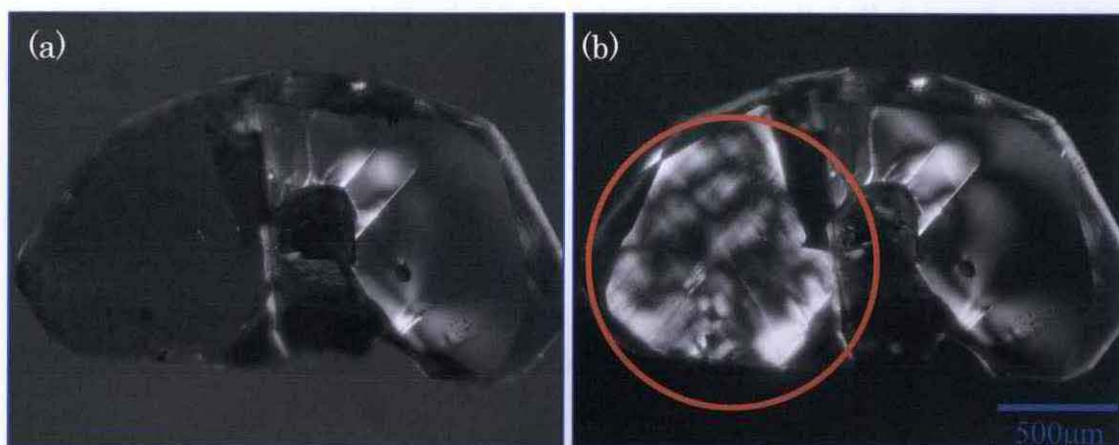


Fig.4-(1)-85. HPHT 処理前後の歪複屈折 (a)処理前 (b)処理後 : 高压下で歪を加えることにより、“タタミマット”様の歪複屈折が出現

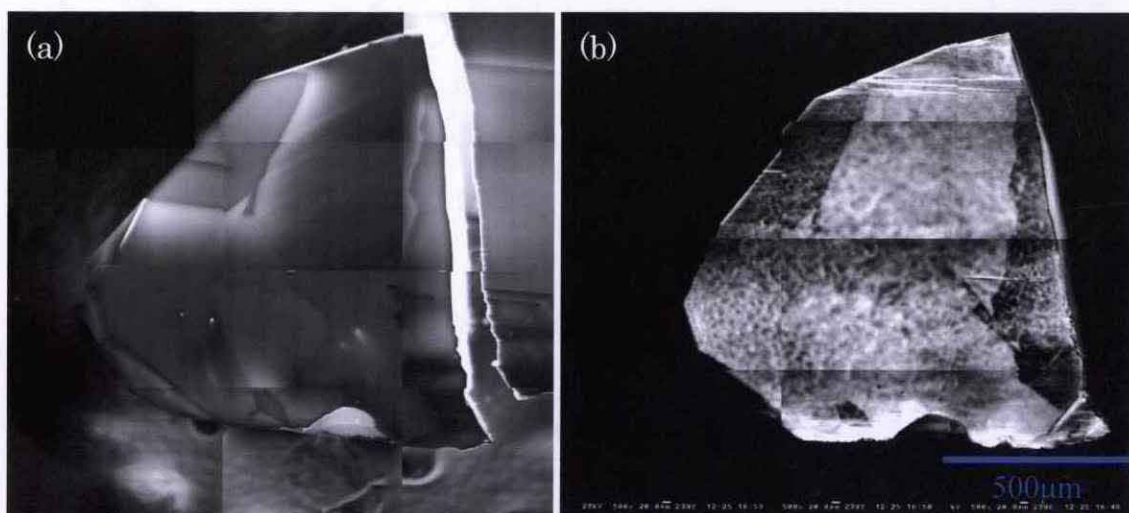


Fig.4-(1)-86. HPHT 処理前後の SEM-CL トモグラフ (a)処理前 (b)処理後 : 高压下で歪を加えることにより、モザイク模様の CL トモグラフが出現

直接法を用いた観察では CL の発光色が可視光として直接捉えることが可能であるが、電子顕微鏡を用いた走査法では発光色を捉えることができない。そのため、走査法による分析では CL スペクトルの測定が必要となる。ダイヤモンドにおける CL スペクトル分析の長所は、200nm~300nm 前半に亘る短波長領域のスペクトルが得られることにある。PL 分析では、通常紫外域のレーザーの波長に 325nm が使用されるケースが多く、この場合 325nm 以下の波長の発光スペクトルが検出不可能となる。

ダイヤモンドにおける短波長領域の CL スペクトルには、自由励起子(Free Exciton)の発光が見られる。自由励起子は、天然・合成に関わらず、高純度の完全性の高い結晶に生じる。自由励起子がアクセプタやドナー等の不純物に束縛されてできた複合体は束縛励起子と呼ばれる (川原田他, 1990)。ダイヤモンドにおいては自由励起子とバンド A の存在が結晶の完全性や不完全性の指標とされている。

Fig.4-(1)-87 は、天然のⅡ型褐色ダイヤモンドの CL スペクトルである。自由励起子の発光が明瞭に認められ、結晶の完全性が高いことが分かる。自由励起子よりも長波長側に 2BD(F)、2BD(G)と呼ばれる発光ピーク群が見られる。これらは 260-290nm の間の数本のピークからなる。このうち、260nm、272nm、286nm が 2BD(F)、264nm、276nm、290nm が 2BD(G)である。

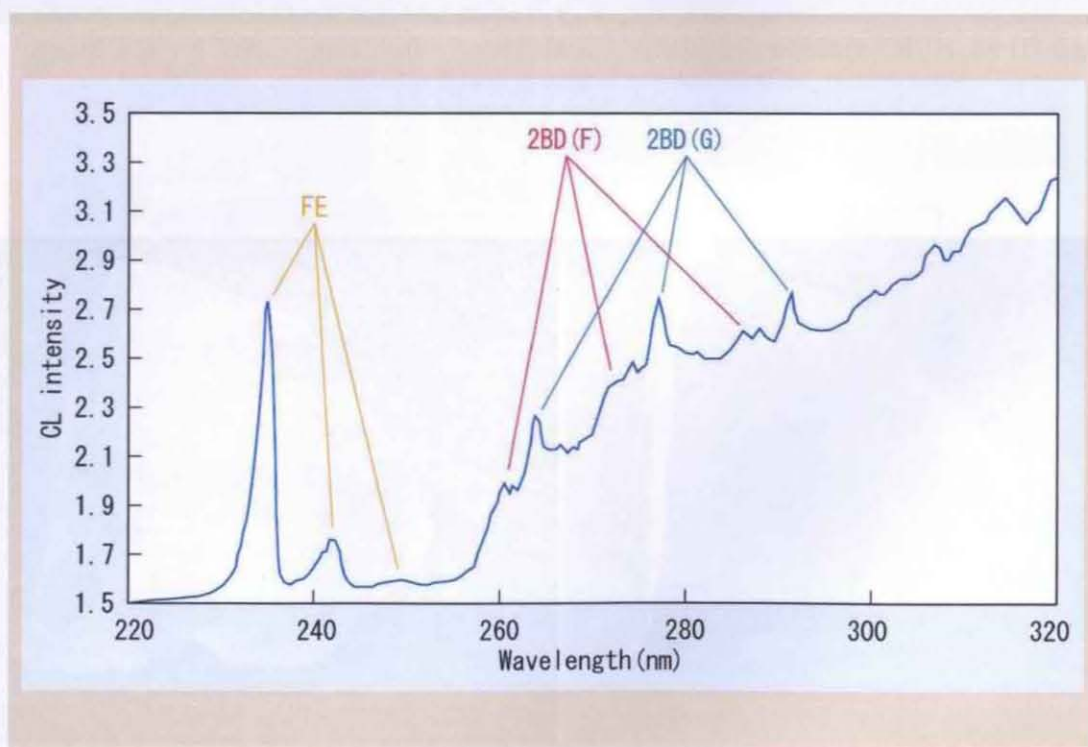


Fig.4-(1)-87. 天然Ⅱ型褐色ダイヤモンド CL スペクトル : Free Exciton の他に 2BD の発光が認められる

Fig.4-(1)-88.に天然のⅡ型褐色ダイヤモンドに褐色の着色が消失するような HPHT 処理を施した後のスペクトルを示す。自由励起子による発光強度は明らかに増加しており、結晶の完全性が良くなった（すなわち歪み等の結晶欠陥が除去された）ことが伺える。また、2BD(F)及び 2BD(G)の発光ピーク群は、明らかに小さく（もしくは消滅）になっている。特に、2BD(G)は 2BD(F)よりも低い温度で消滅する。従って、2BD(F)及び 2BD(G)の発光ピーク群は褐色の着色と同様に、塑性変形に伴う歪みによって形成されることが期待される。この実験の他にも褐色の結晶を無色化するための HPHT 処理を施すことで、2BD(F)、2BD (G)が消滅することを確認したが、そのとき、2BD(F)、2BD(G)が消えてもそのスペクトルの一部の 260nm に鋭いピークが残ることがある。

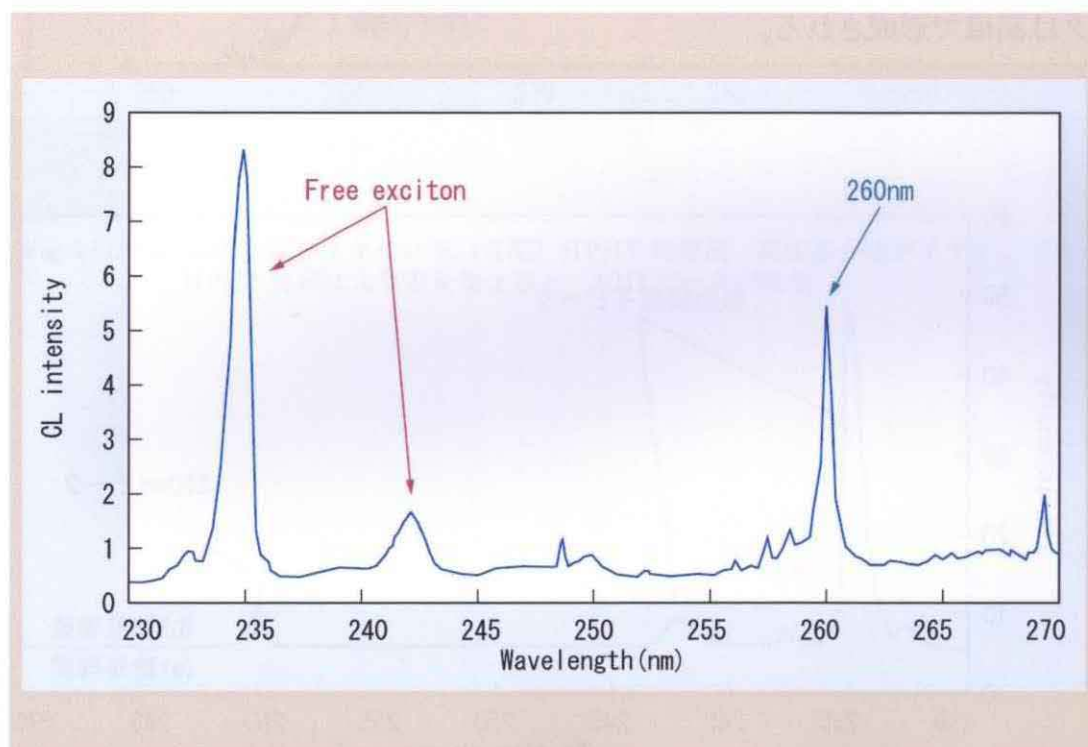


Fig.4-(1)-88. 天然Ⅱ型褐色ダイヤモンド (HPHT 処理後) : HPHT 処理によって 2BD のピークは消滅したが、260nm ピークが残ることがある

さて、Fig.4-(1)-89 にⅡ型の高圧合成ダイヤモンドに歪を加える目的で行った HPHT 処理前後の CL スペクトルを示す。このスペクトルを比較すると、260nm ピークが、HPHT 処理により出現したことが明らかである。電子線は 1 μ m 程度の微細なスポットに照射されるため、照射のポイントごとに異なったスペクトルが得られるが、結晶の端近くの歪みの大きい部位から、この 260nm ピークが見られ、このピークは歪みに関係するものであることが実験的に確認された。

Fig.4-(1)-90 に別のⅡ型の高圧合成ダイヤモンドを用いて HPHT 処理によって歪みを加える実験を行った後のスペクトルを示す。260~290nm の間に、2BD(F)と考えられる複数のピークが認められる。これらのピークは HPHT 処理による歪みに関連して発生することが確認された。また、2BD(G)が見られないが、これは比較的低い温度で消滅してしまうので、ここでの HPHT 処理温度では消失してしまったと考えられる。

以上、2 個の結晶を HPHT 処理して歪みを加えることで、260nm ピークと 2BD(F)のピークが発生することを実験的に確認することができた。このことから、天然の褐色ダイヤモンド結晶にみられる 2BD ピーク、260nm ピークは歪みに関係すると結論できる。しかし、これらのピークの生成・消滅挙動は異なり、2BD 発光ピークは低温で形成されるが、高温では消失する。260nm 発光ピークは高温で形成される。

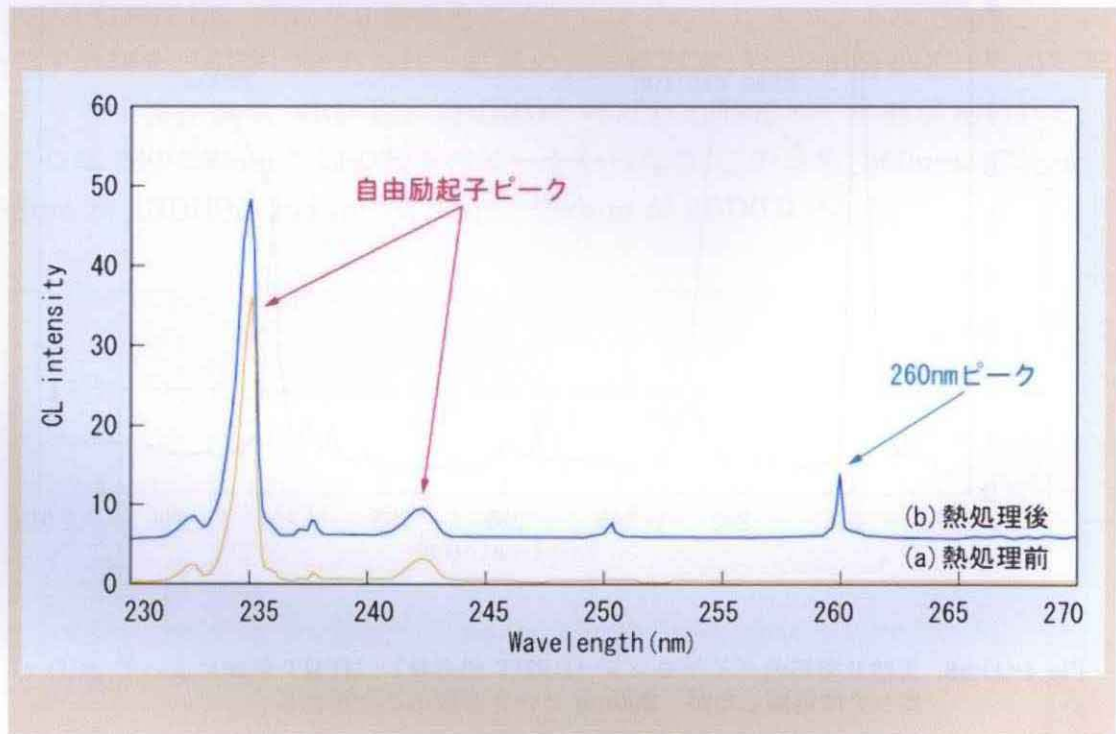


Fig.4-(1)-89.高圧合成ダイヤモンド（Ⅱ型）：高圧法合成ダイヤモンドを HPHT 処理により歪を加えると、260nm ピークが発生

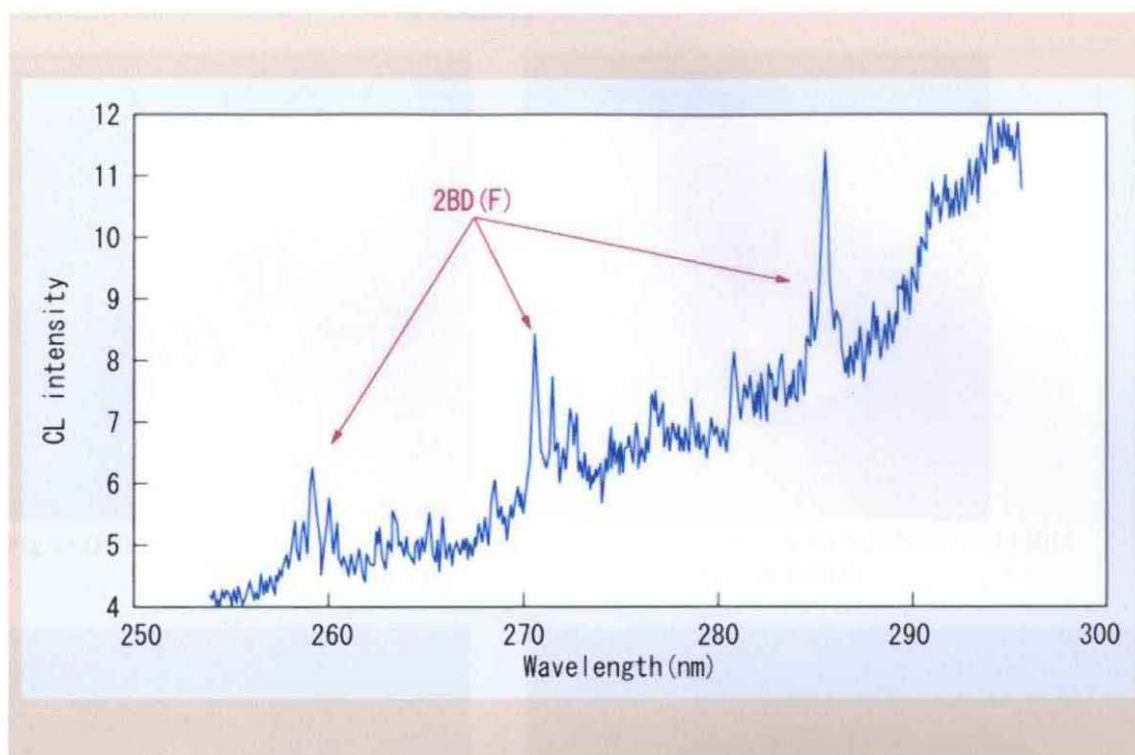


Fig.4-(1)-90. 高压合成ダイヤモンド（Ⅱ型）HPHT 処理後：高压法合成ダイヤモンドを HPHT 処理により歪を加えると、2BD ピークが発生

【Ⅰa 型天然ダイヤモンドの歪複屈折】



Fig.4-(1)-71. 微細な包有鉱物周囲の歪複屈折



Fig.4-(1)-72. 成長時に形成された{1 1 1}面に平行な歪複屈折

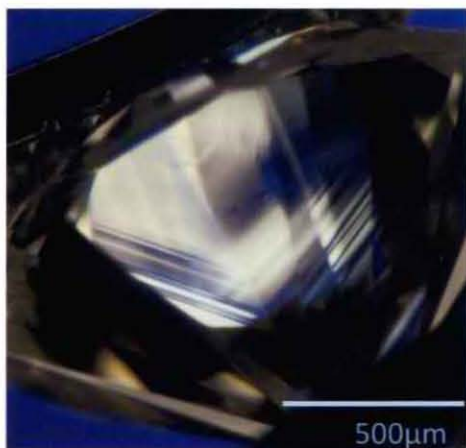


Fig.4-(1)-73. 成長時に形成された{1 1 1}面に平行な歪複屈折

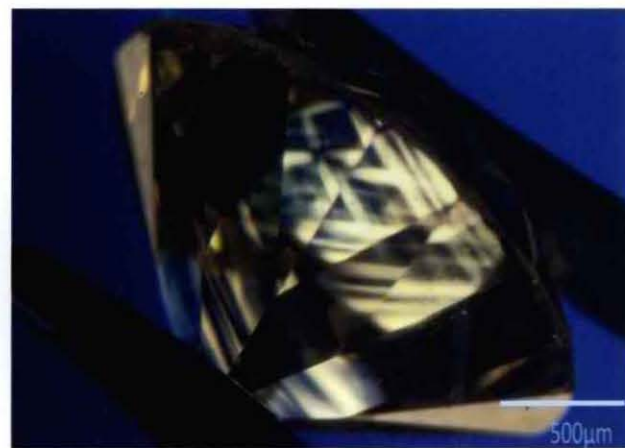


Fig.4-(1)-74. 成長時に形成された{1 1 1}面に平行な歪複屈折

【Ⅱa 型天然ダイヤモンドの歪複屈折】



Fig.4-(1)-75. Ⅱa 型天然ピンク・ダイヤモンドに見られる“タタミマツ”構造

【Ⅱb 型天然ダイヤモンドの歪複屈折】



Fig.4-(1)-76. Ⅱb 型天然ダイヤモンドの“タタミマット”構造

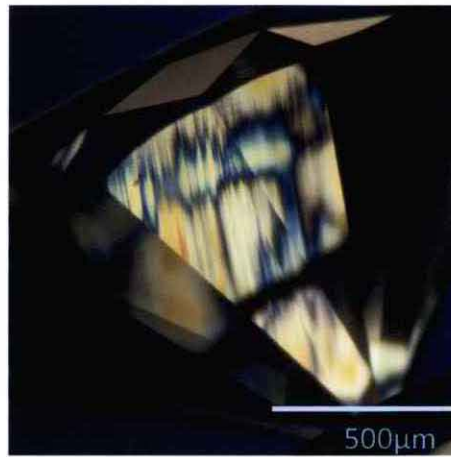


Fig.4-(1)-77. Ⅱb 型天然ダイヤモンドの“タタミマット”構造

【Ⅰb 型天然ダイヤモンドの歪複屈折】



Fig.4-(1)-79. Ⅰb 型天然黄色ダイヤモンドに見られる“タタミマット”様の歪複屈折

【I a 型天然ピンク・ダイヤモンドの歪複屈折】

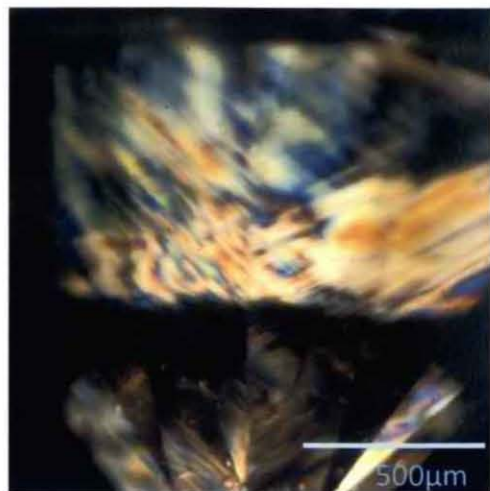


Fig.4(1)-80. I a 型天然ピンク・ダイヤモンドに見られる塑性変形に由来する歪複屈折

【II型ダイヤモンドのCLトモグラフ】

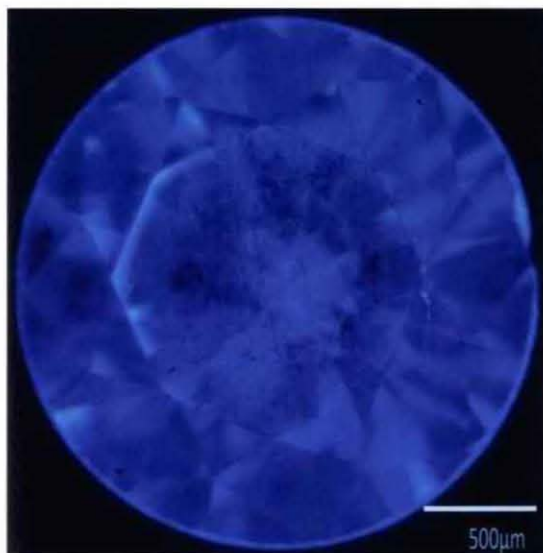


Fig.4(1)-82. II 型天然ピンク・ダイヤモンドのモザイク状の歪複屈折

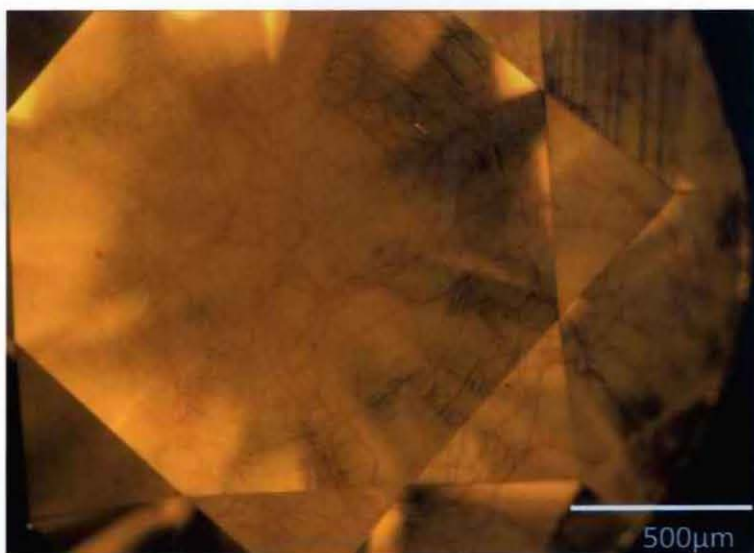


Fig.4(1)-83. II a 型天然ピンク・ダイヤモンドに見られるモザイク状の歪複屈折

4-(1).④窒素濃度と凝集

a. 【宝石ダイヤモンドのタイプ】

宝石質天然ダイヤモンドはほとんどがⅠ型でⅡ型に分類されるものは極めてわずかである。Wilks et al. (1991) によると、天然ダイヤモンドの 98%はⅠa型、0.1%がⅠb型、2%がⅡ型に分類されており、このⅠ型、Ⅱ型の割合については以降の多くの文献に参照されている。

本研究における 10 万個以上の宝石質天然ダイヤモンドの赤外分光スペクトルの結果、無色～ほぼ無色の天然ダイヤモンドでは 99.3%がⅠ型であり、Ⅱ型に分類されたものは 0.7%に過ぎなかった。

Ⅰ型とⅡ型の分類はもともと紫外線の透過性の違いにおいて認められたもので、後に窒素の含有量と関連していることが分かった (Kaiser et al., 1959)。紫外線の透過性においても赤外分光による測定においても 1mm 以下のサイズのマイクロダイヤモンドではⅡ型の割合が多くなることが知られている (小松, 1987)。これは結晶の成長過程において、全体を通じて窒素を含まない成長を続けていても、どこかの過程において窒素が取り込まれればⅠ型と判断されてしまうためである。従って、結晶のサイズが小さければⅡ型と判断される確率が高くなる。このことはカソードルミネッセンス法などで成長履歴を画像化してみると良く理解できる。1つの結晶の成長過程を見ても結晶成長の段階によって窒素の含有が見られない時期や取り込まれる時期があり、これが交互に繰り返されている例も多い (第 4 章 1 項②)。宝石質ダイヤモンドは小さなものでも 1mm 以上の直径を有するので、マイクロダイヤモンドに見られるサイズの効果は無視できると思われる。

Ⅱa 型に分類される宝石ダイヤモンドは有意な窒素の含有がないため通常は無色であり、宝石ダイヤモンドのカラーグレーディング (色の評価) において D カラー (もっとも無色に近い) と判定されるケースが多い。しかし、塑性変形をこうむったものは褐色味を帯び、宝石としての価値は低くなる。このようなⅡa型の褐色は第 4 章 3 項で詳述する HPHT 処理の原材として利用される。一方、Ⅱa型に分類されるものの中に稀にピンク色が存在する。歴史的に著名なピンクダイヤモンドはほとんどがこのⅡa型である。Ⅱb型はⅡ型の中でもさらに少なく、本研究においてもダイヤモンド全体の 0.002%程度であった。Ⅱb型のダイヤモンドはホウ素を含むことで青色～灰色を呈するが、塑性変形を蒙ったものは独特の灰褐色を呈しており、HPHT 処理の原材とされる。

宝石質ダイヤモンドのほとんどはⅠ型に分類される。無色～ほぼ無色のダイヤモンドもⅠa型のものがほとんどである。Ⅰa型には無色～ほぼ無色に続いて黄色、褐色、ピンク等が含まれる。

宝石ダイヤモンドにとってこのタイプの理解は以下の点において重要である。

- ①天然ダイヤモンドの色はある程度タイプに関連を持つこと、
- ②合成ダイヤモンドの色もタイプと関連すること、
- ③放射線照射処理や HPHT 処理における色の変化もダイヤモンドのタイプにある程度関連を持つこと、

ダイヤモンドのタイプと地理学的な産地との関連を科学的に証明することは困難である。しかし、ある特定のものについては歴史的背景と産出状況において推測が可能である。I a 型のダイヤモンドはすべての主要なダイヤモンド鉱山から産出するが、I a 型の淡黄色ダイヤモンドは南アフリカ地域からの産出が良く知られている。そのため、宝石学では一般に淡黄色のダイヤモンドを南アフリカの地名に因んで“Cape stone”と呼んでいる。I a 型のピンクダイヤモンドはオーストラリアの Argyle 鉱山産のものが 90%以上である (King et al., 2002)。I b 型の黄色ダイヤモンドも主要な鉱山からはどこからも産するが、インド、ブラジル及び南アフリカの鉱山産のことが多い (King et al., 2005)。II 型のダイヤモンドもほとんどの鉱山から産出するが、インド、ブラジル、アフリカが重要な産地である。II a 型のピンクダイヤモンドはインドの Golconda 地方が歴史的に良く知られた産地であり (King et al., 2002)、II b 型の青色ダイヤモンドは南アフリカの Cullinan (以前は Premier と呼ばれていた) 鉱山が重要な産地として知られている (King et al., 1998)。

b. 【宝石ダイヤモンドの窒素の凝集】

本研究において赤外分光を測定し、I 型に分類された無色～ほぼ無色のダイヤモンドは同色全体の 99.3%であった。そのうち A センタだけを示したものは 1～2%に過ぎず、B センタのみを示したものも 1%程度である。従って、ほとんどすべての I 型の無色～ほぼ無色の宝石天然ダイヤモンドでは A センタと B センタが共存しており、さらにプレートレットも形成していた。同様に I 型の黄色、褐色、ピンク及び緑色等のカラーダイヤモンドにおいても I 型に属するものはほぼ例外なく窒素の凝集が進んでいた。Fig.1-22 に示すように B センタや N3 センタが形成される過程において、通常 C センタ (置換型単原子) は完全に消費される。従って、理論上 B センタと C センタは共存しないことになる。実際の赤外分光分析における結果においても C センタは B センタと共存していなかった。例外として、極めてまれに“ABC ダイヤモンド”と呼ばれる A センタ、B センタ及び C センタが共存する天然ダイヤモンドがある (Hainschwang et al., 2006)。これは Mixed-habit growth を示す黄色～褐色のダイヤモンドである。結晶のコアの部分が高濃度の水素と窒素を含有するキューボイドで A センタ

ンタとBセンタを擁し、リムが窒素濃度の低い八面体面成長でCセンタを擁した特殊な成長履歴を持つダイヤモンドである。

従って、宝石質天然ダイヤモンドのほぼすべては窒素の凝集が進行しており、地質学的な時間スケールで高温高压下に維持されていたと結論づけられる。

Fig.4-(1)-91 は、IIa 型無色の典型的な 325nm laser による PL スペクトルである。N3 センタ (415.2nm) 及びそのフォノンレプリカが 421, 428, 439, 441, 452, 441, 452, 463, 478nm に検出される。

この結果から赤外分光分析では窒素の含有が認められない（窒素の含有量が赤外分光での検出限界(1ppm) 以下）II 型無色ダイヤモンドであっても、UV 波長の PL 分析では必ず窒素関連の発光ピークが検出され、窒素の凝集が進行していることが明らかとなった。

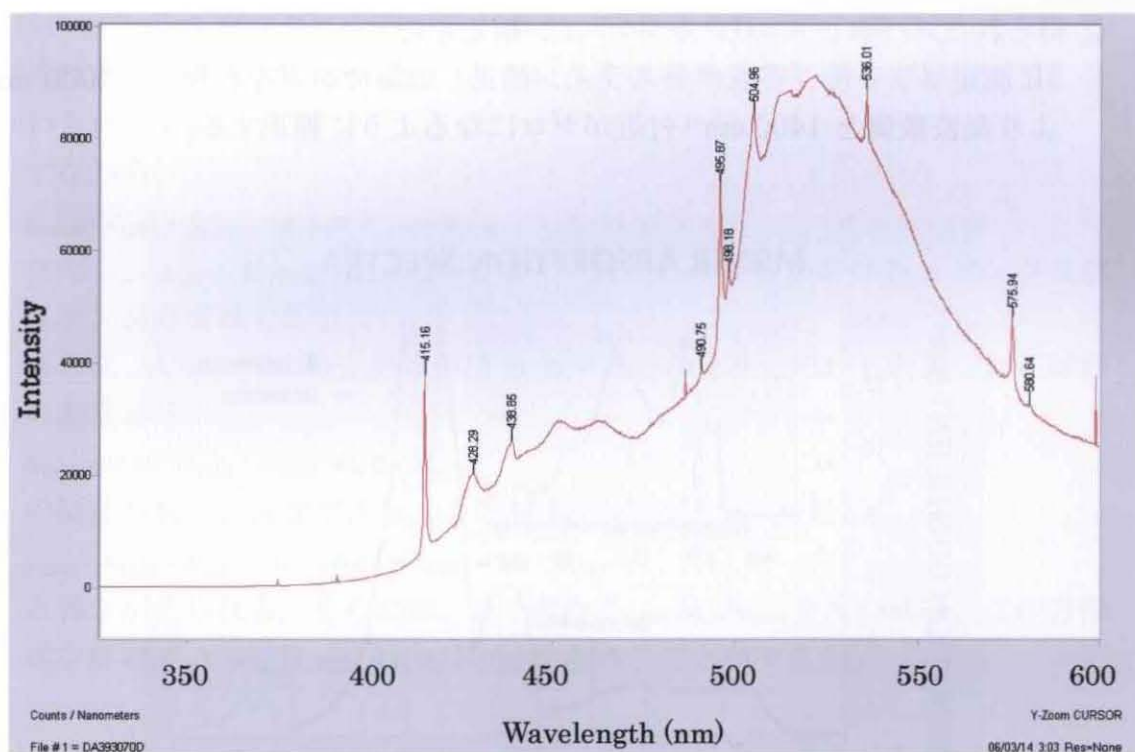


Fig.4-(1)-91 II 型無色ダイヤモンドの PL スペクトル(325nm Laser)

c. 【窒素濃度の測定方法】

赤外領域に窒素に関連する欠陥が数多くあり、FTIR の分析でこれを捉えることができる。窒素の含有量と赤外吸収の強さの相関が研究され、これらはほぼ直線的な関係にあることが確かめられている (Kaiser et al., 1959)。天然ダイヤモンドおよそ 800 個に対して以下の手順で窒素濃度の見積もりを行った。

① ダイヤモンドの赤外吸収スペクトルを、縦軸を吸光度 Absorbance にして測定を行う：

1282 及び 1175 cm^{-1} のピーク強度を使用する（これらのピークが完全に saturate している場合は濃度の定量はできないが、透過率測定で saturate しているように見えても吸光度測定ではピークとしてとらえることができる場合もある）。

② 得られたスペクトルからベースライン補正を行う：

IR 測定ソフトの「多点ベースライン補正」のコマンドを利用し、4000 cm^{-1} より高波数側と 1400 cm^{-1} 付近がゼロになるように補正する。

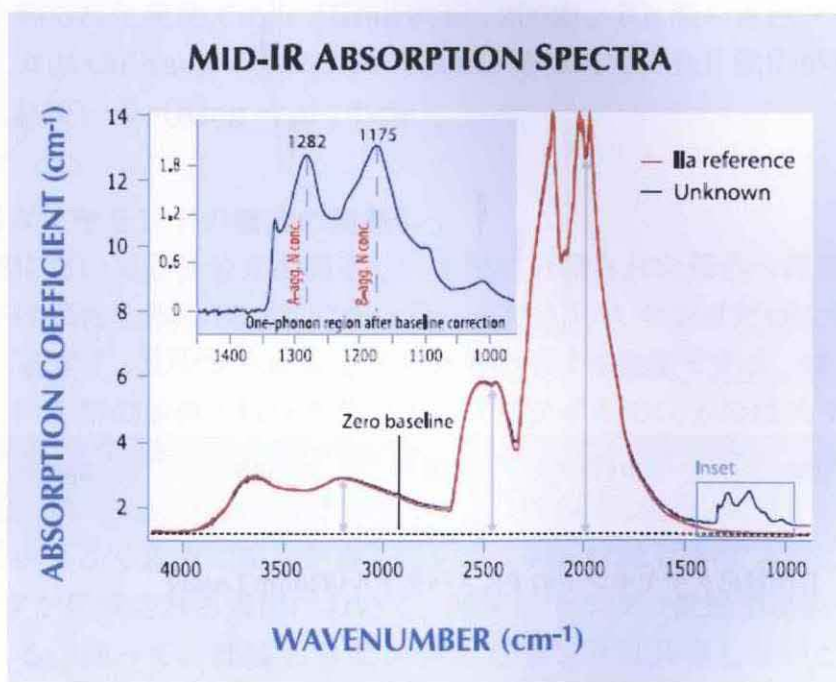


Fig.4-(1)-92. 赤外分光スペクトルによる窒素濃度の測定に用いる吸収強度 (Breeding et al., 2009)

③ 1282 及び 1175 cm^{-1} における吸収係数 Absorption coefficient を求める：

正確には、吸収係数を求めるには光が通る厚さを知る必要がある。ただし、2000 cm^{-1} における吸収係数は、試料によらず 12.3 cm^{-1} であることが知られているため、2000 cm^{-1} の吸光度を測定してその値が 12.3 になるように補正すれば、およそその吸収係数が得られる (Breeding et al., 2009)。

具体的には、1282 及び 1175 cm^{-1} の吸光度でのピーク高さ（それぞれ I_{1282} , I_{1175} とする）及び 2000 cm^{-1} の吸光度（大きいピークの少し凹んだ位置に相当； I_{2000} とする）を測定すれば、1282 及び 1175 cm^{-1} の吸収係数 μ_{1282} 及び μ_{1175} (単位 cm^{-1})は、

$$\mu_{1282} = 12.3 \times \frac{I_{1282}}{I_{2000}} \quad \mu_{1175} = 12.3 \times \frac{I_{1175}}{I_{2000}}$$

として求められる。

④ 吸収係数の A センタによる寄与と B センタによる寄与を分離する：

それぞれの波数の吸収係数は、A センタ及び B センタの寄与が線型に足し合わされたものとする。

すなわち、

$$\mu_{1282} = A_{1282} + B_{1282} \quad \mu_{1175} = A_{1175} + B_{1175}$$

ただし、 A_{1282} , B_{1282} , A_{1175} , B_{1175} は、それぞれの波数における A センタ及び B センタの寄与である。

さらに、A センタのみ、あるいは B センタのみ存在していると思われる試料の測定結果から、

$$A_{1175} = 0.5 \times A_{1282} \quad B_{1175} = 2.0 \times A_{1175}$$

の関係があると仮定できる。この関係を用いれば、上式は、

$$\mu_{1282} = A_{1282} + B_{1282} \quad \mu_{1175} = 0.5 \times A_{1282} + 2.0 \times B_{1282}$$

と書き換えられる。そのため、③で求めた μ_{1282} 及び μ_{1175} を用いれば、この方程式を解いて A_{1282} , B_{1282} , A_{1175} , B_{1175} を求めることができる。

⑤ 1282 cm^{-1} における吸収係数から A センタ及び B センタとして存在する窒素濃度を求める：

A 及び B センタとして存在する窒素濃度 N_A 及び N_B (ppm) は、Kiflawi et al. (1994)、Boyd et al. (1994, 1995)により、1282 cm^{-1} における吸収係数を用いて次式により求められる。

$$N_A = 16.5 \times A_{1282} \quad N_B = 79.4 \times B_{1282}$$

d. 【宝石ダイヤモンドの窒素濃度】

前述の方法で得られた本研究における窒素濃度の見積もり例をいくつか示す。

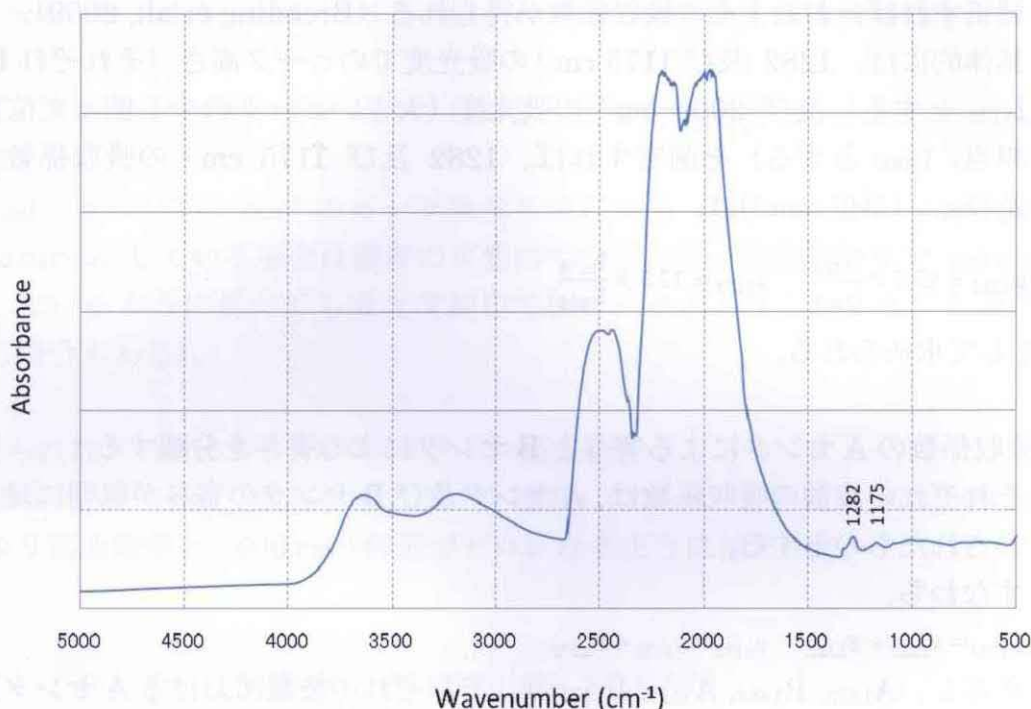


Fig.4-(1)-93. DC163023 E カラー $N_A = 30 \text{ ppm}$ $N_B = 0 \text{ ppm}$

Fig.4-(1)-93 はカラーグレードで E カラーのダイヤモンドの測定例である。A センタは 30ppm、B センタは検出されていない。カラーグレードの高いものの中でも窒素含有量の低いタイプである。

Fig.4-(1)-94 は F カラーのダイヤモンドの測定例である。A センタは 175ppm、B センタは 138ppm でプレートレット (B2 センタ) も検出されている。比較的窒素含有量の低いタイプである。3107 cm^{-1} は水素に伴う C-H による吸収である。

Fig.4-(1)-95 はカラーグレードで H カラーのダイヤモンドの測定例である。A センタは 85ppm、B センタは 190ppm で B センタが優勢なものである。1332 cm^{-1} にも B センタの吸収が見られる。また、B2 センタ及び水素関連のピークも検出されている。比較的窒素含有量の低いタイプである。

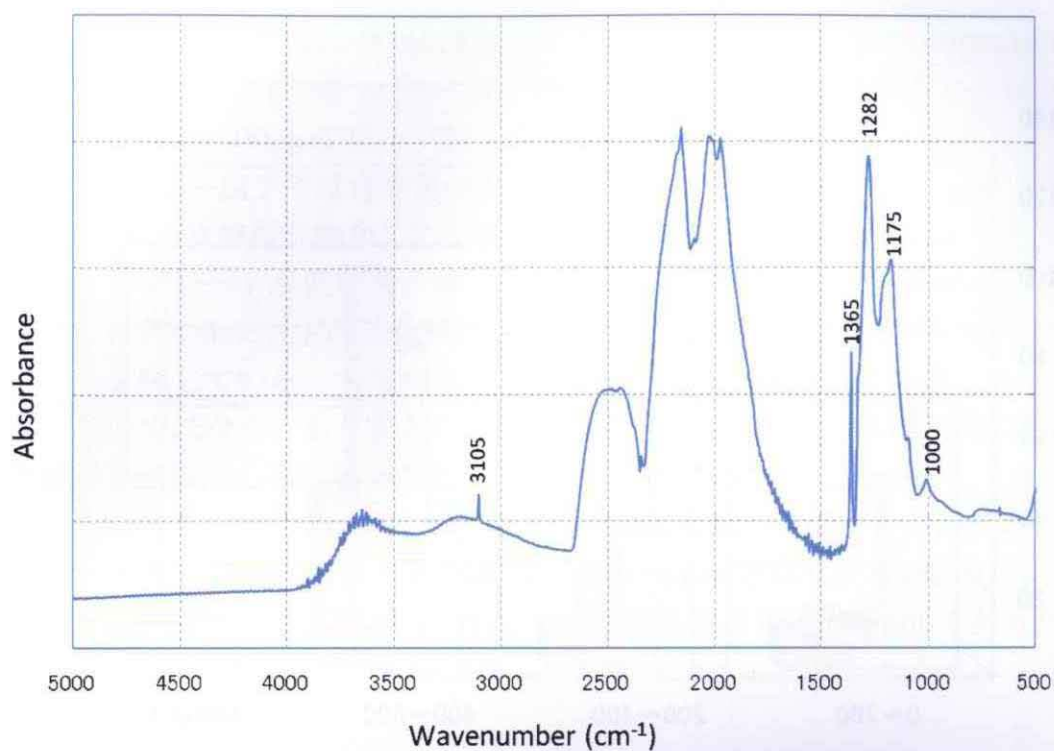


Fig.4(1)-94. DC163178 F カラー $N_A = 175$ ppm $N_B = 138$ ppm

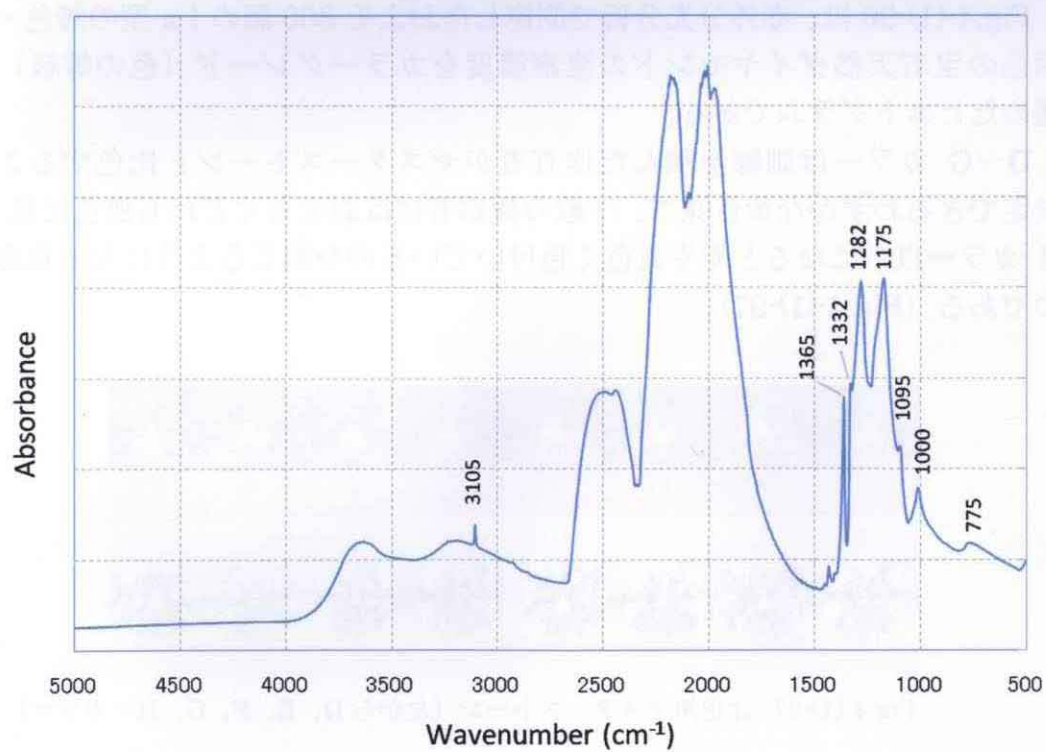


Fig.4(1)-95. DC162998 H カラー $N_A = 85$ ppm $N_B = 190$

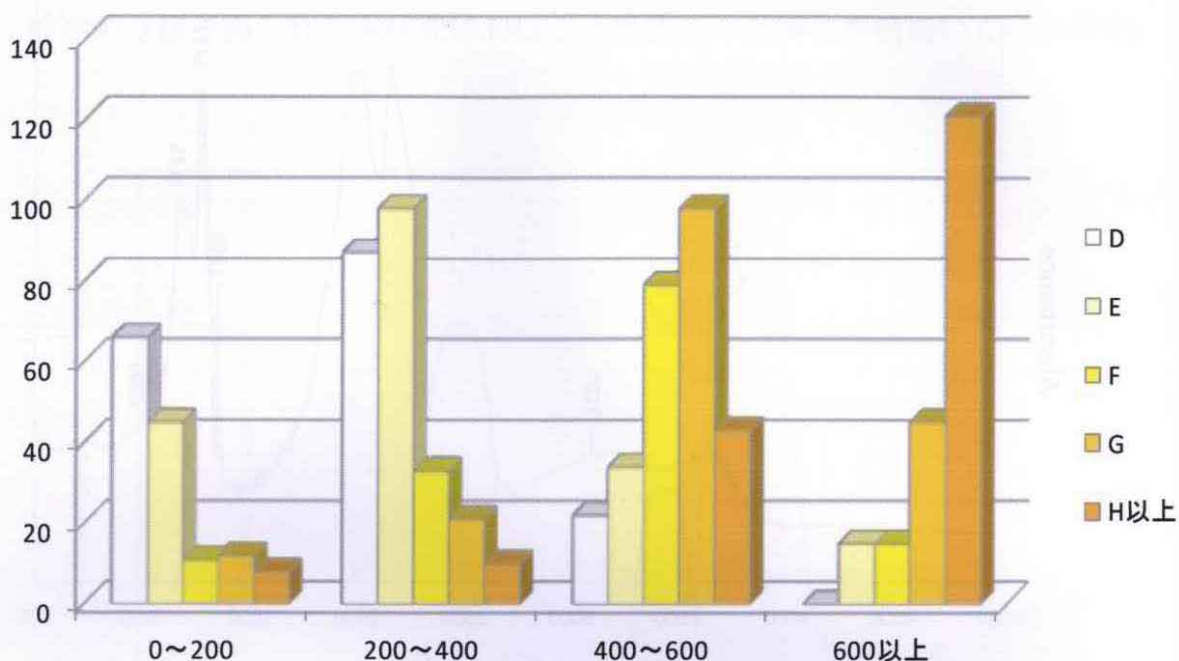


Fig.4-(1)-96. カラーグレード別窒素濃度

Fig.4-(1)-96 は、赤外分光分析で測定したおよそ 800 個の I a 型の無色～ほぼ無色の宝石天然ダイヤモンドの窒素濃度をカラーグレード（色の等級）別に纏めたヒストグラムである。

D～G カラーは訓練を積んだ検査者がマスターストーンと比色することで決定できるわずかな黄色味で、一般の観察者にはおそらくどれも無色に見える。H カラー以下になるとやや黄色く色付いているのを感じるようになる程度のものである（Fig.4-(1)-97）。



Fig.4-(1)-97. 比色用マスターストーン（左から D、E、F、G、H…カラー）

最上位のグレード（完全な無色に近い）の D～E カラーでも 200～400ppm の窒素を含有している。F～G カラーでは 400～600ppm の窒素を含有しており、H カラー以下では 600ppm 以上（おそらく 1000ppm を超える）の窒素を含有している。I カラー以下では含有量の計算を行っていない（たいてい 1282 及び 1175 cm^{-1} のピーク強度が飽和してしまうため）が、分光スペクトルのパターンからはカラーグレードが低いものほどさらに窒素濃度は高くなる傾向にある。これは、宝石ダイヤモンドの黄色味が強いほど窒素含有量が高く、N3 センタが強いことを意味している。すなわち、窒素凝集の進行の違いが色の違いを生み出しているのではなく、もともとの窒素含有量に相違があり、ほぼ同様の窒素の凝集過程と同程度の進行経過があったものと推測できる。

同様の手法で Ia 型の褐色ダイヤモンドの窒素含有量を見積もると、およそ A 凝集体が 10～20ppm、B 凝集体が 30～600+ppm となり、Ia 型のピンク色ダイヤモンドでは A 凝集体が 5～30ppm、B 凝集体が 30～80ppm であった。

4-(2). 天然ダイヤモンドの色と発色メカニズム

本来、無色透明なダイヤモンドが着色するのは、単結晶中に窒素などの不純物を取り込まれたり、格子欠陥が生じることによって、可視光の領域に吸収が生じるためである。ダイヤモンドに生じる光の吸収は、格子振動と結合して、広い波長範囲で光の吸収と発光を持つのが特徴である。（このような、格子振動と結びついて光の吸収を生じるものを、カラー・センタと呼んでいる）。

工業用途ではこのカラー・センタの特徴を活かして、大容量の記憶材料やダイヤモンドレーザーなどの研究開発が行われており、カラー・センタの研究は新素材の開発に重要である。

宝石としてのダイヤモンドの品質は、通常 4 C で評価されている。Cut（プロポーション）や Clarity（透明度）が良い、ある Carat（重量）のダイヤモンドは、Colour（色）がその石の価値に大きな影響を与える。完全結晶に近い無色のダイヤモンドは極めて希産であり、その希少価値ゆえに高く評価されている。宝石として商業的に流通しているダイヤモンドは、たいてい窒素に関連した欠陥を持っており、それゆえ、わずかな黄色みを有している。一般には、この黄色みの程度を厳選されたマスターストーンと比較してカラー・グレーディング（色の等級付け）を行っている。黄色味が強くなるほど色の等級が低くなり、希少性の問題でダイヤモンドの価値が低く評価されている。稀にはあるが、ピンク、緑色、青色等の美しい色のダイヤモンドが、天然で発見されることがある。これらは、その色の美しさが評価され、ファンシー・カラー・ダイヤモンドとして、宝石ダイヤモンドの重要な素材となる。これらの天然のカラー・ダイヤモンドが高く評価される一方、人工的に処理されて着色されたカラー・ダイヤモンドが商業的に流通している。これらの処理カラー・ダイヤモンドは商材としてのプラスの側面があるものの、希少性の極めて高いナチュラル・カラー・ダイヤモンドと明確に識別されなければならない。ダイヤモンドの色の起源を明らかにするためには、先ず天然ダイヤモンドの色調についての理解が必要不可欠である。

本研究では、15000 個以上の天然のカラー・ダイヤモンドを系統的かつ詳細に調査し、その観察及び分析の結果から、各色の着色原因と発色のメカニズムについて検討する。

①黄色

a. 【紫外-可視分光特性】

点欠陥のない純粋なダイヤモンドは、紫外域から赤外領域に吸収がなく、無色透明となる。ダイヤモンドが黄色に見えるためには、可視光中の青紫色部を吸収する何らかの要因が必要である。宝石学研究者及び宝石ダイヤモンドの関係者が“ケープ”あるいは“ケープ・ストーン”と呼ぶダイヤモンドはN3センタやN2センタがスペクトルの青～紫色部を吸収することで黄色に見える

(Fig.4-(2)-1)。N3センタは、415.2nmに強いゼロフォノン線があり、401.5nm及び390nmにサイドバンドを伴うN3システムを形成している。N3センタの振動遷移によるとされるN2センタは、477.6nmにゼロフォノン線があり、465、451、435、423nmにサイドバンドを伴う。人間の目は、可視光部の紫外域に近接しているN3システムよりもN2センタに敏感であるため、実際にはN3よりもN2システムが黄色の色因として重要である。

この種のダイヤモンドは赤外領域にも凝集窒素に伴う強い吸収帯が存在し、少なくとも200～400ppm以上の窒素が含有されており、通常は600ppm以上の窒素濃度がある。宝石ダイヤモンドに通常見られるわずかな黄色味はほとんどがこのメカニズムに因るもので、宝石としてダイヤモンドを評価する際にはこの黄色みの程度をカラー・グレーディングしている。天然の黄色ダイヤモンドのうち95%以上はこのタイプである。

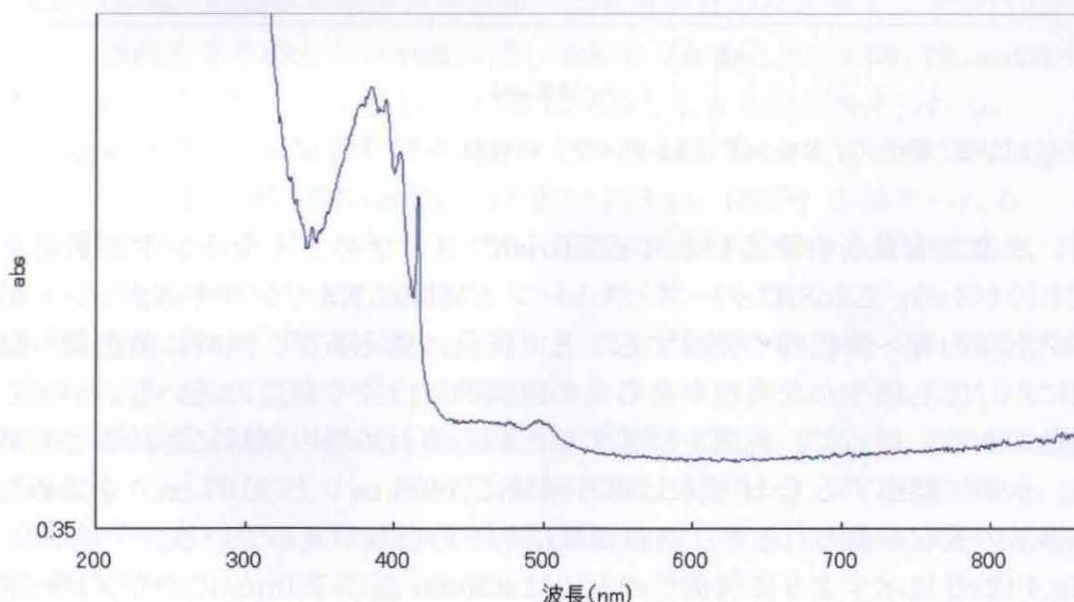


Fig.4-(2)-1. 黄色ダイヤモンド（ケープ系）の吸収スペクトル

宝石ダイヤモンドに昔からカナリー（カナリア色）もしくはトゥルー・カナリーと呼ばれる黄色があり、既述のケープ・ストーンと区別されてきた。これらは天然には稀産な I b 型で置換型単原子窒素（C センタ）に由来する色調である。C センタは Fig.4-(2)-2 に示すように可視領域の青～紫色部（500nm 以下）を幅広く吸収するため、ファンシー・カラーと称される濃い黄色を呈するようになる。C センタは、数 ppm～数 10 ppm でも黄色の色因となる。高圧法合成ダイヤモンドは通常 50～200 ppm の置換型窒素を含有した I b 型であり、濃い黄色を呈している。天然ダイヤモンドでは置換型窒素はたいてい地質学的な条件下において凝集するため、純粋な I b 型は極めて稀である。C センタに因る天然黄色ダイヤモンドはほとんどの場合、A センタを伴っている。

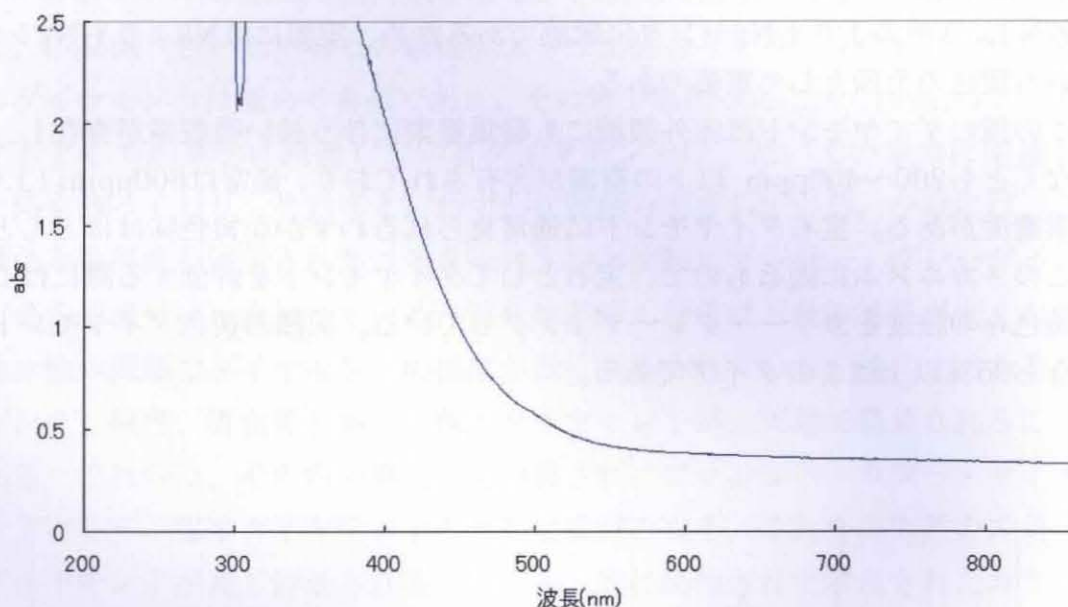


Fig.4-(2)-2. 黄色ダイヤモンド（I b タイプ）の吸収スペクトル

高い水素含有量を有するいわゆる“H-rich”タイプのダイヤモンドに黄色を示すものがある。これらはケープ・ストーンと同様に N3 センタや N2 センタがスペクトルの青～紫色部を吸収することで黄色に見えるが、同時に黄色部～緑色部にかけても緩やかな吸収があるため色調的にはやや彩度の低いものが多く灰黄色である。従って、色調を改変するための照射処理の原材にされることがある。水素に関連する C-H 吸収は赤外領域に 1405 cm^{-1} と 3107 cm^{-1} を始めとする多数の吸収が見られるが、可視領域にもその吸収が及んでいる。

Fig.4-(2)-3 に示すように灰黄色のものは 830nm 及び 730nm にややブロードな吸収があり、563nm と 545nm に線吸収が存在する。結果的に可視領域の幅広い領域を吸収することで彩度の低い色調の黄色となる。

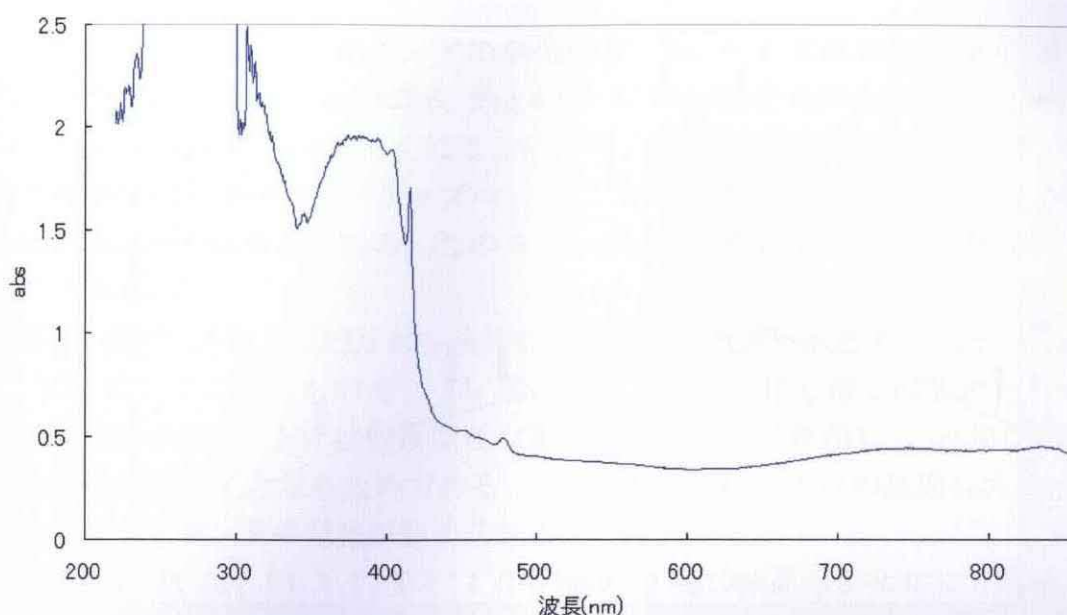


Fig.4-(2)-3. 黄色ダイヤモンド (H-rich タイプ) の吸収スペクトル

b. 【PLスペクトル】

Fig.4-(2)-4 に I a 型無色～淡黄色 (ケープ系) ダイヤモンドの 514nm laser による典型的な PL スペクトルを示す。多くのケープ系のダイヤモンドには、700nm のゼロフォノン線と 716nm のサイドバンドが認められる。これらは窒素の凝集に関連があるとされるが、高水素含有のダイヤモンドでは極めて強い PL 強度を示すことから水素に関する欠陥であると思われる。793nm, 787nm, 603nm のピークは、S2 もしくは S3 に関連したものであると考えられる。

Fig.4-(2)-5 に I b 型黄色ダイヤモンドの 514nm laser による典型的な PL スペクトルを示す。強い 637nm(NV^-)と弱い 575nm (NV^0) が認められる。

天然 II 型の無色ダイヤモンドでは、両者が共存する場合の PL 強度は、ほとんどが 575nm (NV^0) > 637nm(NV^-)であったが、I b 型黄色ダイヤモンドでは、圧倒的に 637nm(NV^-)が強い。これは、I b 型ダイヤモンドには置換型単原子窒素が含有されており、常に余剰の電子が存在する。また、I b 型ダイヤモンドは本来窒素含有量が少なく、塑性変形の影響をこうむり易い。そのため塑性変形に伴い空孔が形成され、置換型単原子窒素と結びつき NV が形成されるが、余剰電子をもつため 637nm(NV^-)センタが形成される。566nm ピークは帰属が確定していないが、高温高压合成及び CVD 合成ダイヤモンドや HPHT 処理された天然ダイヤモンドにも見られない。

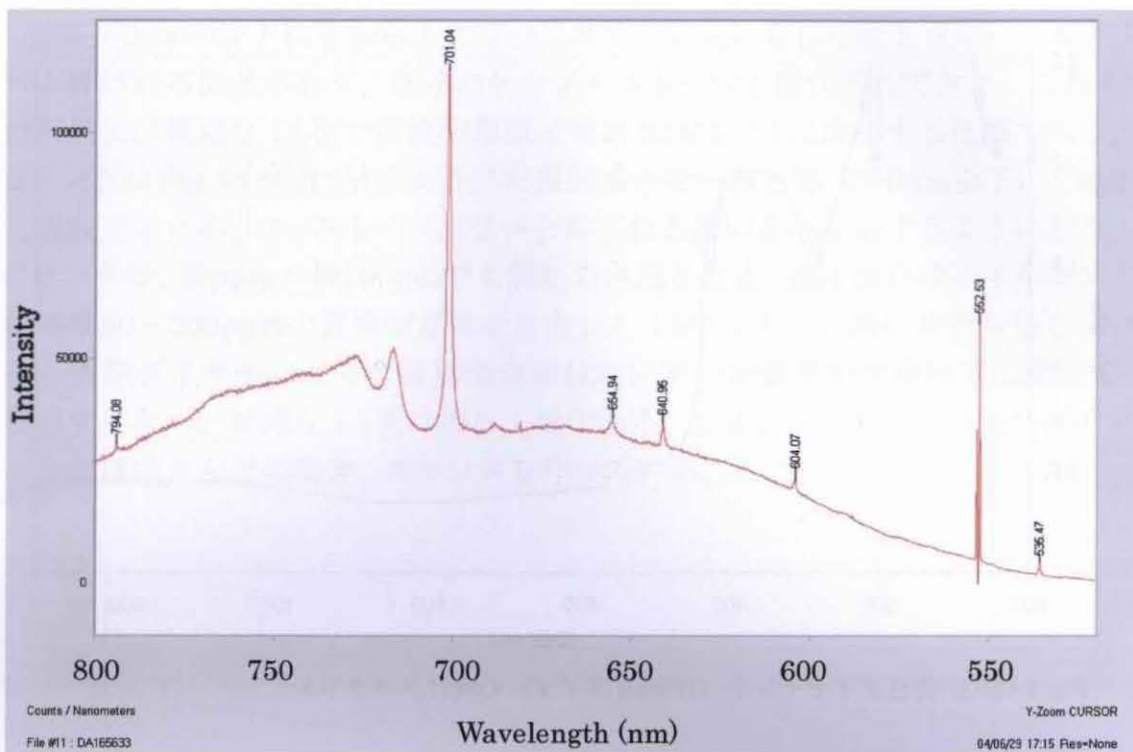


Fig.4-(2)-4. I a 型無色～淡黄色（ケーブ）ダイヤモンドの PL スペクトル（514nm Laser）

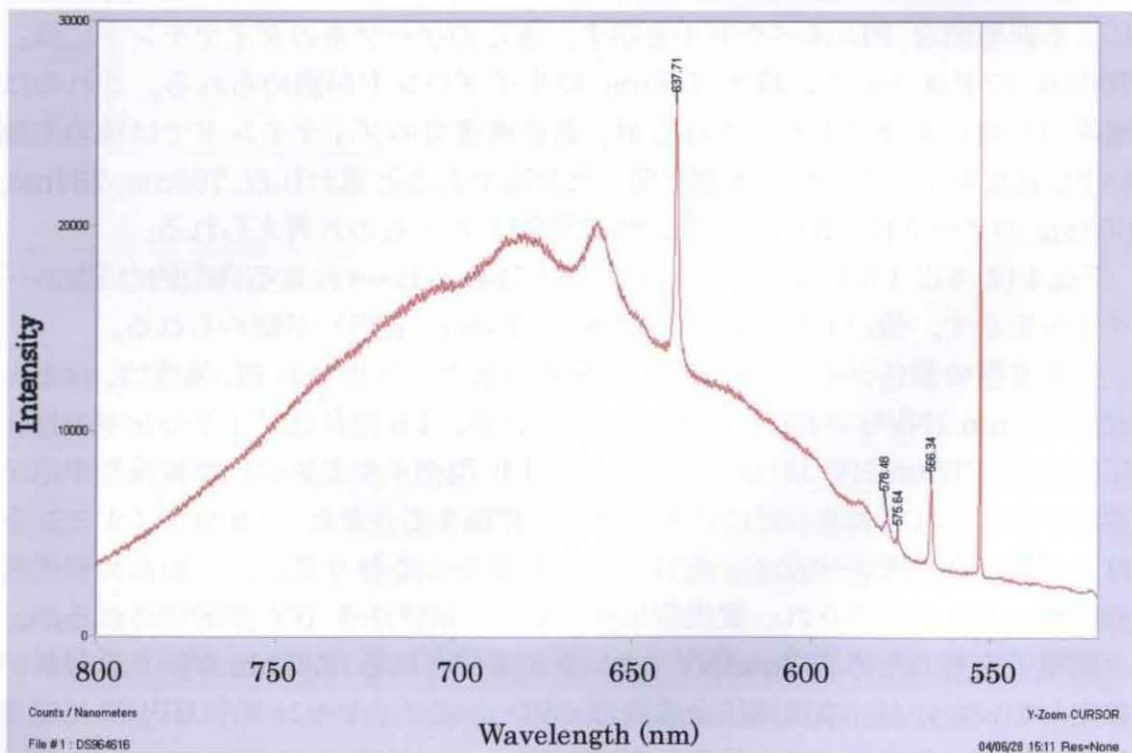


Fig.4-(2)-5. I b 型黄色ダイヤモンドの PL スペクトル（514nm Laser）

c. 【CLトモグラフ】

I b 型の黄色系ダイヤモンドの典型的な CL トモグラフを Fig.4-(2)-6～Fig.4-(2)-11 に示す。Fig.4-(2)-6、Fig.4-(2)-7、Fig.4-(2)-8 は全体に緑黄色の CL カラーが見られ、2 方向もしくは 3 方向に細い緑色の線模様が認められる。これらの線模様はいわゆる“スリップ・バンド”で、結晶成長後の塑性変形に因って八面体面に平行に形成される。このスリップ・バンドは H3 センタの発光によるものである。

Fig.4-(2)-9、Fig.4-(2)-10 は、全体に橙色の CL カラーが認められる。これらは NV センタに因るもので、I b 型のダイヤモンドにしばしば認められる。I b 型のダイヤモンドには置換型孤立窒素(C センタ)が存在し、これが空孔(V)と結びついて NV となるためである。2 方向もしくは 3 方向の細線もスリップ・バンドで H3 センタの発光が認められる。

Fig.4-(2)-11 は、 $\{111\}$ 面と $\{100\}$ 面の 2 種の結晶面が共存して成長した (Mixed-habit Growth) 結果、出現した CL トモグラフで、センター・クロス・ダイヤモンドの 1 種といえる。観察面が $\{111\}$ 面に近いため、三対称の風車のような形態となっている。中心の三角形から 3 方向に伸びた腕の部分が $\{111\}$ 面の成長分域に相当し、H3 センタによる緑色の CL カラーが認められる。橙色の CL カラーを示しているのが $\{100\}$ 面の成長分域である。また、この写真にもやや不明瞭ながらスリップ・バンドに因る細線が認められる。

このように I b 型のダイヤモンドにはスリップ・バンドに因る細長い線模様の CL トモグラフが特徴である。これは I b 型ダイヤモンドの窒素含有量が少なく、II 型と同様に塑性変形を蒙りやすいためと考えられる。

②緑色

a. 【紫外-可視分光特性】

自然放射線の照射によって生じた GR1 センタに因り、緑色～青色の色調を帯びるものがある。この色因による青～緑色のほとんどは淡い色調であるが、歴史的に著名な“Doresden Green”は濃青緑色である（これは 40.70ct とサイズが大きいために光が透過する距離が長いことに因る）。GR1 センタは、741nm にゼロフォノン線があり、複数のサイドバンドを短波長側に伴う。GR1 センタは、可視領域の赤色部～黄色部を緩やかに吸収し、単独では青色の色因となる。しかし、Fig.4-(2)-12 に示すように多くの場合、この青色に N3 システム（黄色の色因）が複合的に関与することで緑色となる。GR1 センタは最も初生的な照射に因る欠陥で、アルファ線、電子線、ガンマ線及び中性子線などのあらゆる放射線の照射で形成される。従って、天然及び人工的な照射の双方において

生じる。

この種のダイヤモンドにはたいてい自然照射をこうむった痕跡と考えられる **irradiation stain** (照射痕) がナチュラル (研磨されたダイヤモンドに残る未研磨部) に観察される。これはアルファ線の自然照射の痕跡と考えられており、緑色のspotは600℃以上の加熱で褐色に変化することが知られている。**Irradiation stain**の存在は自然界での照射を蒙った証拠にはなるが、その後の人為的な処理を否定する根拠にはならない。

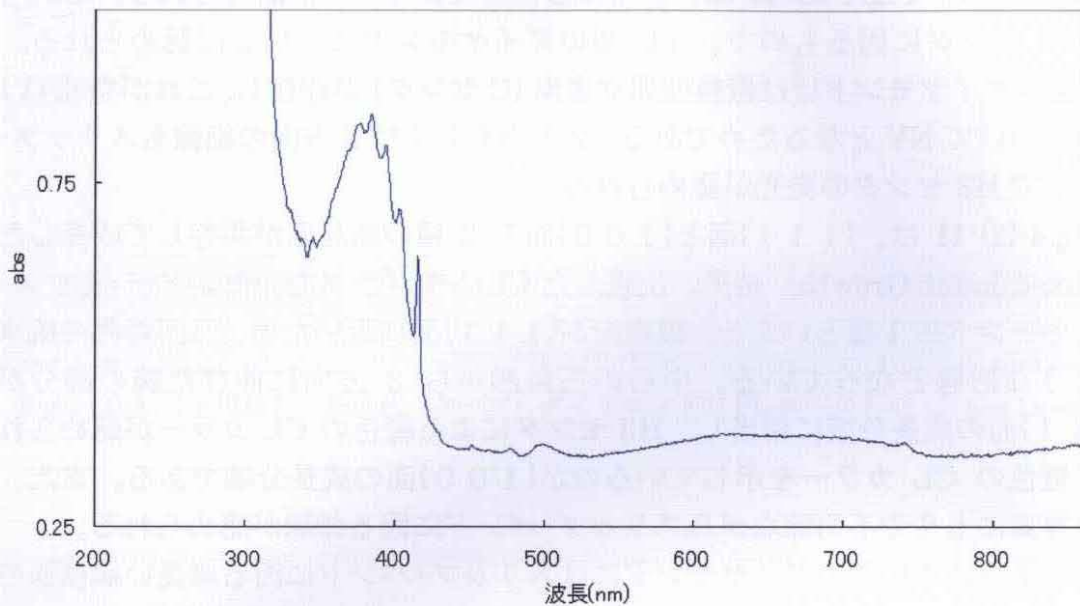


Fig.4-(2)-12. 緑色ダイヤモンド (GR1 タイプ) の吸収スペクトル

フランスのリキュールの色に因んで“**Chartreuse**”と呼ばれるダイヤモンドがある。このリキュールには黄色と緑色の2種類があるが、この種のダイヤモンドも地色の黄色に緑色のオーバートーンを併せ持っている。すなわち、N3センタの吸収に因る黄色にH3センタの発光に因る緑味である。強い可視光や太陽光中の紫外線によってH3センタが強い緑色の発光を呈することにより独特の色調を呈する。本稿においては、この種のダイヤモンドを“**H3タイプ**”と記載する。

H3センタは、503.2nmにゼロフォノン線があり、その短波長側に複数のサイドバンドを伴う。このタイプにはたいていH4センタを伴う (Fig.4-(2)-13)。H4センタは496.0nmにゼロフォノン線を持ち、短波長側にサイドバンドを伴っている。天然でH3センタとH4センタを伴うときはH3センタの方が明らかに強い。これはH3センタよりもH4センタの方が低い温度 (後述するように1600℃) で消失するためである。この際、2つのH4センタが2つのH3センタとBセンタを形成する反応が生じていると考えられる。また、天然にはほとんど見られない

が、非常に強いH3センタとH4センタが伴う場合、470nmを中心とした吸収帯を形成し、これら自体が黄色の色因となる。

H3タイプのダイヤモンドは、赤外分光分析の結果たいてい窒素の含有が少なく100~200ppm前後である。従って、紫外域の透過率もケープ系の黄色のものよりも良い。交差偏光下では{1 1 1}面に平行な歪複屈折が認められ、この歪部分にH3センタが形成している。これらからH3センタの形成過程は、塑性変形をこうむり易い窒素含有量の少ないダイヤモンドが、本来存在したAセンタが塑性変形で生じた空孔と自然界のアニールに因るエネルギーにより結合したことに因ると考えられる。

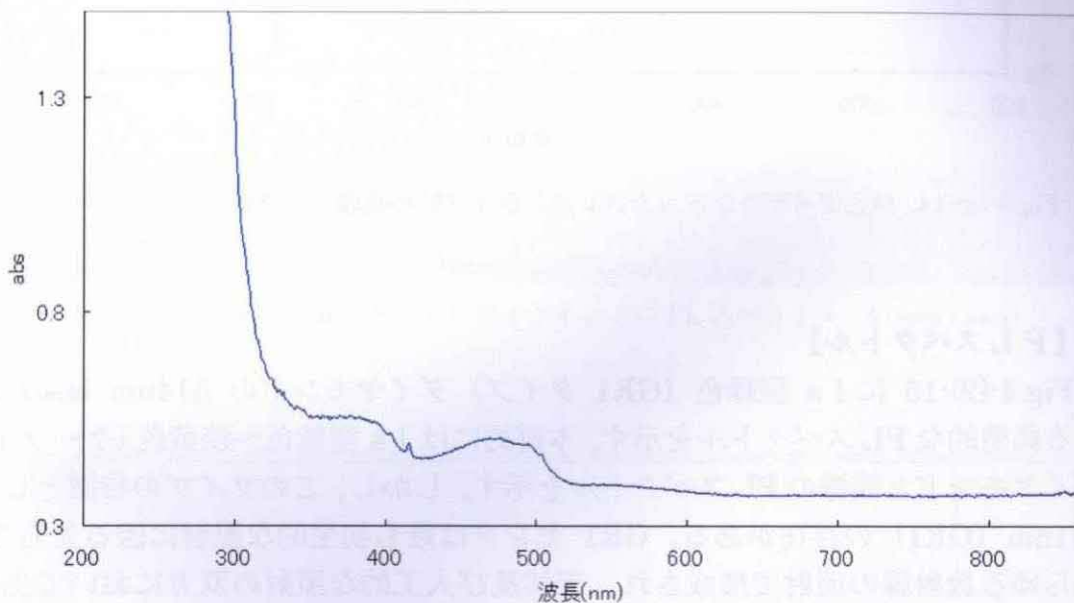


Fig.4-(2)-13. 緑色ダイヤモンド (H3 タイプ) の吸収スペクトル

ある期間（例えば一晩中）暗所に保管あるいは緩やかに加熱（例えばアルコールランプなどで200~300℃程度）した直後に一時的（数秒から数分）に変色する宝石ダイヤモンドがあり、“カメレオン・ダイヤモンド”と呼ばれている。このカメレオン・ダイヤモンドは、通常時灰緑色であったものが彩度の高い黄色に変化するが、希なケースとして逆に緑味が強くなる例も存在する。Fig4-(2)-14に示すように415nm (N3センタ)と425nm (水素に関連)に吸収が見られる。長波紫外線 (365nm) 下では強い黄色蛍光を発し、同系色の燐光を示すのが特徴である。色変化のメカニズムについては未解明な部分が多いが、カメレオン・ダイヤモンドは水素含有率の高いいわゆるH-richタイプであり、水素に関連した何らかの欠陥が起因した“photochromism”及び“thermochromism”である。

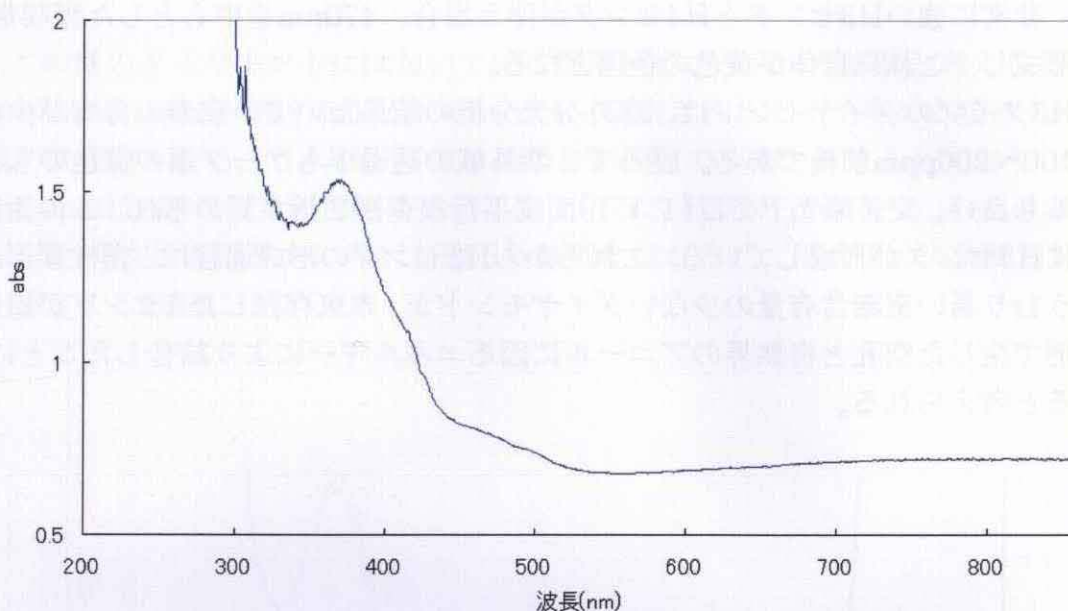


Fig.4-(2)-14. 緑色ダイヤモンド (カメレオンタイプ) の吸収スペクトル

b. 【PLスペクトル】

Fig.4-(2)-15 に I a 型緑色 (GR1 タイプ) ダイヤモンドの 514nm laser による典型的な PL スペクトルを示す。本質的には I a 型無色～淡黄色 (ケープ系) ダイヤモンドと同様の PL スペクトルを示す。しかし、このタイプの特徴として 741nm (GR1) の存在がある。GR1 センタは最も初生的な照射に因る欠陥で、あらゆる放射線の照射で形成され、天然及び人工的な照射の双方において生じる。通常、I a 型緑色 (GR1 タイプ) ダイヤモンドには、緑色や褐色の irradiation stain が結晶原石の表面 (カット石ではナチュラル) に認められる。この stain は自然照射の痕跡であり、741nm (GR1) センタの PL 強度も stain に近いほど (図中の a,b,c の順) 強い。これに対して人工的な照射の場合、放射線 (主として電子線) はダイヤモンドの表層付近 (商業的な 2MeV 程度であれば深さ 1 mm 程度) にしか浸透しないためカット・研磨されてから照射される。従って、人工的な照射処理に因って形成された 741nm (GR1) 強度は、カットされたダイヤモンドのキューレットやガードル付近で強くなる傾向がある。

Fig.4-(2)-16 に I a 型緑黄色 (H3 タイプ) ダイヤモンドの典型的な 514nm laser による PL スペクトルを示す。特筆すべきは 535nm ピークである。552nm に見られるダイヤモンドのラマンスペクトルと比較しても強度が相当強いことが分かる。575nm (NV⁰) も必ず検出されるが、両者の PL 強度は、常に 535nm > 575nm (NV⁰) である。この 535nm に対する 575nm の比率 (535/575) は、1 : 1 ~ 1 : 20 以上となる。

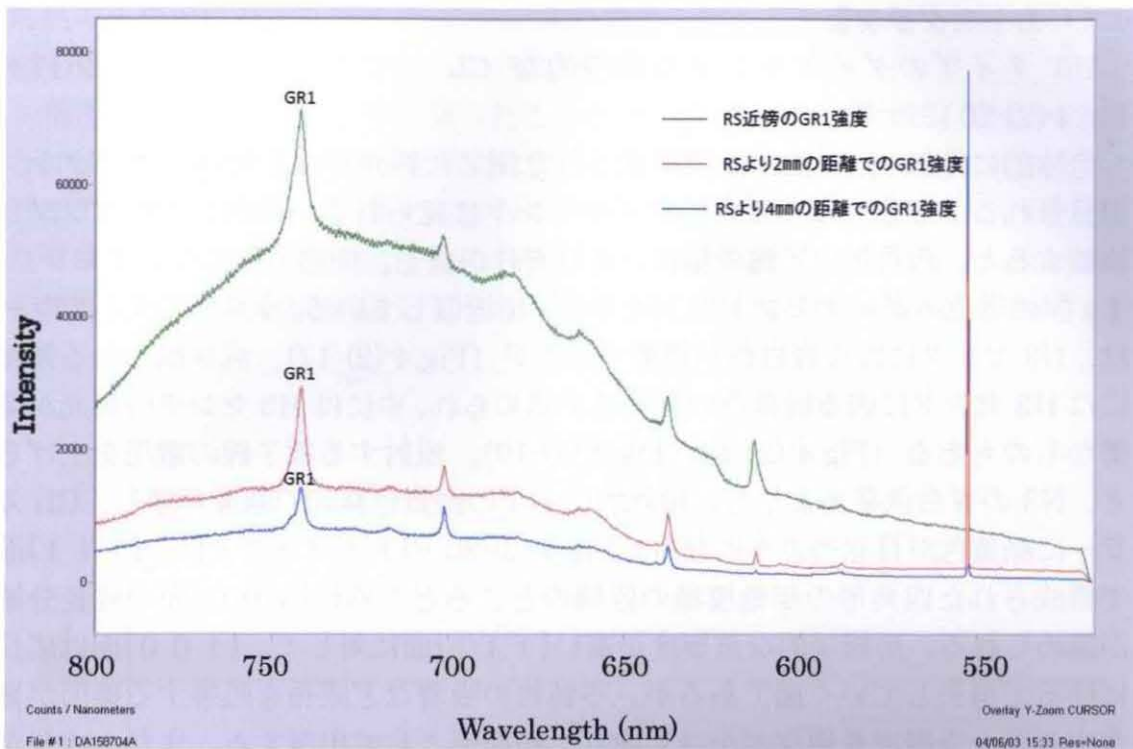


Fig.4-(2)-15. Ia型緑色 (GR1 タイプ) ダイヤモンドの PL スペクトル (514nm Laser)

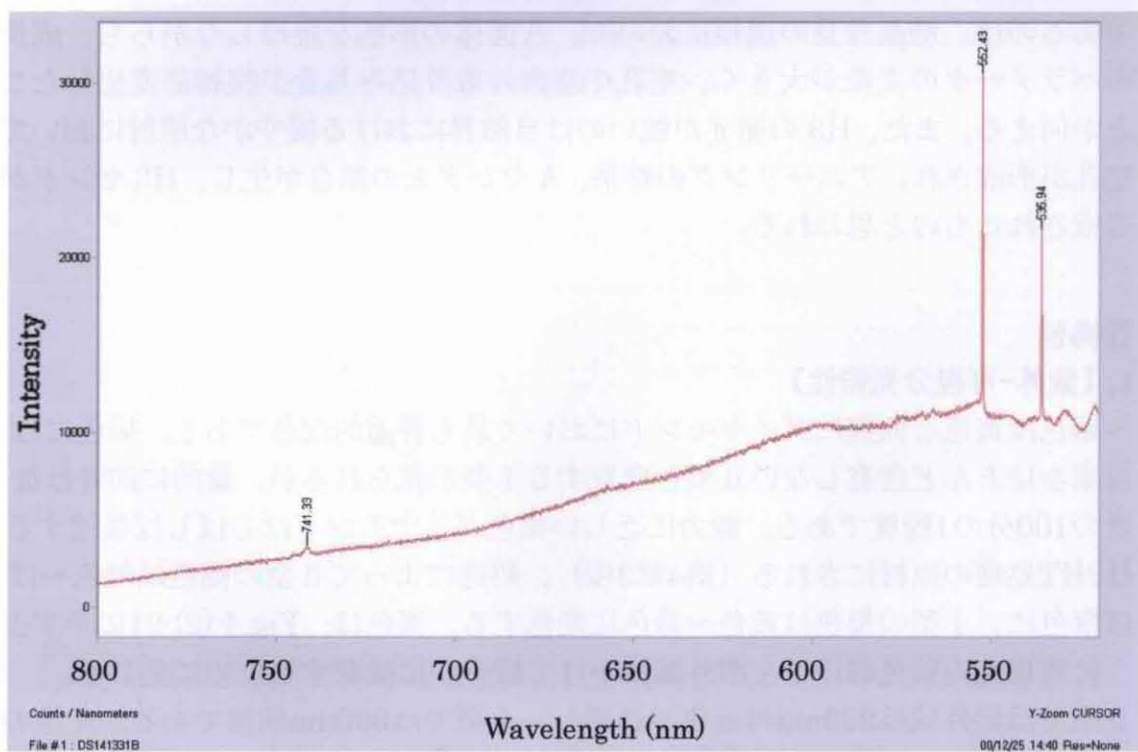


Fig.4-(2)-16. Ia型緑黄色 (H3 タイプ) ダイヤモンドの PL スペクトル (514nm Laser)

c. 【CL トモグラフ】

H3 タイプのダイヤモンドの典型的な CL トモグラフを Fig.4-(2)-17～Fig.4-(2)-20 に示す。

全体的には $\{111\}$ 面のみで形成された閉じた四角形の年輪様のトモグラフが見られる。無色～ほぼ無色のダイヤモンドに見られる一般的なトモグラフと比較すると、四角形の年輪の幅は、それぞれが狭く、間隔も密になっており、Ia 型の褐色系ダイヤモンドのトモグラフに近似している。全体的な CL カラーは、N3 センタに因る青白色が優勢であるが (Fig.4-(2)-17)、成長縞のある領域には H3 センタに因る緑黄色の発光色が認められ、中には H3 センタの発光が優勢なものもある (Fig.4-(2)-18、Fig.4-(2)-19)。照射する電子線の電圧を上げると、N3 の青白色発光よりも、相対的に H3 の緑黄色発光の強度が増し、CL カラーに緑黄色が目立つようになる。Fig.4-(2)-20 のトモグラフでは、 $\{111\}$ 面で構成された四角形の年輪模様の四隅のところどころに $\{100\}$ 面の成長分域が認められる。形態学的な重要度が高い $\{111\}$ 面に対して、 $\{100\}$ 面は成長に伴って消失していく面であるが、不純物の吸着など成長を阻害する要因が発生すると、垂線成長速度が小さくなり、結晶面として出現する。また、成長が早くなると、結晶面から消えて行き、成長分域が断続的に出現することになる。

H3 タイプのダイヤモンドは、無色～ほぼ無色のダイヤモンドに比べて、窒素含有量が低く、プレートレットの含有量も少ない。累帯構造が細かく明瞭であるのは、結晶成長の過程において、八面体の形態を維持しながらも、成長のパラメータの変動が大きく、空孔や窒素の取り込み具合が複雑に変化したことが伺える。また、H3 の発光が強いのは自然界における緩やかな照射において空孔が形成され、アニーリングの結果、A センタとの結合が生じ、H3 センタが形成されたものと思われる。

③褐色

a. 【紫外-可視分光特性】

褐色は黄色と同様にダイヤモンドにおいて最も普遍的な色である。褐色には窒素をほとんど含有しないⅡ型と含有するⅠ型が見られるが、量的に前者は後者の100分の1程度である。魅力に乏しい褐色ダイヤモンドはしばしば後述するHPHT処理の原材にされる (第4章3項)。処理によってⅡ型の褐色は無色～ほぼ無色に、Ⅰ型の褐色は黄色～緑色に変色する。褐色は、Fig.4-(2)-21に示すように可視光の黄色部以下を紫外域にかけて緩やかに吸収するために生じる。

Ⅱ型では紫外域は220nm付近まで透過し、Ⅰ型では300nm前後である。Ⅰ型の褐色には、宝石用語で“brown grain” と呼ばれる褐色の色帯が内部に観察される。この褐色部は交差偏光下で強く歪んでおり、高次の干渉色が観察される。この

褐色の色帯部には、しばしばH3センタの発光を伴うことがあり、Fig.4-(2)-22に示すように503nmにH3センタの吸収が見られる。

褐色は、地中で塑性変形を蒙ったことが色の原因と考えられる。後述するよう
にHPHT処理ではこの塑性変形に関連して形成された褐色の要因が除去され、
Ⅱ型では無色となり、Ⅰ型では他のカラー・センタが生じて着色する。最近に
なって陽電子消滅寿命測定法等の分析により、60個程度の“vacancy clusters”
の集合が褐色の直接の原因とする考えが示されている（Hounscome, 2006）。

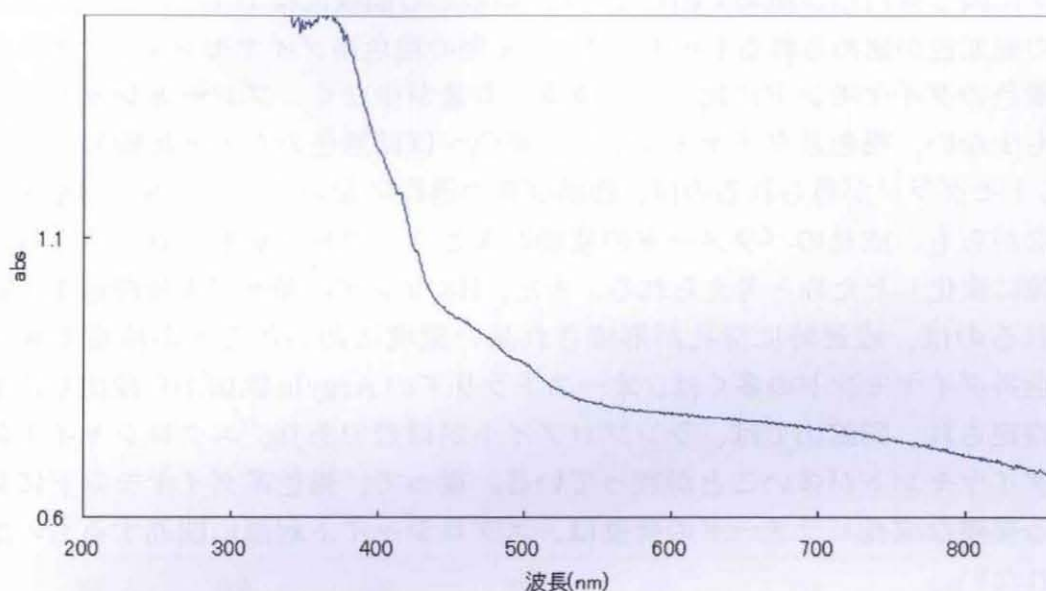


Fig.4-(2)-21. Ⅰ型褐色ダイヤモンドの吸収スペクトル

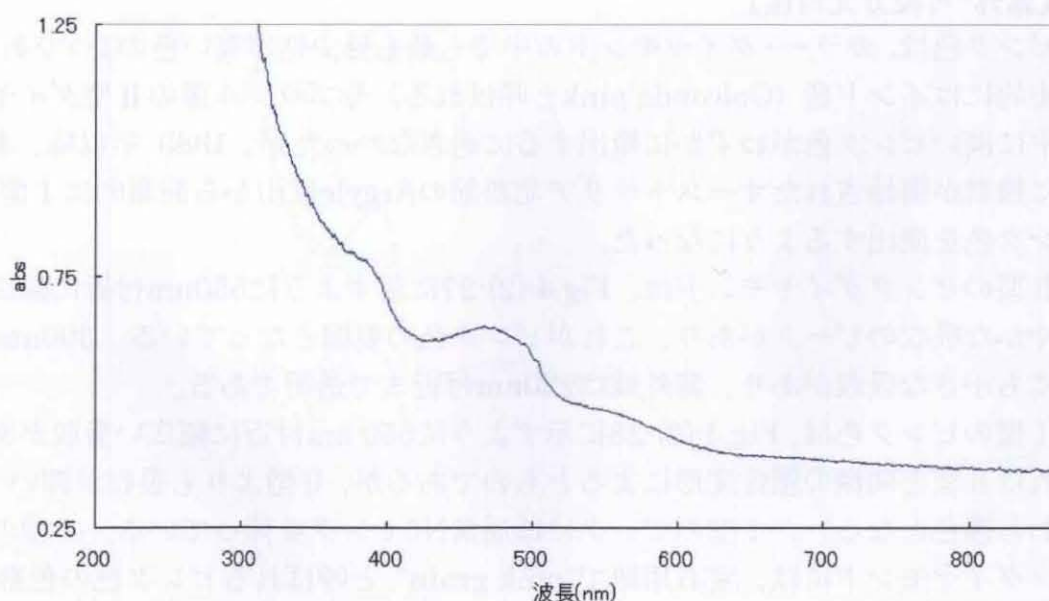


Fig.4-(2)-22. Ⅰ型褐色ダイヤモンド(H3)の吸収スペクトル

b. 【CL トモグラフ】

I a 型の褐色系ダイヤモンドの典型的な CL トモグラフを Fig.4-(2)-23～Fig.4-(2)-26 に示す。

全体的には{1 1 1}面のみで形成された閉じた四角形の年輪様のトモグラフが見られる。無色～ほぼ無色のダイヤモンドに見られる一般的なトモグラフと比較すると、四角形の年輪の幅は、それぞれが狭く、間隔も密になっており、CL の発光強度による明暗も明瞭となっている。全体的な CL カラーは、N3 センタに因る青白色が優勢であるが、成長縞のある領域には H3 センタに因る緑黄色の発光色が認められるものもある。I a 型の褐色系ダイヤモンドは、無色～ほぼ無色のダイヤモンドに比べて、窒素含有量が少なく、プレートレットの含有量も少ない。褐色系ダイヤモンドが、無色～ほぼ無色のものと比較して明瞭な CL トモグラフが得られるのは、結晶成長の過程において、八面体の形態を維持しながらも、成長のパラメータの変動が大きく、空孔や窒素の取り込み具合が複雑に変化したためと考えられる。また、H3 センタの発光が累帯構造中に認められるのは、成長時に空孔が形成され易い環境にあったことが推定できる。褐色系ダイヤモンドの多くは、オーストラリアの Argyle 鉱山から産出したものと推定され、同鉱山では、ランプロアイトが母岩であり、エクロジャイト起源のダイヤモンドが多いことが判っている。従って、褐色系ダイヤモンドに見られる複雑な成長パラメータの変動は、エクロジャイト起源に関連するものかも知れない。

④ピンク色

a. 【紫外-可視分光特性】

ピンク色は、カラー・ダイヤモンドの中でも最も稀少性が高い色の1つである。歴史的にはインド産 (Golconda pink と呼ばれる) やブラジル産の II 型ダイヤモンドに淡いピンク色がわずかに産出するに過ぎなかったが、1985 年以降、本格的に操業が開始されたオーストラリア北西部の Argyle 鉱山から商業的に I 型のピンク色を産出するようになった。

II 型のピンクダイヤモンドは、Fig.4-(2)-27 に示すように 550nm 付近に幅広い緩やかな吸収のピークがあり、これがピンク色の要因となっている。390nm 付近にも小さな吸収があり、紫外域は 220nm 付近まで透明である。

I 型のピンク色は、Fig.4-(2)-28 に示すように 550 nm 付近に幅広い吸収がある。これは II 型と同様の塑性変形によるとものであるが、II 型よりも吸収が深い (すなわち濃色となる)。I 型のピンクには通常 N3 センタを伴っている。I 型のピンクダイヤモンドには、宝石用語で “pink grain” と呼ばれるピンク色の色帯が石の内部に観察される。ピンク色は褐色と同様に地中での塑性変形に関連して

生じると考えられる。後述のHPHT処理実験においてⅡ型の褐色を無色化する過程でピンクが生じていることから、塑性変形によって形成されたvacancy clustersの数が褐色よりも少ないかその集合状態が異なるためと推測できる。

Ⅱ型のピンクダイヤモンドも多くの中は塑性変形に関連した色因を持つが、極めてまれにNVセンタに因るものがある。1つの窒素原子と1つの空孔が結びつき電荷を持たない575センタが形成されると、スペクトルの黄緑から緑色にかけて吸収することでピンク色が生じる。この種のピンク色は概して淡い色調を呈し、紫外線下でNVによる鮮やかなオレンジ色蛍光を発する。

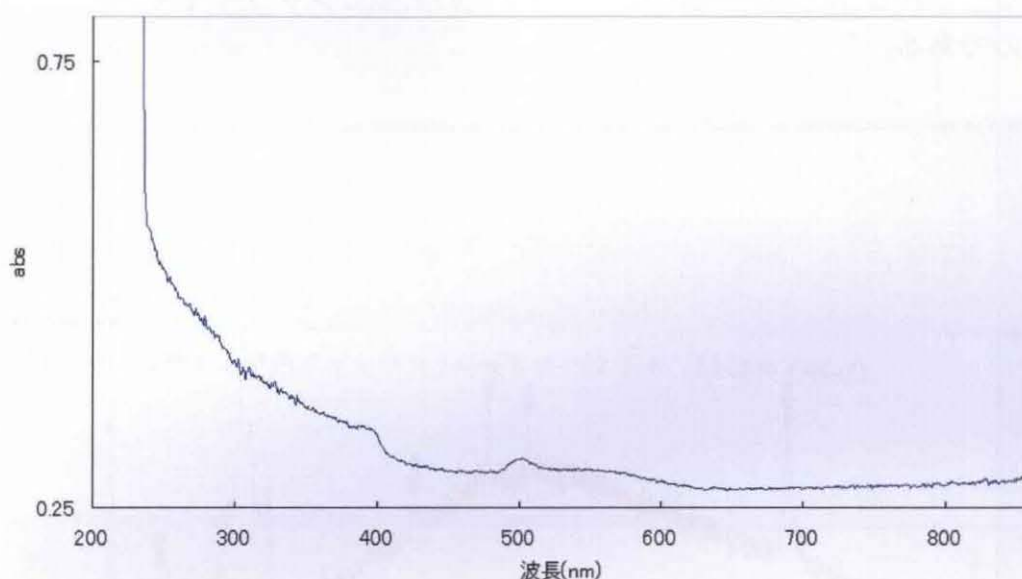


Fig.4-(2)-27. Ⅱ型ピンク色ダイヤモンド(H3)の吸収スペクトル

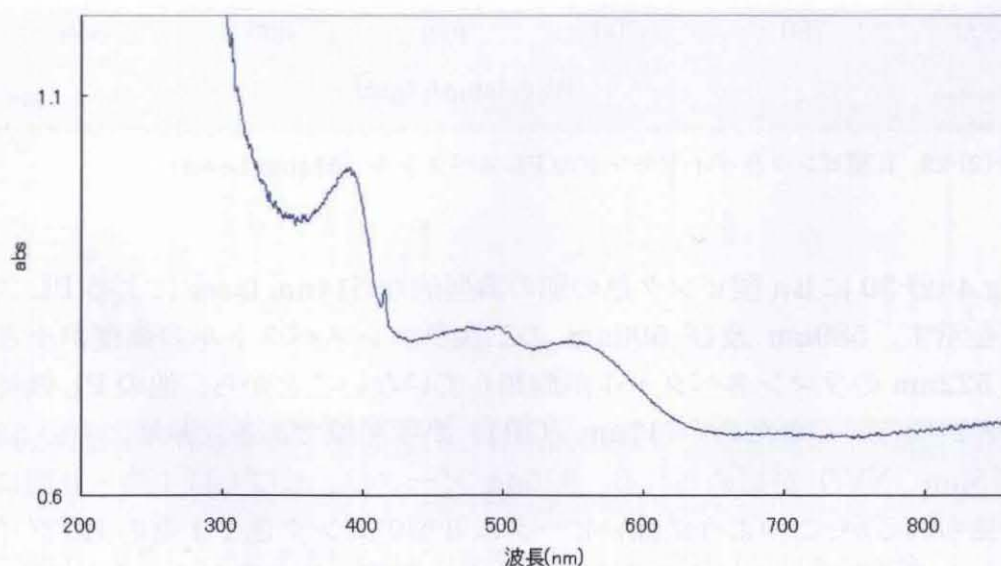


Fig.4-(2)-28. Ⅰ型ピンク色ダイヤモンド(H3)の吸収スペクトル

b. 【PLスペクトル】

Fig.4-(2)-29 にⅡa 型ピンク色の 514nm laser による典型的な PL スペクトルを示す。589nm 及び 596nm に見られるのは二次ラマンスペクトルの強度が強くなることから、他の PL ピークが非常に弱いことが判る。PL ピークとしては、Ⅱ型天然ダイヤモンドに特徴的な 741nm (GR1) が明瞭である。

637nm(NV⁻)と 575nm (NV⁰) が弱いピークとして認められる。他には 612nm と 566nm のピークが認められる。前者は HPHT 処理でも安定であるが、後者は消滅するピークである。さらに 668nm, 657nm (及び 648nm) のピークが見られる。これら 3 つの一連のピークはⅡ型の天然ピンクダイヤモンドに特徴的なものである。

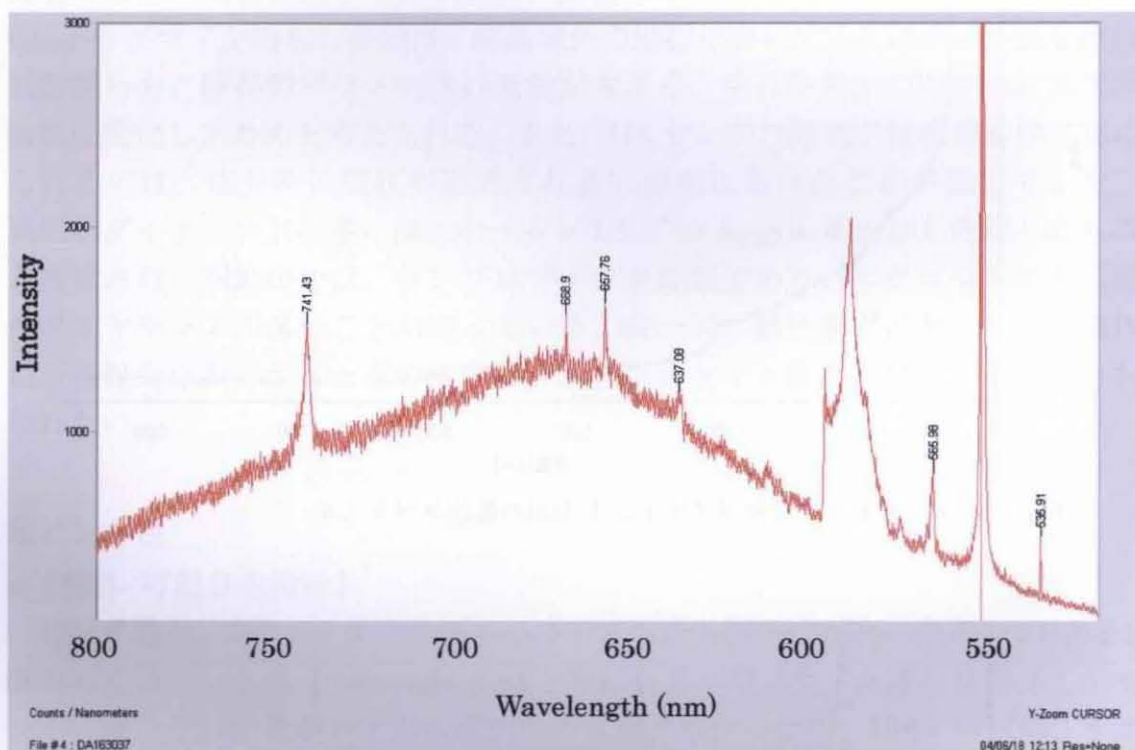


Fig.4-(2)-29. Ⅱ型ピンク色ダイヤモンドの PL スペクトル (514nm Laser)

Fig.4-(2)-30 にⅡa 型ピンク色の別の典型的な 514nm laser による PL スペクトルを示す。589nm 及び 596nm の二次ラマンスペクトルの強度が小さく、また 522nm のラマンスペクトルが飽和していないことから、他の PL 強度が強いことが判る。そのため、741nm (GR1) が不明瞭である。非常に強い 535nm と 575nm (NV⁰) が認められる。535nm ピークは、しばしばⅠ型・Ⅱ型に関わらず見られるが、このように強いピークはⅡ型のピンク色やⅠ型の H3 タイプの黄緑色のダイヤモンドにのみ見られる。歪に関連する欠陥と考えられる。

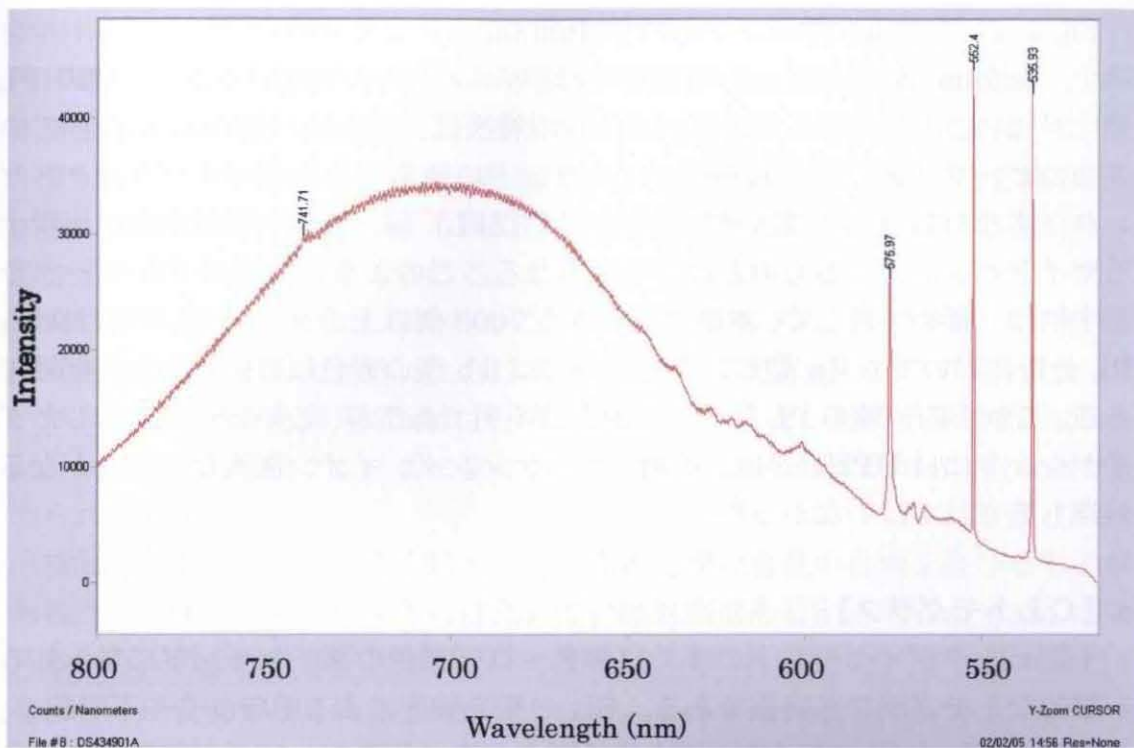


Fig.4-(2)-30. II型ピンク色ダイヤモンドの PL スペクトル (514nm Laser)

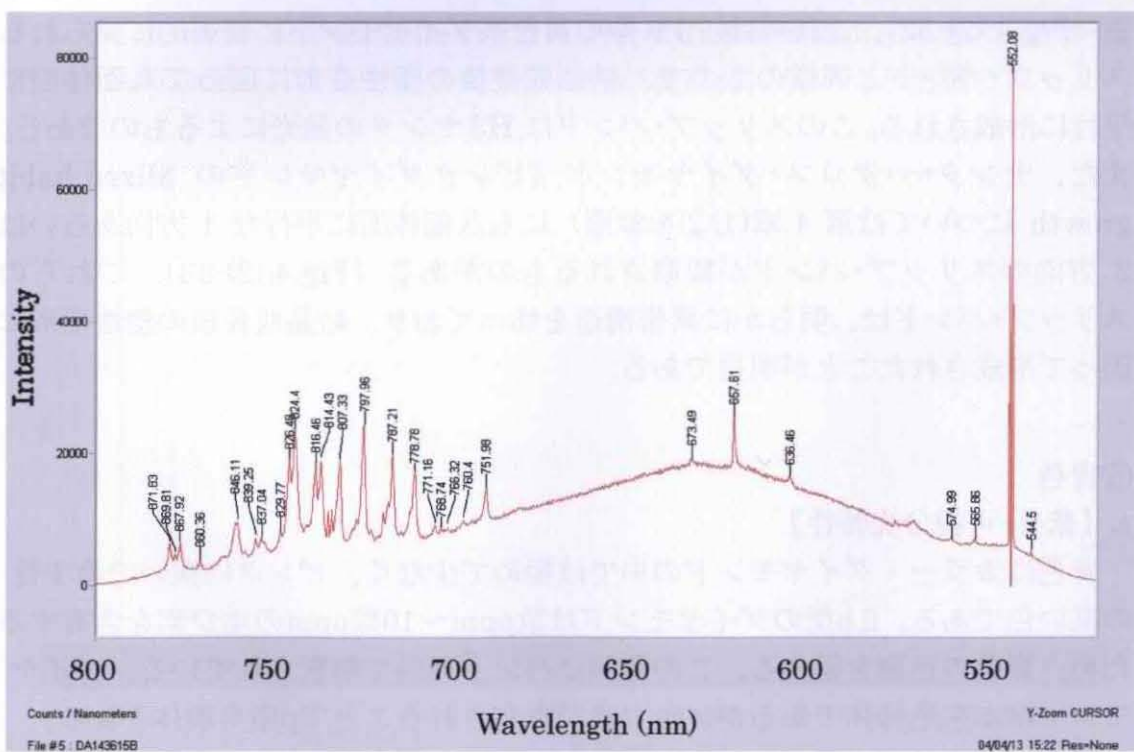


Fig.4-(2)-31. II型ピンク色ダイヤモンドの特異な PL スペクトル (514nm Laser)

Fig.4-(2)-31 にⅡa 型ピンク色の 514nm laser による特殊な PL スペクトルを示す。589nm 及び 596nm の二次ラマンスペクトルの強度が小さく、他の PL 強度が強いことが判る。このスペクトルの特徴は、750nm～900nm にかけての多数のピークである。これらはダイヤモンドに通常みられるパイブロニクスセンタ、すなわち 1 本の鋭いゼロフォノン (ZPL) 線と複数の長波長側に出現するサイドバンドによるものとは著しく異なる。このような一連の PL ピークを示す例は 極めて珍しく、本研究における 7000 個以上のダイヤモンドにおける PL 分析においてもⅡa 型ピンク色以外ではⅡb 型の青色に数例見られただけである。これらの一連の PL ピークの原因は不明であるが、このピークを示したダイヤモンドには HPHT 処理、照射、コーティング、イオン注入などのいかなる処理も施されてはいなかった。

c. 【CL トモグラフ】

I 型ピンクダイヤモンドの多くは無色～ほぼ無色のダイヤモンドに見られる一般的なトモグラフと同様である。CL の発光強度による明暗はやや不明瞭で、全体的な CL カラーは、バンド A と N3 センタに因るが、後者が優勢な青白色の発光である。このタイプのものは、紫外 - 可視分光分析において明瞭な N3 センタが検出され、赤外分光分析において A センタよりも B センタが優勢である。さらに、1 方向もしくは 2 方向に細い緑黄色の線模様が認められるものがある (Fig.4-(2)-32)。これらは、I b 型の黄色系ダイヤモンドに普遍的に見られるスリップ・バンドと同様のもので、結晶成長後の塑性変形に因って八面体面に平行に形成される。このスリップ・バンドは H3 センタの発光によるものである。また、センター・クロス・ダイヤモンド (ピンクダイヤモンドの Mixed-habit growth については第 4 章(1)②を参照) にも八面体面に平行な 1 方向あるいは 2 方向のスリップ・バンドが観察されるものがある (Fig.4-(2)-33)。これらのスリップ・バンドは、明らかに累帯構造を切っており、結晶成長後の塑性変形に因って形成されたことが明白である。

⑤青色

a. 【紫外-可視分光特性】

青色はカラー・ダイヤモンドの中では極めて少なく、ピンクに次いで希少性の高い色である。Ⅱb 型のダイヤモンドは数 ppm～10 数 ppm のホウ素を含有するため、青色の色調を呈する。この色因はバンド理論で解釈されている。ダイヤモンドは本来絶縁体であるが、ホウ素が含有されることで p 型半導体となる。伝導帯と価電子帯の間の 0.3eV 上にホウ素のアクセプターレベルがある。0.37eV とは室温でも十分に励起可能なエネルギー幅で可視光域の赤色と橙色～緑色の

エネルギーに相当する。従って、Ⅱb型のダイヤモンドは、Fig.4-(2)-34に示すように近赤外領域から始まる緩やかな吸収が可視領域の赤～緑色まで掛かるために青色呈するようになる。また、紫外域は220nmまで透過している。

Ⅱb型の天然青色ダイヤモンドの色はたいてい淡く、灰色の二次色を持つことが多い。この灰色味は後述するHPHT処理で除去することが可能なことから、塑性変形に因るものと考えられる。

高い水素含有量を有するいわゆる“H-rich”タイプのダイヤモンドに青色～灰青色を呈するものがある。これは水素の含有によりFig.4-(2)-35に示すようにスペクトルの濃赤色部(830nm付近及び730nm付近)と一部の黄緑色部(550nm付近)を幅広く吸収するために生じる。また、590nm及び550nmに吸収線が認められる。

放射線の自然照射によるGR1センタが原因で淡い青色の色調を帯びるものがある。この種のダイヤモンドにはたいてい照射痕であるirradiation stainが見られる。Fig.4-(2)-36に示すように、GR1センタは可視領域の赤色部～黄色部を緩やかに吸収するため青色の色因となる。この青色に強いN3システムが複合的に関与すると緑色となるが、Fig.4-(2)-36は前述の緑色ダイヤモンドのスペクトル(Fig.4-(2)-12)に比較してN3センタの吸収が弱いことが分かる。同様の青色を電子線の照射によって人工的に誘発することが可能である。ここ数年、宝石市場では“アイス・ブルー”の商業名で電子線の照射処理が施された淡い青色のダイヤモンドが市場供給された。これらの放射線照射による色の起源が天然か人為的な照射によるものかの判断は色が淡ければ淡いほど困難である。

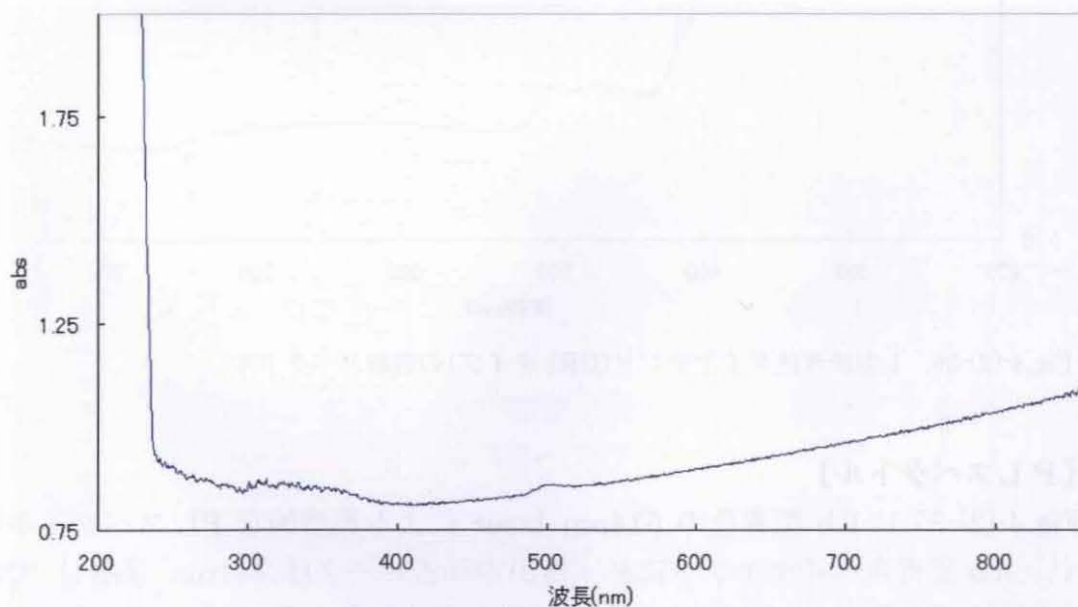


Fig.4-(2)-34. Ⅱb型青色ダイヤモンドの吸収スペクトル

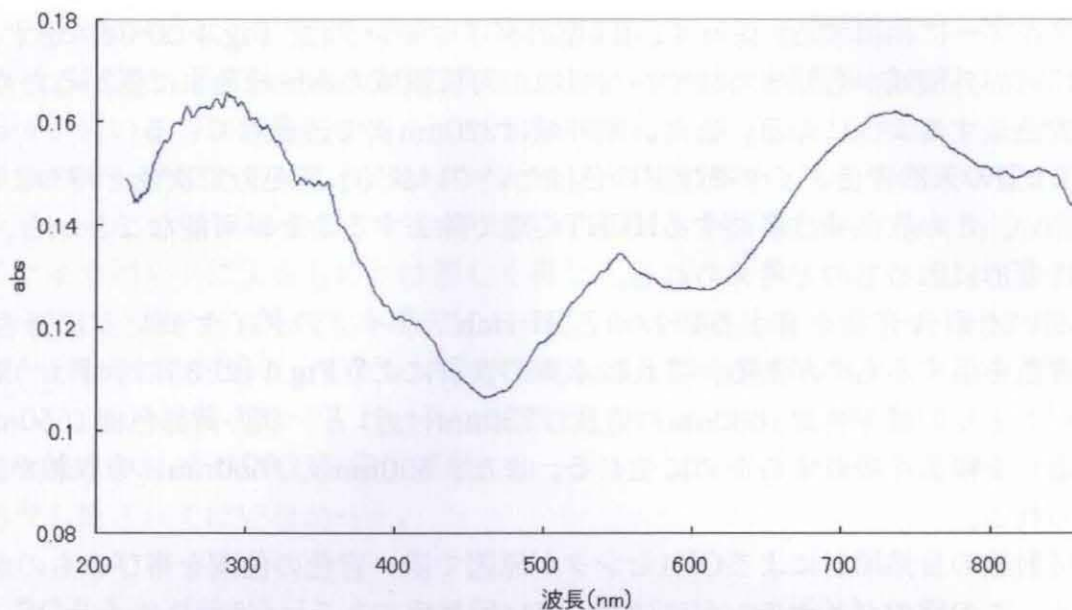


Fig.4-(2)-35. I 型灰青色ダイヤモンド(H-rich)の吸収スペクトル

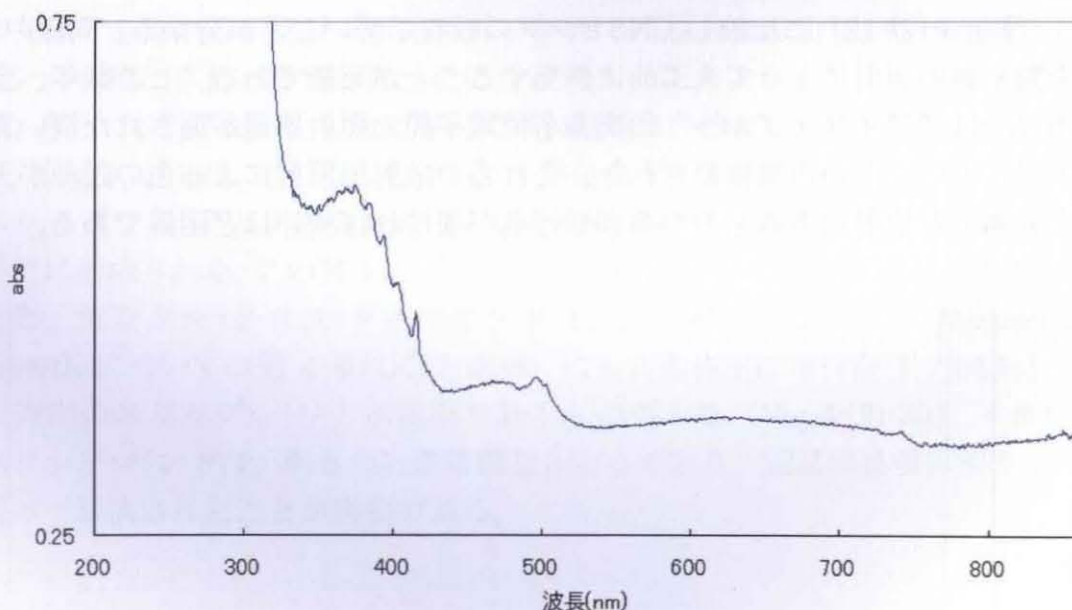


Fig.4-(2)-36. I 型淡青色ダイヤモンド(GR1 タイプ)の吸収スペクトル

a. 【PLスペクトル】

Fig.4-(2)-37 にⅡb 型青色の 514nm laser による典型的な PL スペクトルを示す。Ⅱb 型青色ダイヤモンドに必ず検出されるピークは 741nm (GR1) である。中にはこの GR1 しか検出されない試料も多く存在した。741nm (GR1) は、552nm に見られるダイヤモンドのラマンスペクトルと比較しても強度が相当強

いことが分かる。GR1 センタは最も初生的な照射に因る欠陥で、あらゆる放射線の照射で形成され、天然及び人工的な照射の双方において生じる。通常 Ia 型の緑色や青色等の自然照射により着色した天然ダイヤモンドには、緑色や褐色の Irradiation stain が結晶原石の表面（カット石ではナチュラル）に認められる。しかし、これらの自然照射に因るものと同等以上の 741nm (GR1) 強度を有する IIb 型青色ダイヤモンドには全く irradiation stain は認められず、自然界での照射を蒙った痕跡はない。従って、IIb 型青色ダイヤモンドに見られる 741nm (GR1) センタは、自然照射ではなく、歪に関連して比較的低温下において発生したと考えられる。741nm (GR1) センタは、窒素を含有する I 型ダイヤモンドでは 600℃以上の加熱でその強度が軽減し、800℃ではほとんどが消滅し、1000℃では完全に消滅する (Collins, 2007)。しかし、後述する IIb 型褐青色ダイヤモンドの HPHT 処理実験において、1800℃の加熱においても一部の GR1 センタが消滅せずに残っていた例もあり、I 型よりも高温まで安定な可能性が高い。

IIb 型青色ダイヤモンドには、741nm (GR1) に伴って、しばしば 776nm ピークが検出されることがある。776nm ピークの帰属は不明であるが、灰色がかった彩度の低い青色に出現することが多く、後述の HPHT 処理実験において、この灰色味は除去され、776nm ピークも消失することから、おそらく塑性変形に関連して出現するものと考えられる。

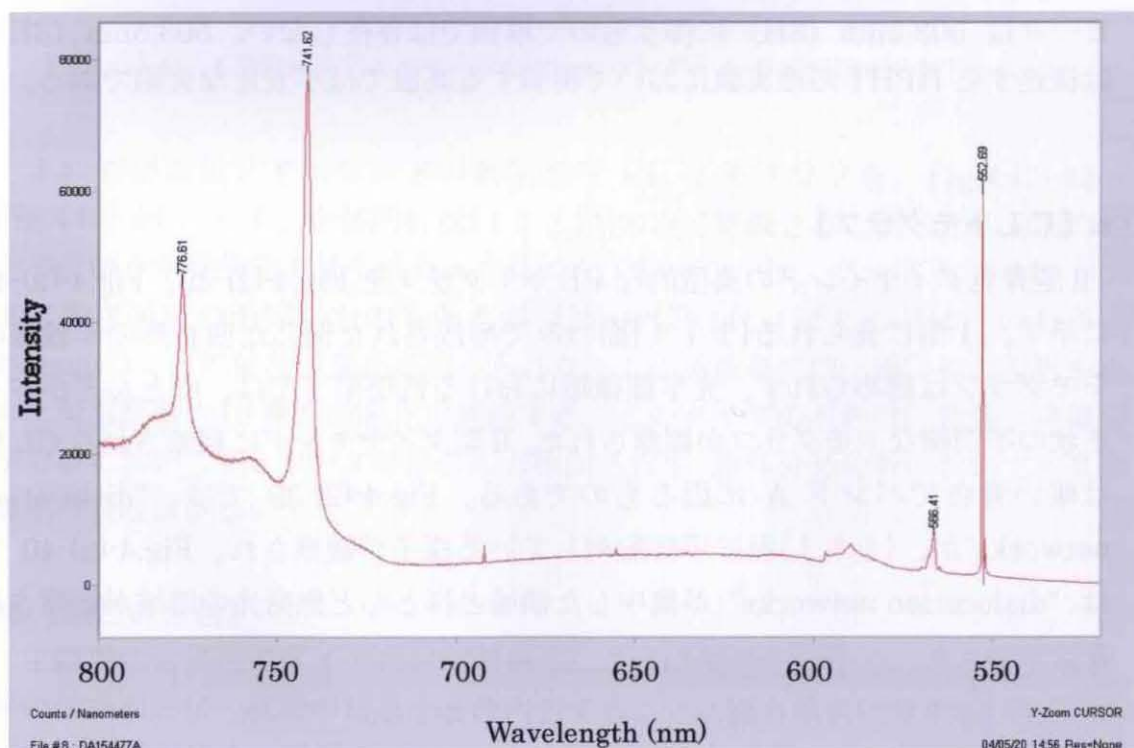


Fig.4(2)-37. II型青色ダイヤモンドの PL スペクトル (514nm Laser)

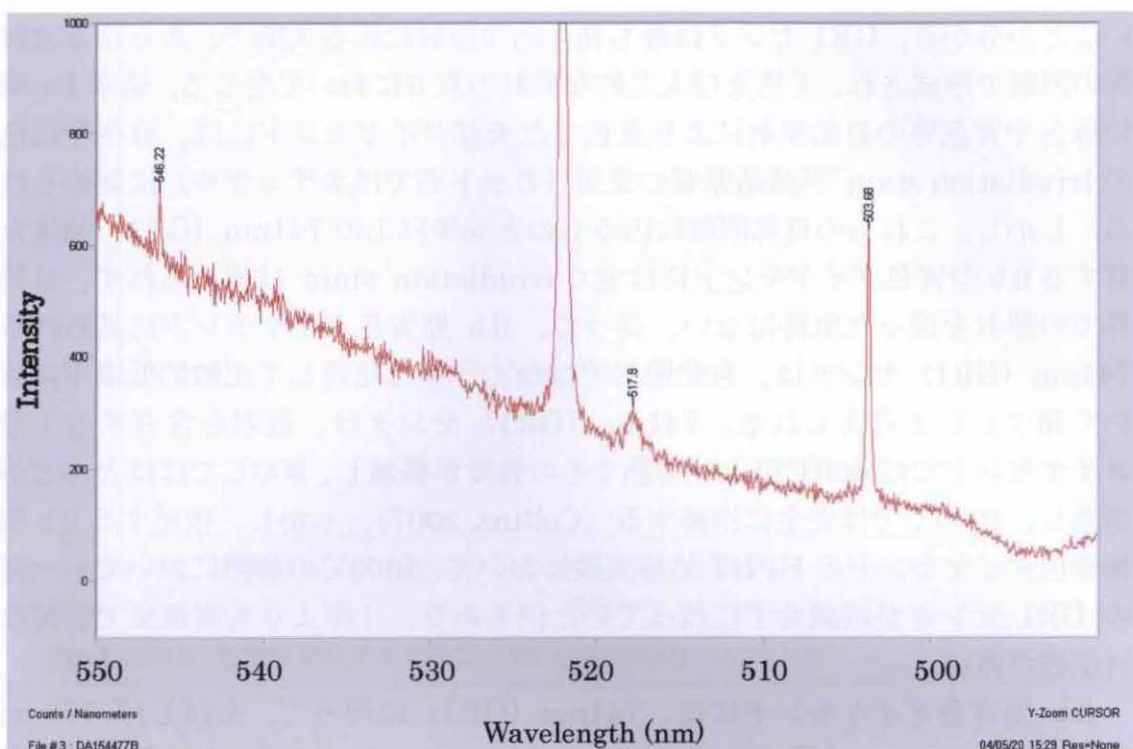


Fig.4-(2)-38. II型青色ダイヤモンドの PL スペクトル (488nm Laser)

Fig.4-(2)-38 にIIb 型青色の 488nm laser による典型的な PL スペクトルを示す。IIb 型青色ダイヤモンドには、503.5nm (3H) が必ず検出される。540.6nm ピークは 503.5nm (3H) に伴うもので単独では存在しない。503.5nm (3H) は後述する HPHT 処理実験において消滅する高温では不安定な欠陥である。

c. 【CL トモグラフ】

II型青色ダイヤモンドの典型的な CL トモグラフを Fig.4-(2)-39、Fig.4-(2)-40 に示す。I 型に見られる{1 1 1}面のみで形成された閉じた四角形の年輪様のトモグラフは認められず、光学顕微鏡における低倍率下では、ほとんどがドット状の不明瞭なトモグラフが観察された。II型ダイヤモンドに観察される CL 色は暗い青色でバンド A に因るものである。Fig.4-(2)-39 では、“dislocation networks”が、{1 1 1}面に平行配列している様子が観察され、Fig.4-(2)-40 では、“dislocation networks”が集中した領域とほとんど無発光の領域が観察された。

⑥その他の色

a. 【橙黄色】

480nmバンドと呼ばれる欠陥により橙色～橙黄色の色調を呈するダイヤモンドが知られている。480nmバンドは窒素関連の吸収ではあるが、詳細は不明である。Fig.4-(2)-41に示すように550nm付近から緩やかな吸収が始まり、480nm付近に1つの吸収のピークがあり、これが橙黄色の原因となる。この種のダイヤモンドには紫外線下において地色に近い橙黄色の蛍光と同色の燐光を伴う。

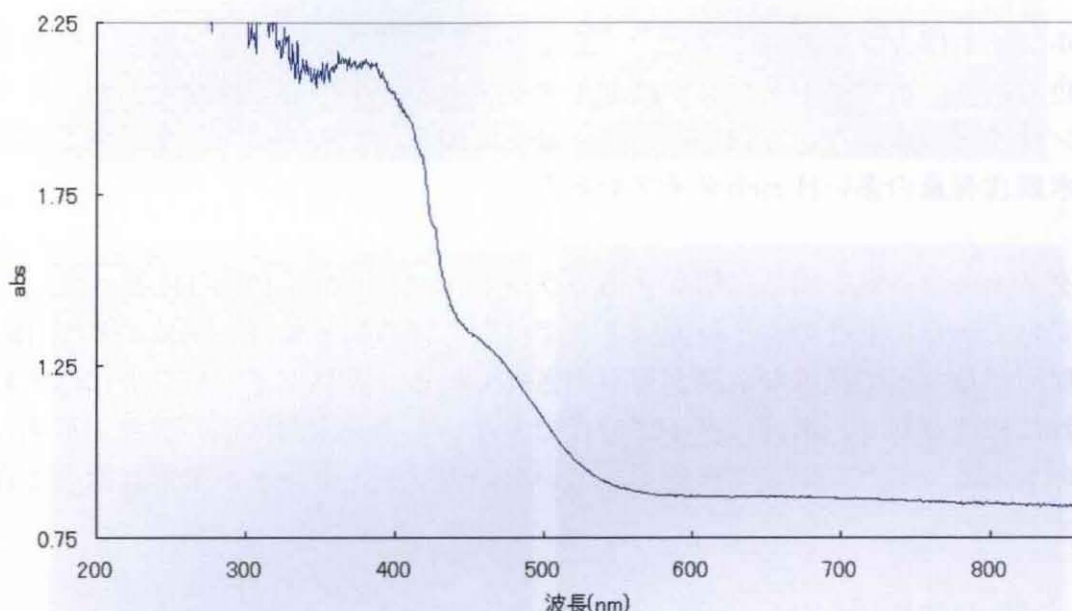


Fig.4-(2)-41. I型橙黄色ダイヤモンド(480nm バンドタイプ)の吸収スペクトル

I a 型橙黄色ダイヤモンドの典型的な CL トモグラフを、Fig.4-(2)-42～Fig.4-(2)-44 に示す。全体的には{1 1 1}面のみで形成された閉じた四角形のやや不明瞭な年輪構造が見られた。全体的な CL カラーは、バンド A と N3 センタに青色発光の明瞭なものもあるが (Fig.4-(2)-44)、ほとんどは、いわゆる 480nm バンドの黄色の発光が認められた。この黄色発光は、電子線の照射を止めた後も数秒～10 数秒の発光が継続する。このタイプのものは、紫外 - 可視分光分析において N3 センタはほとんど検出されず、赤外分光分析においても窒素領域の吸収は少ない。

b. 【黒色&白色】

宝飾用にも黒色のダイヤモンドがある。これは地色ではなく、グラファイト等の微細な針状～板状の結晶を多数内包することにより黒色に見える。宝石市場では21世紀に入って黒色ダイヤモンドが前衛的なデザイナーによって利用さ

れ始め、瞬く間に広がった。このため天然素材の確保が不十分となり、照射処理による“ブラック”（濃色の緑色）や還元雰囲気での熱処理による黒色が出現した。照射による黒色は色の等級の低いダイヤモンドに高エネルギーの電子線もしくは中性子線を照射し、GR1 に起因する濃青色～濃緑色にしたものである。天然のブラックでは黒色の原因となる包有物が研磨面に達するため光沢が悪くなるが、照射のブラックは研磨面がスムーズで光沢も良い。熱処理によるブラックは著しく透明度の低い単結晶や白色の多結晶ダイヤモンドを還元雰囲気加熱し、一部をグラファイト化させて黒色にしたものである。

ホワイトはカラレスではなく、“ミルキー”、“スノー”等と表現される乳白色である。ホワイト・カラーはダイヤモンドの光学中心ではなく、サブミクロンサイズの微細な包有物からの光の散乱に因る。このタイプはすべて I aB 型の水素含有量の多い H-rich タイプである。

ダイヤモンド色と着色に関与するカラーセンタを Table.4-(2)-1 に纏めた。同じ色であってもその着色原因は 1 つではなく複数ある場合もある。また、様々な要因が重なって微妙な色調が生み出されている。天然ダイヤモンドにはそれぞれに個性があり、単純にタイプ分けできないものや未だに色の起源が不明なものもある。また、帰属が決定できていないカラー・センタが未だに数多く存在する。

Table.4-(2)-1. ダイヤモンドの色と関連するカラーセンタ

色	分類	タイプ	色因	カラーセンタ
黄色	ケープ系	I a	3つの窒素原子の凝集	N3
	カナリー	I b	置換型単原子窒素	C
緑色	高水素含有	I a	水素関連の欠陥	
	GR1	I a (II a)	自然照射	GR1
	H3タイプ	I a	H3センタに因る発光	N3+H3
	カメレオン	I aA	水素関連の結果	
褐色	ブラウン	I a	塑性変形 (vacancy clusters)	
ピンク	アーガイル	I a (II a)	塑性変形 (vacancy clusters)	
	II aNV	II a	単原子窒素に捕獲された空孔	NV
青色	II bタイプ	II b	ホウ素	
	高水素含有	I a	水素関連の欠陥	
	GR1	I a (II a)	自然照射	GR1
橙黄色	燐光タイプ	I a	窒素関連 (不明)	480nmバンド
紫色	高水素含有	I a	水素関連	
黒色	ブラック	I a	黒色包有物	
白色	ミルキー	I aB	微小包有物に因る光の散乱	

【Ib型黄色ダイヤモンドのCLトモグラフ】

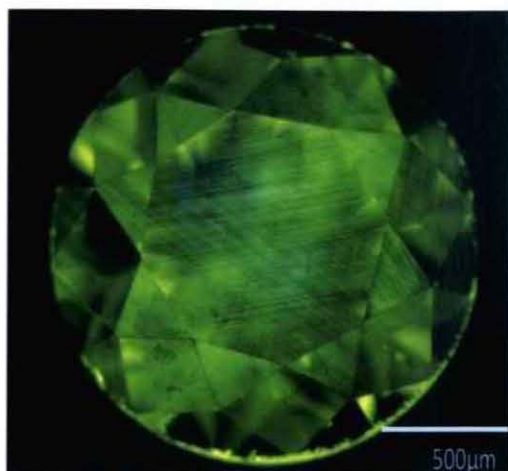


Fig.4-(2)-6.

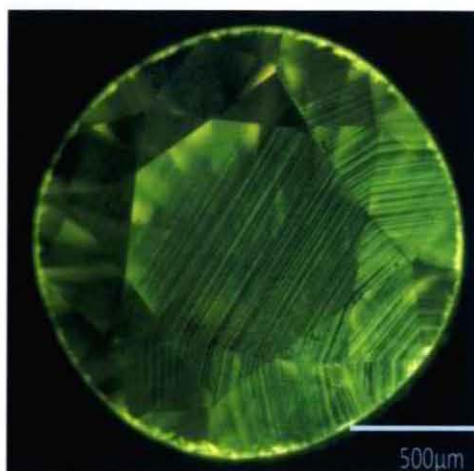


Fig.4-(2)-7.

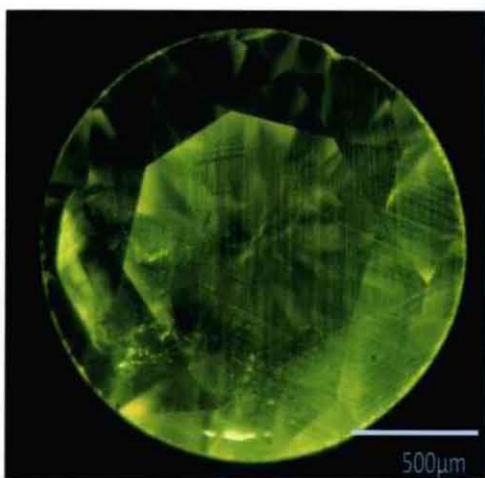


Fig.4-(2)-8.

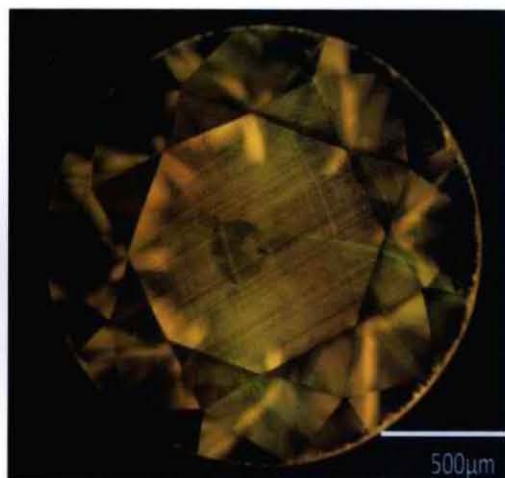


Fig.4-(2)-9.

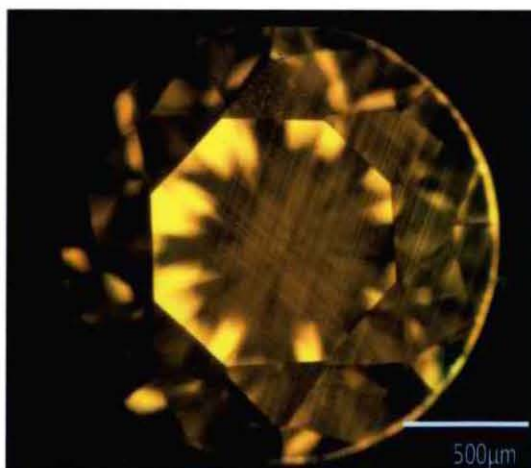


Fig.4-(2)-10.

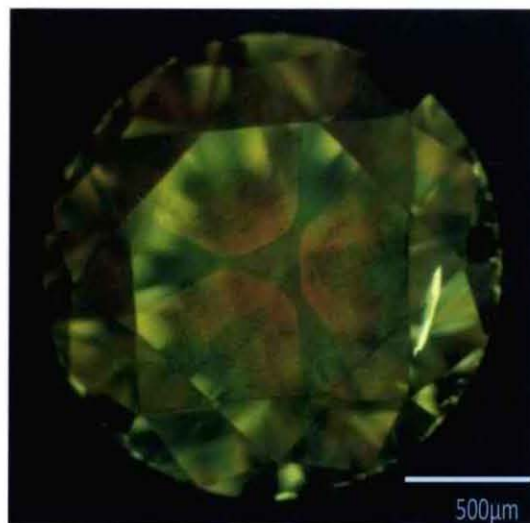


Fig.4-(2)-11.

【H3 ダイヤモンドのCLトモグラフ】

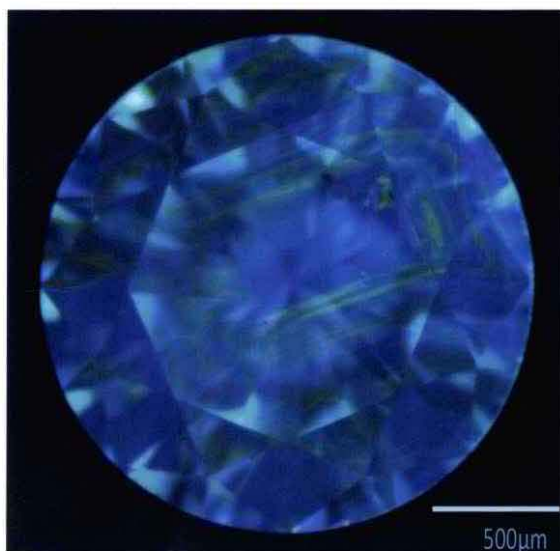


Fig.4-(2)-17.

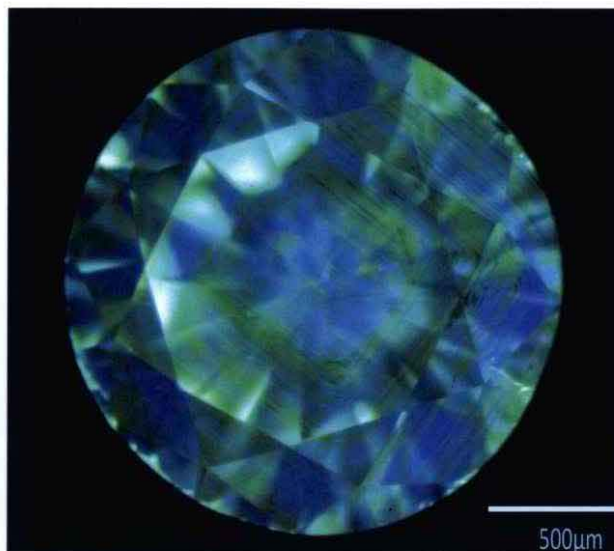


Fig.4-(2)-18.

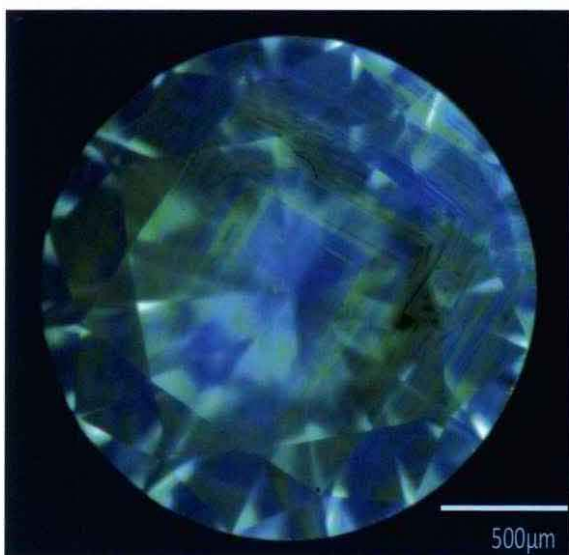


Fig.4-(2)-19.

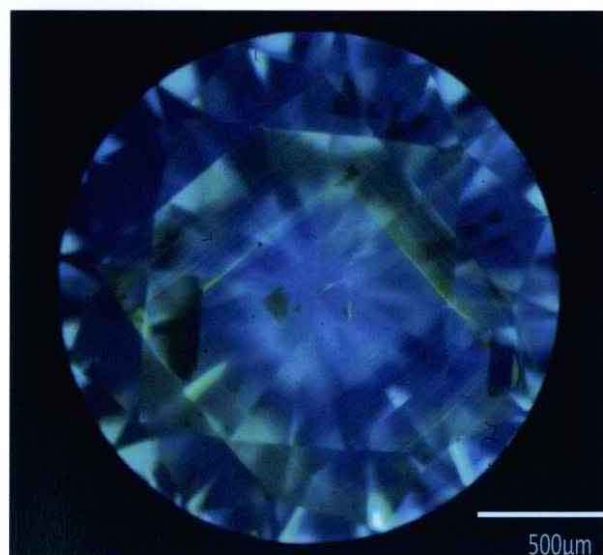


Fig.4-(2)-20.

【Ia型褐色ダイヤモンドのCLトモグラフ】



Fig.4-(2)-23.

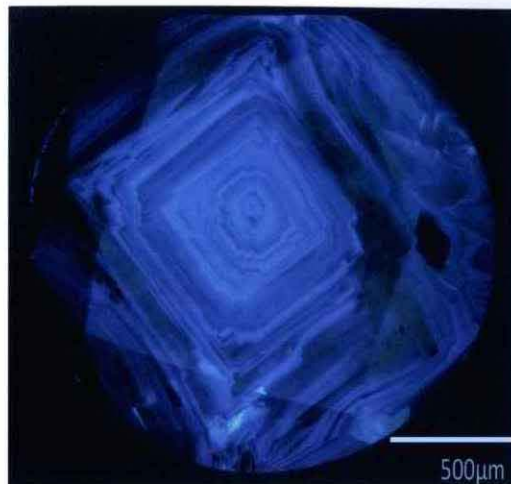


Fig.4-(2)-24.

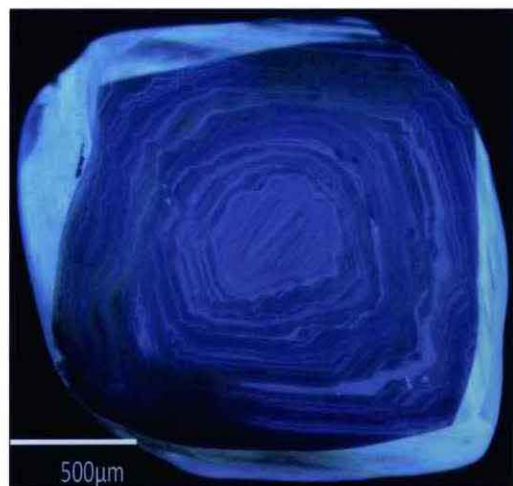


Fig.4-(2)-25.



Fig.4-(2)-26.

【Ia型ピンク色ダイヤモンドのCLトモグラフ】

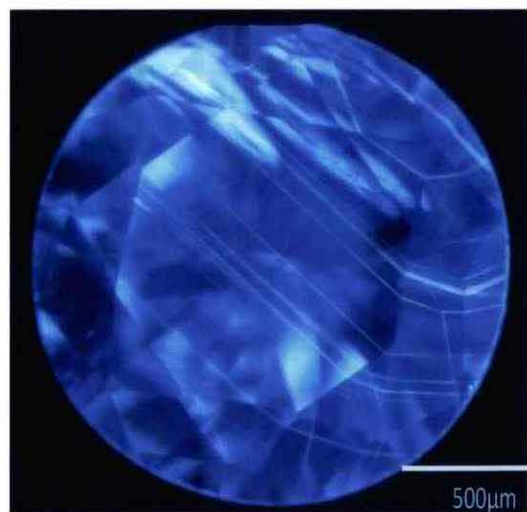


Fig.4-(2)-32.

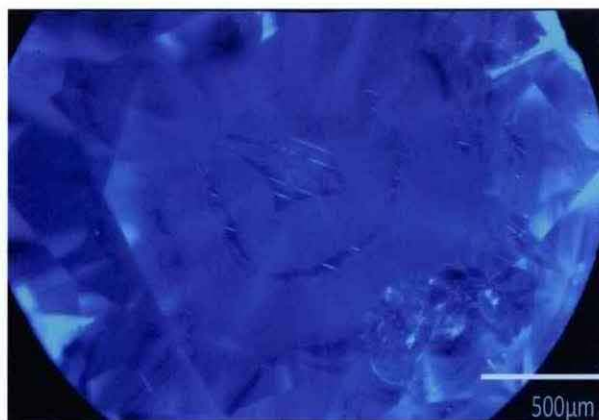


Fig.4-(2)-33.

【Ⅱ型青色ダイヤモンドのCLトモグラフ】



Fig.4-(2)-39.



Fig.4-(2)-40.

【Ⅰa型橙黄色ダイヤモンドのCLトモグラフ】



Fig.4-(2)-42.



Fig.4-(2)-43.

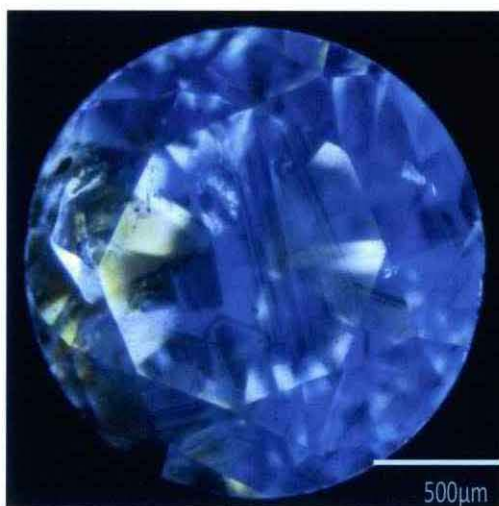


Fig.4-(2)-44.

4-(3).天然ダイヤモンドへの HPHT 処理の効果

①HPHT 処理の目的と背景

ダイヤモンドの品質改善の目的でダイヤモンドを高圧下で熱処理する手法があり、高温高圧 (High Pressure-High Temperature) 処理と呼ばれている。古くは 1970 年代後半には GE 社やデビアス (現 Element Six) の工業用ダイヤモンド部門において、それぞれ独自に HPHT 処理関連の特許が取得されている。1994 年には、GE 社による CVD 合成ダイヤモンドの HPHT 処理を用いた“靱性の改善”及び“結晶欠陥の軽減”等に関する一連の米国特許が出願され受理されている (Schmetzer, 2010)。近年では電子デバイス用の高品質ダイヤモンドの必要性から、CVD 合成ダイヤモンドに対する HPHT 処理が実験的に行われている (Charles et al., 2004)。

1970年代末に取得されたそれぞれの特許の満期や、90年代の工業用ダイヤモンドにおけるHPHT処理の研究が、一連の宝飾用ダイヤモンドへの応用の布石となっている。また、一部には近年台頭してきた中国の安価な工業用合成ダイヤモンド製品との競合が困難となったため、ダイヤモンド合成に関わる企業が宝飾用天然ダイヤモンドのHPHT処理に事業転換したとも考えられる。

1999年4月に、GE社が処理したダイヤモンドをアントワープに設立されたペガサス社(LKIの出資会社)が販売すると発表された。LKI社によると、この処理はダイヤモンドの色、光沢、輝きの質を改善するもので、恒久性があり、看破は不可能とされた。処理方法については、ある種の褐色を無色化することのみが伝えられ、具体的には公表されなかったが、後にⅡ型の褐色ダイヤモンドがHPHT処理されたものであることが認められた (北脇, 2003)。

1999年12月にNovaDiamond社によるHPHT処理ダイヤモンドが公表された。これは、先に発表されたGEPOLがⅡ型なのに対し、Ⅰ型の褐色ダイヤモンドを独自のHPHT処理技術により黄色~緑色に改変するものである。NovaDiamond社はNovatek社の完全出資会社で、HPHT処理されたダイヤモンドを宝石市場に提供する目的で設立されている。HPHT処理はダイヤモンドを合成する技術があれば可能である。従って処理を公表しているGE社及び、NovaDiamond社以外にも設備と技術があれば処理を行うことが可能である。現在、ロシアでは公にはされていないが、年間相当量が処理されていると思われる。その他、中国、韓国、イスラエル等でもHPHT処理が行われている可能性が指摘されている (北脇, 2003)。

②HPHT 処理実験

本研究では、褐色ダイヤモンド総計33個についてHPHT処理を行い、処理前後のキャラクタリゼーションを行った。内訳はⅡa型20個、Ⅱb型3個及びⅠa型

16個である。HPHT処理に因る色の変化は、Ⅱ型の褐色は通常褐色味が除去されて無色になるが、一部はピンク色になる。また、Ⅱb型の灰褐色は青色となる。Ⅰ型の褐色は黄色～緑色に変化する。以下にそれぞれのタイプについて処理前後の変化について記載する。

a. 【Ⅱa型褐色】

5個のⅡa型の褐色ダイヤモンドを物質材料研究機構のベルト式高压装置を用い6Gpa、1800℃の条件で5時間HPHT処理を行った。結果、褐色味はある程度除去されたが一部に残った。同様に住友電工の装置を用いて同様条件で6個のHPHT処理を行ったが、外観の変化はほぼ同様であった。これに対して宝石ダイヤモンドのHPHT処理を商業的に行っている米国のSuncrest Diamonds社に処理を依頼した8個はほぼ無色に変化した (Fig.4-(3)-1)。同社による処理の温度圧力は公表されていないが、GE社等の特許によると7.6～9Gp、2200℃～2600℃の高温高压であると考えられる (Anthony et al., 2002)。



Ⅱ型ダイヤモンドの褐色の原因は塑性変形に関連する歪によると考えられていたが

(Fritsch, 1998)、近年の研究では、60個程度のvacancy clustersの集合が褐色の直接の原因とする考えが示されている

(Hounscome, 2006)。

HPHT処理により、ダイヤモンドは表面がエッチングを蒙るため、再研磨が必要となる (Fig.4-(3)-2)。また、処理前に劈開等が存在すると破断したり、グラファイト化する負の要因となる

(Fig.4-(3)-3)。

処理前に観察される

交差偏光下での歪複屈折は処理後も変化は認められない。

Fig.4-(3)-4は、処理前後の紫外-可視分光分析の結果である。処理前には可視部の長波長領域から紫外域にかけて緩やかな吸収が認められる。処理後にはこれらの吸収がなくなり、220nmまでほぼ透過している。



Fig.4-(3)-2. 処理後の表面状態

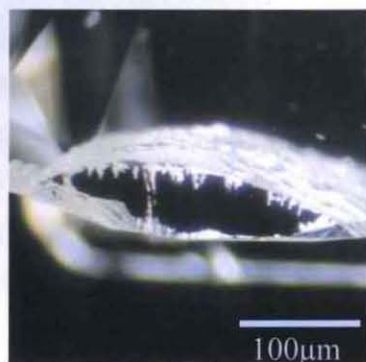


Fig.4-(3)-3. 処理後のグラファイト化

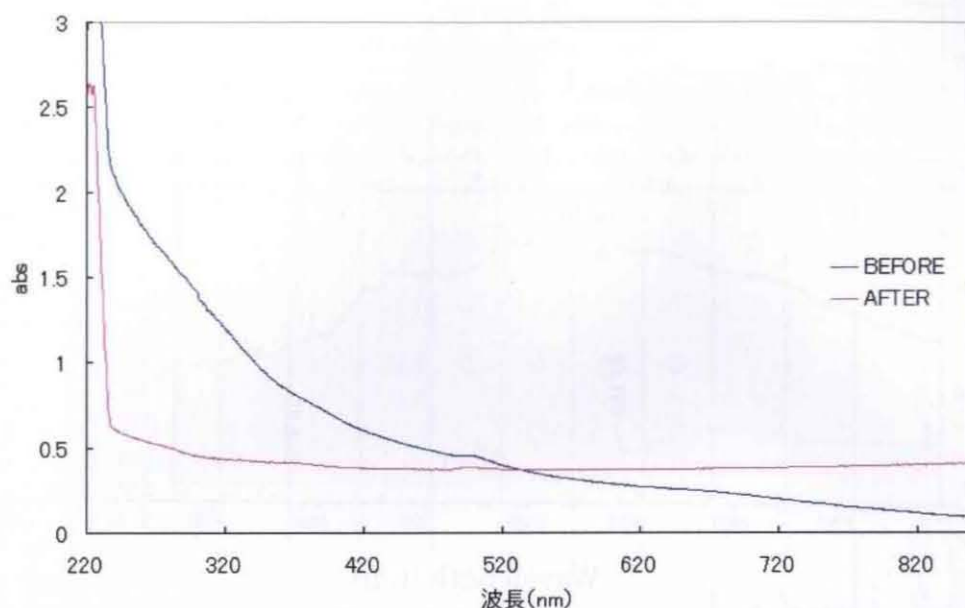


Fig.4(3)-4. II型褐色ダイヤモンドの HPHT 処理前後の吸収スペクトル

Fig.4(3)-5 に II 型褐色ダイヤモンドの Suncrest Diamonds 社による処理前後の 514nm laser による PL スペクトルを示す。処理前に存在していた 741nm (GR1) は完全に消失しており、その他にも 579nm, 569nm, 566nm, 537nm もほぼ消失している。

Fig.4(3)-6 は他の Suncrest Diamonds 社による処理前後の 514nm laser による PL スペクトルである。処理前に強い強度を示していた 575nm (NV^0) と 535nm は強度の低下が認められ、処理後は 637nm(NV^-)の強度が上昇している。

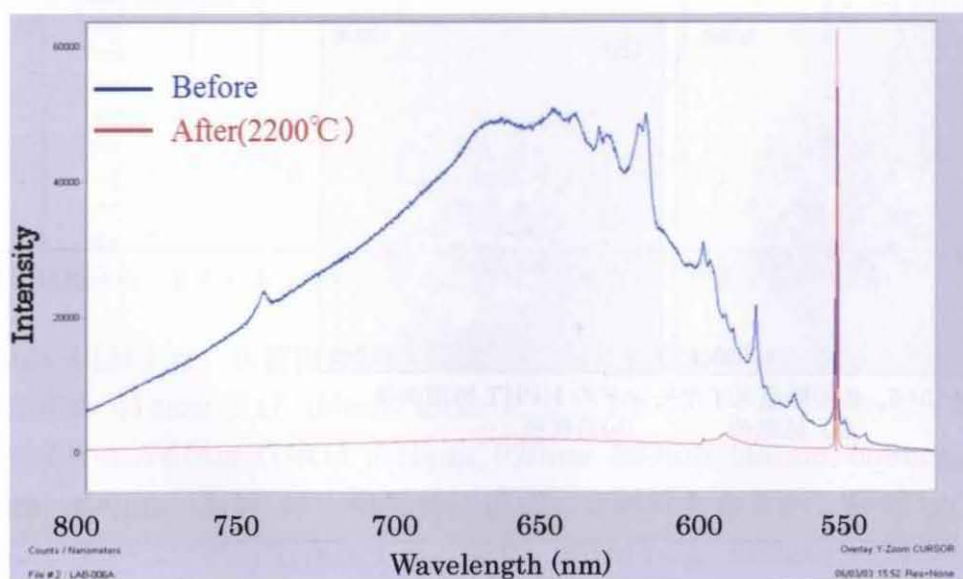


Fig.4(3)-5. II型褐色ダイヤモンドの HPHT 処理前後の PL スペクトル(514nm Laeser)

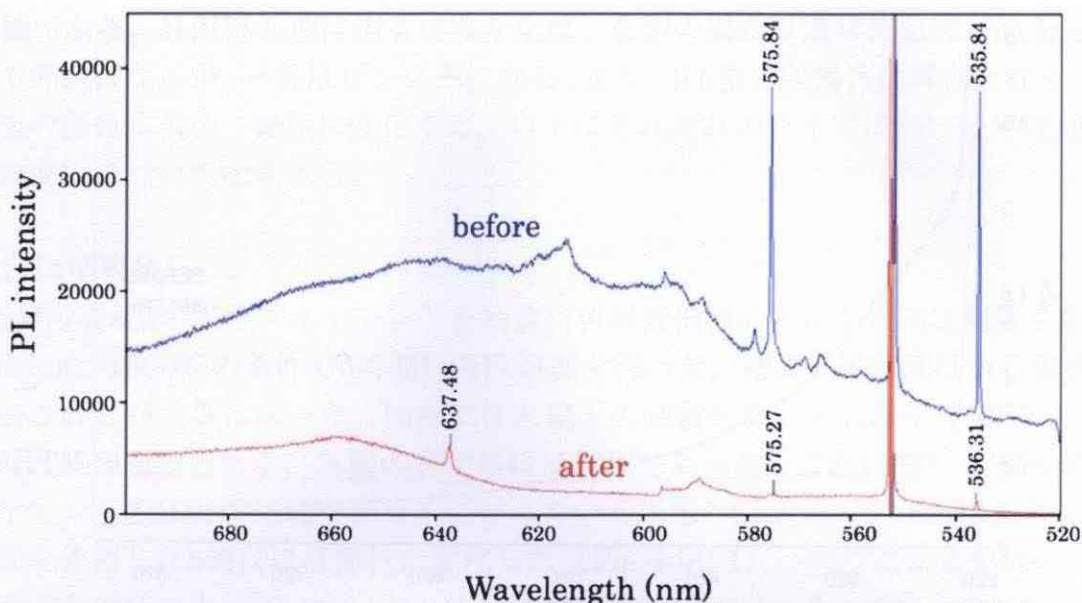


Fig.4-(3)-6. II型褐色ダイヤモンドの HPHT 処理前後の PL スペクトル(514nm Laaser)

II型の褐色を HPHT 処理すると、たいていは褐色味が除去されて無色に向かうが、稀にピンク色に変化するものがある。

Fig.4-(3)-7 は、物質材料研究機構のベルト型装置で 6Gpa、1800℃の条件で 5 時間 HPHT 処理を行った一連の実験で偶発的にピンク色が得られたものである。1800℃は、商業的に無色化を目的に施されている処理温度よりも低く、そのため、歪の除去 (vacancy clusters の消滅) が不完全であった可能性が高い。



Fig.4-(3)-7. II型褐色ダイヤモンドの HPHT 処理前後
(a) 処理前 (b)処理後

Table.4-(3)-1. II型褐色ダイヤモンドの HPHT 処理(1800℃)による
PL スペクトルの変化(514nm,488nm Laser)

sample No.	No.2(住友)		No.3(住友)		No.7(住友)		No.8(住友)		No.11(住友)		No.15(住友)			
condition	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	PL(nm)	
colour	L.Br	K-L	L.Br	K-L	L.Br	K-L	L.Br	K-L	L.Br	K-L	L.Br	K-L		
comment	II a-type		II a-type		II a-type		II a-type		II a-type		II a-type			
Laser(nm)	PL(nm)												PL(nm)	
514	741				○	×	○	×	○	↓			741	
	739												739	
	732	○	○										732	
	726												726	
	710			○	×	○	○	○	○				710	
	703												703	
	693							☆			☆		693	
	692							☆			☆		692	
	673										○		673	
	668												668	
	666										○		666	
	657										○		657	
	655										○		655	
	637					○	○		○		○		637	
	630			○	○					○	○		630	
	615	○	○					○	×	○	○		615	
	612	○	×		○	○	○						612	
	579	○	○	○	↓	○	○	○	×	○	○	○	×	579
	576	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			576
	575											○	×	575
	569	○	○	○	○			○	×			○	×	569
	567													567
	566	○	○	○	○	○	○	○	○			○	×	566
	558	○	○	○	×			○	×	○	↓			558
	542													542
	537			○	×			○	×	○	↓			537
	535	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			535
	525	○	×											525
	523													523
488	796												796	
	780												780	
	768												768	
	743												743	
	505	○	↓			○	○	○	○	○	↓	○	×	505
	503	○	○	○	↑	○	○	○	○	○	↓	○	○	503
	496													496
496	○	↓	○	×								○	×	496

□ は処理前後で変化のあったピーク

□ は処理により新たに出現したピーク

Table.4-(3)-1 は、II型褐色ダイヤモンドの住友電工社によるおよそ 1800℃の処理前後の 514nm 及び 488nm laser による PL スペクトルである。処理前に存在していた 741nm (GR1) ,615nm, 579nm, 569nm, 566nm, 558nm, 537nm, 505nm, 496nm (H4) は、処理後に消失した試料もあるが、軽減したのみで消失はしていない試料も存在する。また、692nm と 693nm の対のピークが処理後に現れた試料が見られた。

Table.4-(3)-2. II型褐色ダイヤモンドの HPHT 処理(2200℃以上)による
PL スペクトルの変化(514nm,488nm Laser)

sample No.	No.1 (SD)		No.4 (SD)		No.5 (SD)		No.6 (SD)		No.9 (SD)		No.10 (SD)		No.12 (SD)		No.13 (SD)		PL(nm)	
condition	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After		
colour	LBr	H-I	LBr	D-E	LBr	F-G	LBr	E-F	Br	F-G	Br	G	Br	E	Br	D		
comment	II a-type		II a-type		II a-type		II a-type		II a-type		II a-type		II a-type		II a-type			
Laser(nm)	PL(nm)																PL(nm)	
514	741				○	×	○	×	○	×	○	×	○	×	○	×	741	
	739		○	×													739	
	732											☆					732	
	726																726	
	710	○	×	○	×				○	×							710	
	703											☆					703	
	693																693	
	692																692	
	673																673	
	668					○	×										668	
	666																666	
	657					○	×	○	×			○	×				657	
	655																655	
	637		○		○	○	↑	○	○		○		○	×	○		637	
	630	○	×								○	×	○	×	○	×	630	
	615	○	×	○	×					○	×			○	×		615	
	612										○	×		○			612	
	579	○	×	○	×	○	×	○	×	○	×			○	×		579	
	576	○	↓	○	↓	○	○			○	↓						576	
	575							○	×					○	○		575	
	569	○	×	○	×			○	×	○	×	○	×				569	
	567											○	×				567	
	566			○	×	○	×	○	×	○	×	○	×			○	×	566
	558	○	×	○	×					○	×	○	×	○	×			558
	542			○	×													542
	537	○	×	○	×					○	×			○	↓			537
	535	○	↓	○	↓	○	○			○	↓	○	×	○	×			535
	525	○	×															525
	523	○	×															523
488	796		☆		☆		☆		☆		☆		☆		☆		796	
	780																780	
	768		☆		☆		☆		☆		☆		☆		☆		768	
	743		☆		☆		☆		☆		☆		☆		☆		743	
	505																505	
	503	○	○	○	○	○	○	○	↓	○	○	○	↓	○	↓	○	503	
	498																498	
	496	○	×	○	×	○	×		○	×	○	×					496	

■は処理前後で変化のあったピーク

□は処理により新たに出現したピーク

Table.4-(3)-2 は、II型褐色ダイヤモンドを Suncrest Diamonds 社による
およそ 2200℃以上の処理前後の 514nm 及び 488nm laser による PL スペクトル
である。処理前に存在していた 741nm (GR1) が完全に消失している他に、
住友電工社による 1800℃の処理では残存していた 710nm, 657nm, 615nm,
579nm, 569nm, 566nm, 558nm, 537nm, 496nm (H4) も完全に消失した。
また、488nm laser による測定で、796nm, 768nm, 743nm の 3 つ一組のピーク
が新たに出現した。これらのピークはいずれも非常に弱く、514nm Laser で
検出することがあるが、488nm での検出効率が良い。この一連のピークの帰属
は不明で、いかなる文献にも記載がない。ピークはややブロードではあるが、
波長の異なる Laser でも検出するのでラマン散乱ではなく、明らかに PL では
ある。本研究で調査した他の商業的に HPHT 処理が施された多くのダイヤモンド
からも 796nm, 768nm, 743nm の 3 つ一組のピークが検出されており、検出
された場合は高温下での HPHT 処理の検出に極めて有効な指針となる。

b. 【Ⅱb型褐色】

Ⅱb型のダイヤモンドは、通常含有ホウ素の影響で青色もしくは灰青色を呈している。そのホウ素に因る青色に褐色味が加味されると独特の青味のある褐色となる。このホウ素含有の褐色Ⅱb型ダイヤモンドはⅡ型褐色ダイヤモンドの中でもさらに数10個に1個の割合しかない。このⅡb型褐色ダイヤモンド3個について物質材料研究機構のベルト式高圧装置を用い6Gpa、1800℃の条件で5時間HPHT処理を行った。その結果、褐色味はわずかに除去されたがほとんど変化が見られなかった。引き続いて米国のSuncrest Diamonds社において、およそ8Gp、2200℃のHPHT処理を重ねて行ったところ、褐色味は完全に除去されて青色となった (Fig.4-(3)-8)。



Fig.4-(3)-8. Ⅱb型褐色ダイヤモンドのHPHT処理前後

処理前に洋梨型のカットの先端付近に存在した小さな初期劈開が処理後には白い羽毛状の傷として広がっている。HPHT処理の宝石ダイヤモンドへの負の効果の1つである。処理前に観察された交差偏光下での歪複屈折は処理後も変化は認められない。紫外-可視分光分析では処理後に存在した500nm以下の緩やかな吸収が消滅し220nmまでほぼ吸収がなくなる。

Fig.4-(3)-9にⅡb型褐色ダイヤモンドのSuncrest Diamonds社による処理前後の514nm laserによるPLスペクトルを示す。処理前に存在していた強い741nm (GR1)のピークは完全に消失しており、その他にも579nm, 566nm, 546nm, 537nmもほぼ消失している。

Fig.4-(3)-10は他のSuncrest Diamonds社による処理前後の488nm laserによるPLスペクトルである。処理前に存在していた503.5nm (3H)のピークは、1800℃の処理において完全に消滅している。また処理前に存在していた540.6nmピークの小さなピークも処理後には完全に消滅している。503.5nm (3H)は、ダイヤモンド中の格子間に位置する1つの炭素原子に因るものと考えられており (Zaitsev, 2001)、本研究のカラーダイヤモンドの一連の研究においてⅡb型青色天然ダイヤモンドには必ず検出されることが分かった。503.5nm (3H)は、高濃度の窒素を含有するダイヤモンドでは500℃以上の加熱で消失するとされているが (Walker, 1979)、本研究のⅡbダイヤモンドの

HPHT 処理においては 3 個中 1 個については 1800℃ で消滅しないものがあった。引き続き 2200℃ においては完全に消滅し、新たに 503.2nm (H3) が形成されたものがあった。H3 センタは、わずかに残存もしくは形成された A 凝集体が空孔の 1 つと結合したために形成したと思われるが、その挙動は一定しておらず、1800℃ で生じた H3 センタが、引き続き 2200℃ の処理で消滅したものもある。

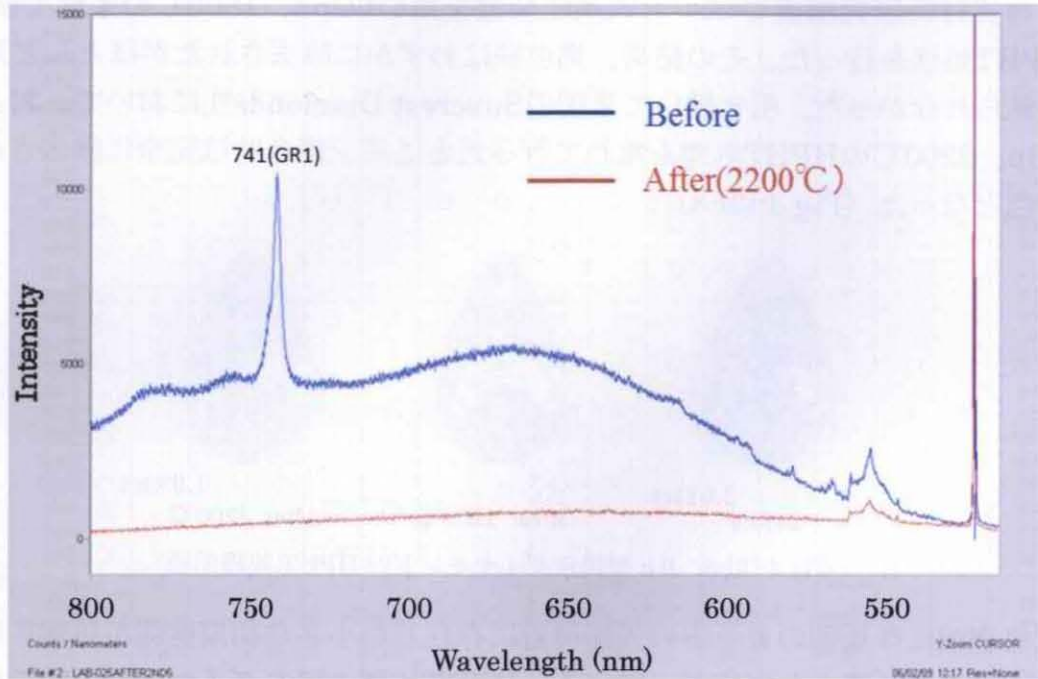


Fig.4-(3)-9. II b 型褐色ダイヤモンドの HPHT 処理前後の PL スペクトル(514nm Laaser)

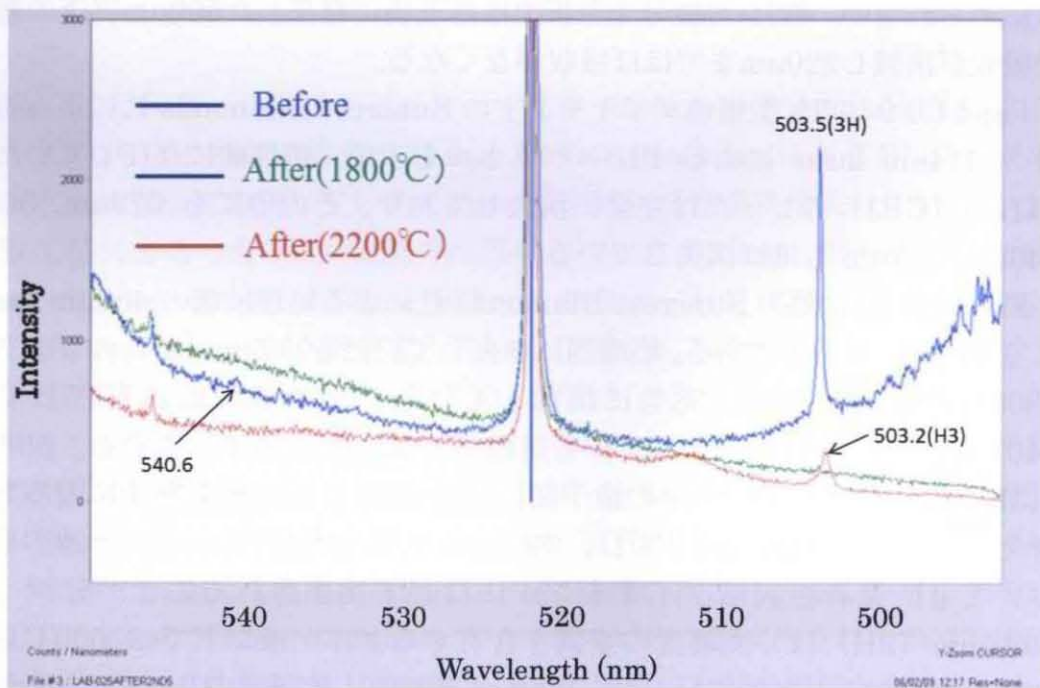


Fig.4-(3)-10. II b 型褐色ダイヤモンドの HPHT 処理前後の PL スペクトル(488nm Laaser)

Table.4-(3)-3 に物質材料研究機構で行った 6Gpa、1800℃での HPHT 処理の結果 (After1) と、引き続く米国の Suncrest Diamonds 社でのおよそ 8Gp、2200℃の HPHT 処理の結果 (After2) を纏めた。741nm (GR1) のピークは 2200℃の処理後にはすべて消失しているが、1800℃では軽減しているものの消失せずに残存しているものがあつた。741nm (GR1) センタは Ia 型ダイヤモンドでは通常 600℃以上の温度でピークが弱くなり、800℃以上でほとんどが消滅するが、窒素含有量の少ないダイヤモンドでは 900℃まで残存する (Collins, 2007)。また、重い高エネルギーのイオンを照射されたものは 1000℃まで消滅しない (Dobrinets et al., 2000)。しかし、本研究における II b 型のダイヤモンドにおいては 1800℃、5 時間の HPHT 処理で 741nm (GR1) が消失しないものが 3 個のうち 1 個に見られた。

Table.4-(3)-3. II b 型褐色ダイヤモンドの HPHT 処理(1800℃及び 2200℃以上)による PL スペクトルの変化(514nm,488nm Laser)

sample No.	LAB-025			LAB-031			LAB-035			sample No.
condition	Before	After1	After2	Before	After1	After2	Before	After1	After2	condition
colour	F.L.Br	F.L.Gray		Ft.Br	L.Gray.Blue		V.L.Br	Lt.Blue		colour
comment	type II b			type II b			type II b			comment
Laser(nm) PL(nm)										PL(nm)
633 986										986
514 741	○	×	×	○	↓	×	○	×	×	741
657								○		657
646								○		646
637			○		○			○		637
630	○	○	○				○	×	×	630
615	○	○	↓		○					615
612			○	○	×	×				612
579	○	○	×				○	×	×	579
575					○			○		575
566	○	○	×	○	↓	×	○	×	×	566
535	○	↓	↓							535
488 796										796
780										780
768										768
743										743
545	○	○	○	○	↓	↓				545
503.5	○	○	×	○	×	×	○	×	×	503.5
503.2			○		○	×				503.2
496										496

■ は処理前後で変化のあつたピーク

■ は処理検出の鍵となるピーク

c. 【I a型褐色】

14個のI a型の褐色ダイヤモンドを物質材料研究機構のベルト式高圧装置を用い6 GPa、1800℃の条件で5時間HPHT処理を行った。これらとは別の2個については米国のNovaDiamond社で処理を行った。同社による処理の温度圧力は6 GPa、2025℃で処理時間は30分程度である。処理に用いた14個のサンプルのうち8個はラウンド・ブリリアントにカットされたもので、6個は八面体原石に観察用窓の研磨を施したものである。16個のサンプルはすべてA凝集体とB凝集体の窒素を含有しており、B/Aの割合は20%～ほとんど100%までであった。窒素含有量の最大のもは500ppmであった。I型の褐色ダイヤモンドには、宝石用語で“brown grain”と呼ばれる褐色の色帯が内部に観察される。この褐色部は交差偏光下で強く歪んでおり、高次の干渉色が観察される。褐色の色帯は、地中で塑性変形を蒙ったことで生じるスリップ・バンドに起因している。

物質材料研究機構において6 GPa、1800℃で処理した後の外観は、すべてが褐色から黄色に変化した。また、褐色のスリップ・バンドに因る色帯が黄色に変化している (Fig.4-(3)-11)。交差偏光下に因る歪複屈折に変化は見られなかった。

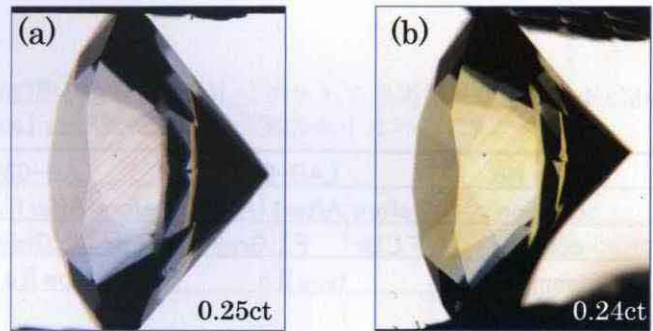


Fig.4-(3)-11. I型褐色ダイヤモンドのHPHT処理前後
(a) 処理前：褐色 (b) 処理後：黄色

Fig.4-(3)-12 にこれらの処理前後の

325nm laser による PL スペクトルを示す。処理前の14個中9個に存在していた491nmピークの強度はすべてにおいて減衰しており、処理前の1/5以下であった。処理前にほとんど見られなかった503.2nm (H3) が全てにおいて出現した。また、処理前にあった415.2nm (N3) のピーク強度が増加している。

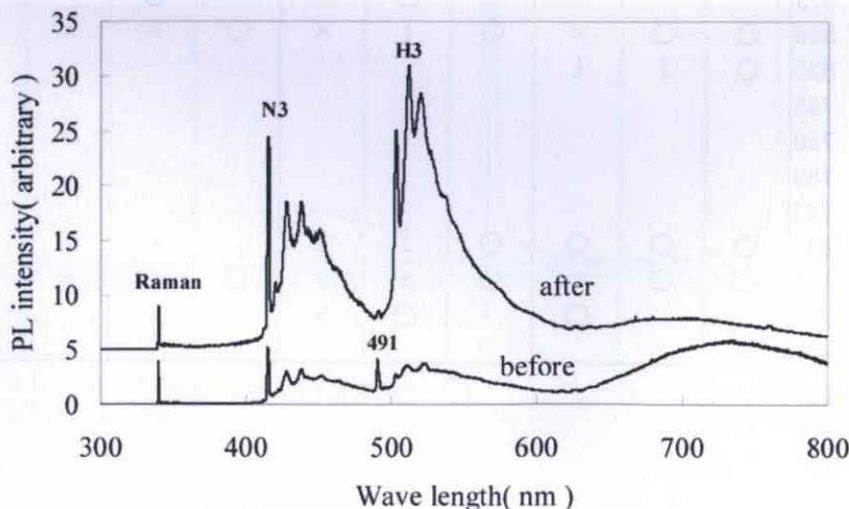


Fig.4-(3)-12. I型褐色ダイヤモンドのHPHT処理前後のPLスペクトル(325nm Laaser)

Fig.4-(3)-13 は、原石に観察窓用の研磨を施したサンプルの処理前後の CL 写真である。

処理前は N3 センタに因る青色発光の強弱が観察されるが、処理後は H3 センタに因る発光が増加している。

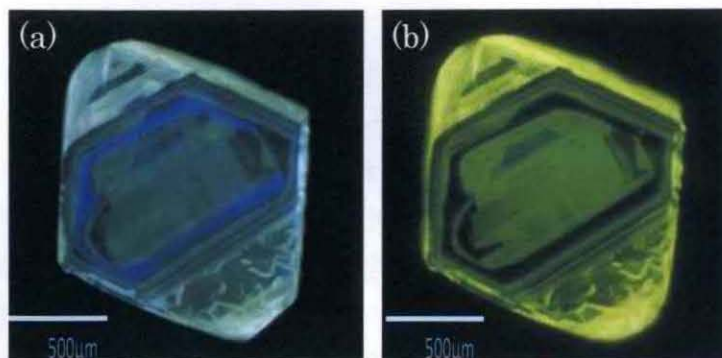


Fig.4-(3)-13. I 型褐色ダイヤモンドの CL トモグラフ
(a) 処理前 (b)HPHT 処理後

処理前のスリップ・バンドに伴う褐色は、明らかに塑性変形もしくは歪に関連したものである。おそらく塑性変形に伴い炭素の結合が部分的に途切れて、空孔が形成され、vacancy clusters が形成されていたものと推定される。処理によってこの vacancy clusters が消滅して褐色が除去される。と同時に塑性変形もしくは歪由来の 491nm ピークが減衰したことからある程度の歪は解消されたかもしれない。処理後はスリップ・バンドに存在する空孔と A センタが結合して H3 センタが形成されたものと考えられる。

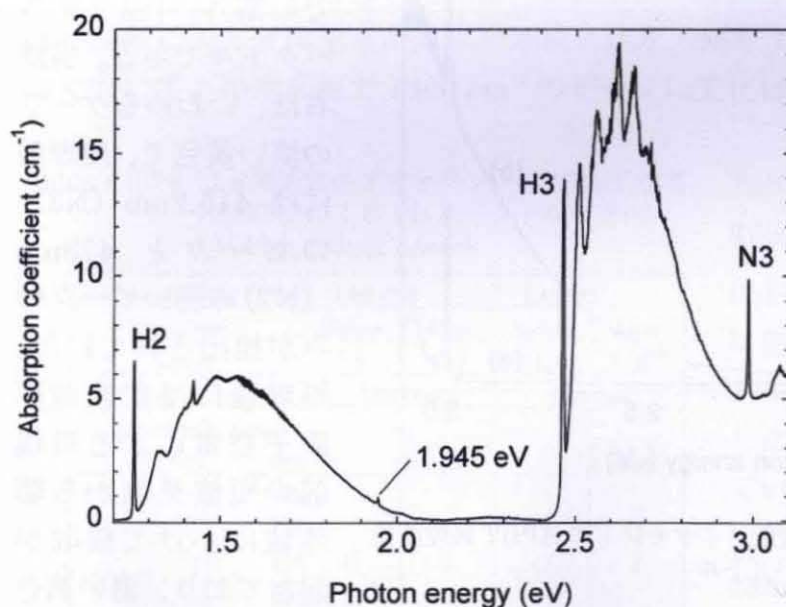


Fig.4-(3)-14. I a 型褐色ダイヤモンドの HPHT 処理前後の吸収スペクトル

Fig.4-(3)-14 は米国の NovaDiamond 社で 6Gp、2025℃の条件で処理を行った試料の液体窒素温度での紫外・可視分光スペクトルである。処理前にはほとんど存在しなかった H3 センタの強度が増加しており、N3 も増加している。また、処理前には存在しなかった H2 センタが形成している。H2 センタ

は、 $[\text{NVN}]^-$ で、H3 センタが負の電荷を帯びたものである。986nm にゼロフォノン線があり、サイドバンドが可視光に及ぶため、ダイヤモンドの緑色の原因となる。従って、2025℃以上で処理された NovaDiamond 社のダイヤモンドは緑黄色を呈している。

I 型の天然ダイヤモンド中の窒素はほとんどが凝集している。自然界における $1000^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ の温度においてはこれらの凝集は地質学的な時間によって成し遂げられるが、実験室における短い時間での凝集には高温が必要になる。しかし、 2000°C 近い高温に晒すと、窒素は凝集するとともに一部は解離して置換型窒素を形成するため完全な凝集を作ることは困難である (Collins et al., 2000)。この高温での処理で形成された置換型窒素の余剰電子が H2 センタの形成に関与していると考えられる。

d. 【I a型淡黄色 (ケープ)】

米国の NovaDiamond 社で処理された 2 個の I a 型淡黄色ダイヤモンドの処理前後を分析した。同社による処理の温度圧力は 6Gp、 2025°C で処理時間は 30 分程度である。処理されたサンプルは両者ともに A 凝集体と B 凝集体の窒素を含有しているが、B 凝集体が優勢であった。窒素含有量の最大のものは 600ppm 以上であった。交差偏光下において塑性変形の痕跡は認められなかった。

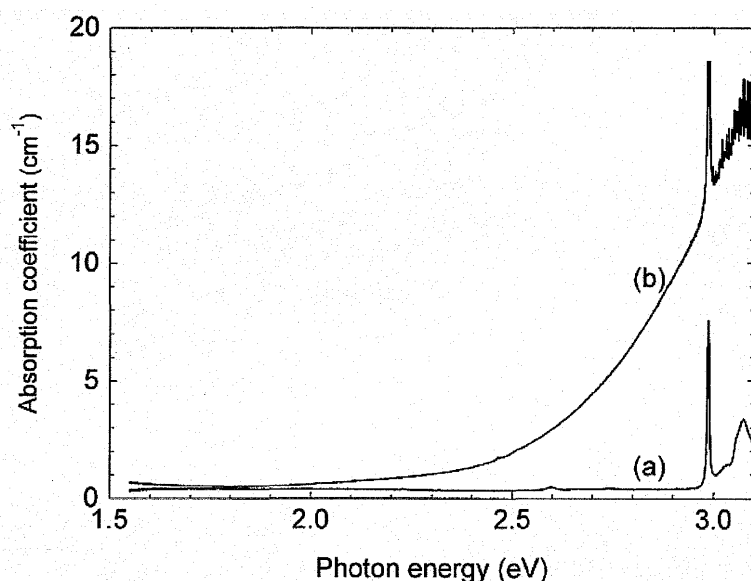


Fig.4-(3)-15. I a 型淡黄色ダイヤモンドの HPHT 処理前後の吸収スペクトル

Fig.4-(3)-15 は、処理前後の液体窒素温度での紫外・可視分光スペクトルである。当該石は、いわゆるケープの淡い黄色で、処理前には 415.2nm (N3) のピークと 478nm (N2) の弱いピークのみが検出されていた。処理後には置換型単原子窒素による可視部の短波長側から紫外域にかけて吸収が起きており、濃い黄色に変化している。赤外

領域には、処理前には検出されなかった置換型単原子窒素による 1344cm^{-1} のピークが検出され、新たに 1480cm^{-1} のピークが検出された。 1480cm^{-1} のピークは、 $2500\sim 2750^{\circ}\text{C}$ における HPHT 処理で出現したことがかつて報告されている (Kiflawi et al., 1998)。I 型褐色ダイヤモンドと異なり、当該ダイヤモンドはほとんど塑性変形の影響をこうむっていない。従って、処理中に空孔の開放が起こらず、H3 センタはほとんど形成されなかったと解釈できる。

e. 【I a型淡黄色 (1480タイプ)】

2個のI a型淡黄色で赤外領域に 1480 cm^{-1} のピークを有する天然ダイヤモンドを米国のSuncrest Diamonds社でおよそ8Gp、 2200°C のHPHT処理を行った。 1480 cm^{-1} のピークは、前項のI a型の淡黄色（ケープ）ダイヤモンドをHPHT処理することによって生じることを確認したが、稀に未処理と思われる天然ダイヤモンドにも見られることがある。ここでは、 1480 cm^{-1} のピークを有する未処理の天然ダイヤモンドをHPHT処理することでどのような変化が生じるのか、または変化しないのかを確かめた。



Fig.4-(3)-16. I a 型淡黄色ダイヤモンド
(a) 処理前 (b)HPHT 処理後

その結果、処理前に淡黄色であったものが、処理後には濃黄色に変化した

(Fig.4-(3)-16)。この変化は、前項のI a型淡黄色と同じく処理後には置換型単原子窒素が形成されたためである。

このタイプのダイヤモンドは、交差偏光下においてもほとんど塑性変形の影響が認められない。従って、HPHT処理中に空孔の開放が起こらないために、H3 センタはほとんど形成されず、A 凝集体の解離に因る置換型窒素のみが形成されたと解釈できる。また、赤外分光分析において、処理前後で 1480 cm^{-1} のピークに変化は認められなかった。

Table.4-(3)-3. I a型淡黄色ダイヤモンドのHPHT処理
(2200°C)によるPL スペクトルの変化
(514nm,488nm Laser)

sample No.		LAB-036		LAB-037	
condition		Before	After	Before	After
colour		F.Y	F.I.Y	F.L.Y	F.I.GY
comment		1480type		1480type	
Laser(nm)	PL(nm)				
633	986		○		○
514	741			○	○
	710			○	○
	637	○	↓	○	↓
	588	○	×		
	575	○	↓		
	563			○	○
	558				
	555	○	○	○	○
	539	○	○	○	○
	537	○	○	○	○
488	796				
	503.5				
	503.2	○	○	○	○
	496	○	×	○	×

■は処理前後で変化のあったピーク □は処理検出の鍵となるピーク

Table.4-(3)-3 に示すように、325nm laser によるPL分析において2個のサンプルともに処理後に637nm(NV-)及び575nm (NV⁰) の強度が低下した。また、処理前に存在していた588nm ピークは処理後に消滅した。

488nm laser によるPL分析において、処理前後で503.2nm (H3) の強度にほとんど変化はなかったが、496nm (H4) は2個とも処理後に消滅した (Fig.4-(3)-17)。

これは H3 センタよりも H4 センタの方が高温では不安定なためである。I a 型ダイヤモンドでは、H4 センタは 1300°C までは安定であるが、1600°C で急激に減少し、1650°C で完全に消滅するとされている (Collins et al., 2005)。633nm laser による PL 分析において、2 個とも処理後に 986nm (H2) センタが出現した (Fig.4-3-18)。この H2 センタは I 型褐色ダイヤモンドの HPHT 処理と同様に解離して発生した置換型窒素による余剰電子が H3 センタに捕獲されて形成したと考えられる。

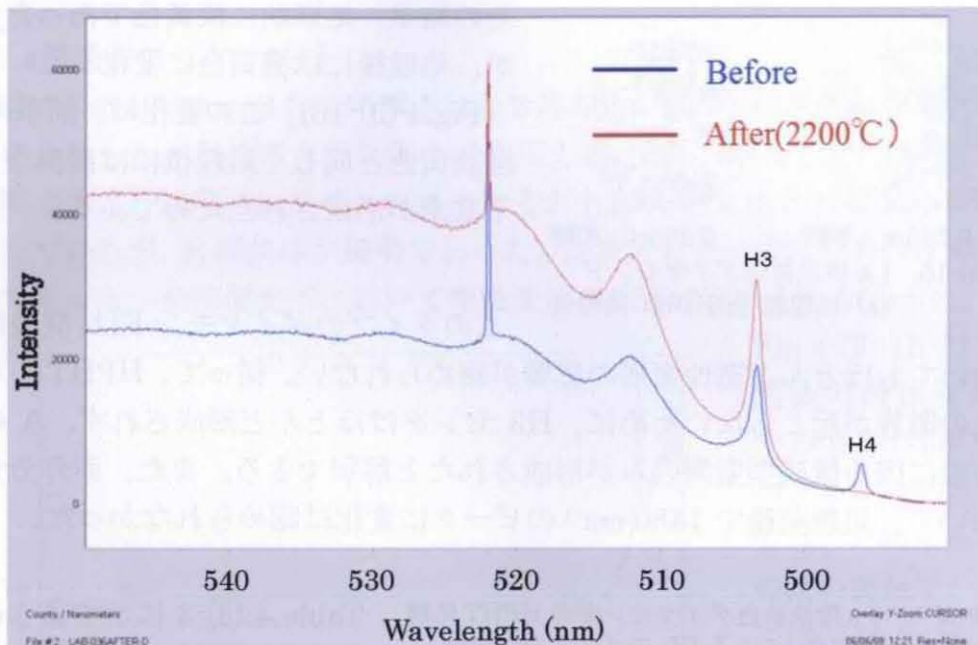


Fig.4-(3)-17. I a 型淡黄色ダイヤモンドの HPHT 処理前後の PL スペクトル(488nm Laeser)

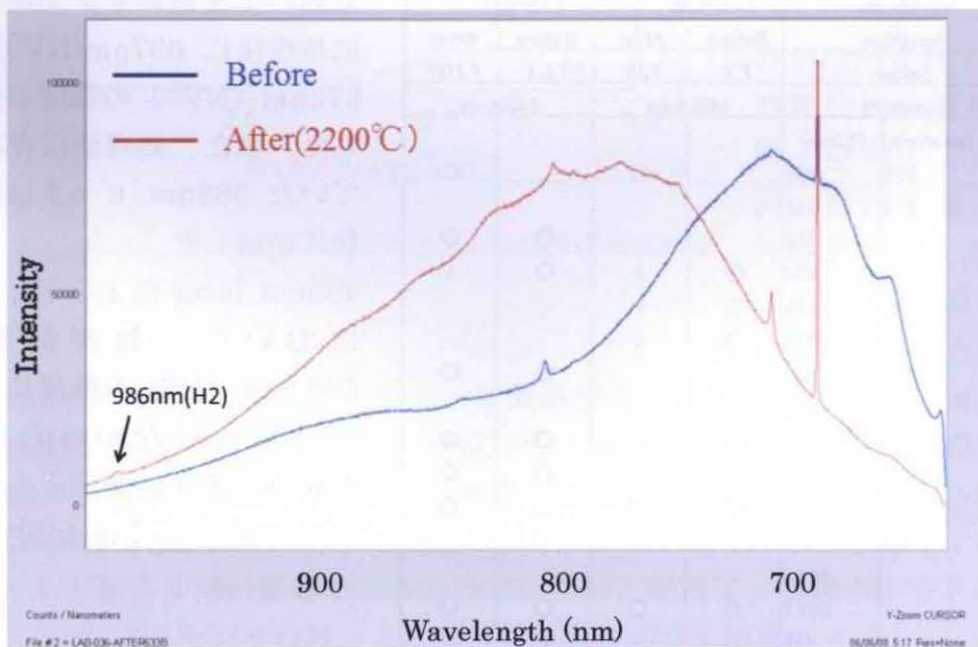


Fig.4-(3)-18. I a 型淡黄色ダイヤモンドの HPHT 処理前後の PL スペクトル(633nm Laeser)

I a 型の淡黄色ダイヤモンドの HPHT 処理実験において 1480 cm^{-1} のピークが発生すること分かった。このピークの帰属については不明であるが、過去の文献においても $2500\sim 2750^{\circ}\text{C}$ における HPHT 処理で出現したことが報告されている (Kiflawi et al., 1998)。従って、 1480 cm^{-1} ピークの存在は HPHT 処理が施された可能性を強く示唆する。しかしながら、未処理と思われる淡黄色の天然ダイヤモンドでも 1480 cm^{-1} ピークを有するものが存在し、未処理の特徴として H4 センタが共存していることが分かった。

③HPHT による色変化のメカニズム

a. 【II型ダイヤモンド】

Fig.4-(3)-19 に II 型ダイヤモンドを HPHT 処理することによって生じた色変化のメカニズムを描画した。II a 型の褐色ダイヤモンドは塑性変形に関連する歪を伴っている。直接的な褐色の要因は *vacancy clusters* と考えられており (Hounscome, 2006)、HPHT 処理により褐色の要因が除去されると無色化する。この過程において稀にピンク色が生じることがある。*vacancy clusters* が完全に除去されずに軽減することでピンク色に関与すると推定される。

II b 型の灰褐色～青褐色のダイヤモンドは、HPHT 処理によって褐色味が除去されると同時に、ホウ素が色として機能する電荷状態となることで青色が発現する。

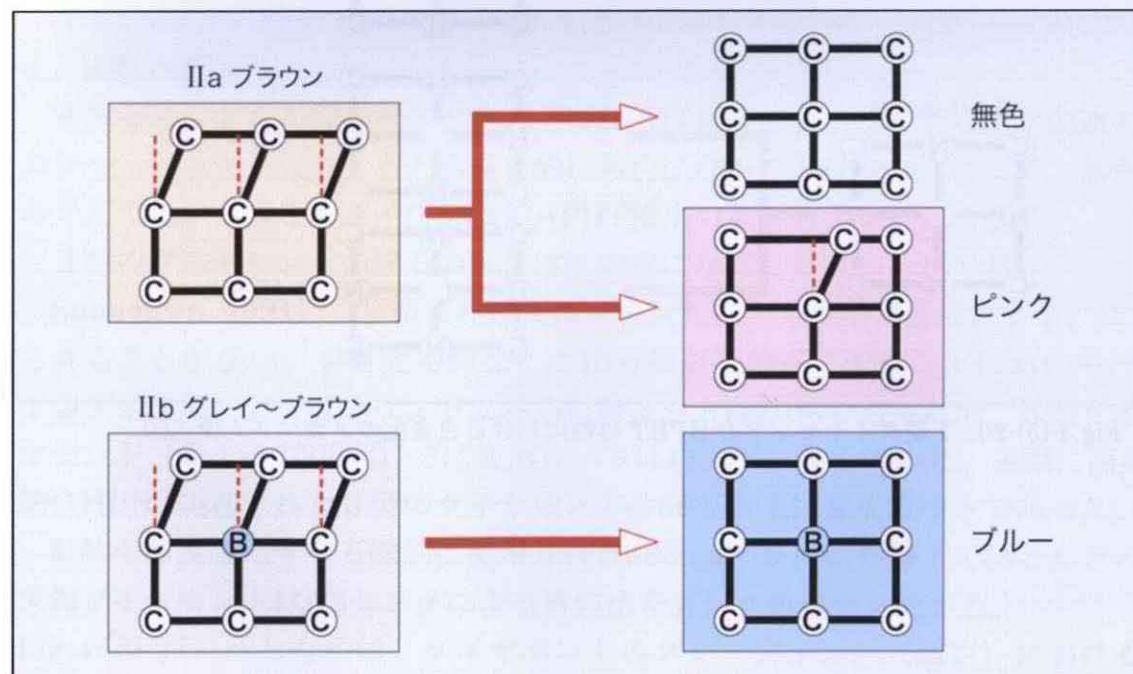


Fig.4-(3)-19. II 型ダイヤモンドの HPHT 処理における色変化のメカニズム模式図

b. 【I型ダイヤモンド】

Fig.4(3)-20 は、I 型ダイヤモンドを HPHT 処理することによって生じた色変化のメカニズムを描画した。I 型ダイヤモンドでは、HPHT 処理によって褐色味が除去されるだけでなく、新たな窒素関連のカラーセンタが生じる。従って、I 型のダイヤモンドを淡色化することはできても無色化することは不可能である。塑性変形を蒙った I 型の褐色ダイヤモンドでは、処理後にスリップ・バンドに存在する空孔と A センタが結合して H3 センタが形成されて黄色に変色する。より高温では、負の電荷を有する H2 センタが形成されて緑色に変色する。塑性変形を蒙っていない Ia 型のダイヤモンドでは、このプロセスに空孔が関与しない。A センタが解離して C センタを形成することで黄色に変色する。もしくは N3 センタのへの凝集が進行し、黄色味が強化される。

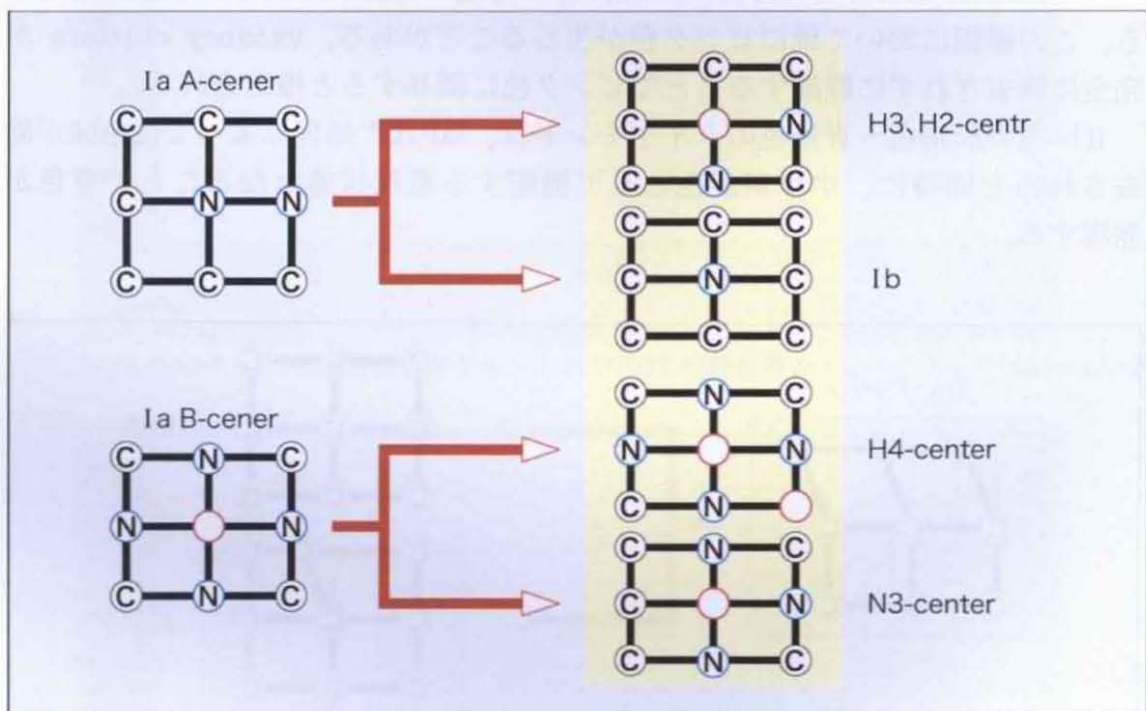


Fig.4(3)-20. I 型ダイヤモンドの HPHT 処理における色変化のメカニズム模式図

4-(3).④HPHT 処理の検出

1999年3月に行われたLKIの発表では、宝石ダイヤモンドに施されたHPHT処理の検出（看破）は不可能とされ、宝飾ダイヤモンドの業界関係者を不安にさせた。その後、国際的な宝石鑑別機関では各国の大学等の研究施設との連携による研究が開始された。本研究においても物質材料研究機構やKing's College Londonとの共同研究も含めてHPHT処理前後の精力的な研究を行い、現在ではかなりのレベルまで処理の検出が可能となっている。以下に、HPHT処理の判別特徴をダイヤモンドのタイプ別に纏める。

a. 【Ⅱ型】

窒素をほとんど含有しない（通常、分析で使用するFTIRなどの赤外分光法で検出できない1ppm以下）ダイヤモンドはⅡ型に分類される。Ⅱ型はさらに他の不純物も含まないタイプⅡa型とホウ素を含有するタイプⅡbに細分される。Ⅱa型のダイヤモンドは本来無色で、Ⅱb型は青色であるが、塑性変形をこうむること（vacancy clustersの形成）により褐色を帯びている。この褐色を除去する目的でⅡ型褐色ダイヤモンドに対してHPHT処理が施される。処理に因る歪除去（実際にはvacancy clustersの破壊）の程度によってはⅡa型の褐色はピンク色になることがあり、Ⅱb型の褐色は褐色が除去されるとともにホウ素が機能して青色になることがある。従って、Ⅱ型に分類される無色、ピンク色及び青色ダイヤモンドはすべてHPHT処理された可能性を考慮する必要がある。

i. Ⅱ型の選別

窒素を含有するⅠ型のダイヤモンドはHPHT処理によって新たな窒素関連のカラー・センタが生成するため基本的に無色になることはない。従って、無色のダイヤモンドはこのタイプ分類がHPHT検出の第一ステップとなる。

Ⅱ型のダイヤモンドの原石の形状は不定形になることが知られており（Sunagawa, 1991）、歩留まりゆえにファンシー・カット（変形カット）にされることが多い。本研究で調査した10万個以上のダイヤモンドにおいて、Ⅰ型ダイヤモンドではラウンド以外の変形カットは20%であったが、Ⅱ型ダイヤモンド（およそ7000個）では変形カットは約50%に及んでいた。実際に商業的にHPHT処理されたⅡ型のダイヤモンドの50%以上は変形カットであった。

鉱物の簡易鑑定や宝石鑑別に使用される365nmの長波紫外線下でほとんどの天然ダイヤモンドはN3センタによる青白色やピンク色蛍光を発する。

Fig.4-(3)-21に示したのは、ダイヤモンドのグレーディング（鑑定）における紫外線蛍光の色と強度の統計である。None（なし）とされたものの割合が高いが、これはカラー・グレーディング（色の等級づけ）に影響を及ぼす蛍光強度

がないという意味（黄色味の程度を検査する際、青色の強い蛍光を発する試料は見かけの等級を誤認し易い）で、実際にはわずかな青色蛍光を発している。従って、Noneも青色蛍光に含めると90%以上がN3センタに因る紫外線蛍光を発している。これに対してⅡ型の無色ダイヤモンドは、紫外線下での蛍光が全く無いが極めて弱いものがほとんどである。

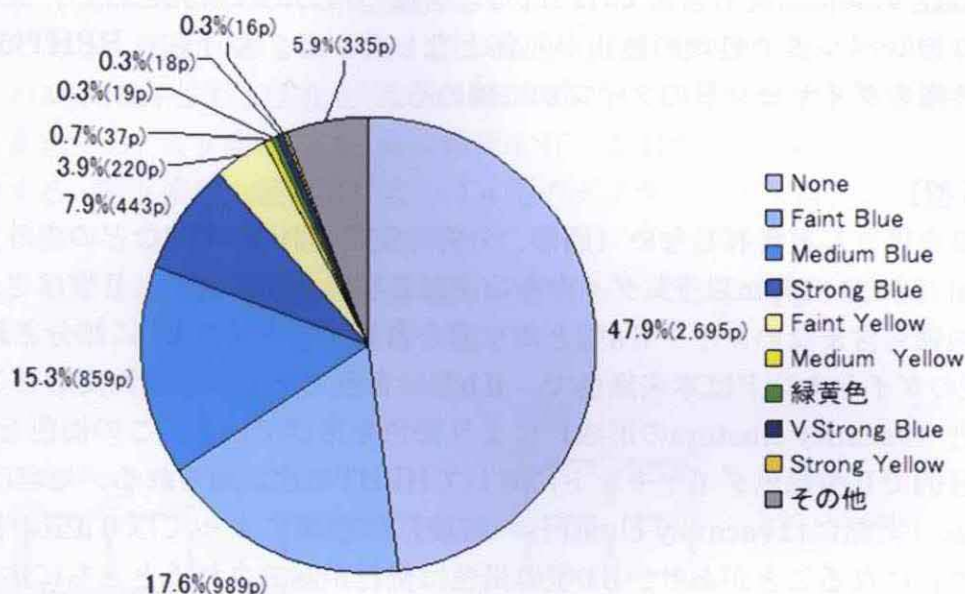


Fig.4-(3)-21. カラーグレーディングにおける紫外線蛍光の色と割合

交差偏光下では、Ⅱ型ダイヤモンドには塑性変形によって生じる独特の“タミ・マツ”構造と呼ばれる歪複屈折が見られる。

ダイヤモンドの赤外吸収において 1 フォノン領域 ($1332 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$) は、窒素不純物による特徴的な吸収が認められ、Ⅱ型ダイヤモンドには吸収が認められない。従って、ダイヤモンドのタイプ分類を行うには FTIR による赤外分光測定が最も有効で正確性が高い。C センタ等のわずかな吸収の検出には 1 cm^{-1} 以上の分解能が必要となるが、タイプ分類であれば 16 cm^{-1} でも問題はない。多数個を短時間で測定するためには、通常測定モードではなく、モニター測定が有効である。この方法は機械的には常に測定中の状態を保ち、試料を連続して取り替えることにより、1 個あたりの分析を数秒で行うことができる。

ii. フォトルミネッセンス分析

現在、Ⅱ型ダイヤモンドのHPHT処理の検出に最も有効なのが、フォトルミネッセンス(PL)法による分析である。PL法はダイヤモンドに含まれる原子レベルのわずかな欠陥を高感度で捕らえることが可能で、その欠陥の種類や程度、あるいは組み合わせを解釈することによって処理・未処理の判断に応用できる。

HPHT処理されたⅡ型のダイヤモンドに637nmや575nmのNVセンタが検出される場合、637nm>575nmになることが知られており (Chalain et al., 2000)、本研究においても確かめられている。637nmセンタは電子を捕獲して負の電荷を帯びた状態で、575nmセンタは電荷を持たない状態である。赤外分光では検出されない程度のAセンタがHPHT処理によって解離し、Cセンタが形成される際に遊離した電子がNVセンタに捕獲される結果、637nm>575nmになると考えられる。

Ⅱ型の天然ダイヤモンドには741nm (GR1) のピークが例外なく検出される。Ⅰ型ダイヤモンドには検出されないことも多いが、これは窒素が存在するⅠ型ダイヤモンド中には炭素原子と置換した窒素に余剰な電子が1つ含まれており、GR1よりもND1センタ(393.6nm)が形成され易いためと考えられる。本研究において5000個以上のⅡ型の天然ダイヤモンドのPL測定を行ったが、GR1が検出されない事例は皆無であり、特にⅡb型の青色ダイヤモンドには極めて強いGR1が例外なく検出される。

GR1センタは、窒素を含有するⅠ型ダイヤモンドでは600℃以上の加熱で強度が軽減し、800℃ではほとんどが消滅し、1000℃では完全に消滅する (Collins, 2007)。本研究におけるⅡb型褐青色ダイヤモンドのHPHT処理実験において、1800℃の加熱においても一部のGR1センタが消滅せずに残っていた例があり、Ⅰ型よりも高温まで安定な可能性が高い。しかし、いずれにしても商業的な目的にけるHPHT処理では2200℃~2600℃の高温が用いられており、この温度ではGR1センタは完全に消滅すると考えられる。従って、GR1センタの有無はHPHT処理検出の鍵となる。

iii. GR1センタの半値幅 (FWHN)

本研究における一連の実験の結果、GR1センタの存在がHPHT処理検出の鍵となることが判った。しかし、GR1センタは、最も初生的な照射に因る欠陥であらゆる放射線の照射で形成される。従って、HPHT処理が施されたダイヤモンドに適当な強さのガンマ線を照射することで、ダイヤモンドの色を変化させずに人為的にGR1センタを復元できることが予測される (以下この工程をSecondary Processと呼ぶ)。

GR1センタの半値幅 (FWHN) は、周囲にディスロケーション等の歪場が存在すると大きくなることが知られている (Fisher et al., 2006)。本研究では、結晶内部の歪の大きさとダイヤモンドの色との関係、すなわち天然の無色とHPHT処理で無色となったものとの相違を調べる目的でⅡ型天然ダイヤモンドのGR1におけるFWHN (nm) の測定を行った。その結果をFig.4-(3)-22とFig.4-(3)-23に示す。Fig.4-(3)-22において青色の棒グラフで示されているのは

およそ 200 個の D カラーの II 型ダイヤモンドの FWHN (nm) である。0.4~0.45nm にヒストグラムのピークが認められる。赤色の棒グラフで示されているのが、G カラーと H カラーを合わせた 44 個のほぼ無色の II 型ダイヤモンドの FWHN (nm) である。FWHN (nm) は広範囲に分布しているが、ヒストグラムのピークはおおよそ 0.8~0.85nm に認められる。この図から色の等級が下がるにつれて FWHN (nm) が大きくなる傾向が明らかである。

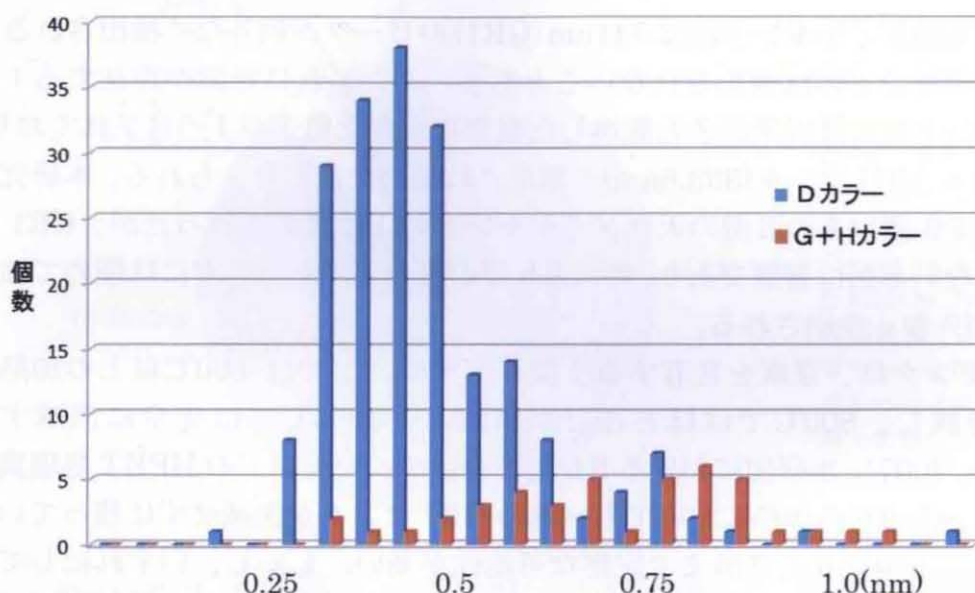


Fig.4-(3)-22. II 型ダイヤモンドの GR1(741nm)の半値幅(nm)

Fig.4-(3)-23 は、同様に II 型ダイヤモンドの GR1FWHN (nm) である。青色の棒グラフで示されているのが、およそ 430 個の D~H カラーまでの無色~ほぼ無色の II 型ダイヤモンドの FWHN (nm) である。D カラーの個数が多いため、FWHN (nm) のピークは 0.4~0.45nm にあるが、0.75~0.80nm 付近にもう 1 つの小さなピークが認められる。赤色の棒グラフで示されているのが II 型褐色ダイヤモンド 11 個の FWHN (nm) である。データ数は少ないが、FWHN (nm) は最低でも 0.6nm 以上で 1.0nm を超えるものもあり、明らかに無色よりは大きな FWHN (nm) を持つ傾向にある。

黄緑色で示した棒グラフは、II 型褐色ダイヤモンドを HPHT 処理で無色化した後、ガンマ線を照射して GR1 センタを復元した(すなわち Secondary Process を施した)ダイヤモンド 4 個の FWHN (nm) である。GR1 センタは HPHT 処理によって完全に消滅するため、118kgry のガンマ線を照射(ダイヤモンドの色には影響を与えない)して再形成を行った。これら 4 個のダイヤモンドの FWHN (nm) 測定時のカラー・グレードは E カラー1 個、F カラー2 個、N カラー

ラー以下 1 個であった。測定時には無色～ほぼ無色であったこれらのダイヤモンドであるが、FWHN (nm) はいずれも 1.0nm 以上で、色の等級に反して大きな FWHN (nm) を有している。

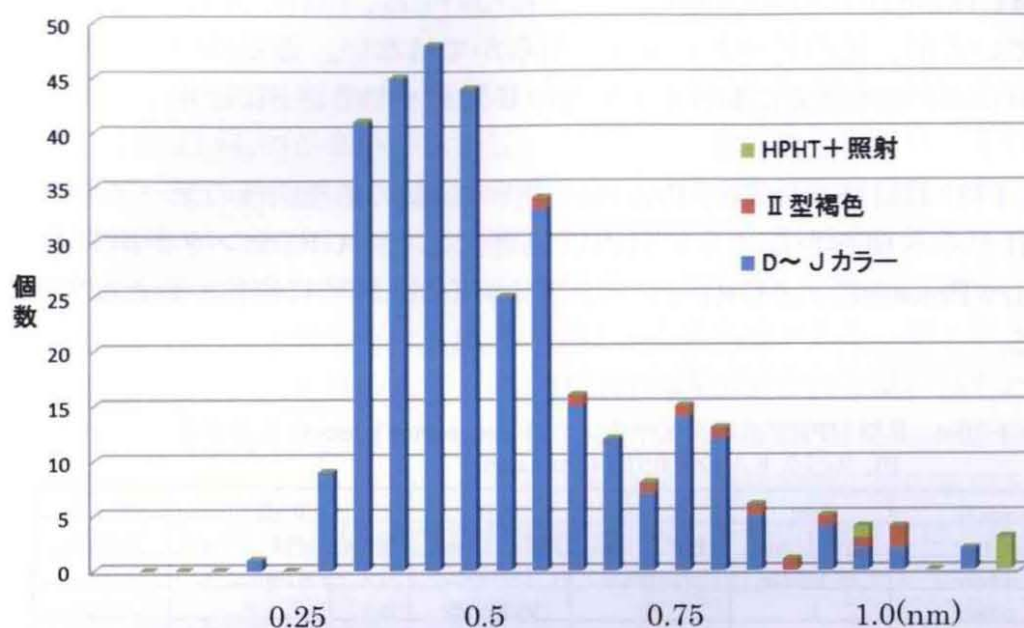


Fig.4-(3)-23. II型ダイヤモンドの GR1(741nm)の半値幅(nm)

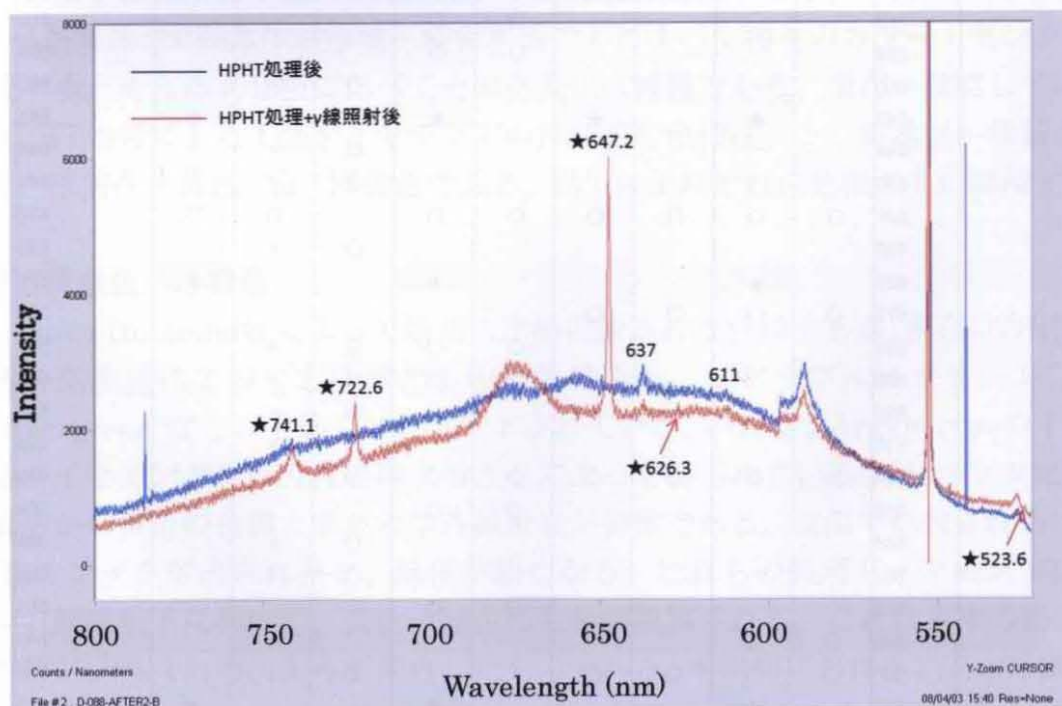


Fig.4-(3)-24. II型ダイヤモンドの Secondary process 前後の PL スペクトル(514nm Laaser)

Fig.4-(3)-24は、Secondary Processを施したダイヤモンドの514nm LaserによるProcess前後のPLスペクトルである。Process前から存在していた637nmと611nmのピークに変化は見られないが、Process後に新たに741.1nm(GR1)、722.6nm、647.2nm、626.3nmのピークが出現している。これらのうち、741.1nm(GR1)と523.6nmのピークについては、照射に関連することが確認されているが、他のピークの帰属は明らかではない。さらに647.2nm及び626.3nmピークは本研究における未処理のⅡ型ダイヤモンドには検出された例がない。

Table.4-(3)-4にはSecondary Processに用いた4個の処理前後のデータを纏めた。これからも明らかなようにHPHT処理によってGR1センタが消失後、Secondary ProcessによりGR1センタが復元するが、同時に複数の新たな欠陥が出現する。

Table.4-(3)-4. Ⅱ型 HPHT 処理ダイヤモンドの Secondary process における PL スペクトルの変化(514nm Laser)

sample No.		D-88		D-146		D-151		D-157			sample No.
condition		HPHT	irrad	HPHT	irrad	HPHT	irrad	Before	HPHT	irrad	condition
irradiation		γ -118kGv		γ -118kGv		γ -118kGv		γ -118kV			
colour		E		F		V.L.Pink-Br		F.Br.Y	F		colour
type		type II a		type II a		type II a		type II a			comment
Laser(nm)	PL(nm)										PL(nm)
514	741		★		★		★	○	×	★	741
	732							○	×		732
	722		★		★		★			★	722
	710					○	○				710
	668					○	○				668
	650							○	×		650
	647		★		★		★			★	647
	644							○	×		644
	640							○	×		640
	637	○	○	○	○	○	○		○	○	637
	630							○	×		630
	626		★				★			★	626
	612	○	○	○	○						612
	596					○	○	○	×		596
	588					○	○	○	×		588
	586							○	×		586
	579							○	×		579
	575	○	○	○	○	○	○	○	×		575
	569					○	○				569
	566							○	×		566
	558							○	×		558
	555					○	○				555
	545	○	○								545
	535	○	○	○	○			○	↓	↓	535
	523		★				★				★

□ はガンマ線照射処理(secondary process)により新たに出現したピーク

以上の本研究による成果から、Ⅱ型ダイヤモンドに対するHPHT処理の検出には、GR1センタの挙動が鍵となる。GR1センタの存在が未処理の必要条件となるが、Secondary Processの可能性を考慮して、FWHN (nm) の大きさ及び付帯する欠陥の出現に留意が必要である。

iv. HPHT処理の兆候

商業的にHPHT処理された無色のダイヤモンドは、DあるいはEカラーなど、色の等級が高いものが多い。しかし、色の等級が低い場合もあり、その際は黄色みを有することが多い。これは赤外分光では検出されない程度のわずかな窒素のA凝集体が、HPHT処理によって分解し、Cセンタが形成されるためである。本来、Ⅱ型ダイヤモンドは黄色の色因となる窒素を含有しない。通常、Ⅱ型ダイヤモンドの色の等級を下げる原因は歪に伴う褐色味である。従って、Ⅱ型であるにも拘らず、黄色みのあるものはHPHT処理が施された疑いがもたれる。

HPHT処理が施されたダイヤモンドにはクリベージのグラファイト化、包有鉱物周囲のテンション・クラックやハローなど、内部特徴にその痕跡を見出せることがある。現在、Ⅱ型のHPHT処理を公表しているGE社では、処理したすべてのダイヤモンドについて“GEPOL”や“bellataire”等のガードル刻印によって情報開示を行っている。

a. 【Ⅰ型】

窒素を含有するⅠ型のダイヤモンドをHPHT処理すると、本来色に関与しないA凝集体やB凝集体が解離・結合することによって種々のカラー・センタを形成する。それゆえⅡ型に比べてその色変化は複雑である。現在、確認しているHPHT処理によるⅠ型ダイヤモンドの代表的な色相は、i. 黄緑色～緑黄色、ii. 橙黄色～黄色、iii. 淡黄色である。以下にそれぞれの色相ごとに詳解する。

i. 黄緑色～緑黄色

Nova Diamond社によって最初に市場供給された色相である。現在はGE社等、他の生産者によっても同様のものが供給され、“アップル・グリーン”、“Evergreen”などの名称でプロモートされている。いわゆるArgyle typeのⅠ型褐色ダイヤモンドをHPHT処理することによって得られている。H3センタに因る鮮やかな黄色の色調と同色の紫外線蛍光が特徴である。高温で処理されるほど、H2センタが形成され易く、緑色が強くなる。これらの処理ダイヤモンドは、宝石顕微鏡下において、黄色～緑色の色帯が観察される。これは本来の褐色の色帯がHPHT処理によって変色したものである。本研究における1万5000個以上のカラーダイヤモンドの調査に基づいて、未処理の天然ダイヤモンドにしばし

ばH3センタに因る黄色の色帯は観察されるが、H2センタに因る黄緑色の色帯が確認された例は無い。また、H2センタが関与する緑色の色調にするにはかなりの高温高压が必要である。商業的には2025℃以上の温度が用いられており (Collins et al., 2000)、7.6~9Gp、2200℃~2600℃以上に達することもある (Anthony et al., 2002)。このような温度圧力条件は、ダイヤモンド/グラファイトの安定領域の境界付近であるが、グラファイトの安定領域で処理されることもある (Schmetzer, 1999)。また、処理自体はダイヤモンドの安定領域で行われていても包有物やクリベージ周辺では、実際にかかる圧力が減損し、グラファイトの生成が進行する可能性がある。実際にHPHT処理が施されたこのタイプのダイヤモンドを顕微鏡下で観察すると、クリベージにグラファイト化の痕跡が見られる頻度が高い。

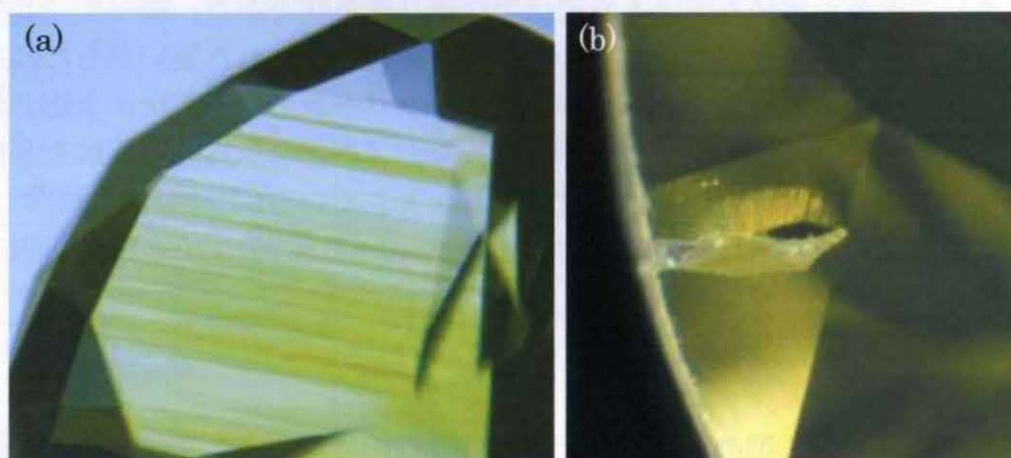


Fig.4-(3)-25. HPHT 処理が施された I 型ダイヤモンド
(a) H2 センタに因る黄緑色の色帯 (b) グラファイト化したクリベージ

近赤外領域の分光測定及びPL分析におけるH2センタ(986nm)の検出がこのタイプの処理の兆候と捉えることができる。H2センタはH3センタが電子を捕獲して負の電荷を持った状態であり、天然ダイヤモンドに見られることはほとんどない。本研究における一連の調査においても I b型の要素を持つ (すなわちCセンタを有する) 未処理の黄色ダイヤモンドに弱いH2センタが検出されたわずかな例があるのみである。しかし、H2センタの形成は、HPHT処理のみではなく、照射処理後の1300~1400℃のアニールによってもH2センタが形成される (Collins, 2001)。この場合は、①H1bセンタが解離して置換型単原子窒素が生成し、近傍のH3センタに負の電荷を供給してH2センタが形成する。もしくは、②H1bセンタが直接H2センタを生成する。と考えられている (Collins, 2005)。

I a型褐色ダイヤモンドをHPHT処理して得られた黄色~緑色のダイヤモンドは、Aセンタが解離してCセンタが形成され易く、従ってPL分析においてNV

センタが検出され易い。H2センタが検出される場合は、637nm(NV⁻)を伴うことが多く、検出されない場合は575nm(NV⁰)を伴う。

Fig.4-(3)-26は、天然のH3タイプのダイヤモンドとHPHT処理ダイヤモンドの535nm>575nmの比率をヒストグラムにしたものである。未処理のH3センタを伴うダイヤモンドは歪に関連すると思われる535nmのピークが強く、575nm(NV⁰)は弱い傾向にある。これに対してHPHT処理によるこのタイプのダイヤモンドでは、処理によって535nmピークは軽減し、575nm(NV⁰)が増大するため、535nm>575nmの比率が小さくなる。

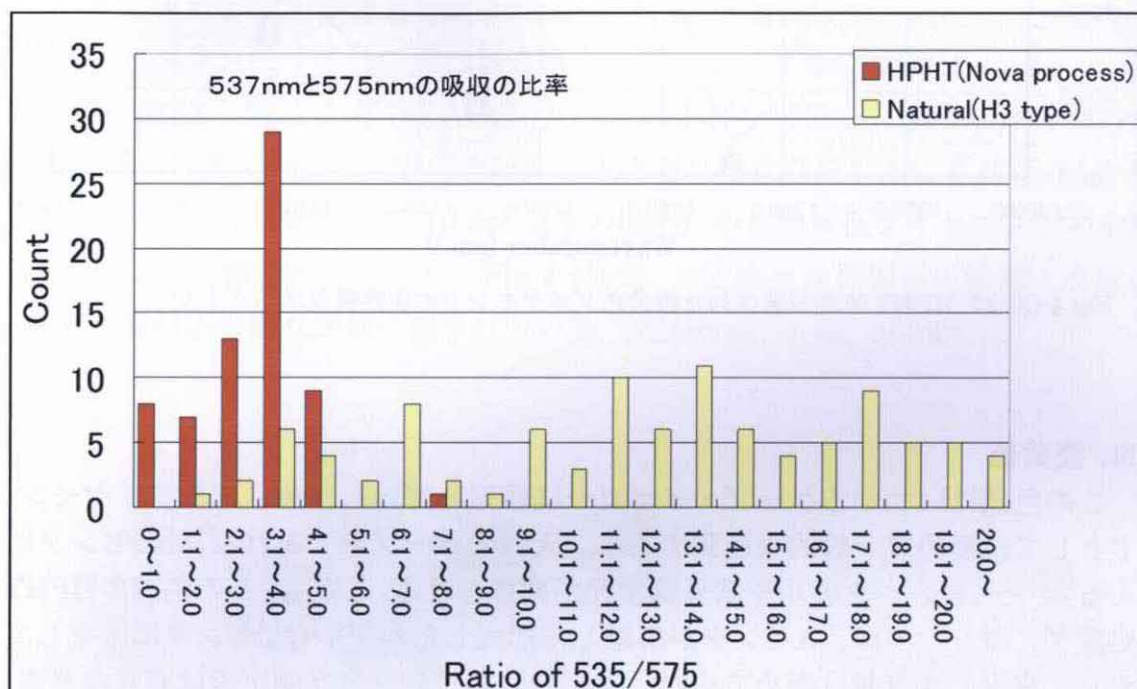


Fig.4-(3)-26. HPHT 処理ダイヤモンドと天然ダイヤモンド(H3 タイプ)の PL スペクトルの 537nm センタと 575nm センタの強度比の比較(by 514nm Laser)

ii. 橙黄色～黄色

HPHT処理に因るこの色調のものは、I型の塑性変形を伴わないダイヤモンドを原材に用いたものである。H3センタによる緑色の可視蛍光を伴わず、天然のIb型ダイヤモンド、いわゆるカナリー・イエローに近似している。紫外-可視分光測定においても、特筆すべき吸収ピークは認められない。FTIRで赤外領域を詳細に分析すると、いくつかのHPHT処理の兆候が見出せる。未処理のIb型ダイヤモンドには、通常、CセンタとAセンタが検出されるが、この処理ダイヤモンドには、Cセンタ及びAセンタに加えてBセンタが検出される(Fig.4-(3)-27)。天然ではCセンタが凝集し、Aセンタが形成されるが、Bセンタが生成するときにはCセンタは既に存在しないと考えられている(Collins et al., 2000)。HPHT処理ではAセンタとBセンタの共存するダイヤモンドが処理されること

によって、Aセンタが解離してCセンタを形成したものと考えられる。

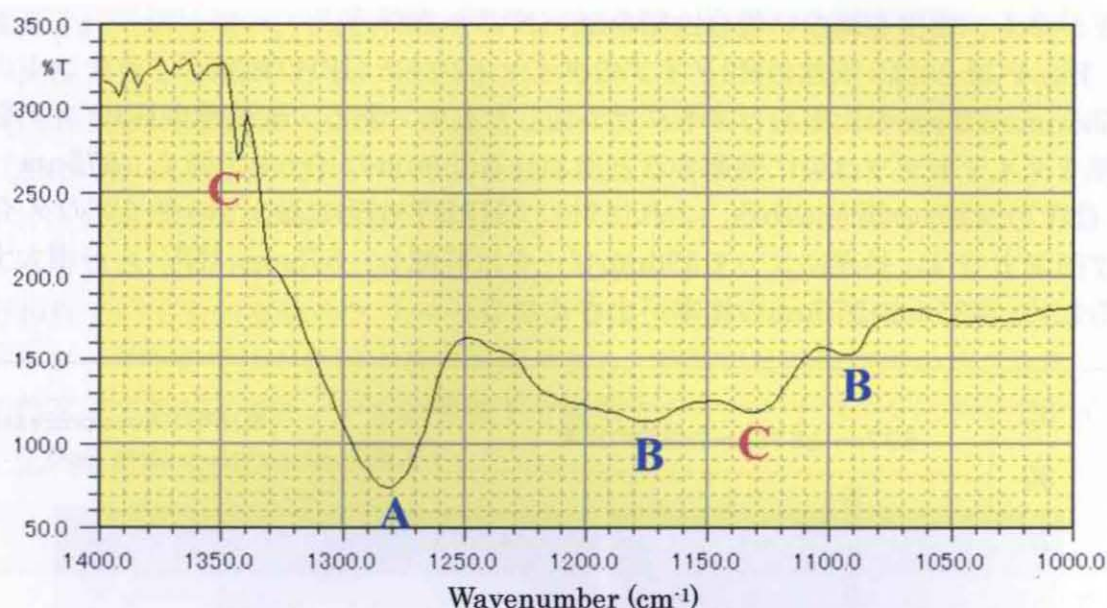


Fig.4-(3)-27. HPHT 処理が施された橙黄色ダイヤモンドの赤外吸収スペクトル

iii. 淡黄色

この色調はいわゆるケープ・イエローに類似しているため、天然ダイヤモンドとしては極めて一般的な色調である。天然のケープ系であれば、N3センタによる紫外・可視スペクトルや紫外線蛍光が期待される。しかし、この色調のHPHT処理ダイヤモンドは、Aセンタが解離して形成したわずかなCセンタに由来しており、窒素の含有量は極めて少ない。すなわち、赤外分光測定では有意な窒素の吸収が認められない、見かけ上のⅡ型である。しかし、紫外・可視分光測定では270nmにCセンタに由来するピークが検出される。さらにPL分析では極めて強い637(NV⁻)センタが検出される。

当初、LKIの発表ではHPHT処理は看破不可能と言われたが、その後の研究によってかなりのレベルまで識別できることが分かってきた。Ⅱ型のHPHT処理には現在、無色、ピンク色及び青色が知られている。これらについては標準的な宝石鑑別器材の使用では通常Ⅱ型であることが判断できるのみで、詳細は極低温下におけるPL分析による欠陥中心の解析が必要である。Ⅰ型のHPHT処理には、現在、緑色～黄色～橙色を中心とした色相が知られている。これらは標準的な宝石鑑別手法に加えて、紫外可視分光分析、近赤外～赤外分光分析及びPL分析の総合的な検討が必要である。

4-(4).合成ダイヤモンドの観察及び分析結果

①高温高压法合成ダイヤモンド

1990年代に入って、高温高压法による合成ダイヤモンドが宝石市場に流通するようになった。これらのほとんどは2ct以下のI b型の黄色であるが、一部はHPHT処理によりI a型の緑黄色にされている。また、少量ではあるがII a型の無色、II b型の青色も存在する。最近ではHPHT処理に照射・熱処理を組み合わせたマルチプロセスによりピンク～赤色もしくは赤紫色にされたものもある。従来、宝石用に合成されるダイヤモンドは主にロシアの技術を用いたものであったが、近年はアメリカのGemesis社がロシアの技術を独自に改良した方法で黄色ダイヤモンドを量産しており、CHATHAM社はロシアと異なった技術で製造したピンク色、青色、黄色等を販売している（北脇他, 2004）。

2000年代以降、合成ダイヤモンドに付加価値を期待した新たな販売戦略が現れ、遺灰や髪の毛からの合成を謳った販売者が複数存在している（Fig.4-(4)-1）。さらに最近ではメレサイズ（0.2ct以下の極小）の合成黄色ダイヤモンドの宝飾品への混入が懸念されており（Fig.4-(4)-2）、正確な情報開示と天然・合成の確実な識別法の確立が強く望まれている（Kitawaki et al., 2008）。



Fig.4-(4)-1. 宝飾用高温高压法合成ダイヤモンド
(Iris Gem 社製：髪の毛から合成されたとされる)



Fig.4-(4)-2. ジュエリーにセットされた高温高压法合成ダイヤモンド
(矢印の1個が合成、他は天然)

a. 【内外部特徴の観察】

宝飾用高压法合成ダイヤモンドは、Fe, Ni, Co等の溶媒金属を用いた温度差法によって育成されている。そのため、結晶中にこれらの溶媒金属が包有物として取り込まれることがある。温度差法では温度の制御が結晶の純度を制御する上で重要である。温度差が大きい程、結晶の成長が早くなり、成長速度がある臨界を超えると結晶表面に埋め残しが生じて溶媒金属が結晶中に取り込まれる。

これらの金属包有物は、種結晶近傍で成長の初期段階に骸晶状に形成されやすく、また成長分域の境界付近にも生じやすい (Fig.4-(4)-3)。特に無色ダイヤモンドや青色ダイヤモンドのように窒素ゲッターを添加して製造された結晶に金属包有物が多く見られる。これは Ti 等の窒素ゲッターを用いると、結晶育成中に TiC が多量に生成して原料炭素の拡散が阻害され、成長結晶表面の沿面成長が遅くなり溶媒の巻き込みが発生するためと考えられている (角谷他, 2005)。

これらの金属包有物は、様々な形状のものがあり、宝石顕微鏡の反射光において銀白色の金属光沢を示す (Fig.4-(4)-4、Fig.4-(4)-5、Fig.4-(4)-6)。

金属包有物とは異なり、高圧法合成ダイヤモンドのほとんどにピンポイント状の微小包有物が存在する。これらは、反射光において白色を呈し、試料全体に散在する場合や成長分域に規制して分布する場合がある (Fig.4-(4)-7)。これらのピンポイント包有物の存在は、ジュエリーにセットされた小粒の合成ダイヤモンドを検出する上で有効な指標となりうる (Kitawaki et al., 2008)。また、これらの不定形の微小包有物が集合して白色のパン屑状の外観を呈するものも見られる (Fig.4-(4)-8)。

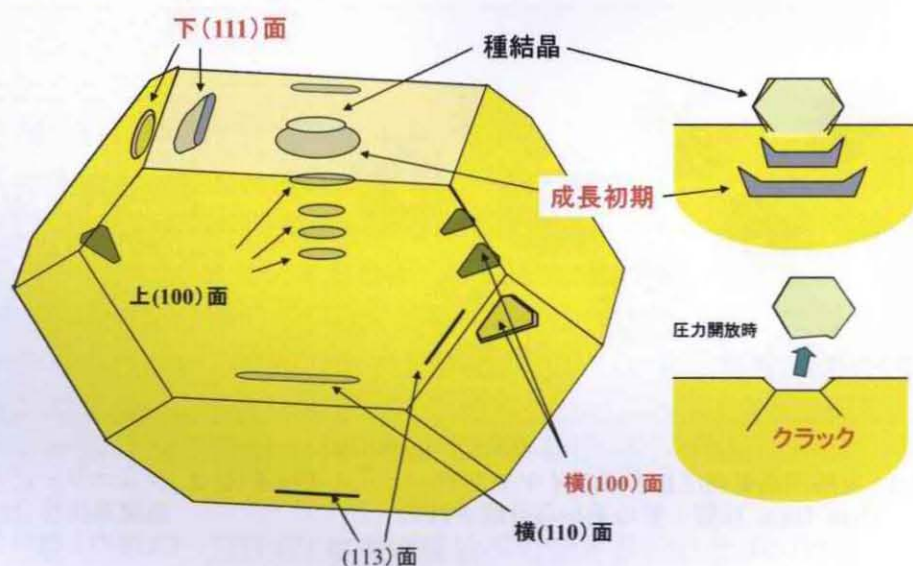


Fig.4-(4)-3. 溶媒金属包有物の生成模式図

b. 【歪複屈折の観察】

高圧法合成ダイヤモンドを交差偏光下で観察すると、成長分域に対応した歪複屈折が見られることが多い。 $\{111\}$ 面や $\{100\}$ 面に平行な成長時の歪が見られることはあるが、天然のⅡ型ダイヤモンドに典型的な塑性変形に由来するいわゆる“タタミ・マット”構造は認められない。

c. 【CL トモグラフィの観察及び分光測定の結果】

i. Ib 型黄色高压合成ダイヤモンドの CL トモグラフィ

Ib 型の黄色系高压合成ダイヤモンドの典型的なカソードルミネッセンス像 (CL トモグラフィ) を Fig.4-(4)-9~Fig.4-(4)-28 に示す。

Fig.4-(4)-9 は、デ・ビアス社 (現 Element Six) 製の一般的な黄色ダイヤモンドで、写真中央のやや左下に見られる明るい黄色の四角形と、ここから 4 方向に伸びる緑黄色の領域が、 $\{100\}$ 成長分域に相当する。この緑黄色の成長分域に挟まれた 4 方向に伸びる暗い不活性の領域が $\{111\}$ 成長分域に相当する。 $\{100\}$ 成長分域に囲まれた淡い青色に発光する狭い長方形の領域と $\{111\}$ 成長分域の間に挟まれた同様に青く発光する領域は $\{110\}$ の成長分域である。 $\{100\}$ 成長分域には直線状の成長縞が観察される。天然ダイヤモンドでは、この $\{100\}$ 成長分域は常にラフな界面による成長で、曲面の成長縞を示すが、高温高压合成ダイヤモンドでは $\{100\}$ 表面で炭素原子間の再構成が起こり、 $\{111\}$ と $\{100\}$ 成長分域は共にスムーズな界面で渦巻き成長機構にて成長し、直線状の成長縞が観察される (砂川, 2004)。成長縞は、ほぼ等しい間隔を有しており、成長過程において一定の周期的な変動はあるものの、ほぼ一様の条件下で成長したことを伺わせる。

Fig.4-(4)-10 は、同様にデ・ビアス社 (現 Element Six) 製の一般的な黄色ダイヤモンドの CL トモグラフィで、 $\{111\}$ と $\{100\}$ 成長分域は共にスムーズな界面において渦巻き成長機構で成長し、直線状の成長縞が観察される。しかし、結晶成長の中心がラウンド・ブリリアント・カットの中心からずれており、中心付近に溶媒金属が包有物として取り込まれているのが観察される。

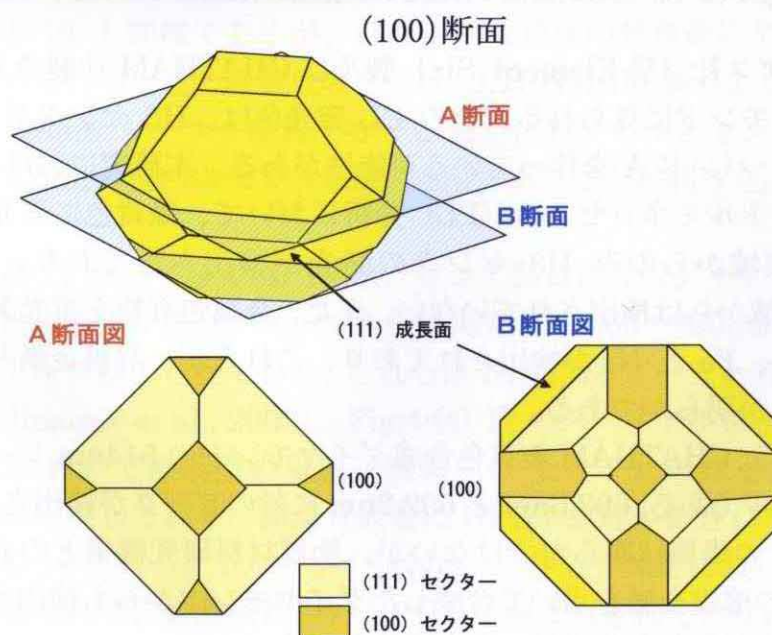


Fig.4-(4)-11. 比較的低温で合成された結晶の(100)面での CL トモグラフィの模式図

これら 2 つのデ・ビアス社（現 Element Six）製ダイヤモンドは、Fig.4-(4)-11 に示すように比較的高温で成長し、同程度の $\{111\}$ と $\{100\}$ 成長分域が共存する形態の結晶原石からカット・研磨されたものと推測される。

Fig.4-(4)-12 は、CHATHAM 社製の黄色ダイヤモンドの CL トモグラフである。ほぼ全域で黄色く発光している領域が、 $\{100\}$ 成長分域で、その周囲のほぼ不活性の領域が $\{111\}$ 成長分域に相当する。この結晶は、Fig.4-(4)-13 に示すように比較的低温で成長し、 $\{100\}$ 成長分域が大きく発達した形態の結晶原石からカット・研磨されたものと推測される。

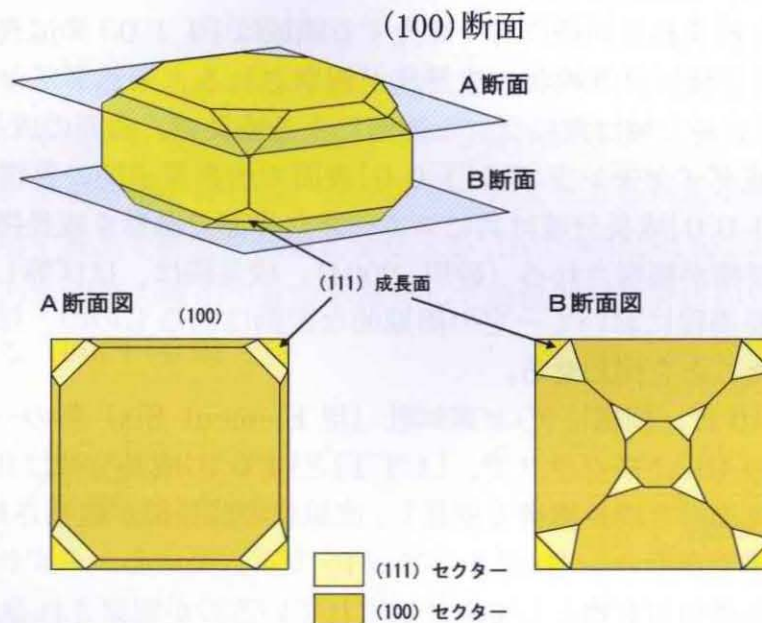


Fig.4-(4)-13. 比較的高温で合成された結晶の(100)面での CL トモグラフの模式図

以上のデ・ビアス社（現 Element Six）製及び CHATHAM 社製の I b 型黄色高压合成ダイヤモンドに見られる黄色の CL 発光色は、H3 センタが主であり、一部のグリーン・バンド A を伴っている可能性がある。本研究における 488nm レーザーのフォトルミネッセンス（PL）分析において、緑黄色に発光している $\{100\}$ 成長領域からのみ H3 センタの発光が検出されており、不活性の $\{111\}$ 成長分域からは検出されていない。また、金属包有物を蛍光 X 線分光法で分析した結果、Fe と Ni が検出されており、これらが、溶媒金属として使用されていることが明らかである。

Fig.4-(4)-14 は、CHATHAM 製黄色合成ダイヤモンドの 514nm レーザーによる PL スペクトルである。693.6nm と 692.2nm に対するピークが検出されている。これらのピークの帰属は明らかではないが、物質材料研究機構との共同研究において Fe のみの溶媒金属を用いて合成したダイヤモンドからも検出されていることから、Fe に関連した発光ピークと考えられる。

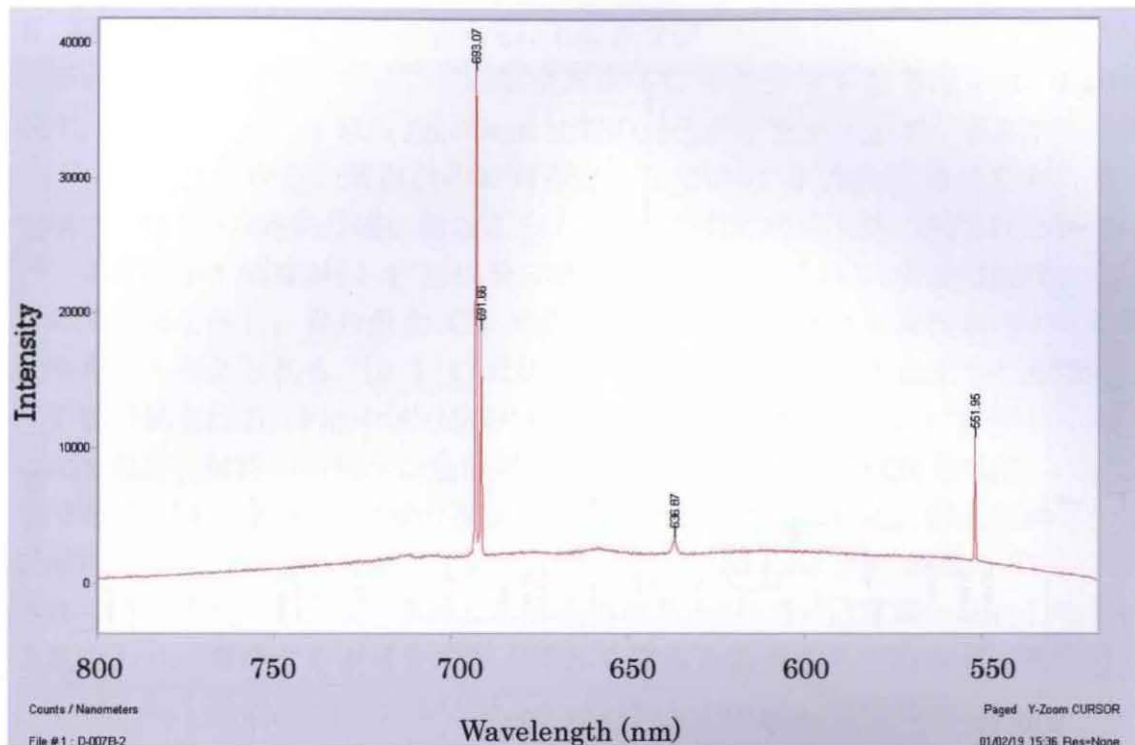


Fig.4-(4)-14. CHATHAM 製黄色合成ダイヤモンドの PL スペクトル (514nm Laser)

Fig.4-(4)-15 は、ロシア製の黄色合成ダイヤモンドの CL トモグラフである。ブリリアント・カットのほぼ中心から正方形の成長縞が観察される。この成長縞は $\{111\}$ 成長分域に対応しており、結晶成長の初期段階から最後まで八面体の形状を保ちながら成長したことが伺える。この試料からは蛍光 X 線分光法で Ni が検出されており、Ni が金属溶媒として使用されていることが明らかである。

Fig.4-(4)-16 も同様であるが、四角形の成長縞の対角線にやや強い緑黄色の発光が認められる。この緑黄色の発光は、CHATHAM 製のように H3 センタではなく、325nm レーザーにおける PL 測定において S2 センタ(489.2, 477.8, 472.6, 470.5nm)及び S3 センタ(496.7nm)であることが判った。

Fig.4-(4)-17 及び Fig.4-(4)-18 は、ロシア製黄色合成ダイヤモンドの 514nm レーザーによる PL スペクトルである。両者とも 500~900nm の範囲内に多くのスペクトルが検出されており、これらは Ni に因るピークと考えられる(神田, 1999, Yelissev et al., 2003)。Fig.4-(4)-17 のスペクトルを示す試料は、赤外分光測定において置換型の単原子窒素 (C センタ) のほとんどが凝集して A センタが形成しており、結晶育成後に HPHT 処理が施された可能性が高い。

Fig.4-(4)-18 のスペクトルを示す試料は、赤外分光測定において窒素の凝集はほとんど見られず、結晶成長後の HPHT 処理は施されていないと考えられる。

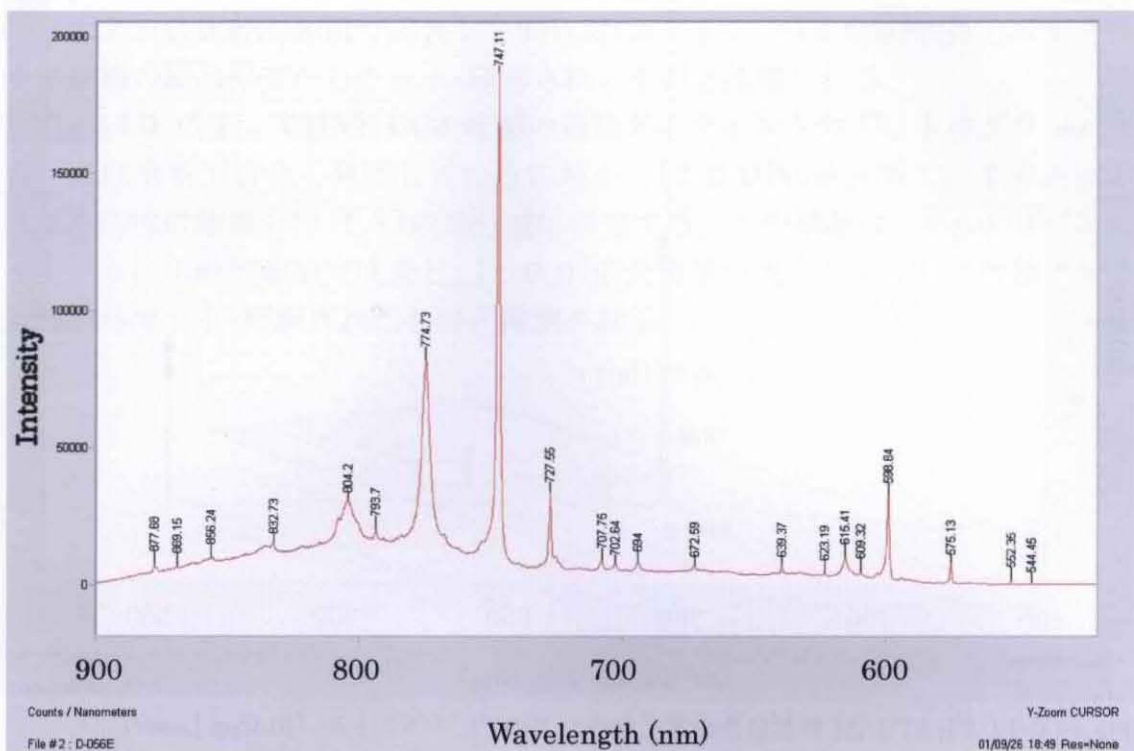


Fig.4-(4)-17. ロシア製黄色合成ダイヤモンドの PL スペクトル① (514nm Laser)

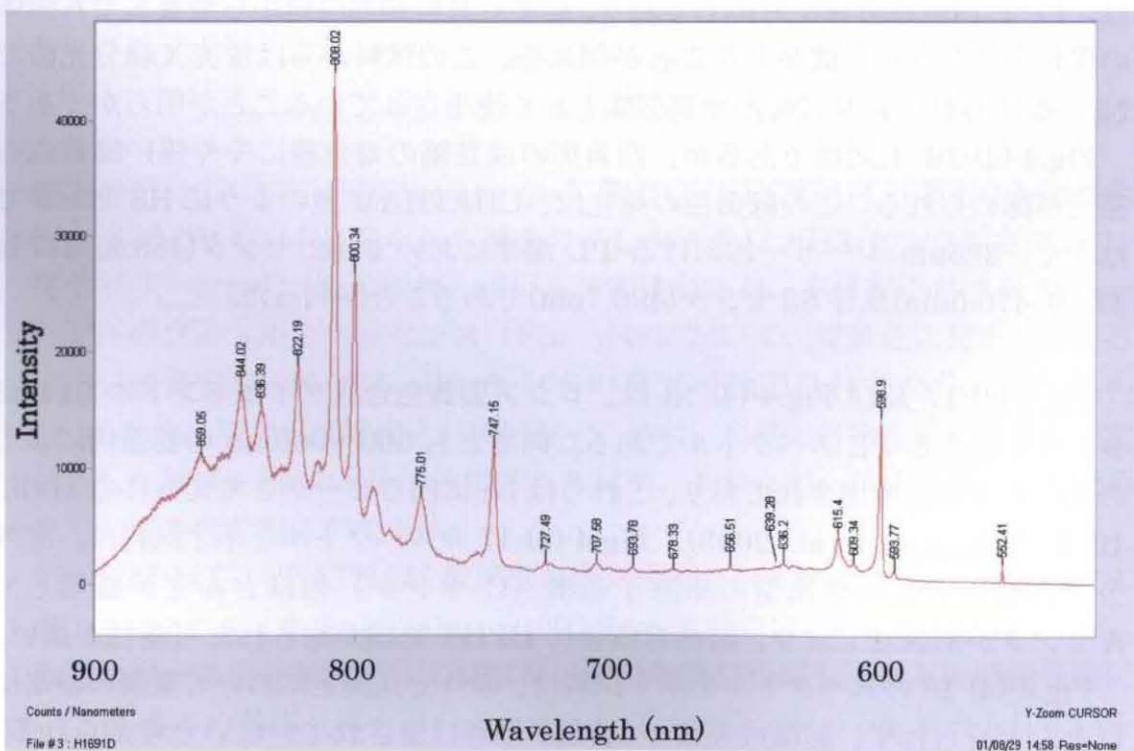


Fig.4-(4)-18. ロシア製黄色合成ダイヤモンドの PL スペクトル② (514nm Laser)

ii. 緑色高圧合成ダイヤモンドの CL トモグラフ

緑色系高圧合成ダイヤモンドの典型的な CL トモグラフを Fig.4-(4)-19(a)に示す。これは、スペインの Iris Gem 社製の緑色ダイヤモンドで、写真中央のやや下に見られる明るい黄白色の四角形と、ここから 4 方向に伸びる青白色の領域が、 $\{100\}$ 成長分域に相当する。この青白色の成長分域に挟まれた直線状の累帯を示す領域が $\{111\}$ 成長分域に相当する。 $\{100\}$ 成長分域は、直線状の成長縞を示し、青白色の CL 発光色を示す。この発光は極微量のホウ素によるものと考えられる。 $\{111\}$ 成長分域では黄色の CL 発光色を示す直線状の成長縞が見られる。Fig.4-(4)-19(b)は同一試料をヨウ化メチレンに浸漬して観察したもので、試料の不均一な色分布が明瞭である。 $\{100\}$ 成長分域は、ほぼ無色であり、 $\{111\}$ 成長分域のみ緑色に一部褐色を伴っている。蛍光 X 線分析で表面に達している金属包有物を分析したところ、Ni、Fe 及び微量の Ti が検出されている。Ni、Fe は標準的な溶媒金属であるが、Ti は窒素と結合しやすい金属であり、育成するダイヤモンド中から窒素を除去するためのゲッターとして使用されている（角谷他, 2005）。Ni は $\{111\}$ 成長分域に濃集し易く、窒素濃度が低い場合、Ni は緑色の着色原因になり、窒素濃度の変化や、熱処理により褐色の色因になることが知られている（神田, 1994）。

Fig.4-(4)-20 に同試料の 514nm レーザーによる PL スペクトルを示す。884.8nm 及び 883.2nm に分離する強いピークが検出されている。これらは Ni^+ に因るものと考えられる（Kanda et al., 1998）。

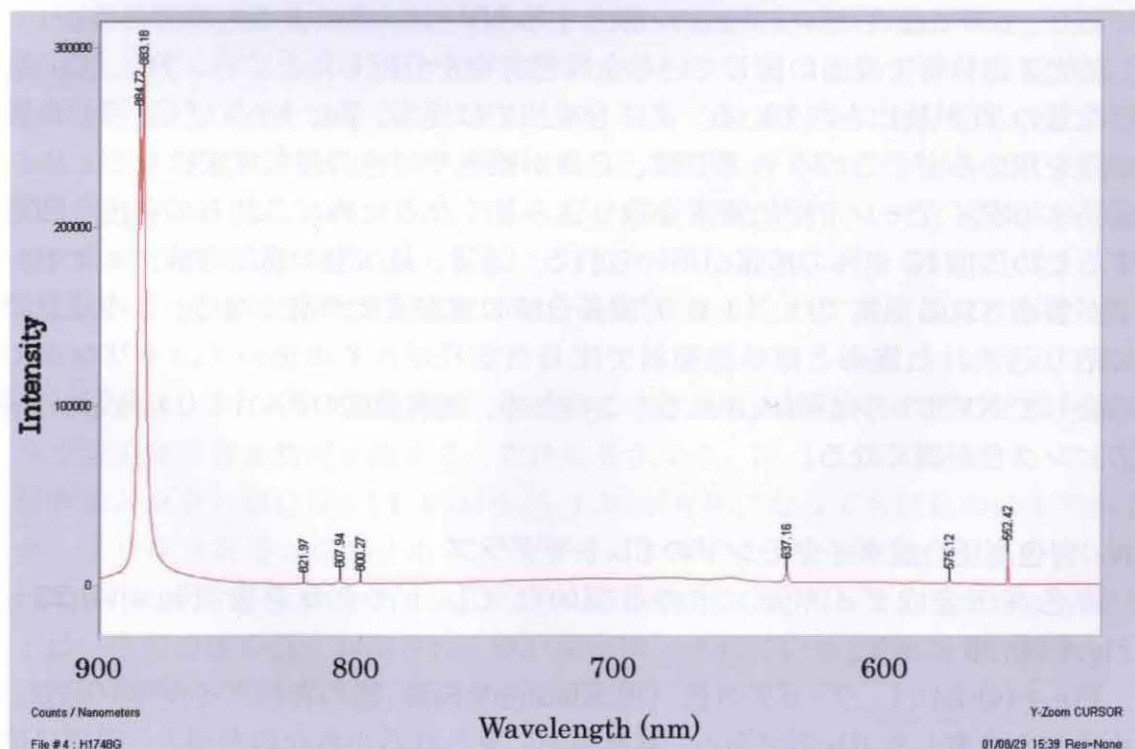


Fig.4-(4)-20. Iris Gem 製緑色合成ダイヤモンドの PL スペクトル (514nm Laser)

iii. ピンク色高圧合成ダイヤモンドの CL トモグラフ

ピンク色高圧合成ダイヤモンドの典型的な CL トモグラフを Fig.4-(4)-21 及び Fig.4-(4)-22 に示す。

Fig.4-(4)-21 は、ロシア製の褐ピンク色ダイヤモンドで、写真中央に見られる明るいオレンジ色の四角形と、ここから 4 方向に伸びるオレンジ色の発光領域が、 $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域に相当する。この $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域に挟まれた CL 発光の弱い領域が $\{1\ 1\ 1\}$ 成長分域に相当する。 $\{1\ 1\ 1\}$ 及び $\{1\ 0\ 0\}$ の両成長分域共にスムーズな界面における渦巻き成長機構で成長し、直線状の成長縞が観察される。この成長縞は、ほぼ等しい間隔を有しており、成長過程における環境変化が少なく、一定の周期的な変動はあるものの、ほぼ一様の条件下で成長したことを伺わせる。

Fig.4-(4)-22(a)は、CHATHAM 社製のピンク色ダイヤモンドの CL トモグラフである。中央の明るいオレンジ色の四角形が $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域で、その四角形の各隅から 4 方向に伸びる CL 発光の弱い領域が $\{1\ 1\ 1\}$ 成長分域で、オレンジ色の CL 発光領域が $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域に相当する。中央のオレンジ色の四角形の $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域の周囲にやや発光の弱い $\{1\ 1\ 3\}$ 成長分域が取り囲んでいる。

Fig.4-(4)-22(b)は、CHATHAM 社製の同一試料をヨウ化メチレンに浸漬して観察したもので、試料の不均一な色分布が明瞭である。 $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域が、やや濃いピンク色であり、 $\{1\ 1\ 1\}$ 成長分域はほぼ無色である。高圧合成ダイヤモンドのピンク色の原因は、成長後に電子線照射+アニーリングを行った結果であり、637 nm をゼロ・フォノン線とする NV⁻センタによるものである。

蛍光 X 線分析で表面に達している金属包有物を分析したところ、Fe、Co 及び微量の Ti が検出されている。高圧合成法では通常、Fe、Ni 及び Co 等の金属溶媒を用いるが、このうち Ni は、自身が褐色や緑色の着色原因になる上に、成長するダイヤモンド中に窒素を取り込み易くなるため、これらの着色を回避するためには Ni 以外の溶媒が用いられる。通常、量産型の高圧合成ダイヤモンドが製造される温度では、 $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域の窒素濃度が高くなる。この成長時に取り込まれた窒素と電子線照射で生じた空孔が、その後のアニーリングで結合して NV センタが形成される。このため、窒素濃度の高い $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域のピンク色が濃くなる。

iv. 青色高圧合成ダイヤモンドの CL トモグラフ

青色高圧合成ダイヤモンドの典型的な CL トモグラフを Fig.4-(4)-23～Fig.4-(4)-26 に示す。

Fig.4-(4)-23 は、デ・ビアス社（現 Element Six）製の青色ダイヤモンドで、ホウ素を含有した IIb 型である。写真中央に見られる小さな四角形と、四隅に位

置する灰青色の発光領域が、 $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域に相当する。中央の $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域と四隅の $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域を繋ぐ4方向に伸びる狭いCLの不活性領域が、 $\{1\ 1\ 0\}$ 成長分域に相当する。これらの $\{1\ 0\ 0\}$ 及び $\{1\ 1\ 0\}$ 成長分域に挟まれたCL発光の強い領域が $\{1\ 1\ 1\}$ 成長分域に相当する。また、 $\{1\ 1\ 1\}$ 成長分域内に細長いCL発光の極めて弱い $\{1\ 1\ 0\}$ 成長分域が3ヶ所に認められる。 $\{1\ 1\ 1\}$ 及び $\{1\ 0\ 0\}$ の両成長分域共に直線状の成長縞が観察される。この成長縞もほぼ等しい間隔で成長過程における環境変化が少なく、ほぼ一様の条件下で成長したことを伺わせる。

Fig.4-(4)-24は、スペインのIris Gem社製の青色ダイヤモンドのCLトモグラフで、写真中央の四角形と、四隅に位置するCL発光の弱い領域が $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域に相当し、これらを繋ぐほぼ不活性の領域が $\{1\ 1\ 0\}$ に相当する。黄白色のCL発光の強い領域が $\{1\ 1\ 1\}$ 成長分域に相当し、他の成長分域よりも優勢であることが分かる。

Fig.4-(4)-25は、CHATHAM社製の青色ダイヤモンドのCLトモグラフである。Iris Gem社製の青色ダイヤモンドと同様に $\{1\ 1\ 1\}$ 成長分域と $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域より成り、前者が優勢であることが分かる。

Fig.4-(4)-26(a)は、CHATHAM社製の別の青色ダイヤモンドのCLトモグラフである。この試料では、CL発光強度の弱い $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域が発光強度の強い $\{1\ 1\ 1\}$ 成長分域よりも優勢である。Fig.4-(4)-26(b)は、同一試料をヨウ化メチレンに浸漬して観察したもので、試料の不均一な色分布が明瞭である。 $\{1\ 0\ 0\}$ 成長分域が、ほぼ無色であり、 $\{1\ 1\ 1\}$ 成長分域が青色である。青色の高圧合成ダイヤモンドはIIb型であり、青色の原因は、炭素原子と置換したホウ素に因る。蛍光X線分析で表面に達している金属包有物を分析したところ、Iris Gem社製の試料からはFe、Co及び微量のNiが検出されており、CHATHAM社製の試料からは、Fe、Coのみが検出されている。窒素の成長分域における濃度依存性は、 $\{1\ 1\ 1\} > \{1\ 0\ 0\} > \{1\ 1\ 3\} > \{1\ 1\ 0\}$ で、 $\{1\ 1\ 3\} > \{1\ 1\ 0\}$ 成長分域には、窒素はほとんど含まれない。ホウ素については、 $\{1\ 1\ 1\} > \{1\ 1\ 0\} > \{1\ 0\ 0\} = \{1\ 1\ 3\}$ である(神田, 1992)。各成長分域における色は、それぞれのホウ素と窒素濃度で決まり、窒素濃度が濃いと黄色に、ホウ素濃度が窒素濃度を超えると青色に着色する。 $\{1\ 1\ 1\}$ 成長分域は、ホウ素含有量が少ない場合は、 $\{1\ 1\ 0\}$ や $\{1\ 1\ 3\}$ が青色になっても黄色のままであるが、ホウ素含有量が増加すると、急激にホウ素の効果が強くなり、 $\{1\ 1\ 0\}$ や $\{1\ 1\ 3\}$ よりも青色が濃くなる。実際の高圧合成によるIIb型の青色ダイヤモンドは、窒素濃度が低く制御され、ホウ素が添加されているために、常に $\{1\ 1\ 1\}$ 成長分域が他の分域よりも濃い青色である。

v. 無色高圧合成ダイヤモンドの CL トモグラフ

無色系高圧合成ダイヤモンドの典型的な CL トモグラフを Fig.4-(4)-27 及び Fig.4-(4)-28 に示す。Fig.4-(4)-27 は、デ・ビアス社（現 Element Six）製の無色ダイヤモンドで、写真中央と四隅の CL 発光強度の弱い領域が、 $\{100\}$ 成長分域に相当する。これらの $\{100\}$ 成長分域を繋ぐほぼ無蛍光の領域が、 $\{110\}$ 成長分域に相当する。青白色の CL 発光を示し、部分的に直線状の累帯を示す領域が $\{111\}$ 成長分域に相当し、 $\{100\}$ 成長分域よりも優勢であることが分かる。 $\{111\}$ 成長分域の発光は極微量のホウ素によるものと考えられる。Fig.4-(4)-28 は、CHATHAM 社製の無色ダイヤモンドの CL トモグラフである。この試料では、CL 発光強度の弱い $\{100\}$ 成長分域が発光強度の強い $\{111\}$ 成長分域よりも優勢である

無色のダイヤモンドの結晶を合成するためには、着色源となる不純物の混入を防ぐ必要がある。着色源となる不純物として、窒素及び Ni が知られている。このうち、窒素と Ni は合成の溶媒となる金属の組成を制御することで混入を防止することが可能である。ホウ素については、炭素源そのものに混入することもあり、完全に制御するには、高純度の炭素原料を用いる必要がある。

ダイヤモンドの高圧合成に初めて成功した GE 社の研究グループによって報告されたダイヤモンド合成の溶媒となる物質はⅧ族元素 (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) 及び Cr, Mn, Ta の 12 種類の金属元素である。このうち、Fe, Co 及び Ni は、ダイヤモンド合成に特に有効で、現在ではこの 3 つの金属元素あるいはこれらを主成分とする合金が商業的なダイヤモンドの高圧合成に用いられている。商業的に生産される高圧合成ダイヤモンドは、100~300ppm の濃度で置換型窒素原子が含有されており、見た目には黄色の Ib 型の結晶となる。これらの窒素原子は原料炭素、溶媒金属もしくは圧力媒体中に由来すると思われるが、実際には窒素原子の混入を制御する手法は確立されていない。現実的に窒素原子を除去して無色の結晶を得るためには、溶媒金属の組成を変えることで制御されている。高圧合成ダイヤモンド中の窒素濃度は、溶媒金属とダイヤモンドとの間での窒素の分配比で決まると考えられており（神田, 1992）、溶媒金属と窒素が結合し易ければ、窒素を含まないダイヤモンドが成長し易くなる。金属と窒素の結合の強さは、溶媒金属に対する窒素の溶解度から類推でき、Ti, Zr などは窒素と強い結合をつくる。このため、Ti, Zr 等は結晶中の窒素濃度を下げる効果があり、窒素ゲッターと呼ばれている。Ni100%の金属溶媒を用いると、300~400ppm の窒素の窒素を含む結晶が得られるが、1%Tiを加えた合金を用いると、窒素濃度は 50ppm になり、2%加えると 1ppm 以下になることが報告されている（神田, 1992）。

デ・ビアス社（現 Element Six）製及び CHATHAM 社製の無色ダイヤモンド

ドについて蛍光X線分析で表面に達している金属包有物を分析したところ、Fe、Co 及び微量の Ti が検出されている。無色のダイヤモンドを得るために着色源となる Ni を金属溶媒として用いることを避けるとともに、窒素ゲッターの効果強い Ti を添加し、窒素の含有の無いⅡ型を育成したことが理解できる。

Table.4-(4)-1 は、高温高压法によって育成された各色合成ダイヤモンドの514nm レーザーによる PL 特徴を纏めたものである。無色、青色及び黄色の高温高压法合成ダイヤモンドには、PL 特徴を示さないいくつかのタイプが存在する。無色及び黄色の合成ダイヤモンド（CHATHAM 製の一部）に 693.6nm 及び 692.2nm に一対のピークを示すものがあり、Fe に関連するものと考えられる。黄色及び緑色ダイヤモンドの一部には Ni に関連すると考えられる多数のピークを示すものが認められる。このような Ni 関連の発光ピークは、天然ダイヤモンドには通常認められないが、一部に Ni が天然ダイヤモンドの緑黄色の原因となった報告例が存在する（Wan et al., 2007）。

Table.4-(4)-1. 高温高压法合成ダイヤモンドの PL スペクトル(514nm Laser)

colour		無色				青色		橙色	黄色				緑色		colour
試料(数)		3	1	1	5	9	1	3	2	3	6	5	2	2	数
producer		Russia	Russia	Morion	Chatham	Russia	Iris Gem	Russia	DTC	Chatham	Russia	Russia	Iris Gem	Iris Gem	producer
溶媒				Fe	Fe,Co		Fe,Co,Ni						Fe,Ni	Fe,Ni,(Cu)	溶媒
comment								照射			HPHT				comment
Laser(nm)	PL(nm)														PL(nm)
514	884.8						○				(○)			◎	884.8
	883.2						○							◎	883.2
	877										○				877
	866										○				866
	859.2											○	○		859.2
	844											○	○	○	844
	836.6											○	○	○	836.6
	832										○				832
	822.1											◎	◎	○	822.1
	814											◎	◎	○	814
	808.2											◎	◎	○	808.2
	804										○				804
	800.4											◎	◎	○	800.4
	793										○	○	○		793
	785										◎	◎	◎		785
	774										◎	◎	◎		774
	753											◎	◎		753
	747										◎	◎	○		747
	737				○										737
	727										◎	○			727
	723											○			723
	720														720
	707										○				707
	702										○				702
	695.2			○							○				695.2
	693.6		○	○							○				693.6
	692.2		○	○											692.2
	689.6			○											689.6
	679.6			○											679.6
	677.9			○								○	○		677.9
	656										○	○	○		656
	639						○	◎		○		○			639
	637									○				○	637
	622										○				622
	615										○	○			615
	609										◎				609
	598										◎				598
	575				○		○	○			○			○	575
	545							○							545

包有鉱物の写真

【金属包有物】

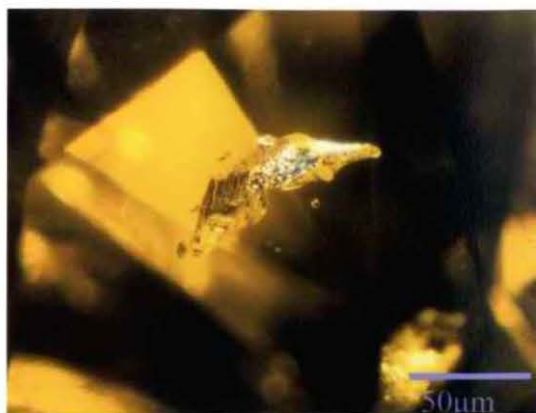


Fig.4-(4)-4.

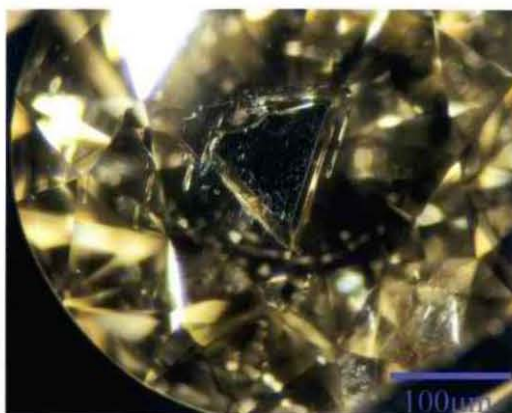


Fig.4-(4)-5.

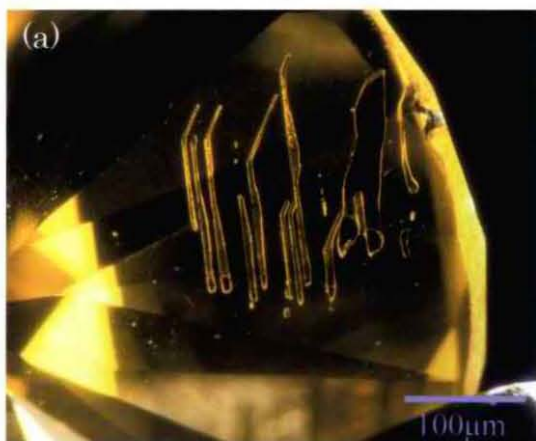
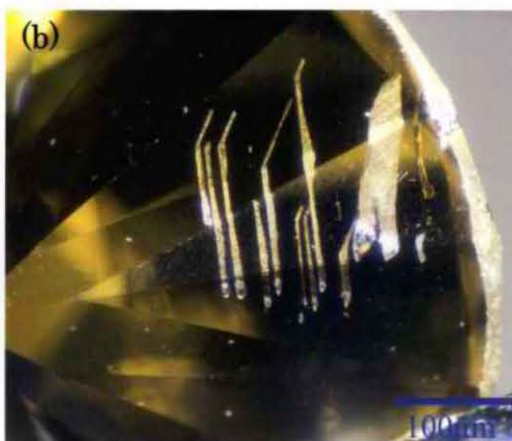


Fig.4-(4)-6. (a)透過光



(b) 反射光

【微小包有物】

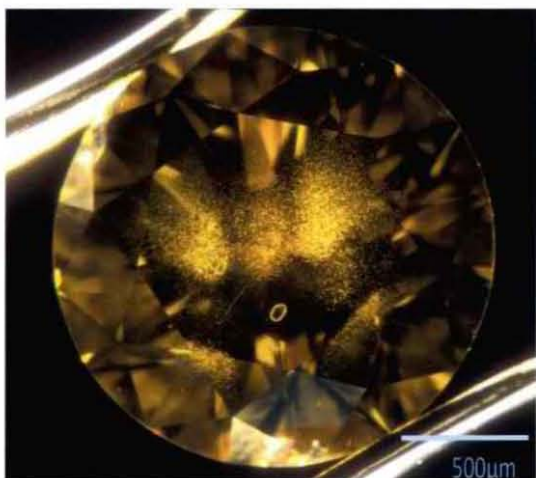


Fig.4-(4)-7.

【パン屑状包有物】

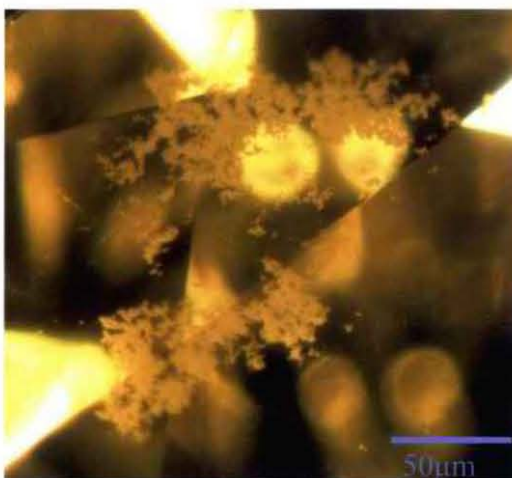


Fig.4-(4)-8.

【I b 型黄色高圧合成ダイヤモンドのCLトモグラフ】

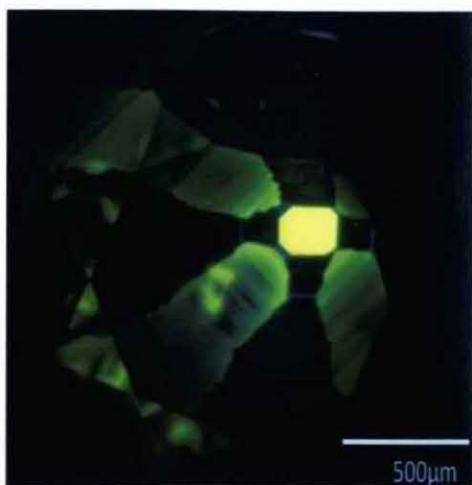


Fig.4-(4)-9. Element Six 社製

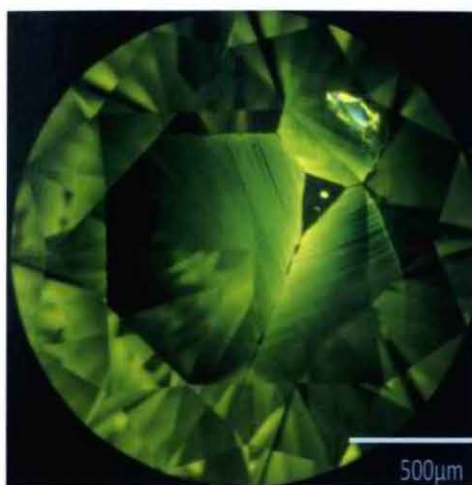


Fig.4-(4)-10. Element Six 社製

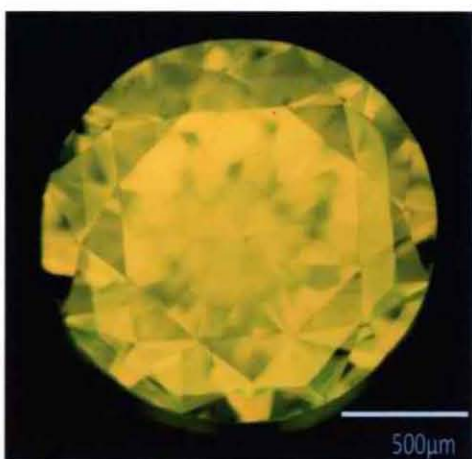


Fig.4-(4)-12. CHATHAM 社製

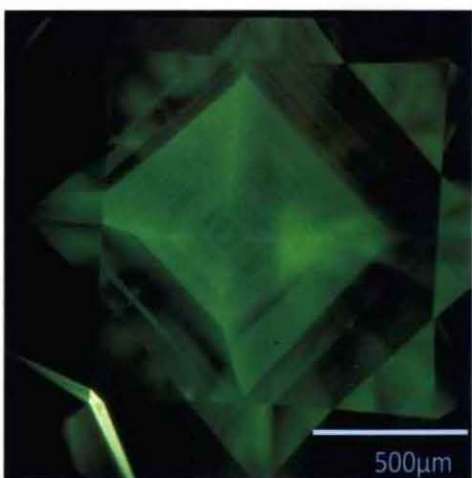


Fig.4-(4)-15. ロシア製

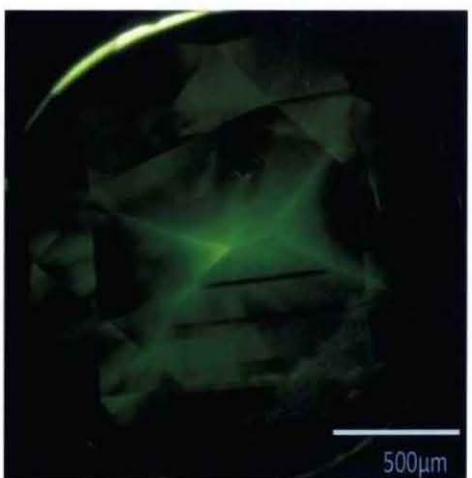


Fig.4-(4)-16. ロシア製

【緑色高圧合成ダイヤモンドのCLトモグラフ】

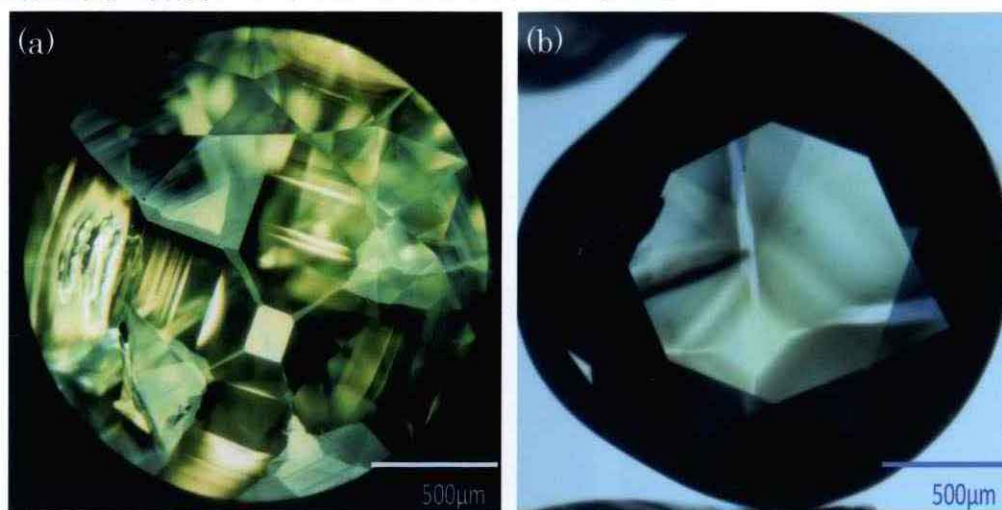


Fig.4-(4)-19. Iris Gem 社製 (a) CL トモグラフ (b) 液浸写真

【ピンク色高圧合成ダイヤモンドのCLトモグラフ】

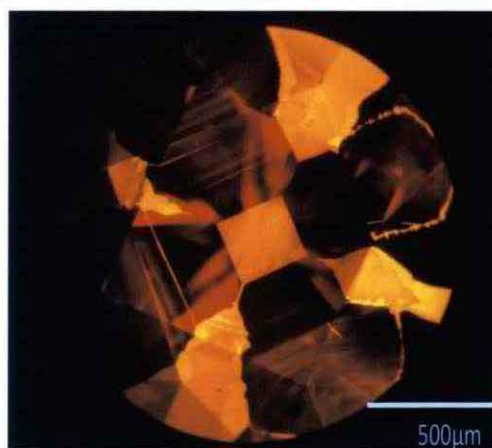


Fig.4-(4)-21. ロシア製

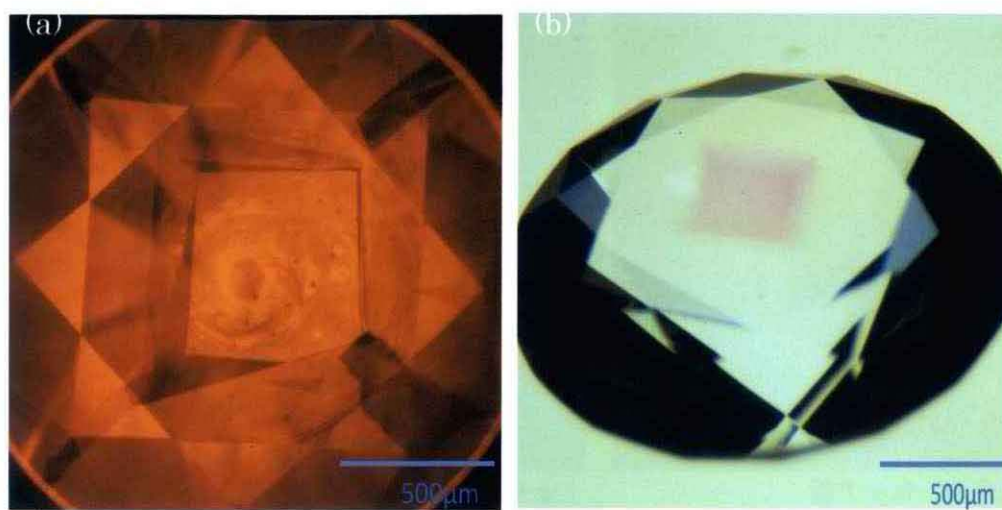


Fig.4-(4)-22. CHATHAM 社製 (a) CL トモグラフ (b) 液浸写真

【青色高压合成ダイヤモンドのCLトモグラフ】

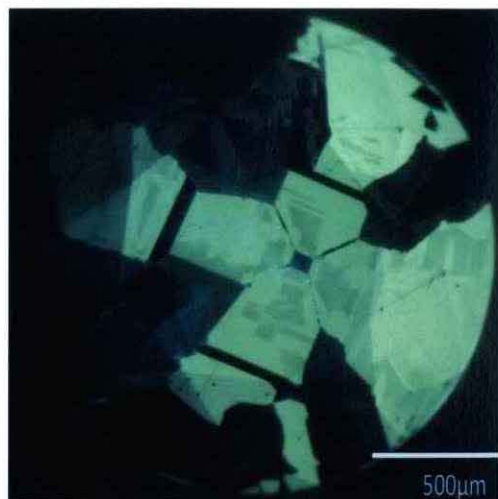


Fig.4-(4)-23. Element Six 社製



Fig.4-(4)-24. Iris Gem 社製

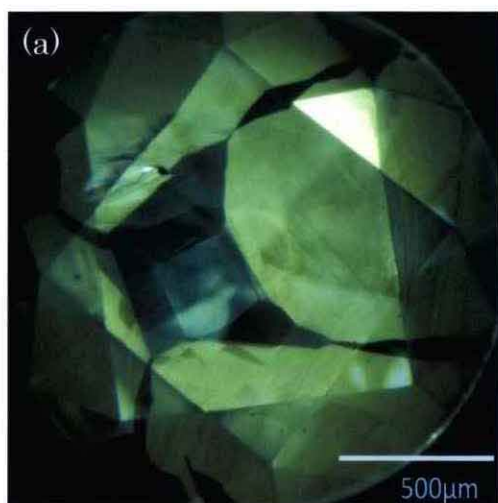
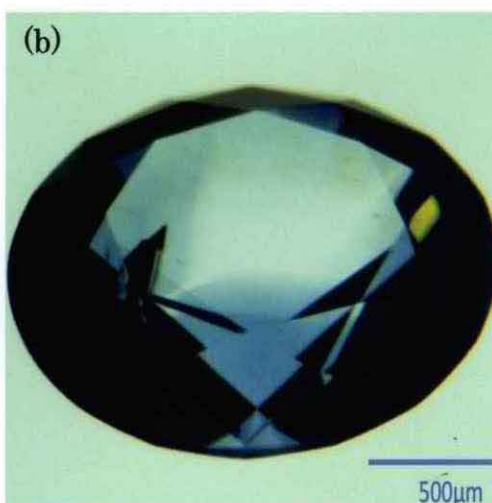


Fig.4-(4)-25. CHATHAM 社製 (a) CL トモグラフ



(b) 液浸写真



Fig.4-(4)-26. CHATHAM 社製

【無色ダイヤモンドのCLトモグラフ】

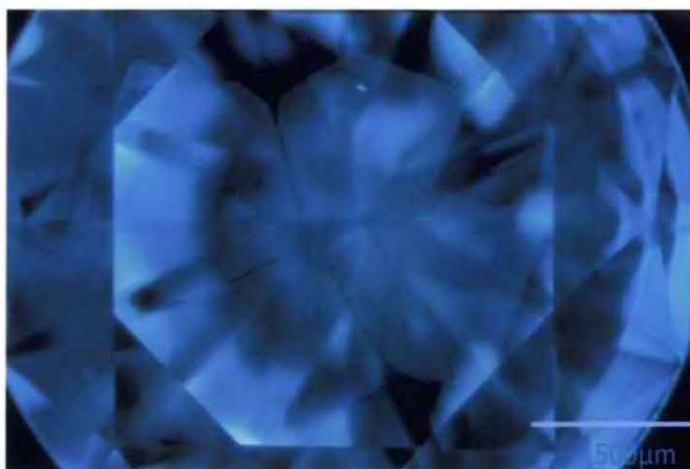


Fig.4-(4)-27. Element Six 社製

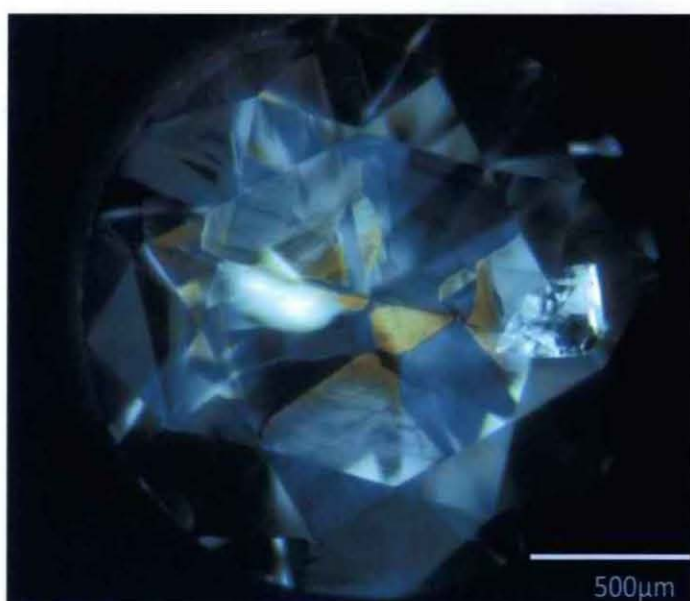


Fig.4-(4)-28. CHATHAM 社製

4-(4).②CVD 法合成ダイヤモンド

2003 年に米国、Boston, Massachusetts の Apollo Diamond inc.が CVD 法で合成したダイヤモンドを宝飾用に販売する計画を明らかにして以降、宝飾業界においても CVD 合成ダイヤモンドが注視されるようになり、宝石学の文献にも登場するようになった (Wang et al., 2003 等)。2007 年以降、国際的な宝石鑑別ラボの鑑別及びグレーディング実務に供せられた CVD 合成ダイヤモンドの報告が散見されるようになった (Chadwick et al., 2008)。これらの宝飾用 CVD ダイヤモンドは、無色及び褐色であったが (Fig.4-(4)-29)、2010 年にはピンク色の CVD 合成ダイヤモンドの宝石学的特徴が報告された (Fig.4-(4)-30) (Kitawaki et al., 2010)。



Fig.4-(4)-29. CVD 法合成無色ダイヤモンド



Fig.4-(4)-30. CVD 法合成ピンクダイヤモンド

a. 【内外部特徴の観察】

一部の Gemesis 社製試料のガードル部にレーザー加工の痕跡と思われる溝状の模様が認められた (Fig.4-(4)-31)。これらの特徴は Apollo 社製の試料にも見られた例がある (Wang et al., 2007)。

検査したほとんどすべての試料に少数の微小包有物が観察され (Fig.4-(4)-32)、これらが VVS2 以下のクラリティの要因となっている。これらを拡大すると黒褐色の不定形で、非ダイヤモンド構造炭素と考えられる。高温高压法合成ダイヤモンドに一般的な溶媒金属由来の包有物は認められなかった。

また、ピンク色の CVD ダイヤモンドの色調は石全体でほぼ均一で顕著な色むらは観察されなかった。複数のピンク色試料のクリベージ (この要因によりクラリティは SI 以下となる) に黒色のグラファイト化 (Fig.4-(4)-33、Fig.4-(4)-34) や摺りガラス状の表面特徴が認められた。これらの特徴は HPHT 処理が施されたダイヤモンドに見られる特徴と同様のもので、CVD 法で育成後に HPHT 処理が施されたことを強く示唆する。

b. 【歪複屈折の観察】

本研究で観察した CVD 合成ダイヤモンドのほとんどに特徴的な筋模様の歪複屈折が観察された。これらは結晶の成長方向に平行に伸びたもので、結晶成長時に形成された線状欠陥によるものと思われる (Fig.4(4)-35)。

天然ピンク・ダイヤモンドに見られる歪複屈折は塑性変形に由来するもので、ほとんどのものには高次の干渉色を伴った歪が“ピンク・グレイン”に伴って観察され、稀産なⅡ型の天然ダイヤモンドには“タタミ・マット”構造と呼ばれるタタミの目のような歪が認められる。CVD ダイヤモンドはⅡ型であるが、この“タタミ・マット”は見られない。しかし、CVD ダイヤモンドでも成長方向に平行な方向から観察すると、“タタミ・マット”様に見えることがある (Fig.4(4)-36)。

c. 【CL トモグラフィの観察及び分光測定の結果】

i. 無色～淡褐色 CVD 法合成ダイヤモンドの CL トモグラフィ

CVD 法において宝飾用の単結晶を育成するためには高速度成長が不可欠である。一般に高速 (10 μ m/h) 以上で成長させると、成長丘と呼ばれる異常成長が起こる。これを防ぐために {100} 基板上にエピタキシャル成長をさせている。また、窒素を添加することで高速度の成長が得られ、成長丘の発生が抑制されて長時間成長が可能となる (茶谷原他, 2004)。しかし、窒素の添加量が多くなると、“step bunching”と呼ばれる線状の表面荒れが出現する (Thejje et al., 2000)。この step bunching は窒素の含有量が多くなると直線ではなくなり乱れた形状となることが知られている (茶谷原他, 2004)。

初期の Apollo 社製 CVD ダイヤモンドは、多くのものが NV センタ (575nm) に因るオレンジ色の CL 色を示し step bunching に因る線状模様が特徴的である (Fig.4(4)-37(a)(b))。

Fig.4(4)-38 は、製造者不明であるが、ほぼ無色の CVD 合成ダイヤモンドの CL トモグラフィである。やや黄色味のある緑白色の発光がみられる。この発光は、燐光としても捉えられることから、ホウ素によるものと考えられる。全体的に直線的な線状模様が見られ、一部に (写真の 7 時方向) には湾曲した CL 特徴が認められる。

Fig.4(4)-39 も同様に製造者不明のほぼ無色の CL トモグラフィである。全体的に step bunching に因る直線状の模様が見られるが、テーブル付近には紡錘形の成長丘が見られる。このような形態の成長丘は、熱水法合成水晶に普遍的に見られるものに酷似する。合成水晶同様に成長速度を速めて育成することによって生じたディスロケーションに由来すると考えられる。

Fig.4(4)-40 は、2011 年より商業的な生産を開始した米国の Gemesis 社製

の CVD 合成ダイヤモンドの CL トモグラフである。全体的に橙ピンク色の発光色に不規則に青色の発光色が混じっている。

ii. ピンク色 CVD 法合成ダイヤモンドの CL トモグラフ

0.1ct 程度以上の 18 個と 0.1ct 未満の 8 ピースの総計 26 個についてカソードルミネッセンス像 (CL トモグラフ) を観察した。同時に DTC 製の DiamondView™ を用いた UV ルミネッセンス像の観察も行った。DiamondView™ は CL 法で使用する電子線ではなく、波長の短い紫外線を照射源とし、操作性に優れ CL の予備的観察に極めて有効である。

検査した 26 個のうち DiamondView™ では 4 個に CVD ダイヤモンドに特有の step bunching に因る線状模様が観察され、CL においては 14 個に同様の像が観察された。この線状模様は直線的なもの (Fig.4-(4)-41) とやや湾曲したものがある (Fig.4-(4)-42)。

すべてのサンプルにおいて UV 及び CL 双方とも 575nm センタによる極めて鮮やかなオレンジ色の蛍光色を示した。

c. 【PL 分光測定の結果】

i. 無色～淡褐色 CVD 法合成ダイヤモンドの PL 特徴

CVD 合成ダイヤモンドの PL 特徴を Table.4-(4)-2 及び Table.4-(4)-3 に纏め、以下にそれぞれについて記載する。

無色～淡褐色の CVD 合成ダイヤモンドは、514nm レーザーを用いるとほとんどすべてにおいて 637nm (NV⁻)、575nm (NV⁰)、503nm (H3) が検出された。CVD 合成ダイヤモンドは、赤外分光測定においては窒素が検出されない II 型であるが、PL 分析では窒素関連のピークが検出された。これらの窒素は意図的に成長速度を速めるために添加されたものと考えられるが、偶発的なものもあると思われる。DTC が製造した高純度の CVD 試料からは、これらの窒素関連の欠陥は検出されないものがあつた。

633nm 及び 514nm レーザーを用いるとすべての Apollo Diamond inc. の試料に 737nm のピークが検出された。この際、633nm レーザーの方がピークの検出効率は高かった (Fig.4-(4)-43)。737nm ピークは Si-V に起因する発光と考えられており、CVD 合成ダイヤモンドや Si を添加した高圧法合成ダイヤモンドに見られる (Vavilov et al., 1980, Clark et al., 1995)。

737nm ピークは、CVD 合成装置のプラズマを発生させるシリコン・チューブもしくは石英窓に由来するものと考えられる。Si-V による 737nm ピークは天然ダイヤモンドにも検出されることはあるが、極めて稀であり、たいていは CVD ダイヤモンドの指標となる (Breeding et al., 2008)。しかし、

Element Six 社製の高純度試料にはこのピークは検出されなかった。従って、737nm ピークが検出されない場合でも CVD 合成であることを否定することはできない。また、514nm レーザーを用いると 597nm と 596nm の対のピーク、546.1nm、543.3nm、540nm 及び 534nm に、325nm レーザーでは 533nm、482nm、435.7nm にピークが検出された。これらのピークは天然ダイヤモンドには見られたことがなく、CVD ダイヤモンドに特有のものと考えられる。

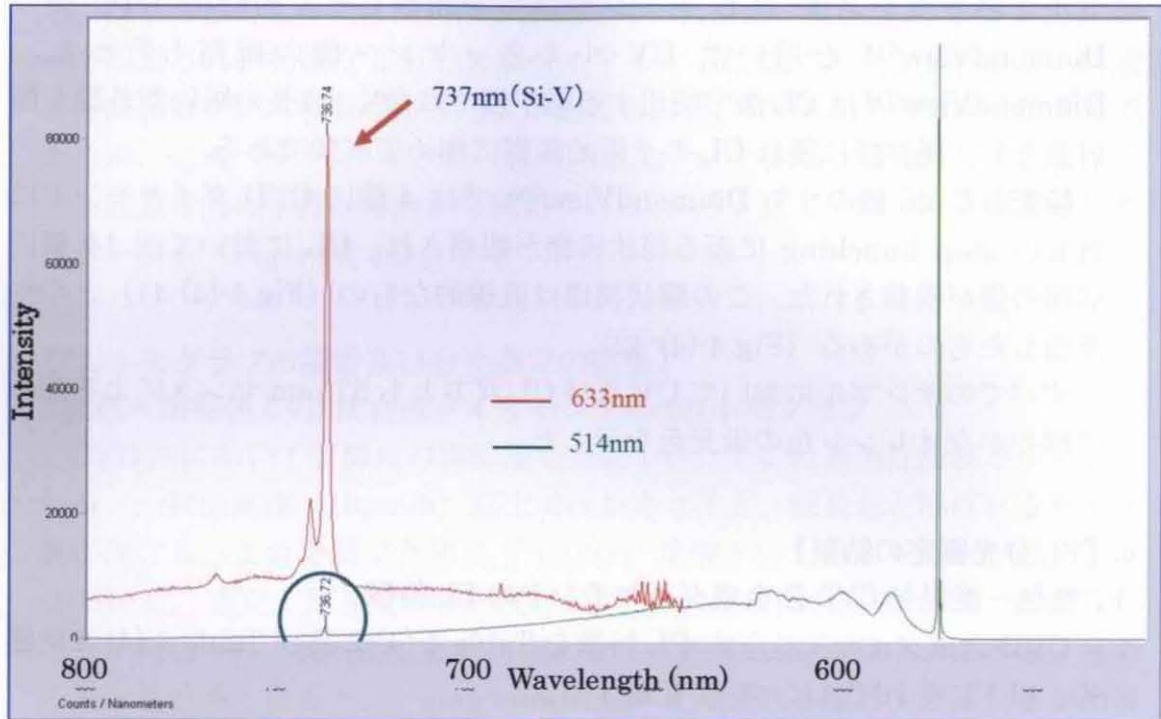


Fig.4-(4)-43. CVD 合成ダイヤモンドの PL スペクトル(633nm, 514nm Laser)

ii. ピンク色 CVD 法合成ダイヤモンドの PL 特徴

ピンク色の CVD 合成ダイヤモンドは、514nm レーザーで測定した 48 個すべてにおいて 637nm (NV^-), 575nm(NV^0)が検出された。この場合、常に 637nm の方が 575nm のピークより強く、5~10 倍の強度を有していた。Si-V による 737nm ピークは 4 個にのみ検出され、741nm(GR1)は 1 個にのみ検出された。

633nm レーザーによる PL スペクトルは 741 (740.9nm と 744.4nm のダブルット) と 737nm ピークがそれぞれ 48 個すべてに検出された。

325nm レーザーによる PL スペクトルは 503.1nm(H3) が 48 個すべてに検出された。また、496.1nm(H4) が 31 個に検出された。また、504.9nm と 498.3nm の対のピークが 48 個すべてに見られた。415.2nm にピークが検出されたものが 6 個あった (Fig.4-(4)-44)。これらは天然ダイヤに普遍的な N3 センタであるが、CVD 法合成ダイヤモンドでは通常成長時に N3 センタは形成しない。CVD 法合成ダイヤモンドでは HPHT 処理により N3 センタが

生成することが知られている (Charles et al., 2004)。

388nm(409nm と 413nm が付随)ピークが 48 個すべてに検出された。これらのピークは照射に関連するものと考えられる。

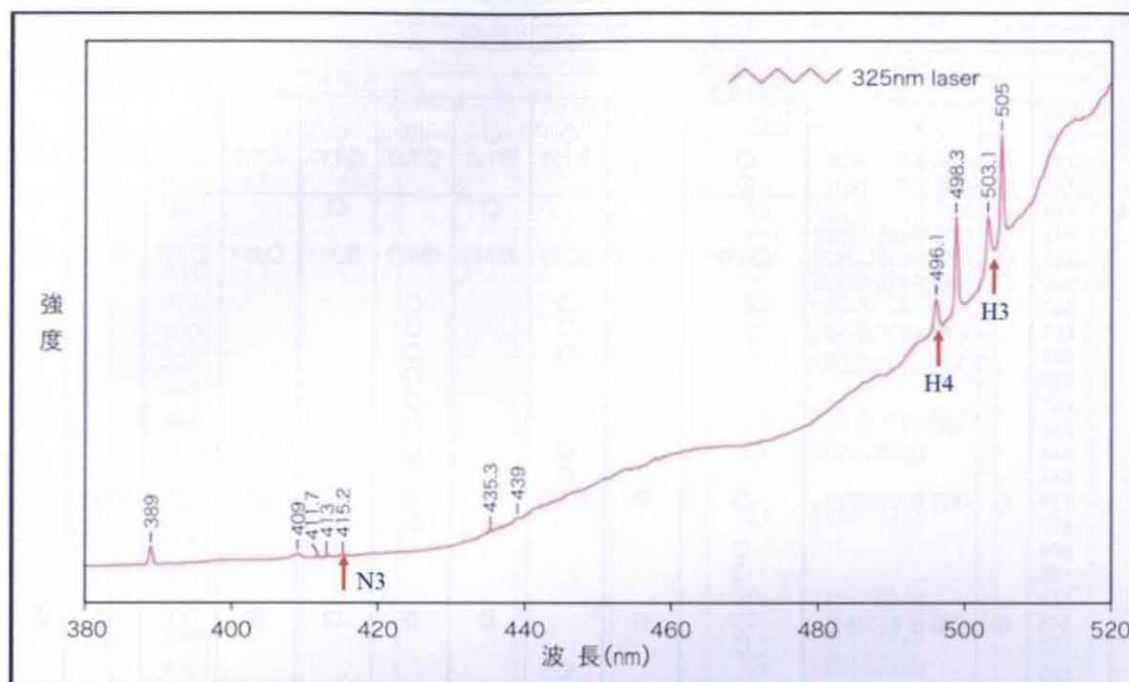


Fig.4-(4)-44. CVD 合成ピンクダイヤモンドの PL スペクトル(325nm Laser)

Table.4-(4)-2(a). CVD 合成ダイヤモンドの PL スペクトル(633nm, 514nm Laser)

producer	Apollo Diamond CVD						DTC CVD		DTC CVD			DTC CVD			住友CVD			試料
colour	淡褐色～ほぼ無色						ほぼ無色		ほぼ無色 淡褐色			ほぼ無色～グレー			淡褐色 ほぼ無色		colour	
重量	0.226ct	0.189ct	0.159ct	0.214ct	0.361ct	1.708ct	0.233ct	0.252ct	0.86ct	0.50ct	0.39ct						重量	
測定日	2004年3月			2004年6月			2005年9月			2004年10月			2011年6月			2010年8月		測定日
comment	HPHT	原石	HPHT	as grown			DTCより貸与		DTCより貸与			住友電工より貸与			as grown		コメント	
Laser(nm)	PL(nm)																	
633							○	○								○	○	840
																○	○	736.9
																○	○	736.6
514				○	○													783
				○	○													774
				○	○													770
	○			○	○										○	○	○	766
				○	○													761
				○	○													751
				○	○													745
	◎737	○737	◎737	○737	○737										◎737	◎737	◎737	736.9
																		736.6
				○	○													719
	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎			○		637
																		601
																		600
		○											◎					597
		○											◎			○		596
		○																591
		○																588
																		584
	◎		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		○	○	○	575
		○							○	○	○	◎	◎	◎	◎	○		563
					○													558
	○	○																556
	○	○																555
																		548
				○	○													546.1
																		543.3
	○	○																540
																		534

は、CVD 合成ダイヤモンドに特有のピーク

Table.4-(4)-2(b). CVD 合成ダイヤモンドの PL スペクトル(633nm, 514nm Laser)

producer		不詳		Gemesis		不詳								試料		
colour		ピンク		D		H	I	I	H	H	G	H	H	H	colour	
重量				0.154ct		0.233ct	0.244ct	0.224ct	0.237ct	0.257ct	0.233ct	0.214ct	0.291ct	0.236ct	重量	
測定日		2010年2月		2008年8月		2008年6月										測定日
comment		HPHT+照射		諏訪貿易		AGL回覧サンプル										comment
Laser(nm)	PL(nm)														PL(nm)	
633	766														766	
	737	◎	48個全てに検出	○	◎737	◎737	◎737	◎737	◎737	◎737	◎737	◎737	◎737	◎737	736.9	
	737	◎	48個全てに検出	○											736.6	
514	766														766	
	741	○	48個中1個に検出												741	
	737	○	48個中4個に検出	○737	○737	◎737	◎737	◎737	◎737	○737	◎737	◎737	◎737	◎737	736.9	
	737	○	48個中4個に検出												736.6	
	697														697	
	685														685	
	681														681	
	657														657	
	651														651	
	650														650	
	644														644	
	644														643.5	
	637	◎	48個全てに検出	○	◎	◎737	◎	◎		○	◎	◎	◎	◎737	637	
	617														617	
	604														604	
	596														596	
	588														588	
	575	◎	48個全てに検出		◎		◎	◎		○	◎	○	◎	◎737	575	
	563														563	
	555														555	
	548														548	
	547														547	
	546.1				○		○							○		546.1
	543.3															543.3
	540															540
	539															539
	534															534
	533															533
	532															532
	529															529
	528															528
	527															527
	526															526

は、CVD 合成ダイヤモンドに特有のピーク

Table.4-(4)-3(a). CVD 合成ダイヤモンドの PL スペクトル(325nm Laser)

producer		DTC CVD		DTC CVD		DTC CVD		試料	
colour		ほぼ無色		ほぼ無色 淡褐色		ほぼ無色～グレー		ほぼ無色	
重量		0.233ct	0.252ct	0.86ct	0.50ct	0.39ct		重量	
測定日		2005年9月		2004年10月		2011年6月		測定日	
comment		DTCより貸与		DTCより貸与		住友電工より貸与		アニール	
Laser(nm)	PL(nm)								comment
325	575	◎	◎	◎					PL(nm)
	563					◎ 4個全てに検出			575
	536					○ 3個に検出			563
	533	○	○	○		◎ 4個全てに検出			536
	518					◎ 4個全てに検出			533
	510					◎ 4個全てに検出			518
	501					◎ 4個全てに検出			510
	495							○	501
	482					◎ 4個全てに検出		○	495
	480					○ 3個に検出			482
	470								480
	467					○ 3個に検出		○	470
	462.5								467
	461								462.5
	459					○ 2個に検出			461
	446					○ 1個に検出			459
	442					○ 1個に検出			446
	435.7							○	442
	432.1							○	435.7
	426.2							○	432.1
	417.8							○	426.2
	415.2								417.8
	413							○	415.2
	412							○	413
	409					◎ 4個全てに検出		○	412
	393.3								409
	389					◎ 4個全てに検出		○	393.3
								○	389

は、CVD 合成ダイヤモンドに特有のピーク

Table.4-(4)-3(b). CVD 合成ダイヤモンドの PL スペクトル(325nm Laser)

Producer		不詳	Gemesis	不詳							試料
colour		ピンク	D	H	I	I	H	G	H	colour	
重量			0.154ct	0.233ct	0.244ct	0.224ct	0.237ct	0.257ct	0.233ct	0.236ct	重量
測定日		2010年2月	2008年8月	2008年6月							測定日
comment		HPHT+照射	諏訪貿易	AGL回覧サンプル							comment
Laser(nm)	PL(nm)										PL(nm)
325	575		○		○						575
	563		○								563
	546.1		○								546.1
	540				○						540
	537				○						537
	534		○				○			○	534
	518				○		○	○		○	518
	515			○	○		○	○		○	515
	503.2			○						○	503.2
	501				○	○	○	○		○	501
	498.5			○	○	○	○			○	498.5
	496							○			496
	495			○							495
	462.5			○	○		○			○	462.5
	459			○							459
	453.5					○	○		○		453.5
	442				○	○	○	○		○	442
	441				○	○	○	○	○	○	441
	439	◎ 389に付随し全てに検出									439
	438.7				○	○	○	○		○	438.7
	436.8				○	○	○			○	436.8
	435.7					○		○	○	○	435.7
	427.7			○		○		○	○	○	427.7
	417.8			○							417.8
	415.2	○ 48個中6個に検出		○		○		○	○	○	415.2
	413	◎ 389に付随し全てに検出									413
	412	◎ 389に付随し全てに検出									412
	409	◎ 389に付随し全てに検出									409
	404				○		○	○			404
	393.3				○		○				393.3
	389	◎ 48個全てに検出	○								389
	366						○			○	366
	357.7				○		○	○		○	357.7
	356.9				○		○	○		○	356.9

は、CVD 合成ダイヤモンドに特有のピーク

【包有物】

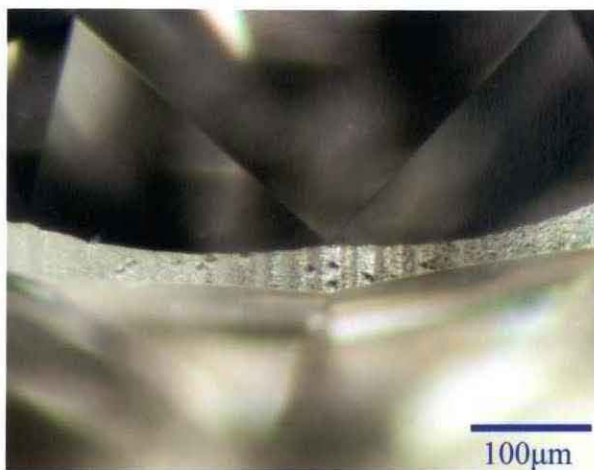


Fig.4-(4)-31. ガードルのレーザー溝跡

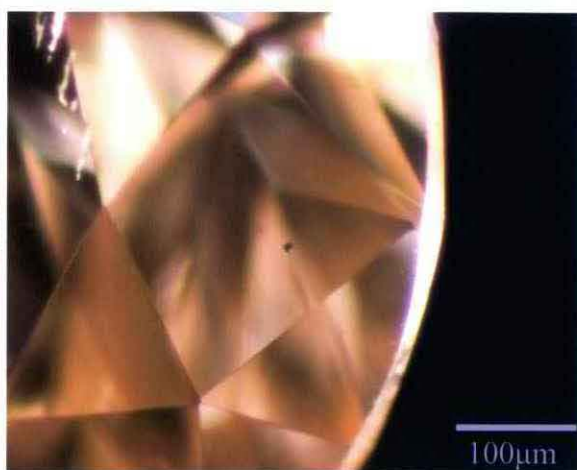


Fig.4-(4)-32. 黒色ピンポイント包有物

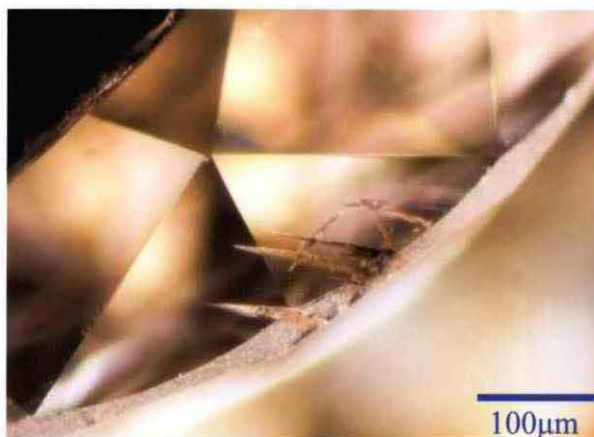


Fig.4-(4)-33. クリベージのグラファイト化

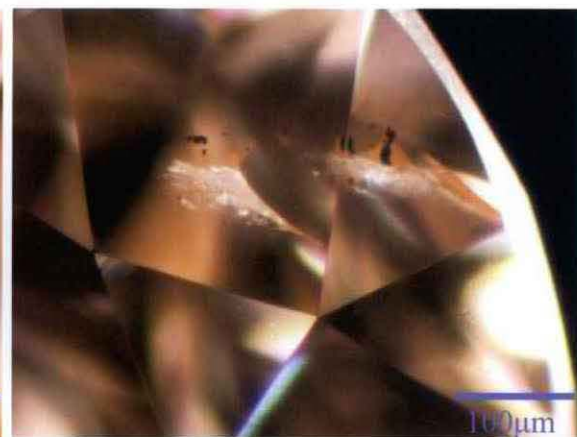


Fig.4-(4)-34. クリベージのグラファイト化

【歪複屈折】

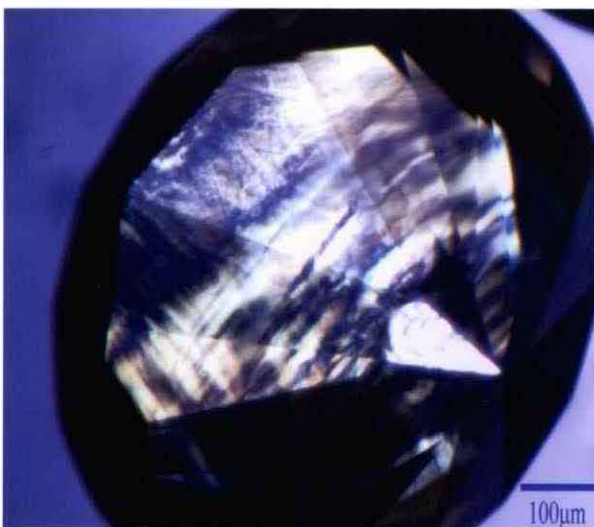


Fig.4-(4)-35. 筋状の歪複屈折

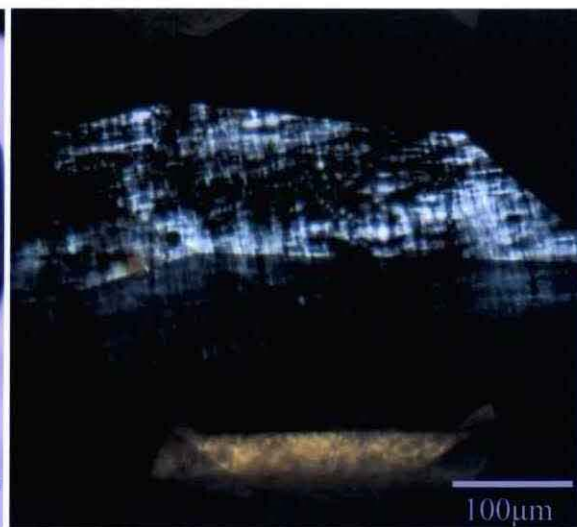


Fig.4-(4)-36. “タタミマット”様の歪複屈折

【無色～淡褐色 CVD 法合成ダイヤモンドの CL トモグラフ】

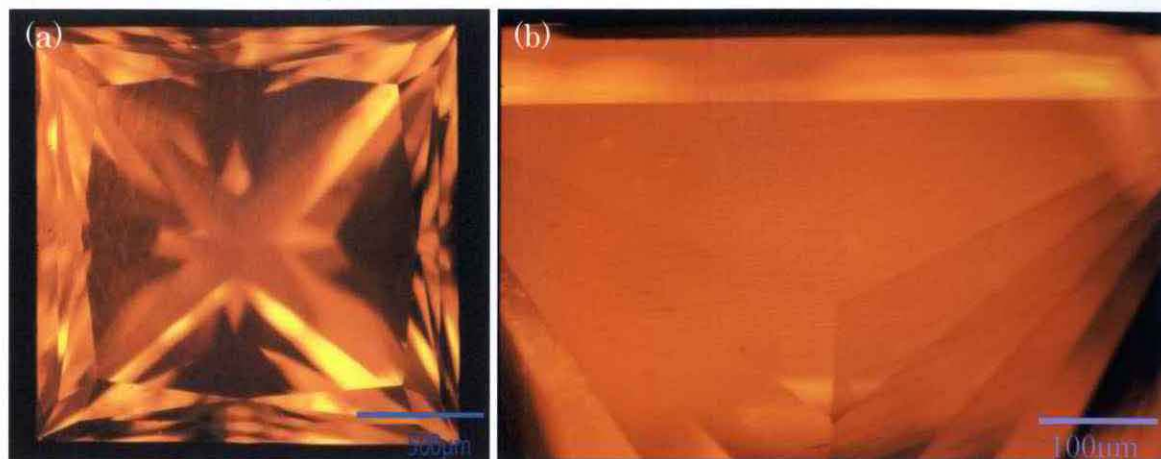


Fig.4-(4)-37. Apollo 社製 (a)テーブル側

(b)パビリオン側



Fig.4-(4)-38.



Fig.4-(4)-39.

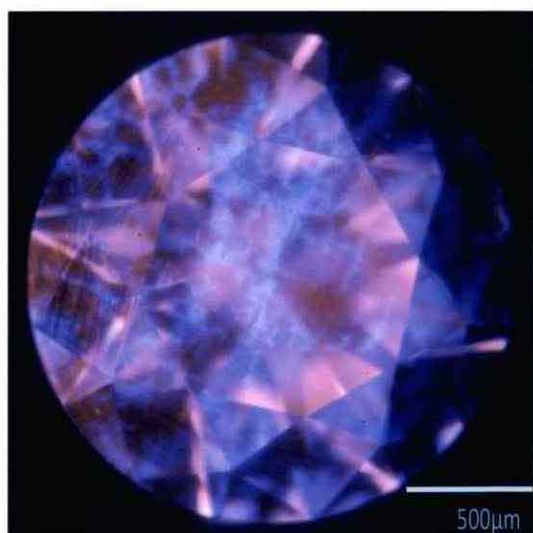


Fig.4-(4)-40. Gemesis 社製

【ピンク色 CVD 法合成ダイヤモンドの CL トモグラフ】

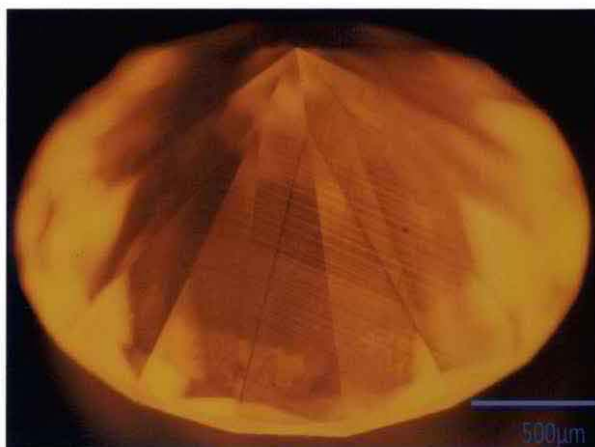


Fig.4-(4)-41.

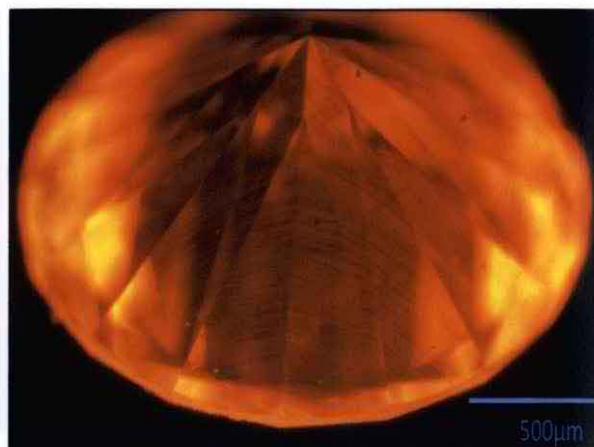


Fig.4-(4)-42

4-(4).③天然ダイヤモンドと合成ダイヤモンドの違い

a. 【天然ダイヤモンドと合成ダイヤモンドの生い立ちの違い】

天然ダイヤモンドと合成ダイヤモンドは、生い立ち（生成起源）の違いはあるが共に“ダイヤモンド”であり、化学組成と結晶構造は同じである。従って、組成や構造に由来する屈折率、分散度等の光学的性質や硬度、劈開、比重などの物性に違いはなく、これらを識別の手がかりにはできない。天然と合成を識別する際には、両者の結晶成長や履歴などの生い立ちの違いを見出すことが重要となる。両者の生い立ちの違いが、結晶の外形や、内部に見られる成長構造の相違となって現れ、それらを如何に検知できるかが鑑別の鍵となる。

宝石質の天然ダイヤモンドのほとんどは、地下 150km～200km の上部マントルの高温高压下で、駆動力の小さい平衡に近い状態での結晶成長が行われている。ペリドタイトやエクロジャイトなどの岩石が直接のダイヤモンドの母岩であり、キンバーライトやランプロアイトのマグマがこれらを取り込んで、地表まで運んだと考えられる。宝石質天然ダイヤモンドは、そのほとんどが{1 1 1}面のみの成長で形成されているが、一部には{1 1 1}面と{1 0 0}面の 2 種の結晶面が共存した Mixed-habit Growth が見られる。この場合、{1 1 1}成長分域内は、直線的な累帯構造を示すのに対し、{1 0 0}成長分域内では曲線状の累帯構造を示している。天然ダイヤモンドは、成長過程や地表に運ばれる際にマグマの中で溶解や塑性変形をこうむっており、それらが色帯や歪複屈折等の内部特徴や新たなカラーセンタの形成に関与している。

ダイヤモンドを合成するには、いくつかの方法が知られている。高温高压法、CVD 法、衝撃法がそれである。さらに近年では直接転換法も知られている。これらの中で宝飾用に適する単結晶で透明なダイヤモンドを商業的に生産できるのは現時点では高温高压法と CVD 法である。HPHT 法は Fe、Ni、Co などの溶媒金属を用いてダイヤモンドの主元素である炭素をこれらの金属に溶解させ、ダイヤモンドの安定な高温高压下でダイヤモンドの結晶を析出させる方法である。溶媒金属の種類は製造者や目的の色によって異なるが、成長した結晶の形態は主に六面体面と八面体面の集形となり、主に八面体の天然とは異なっている。また、溶媒金属を金属包有物として取り込むことがあり、これらが高温高压法合成の手がかりとなる。CVD 法とは、気相に含まれている原子や分子の吸着反応、熱分解などを利用して結晶を成長させる技術のうち、成長過程で化学反応を伴うもの(Cheical Vapor Deposition)をいう。CVD 法を使ってダイヤモンドを合成する際は、ダイヤモンドが熱力学的に不安定な低い温度・圧力の領域(たいていは大気圧の 1/10 程度)において、ダイヤモンドの原料とな

る炭素を含むメタンなどの有機化合物の気体を解離させ、ラジカルと呼ばれる活性状態にして、800～1000℃程度に維持した基板上にダイヤモンドを析出させる。CVD法では六面体面に平行に切り出した種結晶上に成長させるため、天然ダイヤモンドとは晶癖が異なり、特有の積層構造が鑑別の手がかりとなる。

Table.4-(4)-4. 天然ダイヤモンドと合成ダイヤモンドの生い立ちの相違

	天然	高圧合成	CVD
温度	1000～1600℃	1400～1700℃	～1000℃
圧力	4～6 GPa	5～7 GPa	10～20 Torr
時間	数千万年～数億年	数日間	数日間
環境	珪酸塩溶液(マグマ)	金属(Fe,Ni,Co等)溶液	Hガス+CH ₄ 等
成長面	{111}、{100}は曲面	{111}、{100}共に平面、その他	{100}、{111}は稀

b. 【天然ダイヤモンドと合成ダイヤモンドの判別】

i. 包有鉱物

天然ダイヤモンドは、成長時に上部マントルの共生鉱物であるパイロープ・ガーネット、ダイオプサイド、エンスタタイト、オリビン等を包有物として取り込むことがある。

これに対して高温高圧法合成ダイヤモンドはしばしば溶媒である金属を包有し、時として磁性を有することがある。特に無色や青色の合成では窒素ゲッターを使用するため、金属包有物を取り込む可能性が高い。天然ダイヤモンドにもクロマイト等の金属 inc. が包有されることはあるが、これらは合成結晶中の金属とは形態が異なり、磁性もない。CVD 合成法では、金属由来の包有物等は認められず、しばしば非ダイヤモンド構造炭素と思われる黒褐色の粒状包有物が認められる。

ii. 歪複屈折

ダイヤモンドは等軸晶系に属し、光学的に等方性である。しかし、ほとんどの天然ダイヤモンドは交差偏光下で歪複屈折を示す。天然ダイヤモンドに観察される歪複屈折は成長時によるものと塑性変形によるものに大別できる。特に後者は通常合成ダイヤモンドには見られないため、天然ダイヤモンドの鑑別特徴となる。天然ダイヤモンドの塑性変形による歪み複屈折の典型が、本研究において実験的にも確かめられたⅡ型結晶に見られる“タタミ・マツト”構造である。

これに対して高温高圧合成ダイヤモンドは分域に沿った歪複屈折が見られる程度である。宝石品質の CVD 法合成ダイヤモンドは、結晶成長に有利な $\{100\}$ 面の種結晶を用いて成長させるため、結晶の成長方向と平行に伸長した特徴的な筋模様の歪複屈折が見られる。

iii. 紫外線蛍光

天然ダイヤモンドは、紫外線に対して様々な色の蛍光を発する。普遍的な色は N3 センタに起因する青白色である。N3 センタは窒素原子が高度に凝集した欠陥であり、通常合成ダイヤモンドには生成しない。その他、H3 センタに因る緑色、NV センタによるオレンジ色、S1 あるいは S3 センタによる黄色等が一般的である。そしてこれらの蛍光色や強度はダイヤモンドの色やタイプにある程度対応している。

合成ダイヤモンドにおいても紫外線蛍光に特徴が見られる場合が多い。高温高圧合成によるⅡ型の無色では短波紫外線下で黄白色の燐光を示し、ピンクでは NV センタに因るオレンジ色の発光が観察される。また、HPHT 処理された彩度の高い合成の黄色では Ni に関連した欠陥に由来する緑黄色の強い発光が見られることがある。高温高圧法合成ダイヤモンドの特徴としては、地色に関係なく成長分域に伴う十字状の蛍光むらが観察されることがある。CVD 法合成ダイヤモンドの多くは無色でも NV センタによるオレンジ色の蛍光を示す。HPHT 処理されたものは H3 センタによる緑色味のある蛍光や N3 センタによる青色蛍光を発するものがある。

iv. カラー・ゾーニング

天然ダイヤモンドは、成長時の不純物元素（主に窒素）の取り込み具合の相違によってカラー・ゾーニング（色むら）が形成される。これらは通常八面体面に平行である。また、結晶生成後の塑性変形によっても褐色やピンク色のカラー・ゾーニングが形成される。これらは八面体面に平行で互いに交差しており、合成には見られない天然の鑑別特徴となる。高圧法合成ダイ

ヤモンドでは、六面体面や八面体面などの分域ごとに不純物元素の取り込み具合が異なるため、通常は成長分域に対応した明瞭なカラー・ゾーニングが認められる。褐色やピンク色の CVD 法合成ダイヤモンドには種結晶の $\{100\}$ に平行な直線的な色帯が見られることがある。

v. 紫外 - 可視 - 赤外分光分析

紫外・可視領域の分光分析において、天然・合成の識別の指標にできるのは N3 センタ(415nm)である。N3 センタは天然ダイヤモンドのほとんどすべてに見られるが、量産を目的とした合成法では通常生成しない。しかし、HPHT 処理が施された一部の CVD ダイヤモンドには PL 分析において極めて弱い N3 センタが検出されることがある。

一部の高温高压法合成ダイヤモンドには Ni-N に関連した欠陥が検出されることがある。天然ダイヤモンド中の窒素不純物は、地質学的な時間の経過で凝集体を形成する。合成ダイヤモンドでは製法に関わらず、含有する窒素濃度は相対的に低く、窒素も凝集体を形成しない。従って、B センタや B2 センタなどの存在は天然起源を示唆する。また、水素に関連する C-H 結合による振動も天然ダイヤモンドにはしばしば認められるが、高温高压法合成ダイヤモンドには見られない。CVD 法合成ダイヤモンドには C-H に関連する吸収が見られることがあるが、強度は極めて弱く、天然ダイヤモンドとは現れる波数も異なる。

vi. 蛍光X線分析

蛍光X線分析法では、ダイヤモンド中の包有物の組成分析が天然及び合成起源の有効な手がかりとなる。蛍光X線分析法は分析対象物の表面しか測定できないため、包有物が研磨面に達していることが必要である。

合成ダイヤモンドは、しばしば金属溶媒に用いられた金属内包物が研磨面に達している。このようなケースでは Fe、Ni、Co などが検出され、合成起源であることが明らかとなる。

vii. CL分析

宝石質天然ダイヤモンドの CL 像は千差万別であり、個体識別にさえ応用できる。天然ダイヤモンドは、そのほとんどが $\{111\}$ 面のみの成長で形成されており、まれに $\{100\}$ 面を伴う (Mixed-habit Growth) が見られる。 $\{111\}$ 成長分域内は、直線的な累帯構造を示すのに対し、 $\{100\}$ 成長分域内では曲線状の累帯構造を示す。

高温高压法合成ダイヤモンドは、 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ やその他の成長面に

よる成長分域が明瞭で、成長温度によって晶相が異なる。すなわち、合成温度が高いほど六面体から八面体に変化していく。CVD 法合成ダイヤモンドは、特有の積層成長に由来する湾曲した線状模様が特徴的である。このように CL 分析は、天然と合成の晶癖の違いに現れるような成長履歴を画像化して検討するのに最も適した手法といえる。

viii. PL分析

天然ダイヤモンドには、塑性変形や点欠陥に由来すると考えられるピークが検出されることが多い。これらには帰属の決定されていないものも多いが、合成には見られない天然起源の指標となるものも多い。

高温高压法合成ダイヤモンドには Ni、Co などの金属溶媒に関連するピークが検出されることがある。CVD 法合成ダイヤモンドには、NV センタ (637nm、575nm)、H3 センタ (503nm) が普遍的に検出される。さらに、ほとんどのものに 737nm に Si-V のピークが検出され、CVD 法合成ダイヤモンドの指標となる。

Table.4-(4)-5. 天然ダイヤモンドと合成ダイヤモンドの識別上の要点

	天然	高压合成	CVD
色むら	{111}に平行	分域依存	まれに{100}に平行な細線
歪複屈折	{111}に平行、タタミ構造	分域依存	多くは畳構造様
紫外線蛍光	ほとんどは青色蛍光	青白色、黄色、堇色 など	オレンジ色、青色
色因	N3、H3、塑性変形など	Cセンタ、NV、H3、Ni関連など	NV、H3、非構造状炭素など
CL特徴	{111}成長、Mixed habit growth, slip line	分域構造	積層構造
PL特徴	N3、GR1、H3など	NV、H3、Ni関連など	NV、Si-peak

高温高压法及び CVD 合成法による各色の合成ダイヤモンドが宝石市場に流通している。これらを識別するためには、天然と合成の生い立ちの違いを理解し、その違いによる結晶形態や内部構造の特徴を検知することが重要である。これらの理解を基礎として標準的な鑑別手法に先端的な分析技術を組み合わせることで、合成ダイヤモンドの看破が可能となる。

第5章. 討論

5-(1). 宝石天然ダイヤモンドの外部特徴

天然ダイヤモンドのトライゴンは、ほとんどが $\{111\}$ 面の三角形とは逆方位で (Fig.5-1)、底の尖った形態である (Fig.5-2)。

Sunagawa (1983) の議論では、トライゴンの底の形態について、尖った P 型と平らな F 型に分類しており、前者は転位に関連しており、後者は不純物に起因するとしている。また、Yamaoka et al. (1977) は、酸素分圧と温度に依存してトライゴンの方位が変化することを見出している (Fig.5-3)。

本研究で見出したトライゴンの形状をこれらの先行研究に当てはめると、酸素分圧が低い環境下で転位により発生したものと考えられる。

Irradiation stain には褐色と緑色が共存したものが稀に見られる (Fig.5-4)。緑色の spot は、Milledge et al. (1965) により、600℃前後の加熱で褐色へ変化することが確かめられている。従って、これらの共存は、自然照射、熱履歴、再度の自然照射という複雑な履歴を経たことを示唆している。

このように天然ダイヤモンドは、結晶成長後にも塑性変形→溶解→自然放射線の照射に加えて温度履歴等の複雑な履歴を経験していることが判った。



Fig.5-1. $\{111\}$ と逆向きの三角形
底の尖ったP型

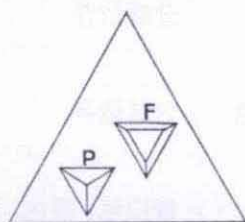


Fig.5-2. P型、F型の模式図
Sunagawa.(1983)より

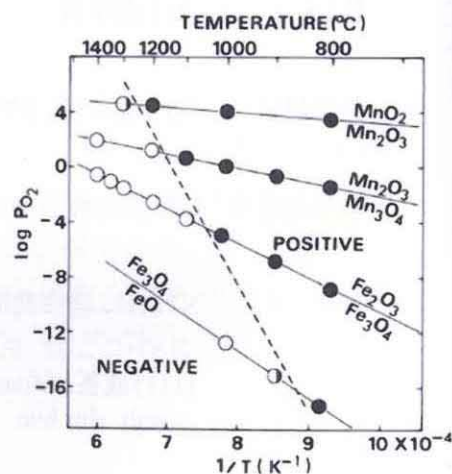


Fig.5-3. トライゴンの形と酸素分圧の関係
Yamaoka et al.(1980)

ほとんどの天然ダイヤモンドのトライゴンは、 $\{111\}$ 面の三角形とは逆方位で、ほとんどが底の尖ったP型
→高温で酸素分圧が低い環境下で転位により発生



Fig.5-4. ラジエーション・スポット

緑色のスポットは600℃前後の加熱で褐色へ変化
Milledge et.al.(1965)

← 自然照射、熱履歴、再度の自然照射という複雑な履歴を経験したことが推測される。

5-(2). 宝石天然ダイヤモンドの生成環境の推定

地球内部の研究手法は主に 1.地震学的手法、2.高温高压実験、3.地球内部起源の天然試料の研究に大別できる。Fig.5-5 は、実験的に得られたマントル鉱物の相転移図である (Thomas et al., 2005)。

ダイヤモンドは、包有鉱物の地質温度・圧力計から地下 150km~200km で生成したと考えられている (Meyer, 1987)。

本研究における宝石質天然ダイヤモンドも包有鉱物の種類からすべてこの範囲での成長によると考えられる。

近年、南アフリカの Kimberley 鉱山産ダイヤモンド中の包有鉱物にメージャライトと呼ばれる高压型のガーネットの存在が確認され (Moore et al., 1985)、高压実験により、420km 以深のマントル遷移層に由来すると考えられている (Irifune et al., 1989)。さらに、ブラジルの鉱山 (Juina, Sao Luiz 等) を始め複数の地域から産出するダイヤモンド中からフェロペリクレーズ(Mg,Fe)O やマグネシオウスタイト(Fe,Mg)O が発見され、実験的事実に基づき下部マントル起源のダイヤモンドと推論されている (Moore et al. 1986 他)。当初この考えは必ずしも広く受け入れられなかったが、その後の研究によって現在この下部マントル起源説は一般に支持されるようになった。しかし、これらの鉱物の同定は破壊検査が必要で宝石ダイヤモンドからは未だ発見されていない。

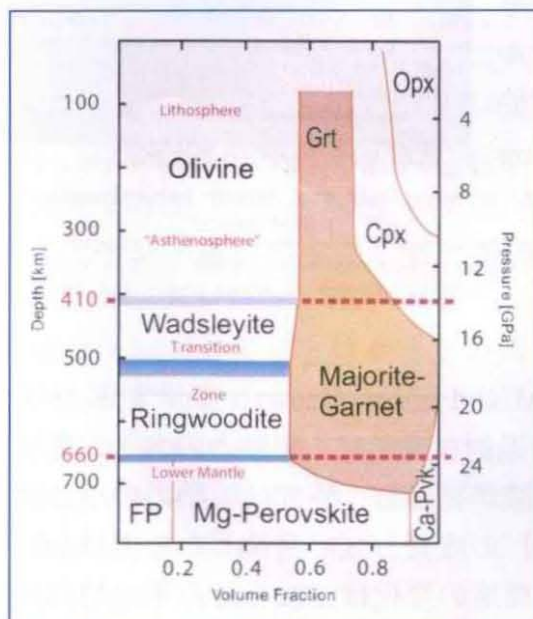


Fig.5-5. マントル中の鉱物相転移

Thomas et al. 2005より

ダイヤモンドの生成条件は、包有鉱物による地質温度・圧力計により、800~1400℃、5~6GPa(150~200km)と考えられている。(Eタイプは、P-タイプよりやや高温)

Meyer.(1987)他

➡ 宝石品質のダイヤモンド:Pタイプ>Eタイプ
地下150~200kmの温度圧力で生成したと考えられる

➡ Majorite等の漸移層(410km以深)起源の包有物の発見

Moore et al.(1985)

➡ フェロペリクレーズ(Mg,Fe)Oやマグネシオウスタイト(Fe,Mg)O等の下部マントル起源の包有物の発見

Moore et al.(1986)

→ II型の割合が高い

Kaminsky et Al.(2001)他

ダイヤモンドの起源については諸説がある。代表的なものは炭素の同位体組成比等から P-タイプダイヤモンドは大規模な部分溶融をこうむった融け残りカンラン岩起源であり、E-タイプダイヤモンドはマントルに沈み込んだ海洋地殻起源とする考えである（有馬, 1998、Taylor et al., 2004 等）。

本研究における包有鉱物の調査から、宝石ダイヤモンドの多くは P-タイプであることが判った。また、CL トモグラフの観察結果からこれらのほとんどは $\{111\}$ 面のみで形成されており、成長履歴全体を通じて単純で変化しない八面体の形態が維持されていたことが判った。これらの事実は、ダイヤモンドの結晶が駆動力の小さい平衡に近い状態で成長したことを示唆しており、結晶が固体粒子間の間隙で成長したのではなく、比較的自由に成長できる溶液相で成長したことを示している。

このような成長環境は上部マントル超苦鉄質マグマ中に求めることができる。従って、P-タイプダイヤモンドの多くは、上部マントル超苦鉄質マグマ中で生成したと考えられる。

一方、ピンク・ダイヤモンド等の E-タイプの多くは、Mixed-habit Growthを示しており、中心部は $\{100\}$ 、外郭は $\{111\}$ で構成されている（Fig.5-6）。さらに FTIR での分析において、Mixed-habit Growth 中心部の $\{100\}$ 成長分域からは常に強い C-H 関連の振動吸収が検出される。CVD 合成ダイヤモンドにおける H_2 分子の表面付着に因るエネルギー計算から $\{111\}$ と $\{100\}$ の形態的重要度が逆転することが示されており（Zhang et al., 1995）、天然ダイヤモンドにおいても水素の多い条件下では $\{100\}$ が有意な形態となることが考えられる。

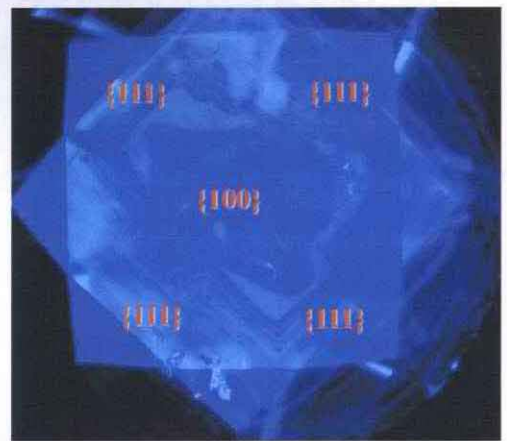


Fig.5-6. E-タイプのピンク・ダイヤモンドに見られる Mixed-habit Growth の CL トモグラフ

これらの先行研究と本研究の成果から、Mixed-habit Growth を示す E-タイプダイヤモンドは、その中心部は C, H 等の過飽和度が高く駆動力の大きな環境下で成長することにより $\{100\}$ 成長分域が発達し、外郭は駆動力の小さな平衡に近い状態で成長することで $\{111\}$ の成長分域が発達したのではないかと考えられる。そして、このような成長環境の変化は、沈み込み帯の超高压変成岩中でできたマイクロダイヤモンドが深部に沈み込み、苦鉄質マグマ中でさらに成長したというプロセスに求めることができる（Fig.5-7）。

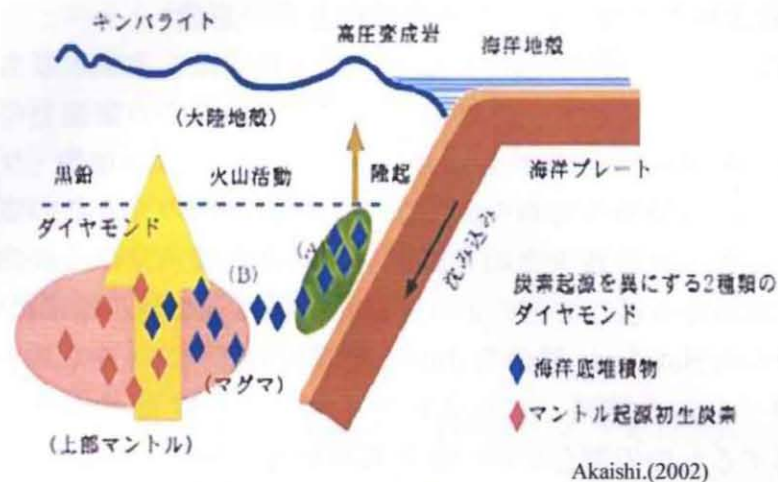


Fig.5-7. ダイヤモンドの生成模式図

P-タイプダイヤモンド → {111}面のみで形成された成長履歴。駆動力の小さい平衡に近い状態での結晶成長が行われたことを示唆。 → 上部マントル超苦鉄質マグマ
Arima.(1998)他

E-タイプダイヤモンド → 中心部は{100}、外郭は{111}で構成。C、Hの多い過飽和度の高い駆動力の大きな環境下での成長から駆動力の小さな平衡状態へ移行したことを示唆

→ 沈み込み帯の超高压変成岩中でできたマイクロダイヤモンドが深部に沈み込、苦鉄質マグマ中で成長した可能性
Sunagawa et al.(1998)

天然ピンク・ダイヤモンドのほとんどはオーストラリアの Argyle 鉾山産である。同鉾山は世界の主要ダイヤモンド鉾山の中でも唯一ランプロアイトを母岩としている。この地のランプロアイトはクラトン周辺の原生代変動帯に産出し (Fig.5-8)、交代作用を受けたリソスフェアに関連するマグマ起源であり、原生代の沈み込みに関連すると考えられている (Shigley et al., 2001)。

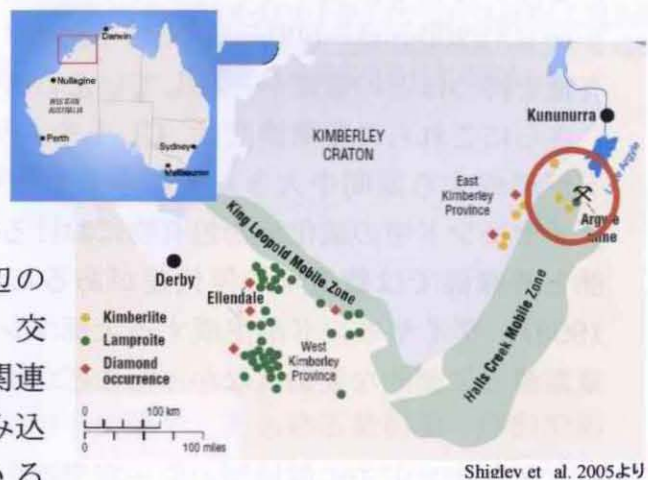


Fig.5-8. Argyle クラトン周辺の地質概略

従って、Argyle 鉾山産のダイヤモンドは、沈み込んだ玄武岩質海洋地殻とそれに付随した有機起源炭素が起源物質となり、Mixed-habit Growth の出現率の高い E-タイプダイヤモンドが生成したと考えられる。

5-(3). 宝石天然ダイヤモンドの窒素濃度とその意義

中央海嶺玄武岩 (MORB) の窒素同位体組成は、大気よりも数‰軽い窒素を持つことがわかっており、ある種の始源隕石物質中の窒素との関連等が議論されている (高畑他, 2001)。しかしながら現在までに、地殻・マントルを含む地下深部における窒素の分布を知る上で欠かすことのできない窒素データは非常に乏しく、現在の地球大気的主要成分である窒素がマントル内部でどのように分布し、地球史を通じてどのような進化を経てきたのかは未だ明らかでは無い。

ブラジルの Sao Luiz 鉱山や Juina 地域の下部マントル起源のダイヤモンドについて調べられた結果、これらのダイヤモンドは窒素含有量のほとんどない II 型に属するものの割合が高いとされている (Kaminsky et al., 2001)。また、I 型に属するものでも窒素の含有量は少なく、ほとんどが I aB タイプで窒素の凝集が進行している。これらの解釈としてもともと下部マントルには窒素が少なかったためとする説と (Herzberg, 1984)、窒素がダイヤモンド中に取り込まれにくい窒素ゲッターのような役割を果たすものがあったとの説があり (Kaminsky et al., 2001)、今なお議論されている。しかし、下部マントルのダイヤモンドについては研究されている産出地が限られており、サイズ効果も考慮して今後データが蓄積されていくことが望まれる。

本研究では、宝飾品として流通する無作為に集められた大量のダイヤモンドを対象としたことで、地球上に広く分布する天然ダイヤモンドを満遍なく精査したと考えられる。すなわち、ここで得られたデータは、宝石質という条件下ではあるが、地球上の地下深部上部マントルの情報をかなり平均化して伝えているはずである。従って、ダイヤモンド形成期の上部マントルには宝石ダイヤモンドが 200ppm~600ppm 以上 (最大で 5500ppm (Evans, 1992)) の窒素含有量を持つほどの窒素が存在していたと考えられる。

さらにこれらの窒素濃度は、CL トモグラフにおける成長履歴からダイヤモンドが形成する期間中大きく変動することなく維持されていたと考えられる。ダイヤモンド中の硫化鉱物包有物における U-Pb 法の研究で、ダイヤモンド中心部と外縁部では数億年の年代差があることが示されており (Rudnich et al., 1993)、ダイヤモンドが生成する上部マントルでは数億年という長期に亘って窒素濃度に劇的な変動はなかったことが示唆される。

ダイヤモンド中の置換型単原子窒素は、1900℃で 1 時間加熱すると 80%の窒素が凝集して A センタを形成する。さらに 2200℃で 2 時間加熱すると 90%が A センタを形成する (Evans 1981)。これらの実験データから、置換型単原子窒素が全体の 20%凝集するのにかかる時間は、1200℃で 34 年、1000℃で 1700 年、800℃で 7500 万年となる。そして、およそ 1000℃では約 1 億年で 99.999%

の窒素が凝集すると考えられている。このように幾つかの仮定を設ければ窒素原子の存在状態を観察することで、ダイヤモンドが高温高压状態に置かれていた地質学的時間を推測することも可能である。

本研究において、ほとんどの天然ダイヤモンドは窒素の凝集が進んでおり N3 センタが形成していることが明らかとなった (Fig.1-22)。これらから窒素凝集の時間を見積もると、宝石質天然ダイヤモンドからは数億年～20 億年の年代が得られる。

地殻・マントルを含む地下深部における窒素の分布を知るデータは非常に乏しく、大気的主要成分である窒素がどのように分布し、地球史を通じてどのような進化を経てきたのか不明

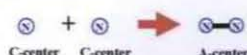
ダイヤモンド形成期の下部マントルは窒素含有量が少ない? Thomas et Al.(2002)他



本研究において、宝石質ダイヤモンドに200ppm～600ppmの窒素含有を確認。

→全地球的に上部マントルには相当量の窒素が万遍無く存在していたことが推定される。

<CセンターからAセンターができる過程>



1900℃1hの加熱で80%の置換型窒素が凝集してAセンタを形成

2600℃4hの加熱で75%のAセンタがBセンタを形成

<AセンターからBセンターができる過程>

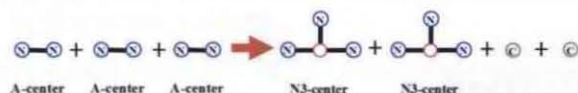


地質学的な時間軸で窒素の凝集が進行

Evans,(1981)



<AセンターからN3センターができる過程>



ほぼすべてのI型ダイヤモンドは凝集した窒素関連の欠陥を有しており、窒素凝集の時間を見積もると数億年～20億年の年代が示唆される。

Fig.1-22. (再掲)ダイヤモンド中の窒素の凝集過程

5-(4). GR1 センタの挙動 (褐色の原因について)

GR1センタは、最も初生的な照射に因る欠陥で、あらゆる放射線の照射で形成される。GR1センタのFWHN (半値幅) は、周囲にディスロケーション等の歪場が存在すると大きくなることが知られている (Fisher et al.2006)。本研究では、結晶内部の歪の大きさとダイヤモンドの色との関係を調べる目的でII型天然ダイヤモンドのGR1センタのFWHN (nm) の測定を行った。Fig.4-(3)-23 (再掲) にその結果を示す。FWHN (nm) は広範囲に分布しているが、ヒスト

グラムのピークはおよそ0.8~0.85nmに認められる。この図から色の等級が下がるにつれてFWHN (nm) が大きくなる傾向が明らかである。

黄緑色で示した棒グラフは、Ⅱ型褐色ダイヤモンドを HPHT 処理で無色化した後、ガンマ線を照射して GR1 センタを還元したダイヤモンド 4 個の FWHN (nm) である。GR1 センタは HPHT 処理によって完全に消滅するため、118kgry のガンマ線を照射（ダイヤモンドの色には影響を与えない）して再形成を行った。これら 4 個のダイヤモンドの FWHN (nm) 測定時のカラー・グレードは E カラー 1 個、F カラー 2 個、N カラー以下 1 個であった。測定時には無色〜ほぼ無色であったこれらのダイヤモンドであるが、FWHN (nm) はいずれも 1.0nm 以上で、色の等級に反して大きな FWHN (nm) を有している。

従って、褐色の色と歪には直接の関係がないことが理解できる。褐色は塑性変形を蒙ったことが色の原因と考えられてきた (Fritsch, 1998)。しかし、最近になって陽電子消滅寿命測定法等の分析により、60 個程度の“vacancy clusters”あるいは“vacancy disks”の集合が、褐色の直接の原因とする考えが示されている (Hounscome, 2006、Godfrey, 2010)。本研究における HPHT 処理実験でⅡ型の褐色を無色化する過程でピンク色が生じていることから、塑性変形によって形成された vacancy clusters もしくは disks のある一定数の存在が褐色の原因で、ピンク色はその数が少ないかその集合状態が異なるためと推測できる。

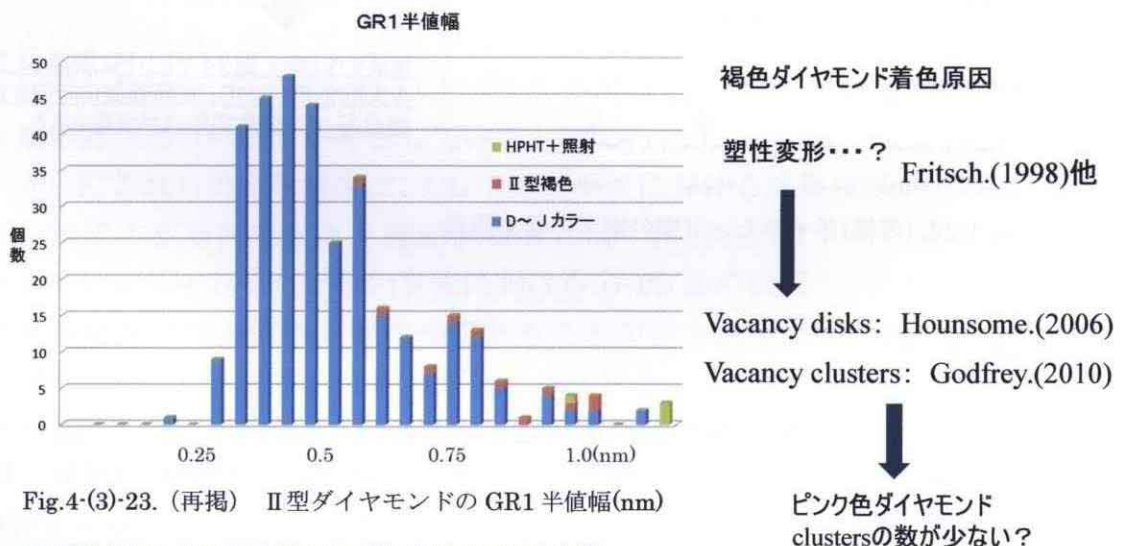


Fig.4-(3)-23. (再掲) Ⅱ型ダイヤモンドの GR1 半値幅(nm)

- ◆ Ⅱ型ダイヤモンドのGR1半値幅 (nm)は、褐色味の強さに比例
- ◆ Ⅱ型褐色ダイヤモンドをHPHT処理で無色化した後、γ線を照射してGR1センタを還元したものは、半値幅 (nm) がいずれも1.0nm以上で、色の等級に反して大きい。

HPHT処理 → 褐色は除去されたが、歪は除去されていない → 歪以外の要因

5-(5). 宝石ダイヤモンドの検査システムの構築

宝石鑑別は、宝石の公正な流通を図るために、いわゆる“本物”と“偽物”を見分ける必要性から発展してきた検査技術である。

近年、精巧な合成石や処理石が開発され、これらへの対処が必要とされているが、伝統的な検査手法だけでは不十分で結晶成長機構や格子欠陥に関する知識を背景と CL 法や PL 法等の分析技術の導入を行い、宝石鑑別技術の向上が必要とされている。

このような観点から従来法のダイヤモンド鑑定法を改め、新たにダイヤモンドの検査システムを構築した。

◆ 宝石鑑別は、宝石の公正な流通を図るために、いわゆる“本物”と“偽物”を見分ける必要性から発展してきた検査技術。

近年、精巧な合成石や処理石が開発され、これらへの対処が必要とされる

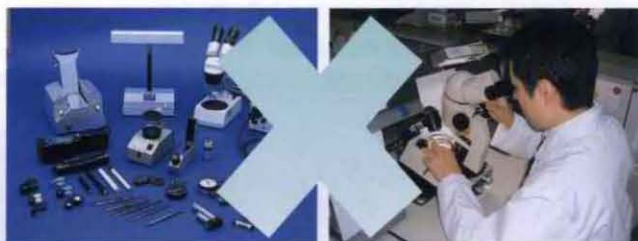


Fig.5-9. 従来の標準的な鑑別手法

従来の鑑別機器と比較対象的な宝石学では不十分

→結晶成長機構や格子欠陥に関する知識を背景とCL法やPL法等の分析技術の導入を行い、
宝石鑑別技術の向上が必要

→応用鉱物学的な知見の下、天然・合成の起源の判断、人工的な着色処理の判別方法の確立
が必要

新たなシステムにおいては、第一にすべての試料に対して赤外分光によるタイプ分類を行う。Ⅱ型の無色、青色及びピンク色のダイヤモンドは、HPHT処理の可能性もあるため、PL 検査が必要とされる。また無色のⅡ型ダイヤモンドは高温高压法及び CVD 法を含めた合成の可能性もあるため、CL 検査が必要とされる。その他にカラー・ダイヤモンドでは色の起源の検査のために必要に応じて分析機器を用いた検査が行われる。

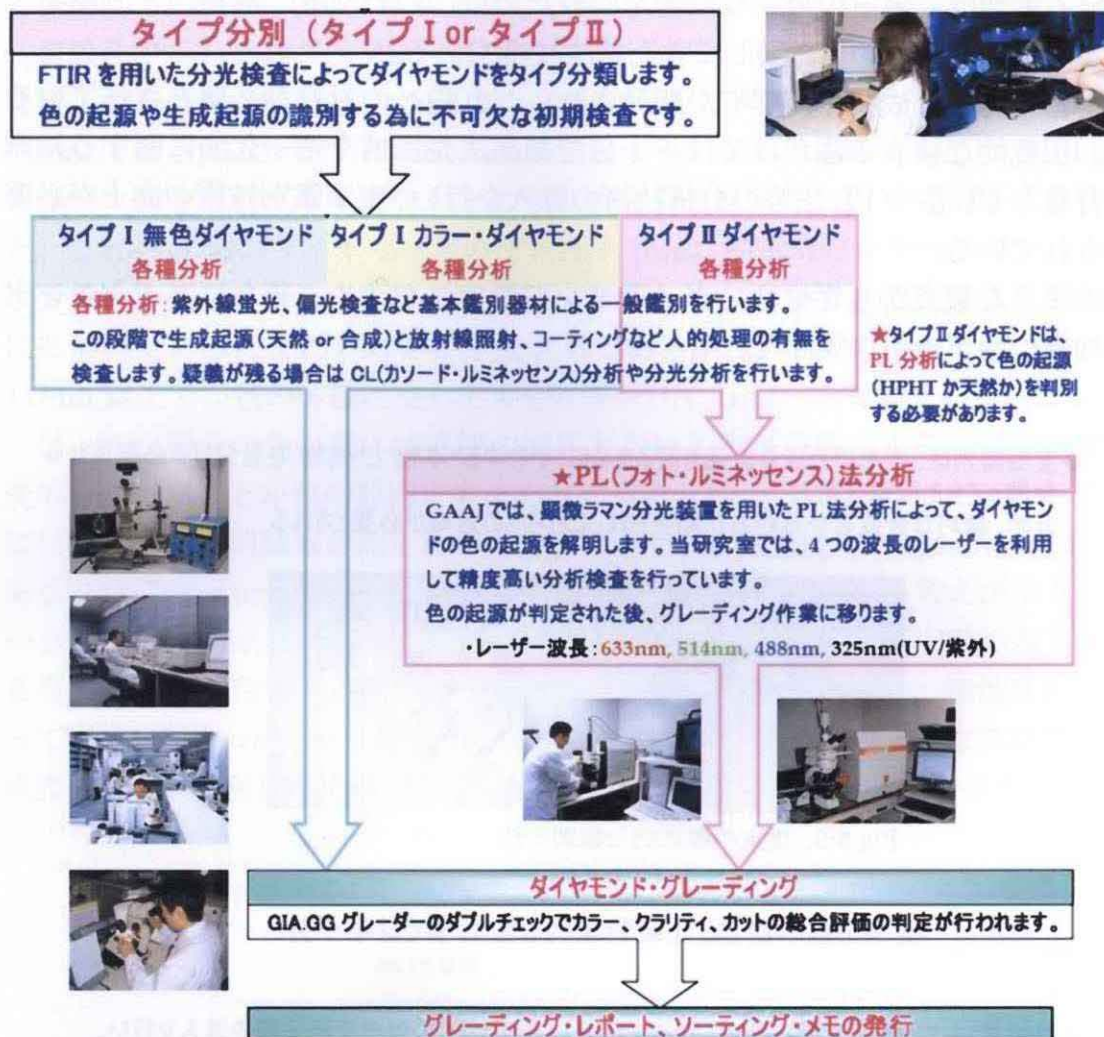


Fig.5-10. 分析技術を導入した新たなダイヤモンドの検査システム

第6章. まとめ

6-(1). 宝石天然ダイヤモンドの観察及び分析

本研究では鑑別・鑑定に供された総計 10 万個以上の多数の宝石ダイヤモンドを対象とし、非破壊を前提とした紫外・可視領域分光分析、赤外領域分光分析、顕微ラマン分光分析、カソードルミネッセンス分析等の手法を用いて組成、物性及び組織のキャラクタリゼーションを試みた。

宝飾品として流通する大量の個体を検査することで、地球上に広く産する天然ダイヤモンドを満遍なく精査でき、ここで得られた地球産天然ダイヤモンドに関する成長過程や成長後の履歴等に関する知見は、宝石質という条件下ではあるが直接的及び間接的に地球科学の発展に寄与できるものと考えられる。

◆外部特徴で確認されたトライゴン（三角形のエッチピット）のほとんどは、先端の尖った P 型であり、 $\{111\}$ 面の三角形と逆方位であった。すなわち天然ダイヤモンドのトライゴンは、比較的高温下で酸素分圧の低い状況で転位に関連して形成したものがほとんどであることが明らかとなった。

トライゴンは結晶が成長し、塑性変形をこうむった後の溶解作用により、すべり面上の面欠陥の規制を受けて形成されている。拡大率が数 10 倍の顕微鏡下において塑性変形の痕跡がまったく認められない無色～ほぼ無色のダイヤモンドにおいても、CL 法における観察で、成長、溶解等の複雑な履歴に加えて塑性変形の痕跡が認められるものが多く、ここで見られるトライゴンも結晶成長後の溶解作用に因るものであることが明らかである。

外部特徴に見られる“irradiation stain”（放射線照射痕）は、トライゴンやその他のエッチ・ピット上にも分布しており、結晶が成長後、溶解作用をこうむった後に形成されたことを示唆している。中には自然照射、熱履歴、再度の自然照射という複雑な履歴を経験したものもあったことが確認された。

天然ダイヤモンドの結晶成長後に見られる履歴について、先行研究では個別に論じられてはいたが、本研究において、結晶成長→塑性変形→溶解作用→自然放射線照射の一連の履歴を示すものがあることが明らかになった。

◆包有鉱物の観察頻度において、キンバーライト起源（大部分の宝石ダイヤモンドを産出）の無色～ほぼ無色の宝石ダイヤモンドの P-タイプと E-タイプの比率を概算すると 3 対 1 であることが明らかとなった。同様に、ランプロライト起源（オーストラリアの Argyle 鉱山等産出が限定的）の褐色及びピンク系ダイヤモンド中の指標鉱物の観察頻度から P-タイプと E-タイプの比率を概算すると、およそ 1 対 7 となり、逆に E-タイプダイヤモンドの割合が多くなる。

◆CL 法の観察において、PBC 解析法で予想されたとおり、ほとんどの天然ダイヤモンドは $\{111\}$ 面のみの成長で形成されていることが実証された。成長縞の様子からも無色～ほぼ無色の宝石ダイヤモンドの大部分は駆動力の小さい平衡に近い状態での結晶成長が行われたことが確認された。

CL 法において、一部のダイヤモンドには $\{111\}$ 面と $\{100\}$ 面の 2 種の結晶面が共存して成長した (Mixed-habit Growth) が観察された。この場合、 $\{111\}$ 成長分域内は、直線的な累帯構造を示すのに対し、 $\{100\}$ 成長分域内では曲線状の累帯構造を示している。すなわち、 $\{111\}$ 面は常にスムーズな界面として振舞い、 $\{100\}$ 面はラフな界面として振舞ったことを示している。このような Mixed-habit Growth の成長の結果、センタークロスの形態を示すダイヤモンドが出現する頻度は、従来、 $1/1000$ 程度と予見されていたが、キンバーライト起源のダイヤモンドでは $1/100$ 以下、ランプロアイト起源の I 型のピンク系ダイヤモンドでは、 $1/3 \sim 1/10$ と極めて出現頻度が高いことが明らかとなった。また、ランプロアイト起源の場合、含有する水素濃度も高く、Mixed-habit Growth に高濃度の水素が関与することが示唆される。

◆II 型ダイヤモンドには、畳の目のような細かなラメラ模様が観察され、“タタミ・マット” 構造と呼ばれている。これは、窒素の凝集体や偏析の無い II 型のダイヤモンドでは、転位が結晶中を伝わり易いためと考えられる。本研究において、II 型ダイヤモンドには例外なく交差偏光下で“タタミ・マット” 構造が観察されたが、I 型においても窒素含有量が少ないものには“タタミ・マット” 構造が見られた。ダイヤモンドは窒素含有量が少ない程、塑性変形をこうむっており、高温高圧実験においてこれを確認した。さらに“dislocation networks” が塑性変形で発生することを実証し、新たな塑性変形に由来する 2BD(F)、2BD(G)及び 260nm の CL スペクトルを見出した。

◆10 万個以上の多数の宝石品質の天然ダイヤモンドを FTIR で分析した結果、全体に占める II 型の割合は 0.7% であることが明らかとなった。ほぼ無色に見える I 型の天然ダイヤモンドでも窒素が不純物として数 10~600ppm 以上の含有があり、高度に凝集していることが確認された。ここで得られたデータは、地球上の地下深部 (上部マントル) の情報を平均化して伝えているはずである。従って、ダイヤモンド形成期の上部マントルには、ダイヤモンドが 200ppm~600ppm 以上を含有する程度の窒素が平均化して存在していたことが示唆される。

6-(2). 天然ダイヤモンドの色と発色メカニズム

天然には黄色、緑色、青色及びピンク色等のカラー・ダイヤモンドが存在する。本研究では、宝石ダイヤモンドとしても希少な天然着色ダイヤモンド 15000 個以上に対してキャラクタリゼーションを行い、色と発色に關与するカラー・センタとの系統的な關連付けを行い、各色の着色原因と発色のメカニズムを明らかにした。この解明は、天然と人為的な着色処理とを明確に識別するための極めて重要な比較基準となるだけでなく、ダイヤモンドのカラー・センタを理解する上での基礎研究としての意味を持つ。

◆黄色にはいくつかの着色要因がある。中でも N3 センタに因る黄色が最も多く、95%以上となる。C センタに因る Ib 型の黄色は 1%以下で、高濃度の水素含有の黄色は灰黄色を呈する。

緑色には、自然放射線による GR1 センタによるもの、H3 センタに因るもの等がある。H3 センタは、自然界における緩やかな照射において空孔が形成され、アニーリングの結果、A センタとの結合が生じて形成されたと考えられる。

褐色は、塑性変形に關連した“vacancy clusters”に起因することが指摘されており、本研究における II 型ダイヤモンドの GR1 半値幅の調査もこれを裏付けている。

ピンク色は、塑性変形に關連する 550nm バンドに由来している。550nm バンドの帰属は不明であるが、高温高压処理実験において II 型の褐色を無色化する過程でピンクが生じていることから、vacancy clusters の数が褐色よりも少ないかその集合状態が異なるためと推定できた。II 型のピンクには極めて稀に NV センタに由来するものがある。

青色は IIb 型のホウ素の含有によるもの、GR1 センタによるもの、高濃度の水素に關連したものなどがあつた。

6-(3). 天然ダイヤモンドへの HPHT 処理の効果

ダイヤモンドの品質改善の目的でダイヤモンドを高圧下で熱処理する手法があり、工業的な用途だけでなく、近年では宝飾用ダイヤモンドにも適用されている。この処理は HPHT 処理と呼ばれ、当初判別不可能とされていた。

本研究では、HPHT 処理の実験及び商業的に処理されたダイヤモンドの分析から、HPHT 処理の色変化のメカニズムの解明を行い、その判別方法を確立した。この成果は、宝飾ダイヤモンド業界への貢献のみならず、ダイヤモンドの物性変化における基礎的情報として極めて意義が深い。

◆ II型の褐色を HPHT 処理すると、たいていは褐色味が除去されて無色に向かうが、一部でピンク色に変化するものがまれにある。また、II b 型の灰褐色は、褐色が除去され、ホウ素が機能することで青色となる。褐色の除去は塑性変形に関連して形成した vacancy clusters が除去されるためである。I 型の褐色は褐色が除去されると同時に新たな窒素関連のカラー・センタが生じ黄色～緑色に変色する。1800℃前後では H3 センタが優勢で黄色に、2200℃前後では H2 センタが形成され緑色に変化する。

II 型の HPHT 処理の検出には GR1 センタの挙動が鍵となる。GR1 センタは、HPHT 処理で消滅するため、GR1 センタの存在は未処理の証拠となる。Secondary Process に対しては半値幅 0.75 以下が未処理の目安となり、GR1 センタと共に 722.6nm、647.2nm 及び 523.6nm の発光ピークが新たに出現することを見出した。

I 型の HPHT 処理の検出には、H2 センタの検出、N3 及び B センタに共存する C センタの存在等が鍵となる。

6-(4). 合成ダイヤモンドの観察及び分析結果

宝飾用に供されている高温高压法及び CVD 法による高品位の単結晶合成ダイヤモンドについて詳細なキャラクターゼーションを行った。これを基にダイヤモンドの天然と合成の組成、物性及び組織の相違をまとめ、応用鉱物学を基礎とした宝石ダイヤモンドの鑑別方法を構築した。

◆天然と合成を識別する際には、両者の結晶成長や履歴などの生い立ちの違いを見出すことが重要となる。両者の生い立ちの違いが、結晶の外形や、内部に見られる成長構造の相違となって現れ、それらを如何に検知できるかが鑑別の鍵となる。高压法合成ダイヤモンドは金属溶媒中で成長するため、天然とは異なったモルフォロジーを示す。 $\{111\}$ 面のみならず、 $\{100\}$ 面も良く発達した六・八面体の結晶形をとるのが一般的で、金属溶媒の種類や温度によっては、 $\{110\}$ や $\{113\}$ 面を伴うことがある。これらの諸特徴は、CL トモグラフで明確となり、PL 分析では溶媒金属に由来する種々の発光中心が得られる。

CVD 法でダイヤモンドを合成する際は、六面体面に平行に切り出した種結晶上にダイヤモンドを析出させるため、この特有の積層構造が判別の手がかりとなる。CL トモグラフにおいて $\{100\}$ 方向への特有の層成長が確認され、PL 分析では、多くのものに天然には見られない Si-V 由来の 737nm ピークが検出され、CVD 法合成ダイヤモンドの指標となる。

謝辞

本論文は筆者が株式会社全国宝石学協会に在籍中のおよそ 20 年間におけるダイヤモンドに関する研究成果を纏めたものである。

新潟大学理学部地質科学科地球物質科学教授赤井純治先生には指導教官として本研究を論文として纏める機会を与えて戴き、その遂行にあたってご指導を頂いた。ここに深謝の意を表する。

本研究第 4 章のⅠ型ダイヤモンドの HPHT 処理は、King's college の A.T. Collins 博士、並びに物質材料研究機構の神田久生博士（現つくばエクスポセンター）との共同研究によるものである。ここに感謝の意を表する。神田久生博士にはⅡ型ダイヤモンドの HPHT 処理実験にご協力戴くとともに高温高压法合成ダイヤモンド及びダイヤモンドの光学中心に関して有益なご助言を戴いた。ここに感謝の意を表する。

本研究第 4 章の天然ダイヤモンドのカソードルミネッセンス法による分析の一部は、京都大学名誉教授北村雅夫先生並びに宮田雄史博士との共同研究によるものである。ここに感謝の意を表する。

本研究第 4 章のⅡ型ダイヤモンドの高温高压実験の一部は、住友電気工業株式会社の角谷均博士にご協力戴いた。同氏には高温高压法合成ダイヤモンドの製法に関する有益な助言と資料のご提供を戴いた。ここに感謝の意を表する。

産業技術総合研究所の鹿田真一博士、並びに空野由明博士には CVD 法合成ダイヤモンドの製法及び装置の細部にわたり有益なご助言を戴いた。ここに感謝の意を表する。

東京大学大学院理学系研究科地殻化学実験施設教授鍵裕之先生には、本論文を纏める動機づけを戴き、有益なご討論並びにご助言を戴いた。ここに深謝の意を表する。同実験施設技術補佐員の三好まどか氏には資料の収集・複写等でお世話になった。ここに謝意を表する。

横浜国立大学環境情報研究院教授有馬眞先生には、天然ダイヤモンドの成因について有益なご討論並びにご助言を戴いた。ここに感謝の意を表する。

株式会社全国宝石学協会在籍中には、技術研究室の阿依アヒマディ博士、川野潤博士並びに岡野誠氏と多くの共同実験を行うと共に研究の遂行に協力戴いた。ここに感謝の意を表する。

株式会社中央宝石研究所の各位には、本論文を纏めるにあたりサポート戴いた。ここに謝意を表する。

最後に東北大学名誉教授砂川一郎博士には、筆者が株式会社全国宝石学協会在籍当初より終始ご指導を戴き、本論文を纏めるにあたり有益なご討論並びにご助言を戴いた。ここに深謝の意を表する。

引用文献

- Akaishi M., Kanda H. and Yamaoka S. (1990a) Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure. *Journal of Crystal Growth*, 104, pp578-581
- Allen B. P. and Evans T. (1981) Aggregation of nitrogen in diamond, including platelet formation. *Proc. R. Soc. Lond*, A375, pp93-104
- Anthony et al., General Electric. (2002) Production of colourless and fancy coloured stones from discoloured natural diamonds WO 02/13958A2
- Arima M., Nakayama K., Akaishi M., Yamaoka S. and Kanda H. (1993) Crystallization of diamond from a silicate melt of kimberlite composition in high-pressure and high-temperature experiment. *Geology*, vol.21, pp968-970
- 有馬真. (1993) 天然ダイヤモンドの成因：地球科学的アプローチ. *NEW DIAMOND*, vol. 9, No. 1, pp4-8
- 有馬真. (1996) ダイヤモンドの生い立ち①-⑥. *Gemmology*, vol.27
- Armitage M. H. and Snelling A.A. (2008) Radiohalos Diamonds: Are Diamonds Really for Ever? In A. A. Snelling Ed. *Proc. Of the Sixth International Conference on Creationism*, pp323-334
- Bauer M. and Spencer L.J. (1904) *Precious Stones*. Griffin and Co. ltd., London.
- Mitchell R.S. and Giardini A. A. (1953) Oriented olivine inclusions in diamond. *Am. Miner.* 38, pp136-138
- Boppart H., van Staaten J. and Silvera J.F. (1985) Raman spectra of diamond at high pressures. *Phys. Rev. B*, 32, pp1423-1425
- Boyd S. R., Kiflawi I. and Woods G. S. (1994) The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond. *Philosophical Magazine B*, vol.69, No.6, pp1149-1153
- Boyd S. R., Kiflawi I. and Woods G. S. (1995) Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond. *Philosophical Magazine B*, vol.72, No.3, pp351-361
- Breeding C.M. and Wang W. (2008) Occurrence of the Si-V defect in natural colorless gem diamonds. *Diamond and Related Materials*, vol.17, pp1335-1344
- Breeding C. M. and Shigley J. E. (2009) The “type” classification system of diamonds and its importance in gemology. *Gems & Gemology*, vol.45, No.2, pp96-111
- Brozel M. R., Evans T. and Stephenson R.F. (1978) Partial dissociation of nitrogen aggregates in diamond by high temperature-high pressure treatments. *Proceedings of the Royal Society of London, A*, vol.361, pp109-127
- Burns R. C., Cvetkovic V. and Dodge C. N. (1990) Growth-sector dependence of optical

- features in large synthetic diamonds. *Journal of Crystal Growth*, 104, pp257-279
- Chadwick K. M. and Breeding C.M. (2008) First CVD synthetic diamond submitted for dossier grading to GIA lab. *Gems & Gemology*, vol.44, No.1, pp67-69
- Chalain J.P., Fritsch E. and Hanni H.A. (2000) Identification of GE POL diamonds: a second step. *Journal of Gemmology*, Vol.27, No.2, pp73-78
- 茶谷原昭義, 李野由明, 堀野裕治, 藤森直治. (2004) CVD ダイヤモンドの高速度成長. *NEW DIAMOND*, vol. 20, No. 4, pp26-27
- Charles S. J., Butler J.E., Feygelson B.N., Newton M. E., Carroll D. L., Steeds J.W., Darwish H., Yan C. S., Mao H.K. and Hemley R. J. (2004) Characterization of nitrogen doped chemical vapor deposited single crystal diamond before and after high pressure, high temperature annealing. *Phys. Stat. sol (a)* 201, NO.11, pp2473-2485
- Clark C. D., Mitchell E. W. and Parsons B. J. (1979) Colour centres and optical properties. In J. E. Field, Ed., *The Properties of Diamond*, Academic Press, London, pp23-77
- Collins A. T., Kanda H. and Kitawaki H. (2000) Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high-temperature treatment. *Diamond and Related Materials*, vol.9, pp113-122
- Collins A. T. (2001) The colour of diamond and how it may be changed. *Journal of Gemmology*, vol.27, NO.6, pp341-359
- Collins A. T., Conner A., Ly C-H., Shareef A. and Spear P.M. (2005) High-temperature annealing of optical centers in type- I diamond. *Journal of Applied Physics* 97, 083517, pp1-10
- Collins A. T. (2007) Optical Centres Produced in Diamond by Radiation Damage. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, vol.17, No.2, pp47-61
- Clark C. D., Kanda H., Kiflawi I. and Sittas G. (1995) Silicon defect in diamond. *Physical Review B*, vol.51, No.23, pp16681-16688
- Custers J. F. H. (1955) Semiconductivity of a type II b diamond, *Nature*, vol.176, No.4473, pp173-174
- Davies G. (1976) The A nitrogen aggregate in diamond is symmetry and possible structure. *J. Phys, C: Solid State Phys*, 9, L537-542
- Davies G. (1979) Cathodoluminescence, In J. E. Field, Ed., *The Properties of Diamond*, Academic Press, London, pp165-184
- Dobrinets I.A., Zaitsev A. M. and Wieck A. (2001) Electrical Properties of Diamond irradiated with Focussed Ion Beam. *Journal of Wide Bandgap Materials* July, vol.9, pp7-19

- Dyer H. B., Raal F. A., Du Preez L. and Loubser J. H. N. (1965) Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond. *Philosophical Magazine*, vol.11, No.8, pp763-774
- Evans T., Qi Z. (1982) The kinetics of the aggregation of nitrogen atoms in diamond. *Proc. R. Soc. Lond*, A381, pp159-178
- Evans T. (1992) Aggregation of nitrogen in diamond. In J. E. Field (Ed.) *The properties of natural and synthetic diamond*, pp259-289. Academic Press.
- Fersman A. and Goldschmidt V. (1911) *Der Diamant*, Winter, Heidelberg.
- Fisher D., Evans D. J. F., Glover C. Kelly C. J., Sheehy M.J. and Summerton G.C. (2006) The vacancy as a probe of the strain in type IIa diamonds. *Diamond and Related Materials*, vol.15, pp1636-1642
- Frank F. C., Puttick K. E. and Wilks E. M. (1958) Etch pits and trigons on diamond. I, *Phyl. Mag*, 3, pp1262-1272
- Frank F. C. (1967) *Proc. Int. Ind. Diamond Conf. Oxford, 1966*. ed. J. Burls vol.1, Science, Industrial Diamond Information Bureau, London, pp119-135
- Fritsch E. and Shigley J. E. (1990) Properties of some natural-color and laboratory-irradiated green to blue diamonds. 2nd Intern. Conf. New Diamond Sci. & Tech. pp24-28
- Fritsch E., Scarratt K. (1993) Gemmological properties of Type I a diamonds with an unusually high hydrogen content. *Journal of Gemmology*, vol.23, No.8, pp451-460
- Gaillou E., Post J.E., Bassim N. D., Zaitsev A. M., Rose T., Fries M. D., Stroud R. M., Steele A. and Butler J. E. (2010) Spectroscopic and microscopic characterizations of color lamellae in natural pink diamonds. *Diamond and Related Materials* vol.19, pp1207-1220
- Goodwin D. G. and Butler J.E. (1998) Theory of diamond chemical vapor deposition. In M. A. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelow, Eds., *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, Marcel Dekker, New York, pp527-581
- Hainschwang T., Notari F., Fritsch E. and Massi L. (2006) Natural, untreated diamonds showing the A, B and C infrared absorptions ("ABC diamonds"), and the H2 absorption. *Diamond and Related Materials*, vol.15 pp 1555-1564
- Hanley P. L., Kiflawi I. and Lang A.R. (1977) *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 284, pp329-368
- Harris J.W. and Gurney J.J. (1979) Inclusions in diamond. In J. E. Field, Ed., *The Properties of Diamond*, Academic Press, London, pp556-591
- Harris J.W. (1992) *Diamond Geology*. In J. E. Field, Ed., *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic Press, London, pp345-393

- Harrison E. R. and Tolansky S. (1964) Growth history of a natural octahedral diamond. Proc. Soc. Lond, A279, pp490-496
- Hartman P. and Perdok W. G. (1955) On the relation between structure and morphology of crystals. Acta Cryst, 8, pp49-52, pp521-529
- Herzberg C. (1984) Chemical stratification in the silicate earth. Earth Planet. Sci. Lett, 67 pp249-260
- Hounscome L.S., Jones R., Martineau P.M., Fisher D., Shaw M.J., Briddon P.R. and Oberg S. (2006) Origin of brown coloration in diamond. Physical Review B73, 125203
- 今井貴浩, 山本喜之, 目黒喜一.(2004) プラズマCVD法によるダイヤモンド単結晶成長. 日本結晶成長学会誌. Vol.31, No.4, pp326-329
- Irifune T., Hibberson W. O. and Ringwood A. E. (1989) Eclogite-garnetite transformation at high pressure and its bearing on the occurrence of garnet inclusions in diamond. In: Ross J et al. (eds) Kimberlites and related rocks, Blackwell Scientific Publications, pp877-882
- 伊藤由紀, 山岸啓, 斎藤典之, 成田貴人. (1996) 顕微赤外分光法と地殻内の水の分布. 月刊地球, vol. 18, No. 4, pp245-251
- Janse A. J. A. (2007) Global rough diamond production since 1870. Gems & Gemology, vol.43, No.2, pp98-119
- Jaques A.L., Haggerty S.E., Lucas, H. and Boxer G. L. (1989) Mineralogy and petrology of the Argyle(AK1) lamproite pipe, Western Australia. In J. Ross et al., Eds, Proceedings of the Fourth International Kimberlite Conference, perth, Geological Society of Australia Special Publication, 14, pp153-169
- 鍵裕之. (2004) 天然ダイヤモンドの包有物から探るダイヤモンド生成機構. 岩石鉱物科学, 33, pp98-105
- 鍵裕之. (2010) 地球内部関連物質の分光学的研究. 岩石鉱物科学, 39, pp41-49
- Kaiser W. and Bond W. L. (1959) Nitrogen, a major impurity in common type I diamond. Physical Review, vol.115, No.4, pp857-863
- Kaminsky F. V., Zakharchenko O. D., Davis R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G. K. and Shiryaev A.A. (2001) Superdeep diamonds from the JUina area, Mato Grosso State, Brazil. Contrib Mineral Petrol No.140, pp734-753
- 神田久生. (1992) 大型合成ダイヤモンドに含まれる不純物についての最近の研究. 宝石学会誌, vol.17 No.1-4, pp16-23
- 神田久生. (1994) ダイヤモンドのニッケルによるカラーセンタ. NEW DIAMOND vol.10, No.1, pp6-12
- 神田久生. (2006) 高压合成法. NEW DIAMOND, 設立 20 周年記念特別号, pp24-29
- 川原田洋, 平木昭夫. (1990) ダイヤモンドの励起子発光. NEW DIAMOND vol.6, No.3,

- Kiflawi I., Mayer A.E., Spear P.M., Van Wyk J.A. and Woods G.S. (1994) Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centres in diamond. *Philosophical Magazine B*, vol.69, No.6, pp1141-1147
- Kiflawi I., Bruley J., Luyten W. and Tendeloo G.V. (1998) Natural and man-made platelets in type I a diamonds. *Philosophical Magazine B*, vol.78, No.3, pp299-314
- King J. M., Moses T. M., Shigley J. E., Welbourn C. M., Lawson S. C. and Cooper M. (1998) Characterizing natural-colour type IIb blue diamonds. *Gems & Gemology*, vol.34, No.4, pp246-268
- King J. M., Shigley J.E., Guhin S. S., Gelb T. H. and Hall M. (2002) Characterization and grading of natural-color pink diamonds. *Gems & Gemology*, vol.38, No.2, pp128-147
- King J. M., Shigley J. E., Gelb T.H., Guhin S.S., Hall M. and Wang W. (2005) Characterization and grading of natural-color yellow diamonds. *Gems & Gemology*, vol.41, No.2, pp88-115
- Kirkley M. B., Gurney J. J. and Levinson A.A. (1991) Age, origin, and emplacement of diamonds: scientific advances in the last decade. *Gems & Gemology*, vol.27, No.1, pp2-25
- Kirkley M.B. (1998) The origin of diamonds: Earth processes. In G.E. Harlow Ed., *The Nature of Diamonds*, Cambridge University Press, pp48-65
- 北村雅夫. (1991) 初期地球におけるダイヤモンドの形成過程. *月刊地球*, vol.13, No.9, pp582-587
- 北村雅夫, 下林典正. (1993) 天然ダイヤモンドの成長形. *NEW DIAMOND*, vol.9, No.3, pp8-13
- 北村雅夫, 下林典正. (1994) CL顕微鏡による天然結晶の成長界面の観察と成長機構の研究. *日本結晶成長学会誌*, vol.21, No.5, pp233-240
- Kitawaki H., Abduriyim A. and Okano M. (2008) Identification of melee-size synthetic yellow diamonds in jewelry. *Gems & Gemology*, vol.44, No.3, pp202-213
- Kitawaki H., Abduriyim A., Kawano K. and Okano M. (2010) Identification of CVD-grown synthetic melee pink diamond. *Journal of gemology*, vol.32, No.1-4, pp23-30
- Kitawaki H., Abduriyim A., Kawano K., Kawano J. and Okano M. (2010) Identification of CVD-grown synthetic melee pink diamond. *Journal of gemology*, vol.32, No.1-4, pp23-30
- 北脇裕士. (2003) HPHT 処理ダイヤモンドの現状. *Gemmology*, 2003 年 9 月号, pp4-6, 同 10 月号, pp4-7

- 北脇裕士, 阿依アヒマディ, 岡野誠. (2004) 合成ダイヤモンド鑑別の現状. *Gemmology*, 2004年9月号, pp4-7
- 北脇裕士. (2006) 全国宝石学協会 40周年によせてー技術研究室の歩みー. *Gemmology*, 2006年7月号, pp25-27
- 北脇裕士. (2011) 鉱物学を基礎とした宝石鑑別技術の開発. *岩石鉱物科学*, vol.40, pp42-47
- Koivula J. I. and Elen S. (1998) Kyanite in diamond identified by Raman analysis. *Journal of Gemmology*, vol. 26, No.4, pp222-225
- 小松啓. (1987) タイプIIダイヤモンドの発見 - ダイヤモンドの四つのタイプとその研究史ー. *NEW DIAMOND*, vol.3, No.1, pp12-19
- Lang A. R. (1965) X-ray topography of diamond, in *Physical Properties of Diamond*, R. Berman ed., Clarendon Press, Oxford, pp69-115
- Lang A. R. (1967) Cause of Birefringence in Diamond. *Nature*, 1, 21, pp248-251
- Lang A. R. (1978) Techniques and interpretation in X-ray topography. In S. Amelinckx, R. Gevers, J. van Landuyt, Eds., *Diffraction and Imaging Techniques in Material Science*, vol.11, North-Holland, Amsterdam, pp623-714
- Lang A. R. (1979) In J. E. Field, Ed., *The Properties of Diamond*, Academic Press, London, pp425-469
- Lawson S. C., Fisher D., Hunt D. C. and Newton M. E. (1998) On the Existence of Positively Charged Single-Substitutional Nitrogen in Diamond. *J. Phys: Condens. Matter* 14, 3743
- Linares R.C. and Doering P. J. (1999) Properties of large single crystal diamond. *Diamond and Related Materials*, vol.8, No.2/5, pp909-915
- Loubser J. H. N. and Van W. J. A. (1981) Models for H3 and H4 centres based on ESR measurements. *Diamond Conference*, Reading, UK
- Meyer H. O. A. (1982) Mineral inclusions in natural diamond. *International Gemological Symposium Proceedings*, 4414 65. Gemological Institute of America, Los Angeles.
- Meyer H. O. A. (1987) Inclusion in diamond, In P.H. Nixon, ED., *Mantle Xenolith*, John Wiley, New York, pp501-522
- Miyata T., Kitawaki H. and Kitamura M. (1999) Cathodoluminescence Method and its Applications to Gemmology. *Journal of Gemmological Society Japan*, vol.20, No.1-4, pp63-78
- 宮田雄史, 北村雅夫. (1992) カソード・ルミネッセンス法によるダイヤモンドの鑑別と個体識別. *宝石学会誌*, vol.17, No.1-4, pp10-15
- Moore R.O. and Gurney J.J. (1985) Pyroxene solid solution in garnets included in diamonds. *Nature* 318, pp553-555

- Muranaka Y., Yamashita H. and Miyadera H. (1991) Synthesis and purification of diamond films using the microwave plasma of a CO-H₂ system. *J. Mat. Sci.*, vol.26, pp3235-3243
- 中嶋悟. (1987) 鉍物の顕微赤外分光法：地球科学における新しい顕微状態分析法. *日本電子ニュース*, vol.27, No.1-2, pp12-17
- Nasdala L., Grambole D., Harris J. W., Schulze D. J. and Hofmeister W. (2011) Radio-Coloration of Diamond. *Gems & Gemology*, vol.47, No.2, pp105-106
- Orlov Y. L. (1977) *The mineralogy of the diamond*, Wiley Interscience publication, Wiley & Sons Ed, New York
- Overton T. W. and Shigley J. E. (2008) A History of Diamond Treatments *Gems & Gemology*, vol.44, No.1, pp32-55
- Ponahlo J. (1992) Cathodoluminescence(CL) and CL spectra of DeBeers experimental synthetic diamonds, *Journal of Gemmology*, vol.23, No.1, pp3-18
- Renfro N., Koivula J.I., Wan W. and Roskin G. (2010) Synthetic gem materials in the 2000s: A decade in review. *Gems & Gemology*, vol.46, No.4. pp260-273
- Rudnick R. L., Eldridge C. S. and Bulanova G. P. (1993) Diamond growth history from in situ measurement of Pb and Sr isotopic composition of sulfide inclusions. *Geology*, vol.21, pp13-16
- Saito Y., Sato K., Tanaka H. and Miyadera H. (1989) Diamond-like carbon films prepared from CH₄-H₂-H₂O mixed gas using a microwave plasma. *J. Mat Sci.*, vol.24, pp293-297
- 佐久間菊雄. (2009) CVD ダイヤモンドの現状と展望. *NEW DIAMOND*, vol.25, No.2, pp2-5
- 澤邊厚仁. (2006) 気相合成法. *NEW DIAMOND*, 設立 20 周年記念特別号, Stachel T., Aulbach S., Brey G. P., Harris J. W., Leost I., Tappert R., pp14-23
- Schmetzer K. (1999) Clues to the process used by General Electric to enhance GE POL diamonds. *Gems & Gemology*, vol.35, No.4, pp186-190
- Schmetzer K. (2010) High pressure high temperature treatment of diamonds- a review of the patent literature from five decades(1960-2009). *Journal of Gemmology*, vol.32, No1-4, pp52-65
- Seal M. (1965) Structure in diamond as revealed by etching. *Amer. Mineral*, 50, pp105-123
- Shigley J. E. and Fritsch E. (1990) Optical properties of some greenish blue-to-green diamonds. *Proc, SPIE-Intern. Soc, Optical Eng*, 1325, *Diamond Optics III*, pp315-324
- Shigley J. E., Chapman J. and Ellison R. K (2001) *Discovery and Mining of the Argyle*

- Diamond Deposit, Australia. *Gems & Gemology*, vol.37, No.1, pp26-41
- Strong H. M. and Chrenko R. M. (1971) Further studies on diamond growth rate and physical properties of laboratory-made diamonds. *Journal of Physical Chemistry*, vol.75, No.12, pp1838-1843
- Sumida N. and Lang A.R. (1981) *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No.60, Section6, pp319
- Sumiya H. and Satoh S. (1996) High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal. *Diamond and Related Materials*, vol.5, pp1359-1365
- 角谷均, 戸田直大, 佐藤周一. (2005) 高品質大型ダイヤモンド単結晶の開発. *SEI テクニカルレビュー*, 第 166 号, pp7-12
- Sunagawa I., Tsukamoto K. and Yasuda T. (1983) Surface microtopographic and X-ray topographic study of octahedral crystals of natural diamonds from Siberia, in *Materials Science of the Earth's Interior*, I. Sunagawa ed., Terra/D. Reidel, Tokyo and Dordrecht.
- Sunagawa I. (1991) A discussion on the origin of irregular shapes of type II diamonds. *Journal of Gemmology*, vol.27, No.7, pp417-425
- Sunagawa I. (1995) The distinction of natural from synthetic diamond. *Journal of gemology*, vol.24, No.7, pp485-499
- Sunagawa I., Yasuda S. and Fukushima H. (1998) Fingerprinting of Two Diamonds Cut from the Same Rough Gems & *Gemology*, vol.34, No.4, pp270-280
- 砂川一郎. (1992) 天然・合成ダイヤモンド鑑別の基礎. *宝石学会誌*, vol.17, No.1-4, pp3-9
- 砂川一郎. (2004) ダイヤモンドのモルフォロジー. *日本結晶成長学会誌*, vol.31, No.4, pp4-10
- 諏訪恭一, Coxon A. *ダイヤモンド 原石から装身具へ*. 世界文化社
- Takagi M. and Lang A.R. (1964) X-ray Bragg reflection, 'spike' reflection and ultra-violet absorption topography of diamonds. *Proc. Roy. Soc, A*, 281, pp310-322
- 高畑直人, 佐野有司, 兼岡一郎. (2001) マントル捕獲岩中の窒素同位体比 深部マントルの窒素は軽い? *日本地球化学会年会講演要旨集*, 2001 巻, pp241
- Taylor L. A. and Anand M. (2004) Diamonds: time capsules from the Siberian Mantle. *Chemie der Erde* vol.64, pp1-74
- Theije F.K., Schermer J.J. and Enkevort W.J.p. (2000) Effect of nitrogen impurities on the CVD growth of diamond: step bunching in theory and experiment. *Diamond and Related Materials*, vol.9, pp1439-1449
- Titkov S. V., Zudin N. G., Gorshkov A. I., Sitsov A. V. and Magazina L. O. (2003) An investigation into cause of color in natural black diamonds from Siberia. *Gems & Gemology*, vol.39, No.3, pp200-209
- Tolansky S. and Emara S. H. (1955) Occasional mode of growth in diamond. *Proc. Phys.*

Soc. (Lond) B, 68, pp559-561

Vavilov V.S., Gippius A. A., Zaitsev A. M., Deryagin B.V., Spitsyn B. V. and Aleksenko A.E. (1980) Investigation of the cathodoluminescence of epitaxial diamond films. Soviet physics-Semiconductors, vol.14, pp1078-1079

Viljoen K. S. (2004) The trace element composition of silicate inclusions in diamonds: a review. Lithos 77, pp1-19

Walker J. (1979) Optical absorption and luminescence in diamond. Rep. Prog. Phys.42, pp1605

Wang W., Moses T., Linares R., Shigley J. E., Hall M. and Butler J.E. (2003) Gem-quality synthetic diamonds grown by a chemical vapor deposition (CVD) method. Gems & Gemology, vol.39, No.4, pp268-283

Wang W., Hall M.S., Moe K.S., Tower J. and Moses T.M. (2007) Latest-generation CVD-grown synthetic diamonds from Apollo Diamond Inc.. Gems & Gemology, vol.43, No.4, pp294-312

Wan W., Hall M. and Breeding C M. (2007) Natural type I a diamond with green-yellow color due to Ni-related defect. Gems & Gemology, vol.43, No.3, pp240-243

Welbourn C. M., Rooney M. L. and Evans D. J. F. (1989) A study of diamonds of cube and cube-related shape from the Jwaneng mine. Journal of Crystal Growth 94, pp229-252

Welbourn C. M., Cooper M. and Spear P.M. (1996) De Beers Natural versus Synthetic Diamonds Verification Instruments. Gems & Gemology, vol.32, No.3, pp156-169

Wild C., Koidle P., Muller-Sebert W., Walcher H., Kohl R., Herres N., Locher R., Samlenski R. and Brenn R. (1993) Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films. Diamond and Related Materials, vol.2, No.2-4, pp158-168

Wilks J. and Wilks E. (1991) Properties and Applications of Diamond. Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford

Woods G. S. (1986) Platelets and the infrared absorption of type I a diamonds. Proc. R. Soc, Lond, A 407, pp219-238

Woods G. S., Purser G. C., Mtinkulu A. S. S. and Collins A. T. (1990) The nitrogen content of type I a natural diamonds. J. phys. Chem, Solids, 51, pp1191-1197

Yamaoka S., Komatsu H., Kanda H. and Setaka N. (1977) Growth of diamond with rhombic dodecahedral faces. Journal of Crystal Growth, 37, pp349-352

Yamaoka S., Kanda H. and Setaka N. (1980) Etching of diamond octahedrons at high temperatures and pressure with controlled oxygen partial pressure. Journal of

Materials Science, 15, pp332-336

Yan C. and Vohra Y. (1999) Diamond Relat Mater, vol.8, pp2022-

Yelisseyev A., Lauson S., Sidos I., Osvet A., Nadolinny V., Feigelson B., Baker J. M.,
Newton M. and Yuryeva O. (2003) Effect of HPHT annealing on the
photoluminescence of synthetic diamonds grown in the Fe-Ni-C system, Diamond
and Related Materials, vol.12, pp2147-2168

Zaitsev A. M. (2001) Optical Properties of Diamond: A data Handbook. Springer-Verlag,
Berlin

Zhang Y. and Chen G. (1995) Surface free energies for diamond growth from
hydrogen-hydrocarbon mixtures. J, Vac. Sci. Technol. A 13, vol.2, pp183-187