



# 高硬度ナノ多結晶ダイヤモンドの 微細構造と機械特性

角谷 均\*・入船 徹 男

Microstructure and Mechanical Properties of Ultra-Hard Nano-Polycrystalline Diamond — by Hitoshi Sumiya and Tetsuo Irifune — High-purity nano-polycrystalline diamonds synthesized by direct conversion of graphite under high pressure and high temperature have extremely high hardness, no cleavage and high thermal stability. Because of these features, they have an immeasurable potential for industrial uses in applications such as cutting tools and abrasion resistance materials. In order to clarify the factors contributing to their high hardness, the microstructures and mechanical properties of nano-polycrystalline diamonds synthesized by the direct conversion of various carbon materials were investigated. The results of indentation hardness tests revealed that polycrystalline diamonds synthesized from graphite under  $\geq 15$  GPa and at 2300°C to 2500°C (consisting of fine grains 10 to 30 nm in size and crystal layers) have very high Knoop hardness ( $H_k \geq 120$  GPa), whereas polycrystalline diamonds synthesized from non-graphitic carbons under  $\geq 15$  GPa and at 1800°C to 2000°C (consisting only of single nano-grains of 5 to 10 nm) have much lower hardness ( $H_k = 70$  to 90 GPa). The observation results of the microstructures of these nano-polycrystalline diamonds beneath the indents suggest that the existence of lamellar structure and the degree of grain bonding strength decisively influence the hardness and toughness of polycrystalline diamonds.

## 1. 緒 言

われわれは、グラファイト (Gr) を出発物質とした超高温下での直接変換焼結により、ダイヤモンド単相の緻密な高硬度多結晶体の合成に成功した<sup>(1)・(2)</sup>。この多結晶ダイヤモンドは、10-30nmのダイヤモンド粒子からなる非常に微細な組織を有し<sup>(3)</sup>、単結晶を凌駕する硬度を持つ<sup>(4)</sup>。また、へき開性や硬度の異方性がなく、耐熱性にも優れる。このため切削工具や耐摩工具用の新しい硬質材料として大いに期待できる。われわれは現在、このナノ多結晶ダイヤモンドの実用化に向け、大型化や歩留向上などの量産技術開発を行っている。開発当初は前報<sup>(2)</sup>で示したように、試料の大きさは1mm程度であったが、最近では、**写真1**

に示すような、直径4-5mmのクラックや異物のない良質な多結晶体が得られている。このナノ多結晶ダイヤモンドは、極めて微細な粒子からなり、また不純物や介在物を含まないために、非常に高い硬度を示すと考えられるが、高硬度化の具体的なメカニズムは明らかになっていない。また、合成条件によって硬度値が多少異なる場合があり、この理由についてもよくわかっていない<sup>(4)</sup>。本材料を実用化していく上で、これらの点を明確にすることは極めて重要である。

一方、出発物質に、アモルファスカーボン (a-G) やグラッシーカーボン (GC)、カーボンナノチューブ (CNT) やC<sub>60</sub>などの非グラファイト状炭素を用いても直接変換によってダイヤモンドが得られる<sup>(5)~(9)</sup>。われわれは、これらの非グラファイト状炭素から得られる多結晶ダイヤモンドの組織は、拡散転移プロセスにより形成された均質微細構造のみからなること、1600-2000°Cの低温で変換焼結することで10nm以下のいわゆるシングルナノオーダーの非常に微細なダイヤモンド粒子からなる多結晶体が得られることを示した<sup>(10)</sup>。これらの出発物質によるナノ多結晶ダイヤモンドの微細組織や機械的特性の挙動は非常に興味深い。これらを系統的に調査することで、直接変換焼結による多結晶ダイヤモンドの高硬度化のメカニズムを解明することができ、さらなる特性の向上や安定化に繋がる実用上重要な知見が得られる。

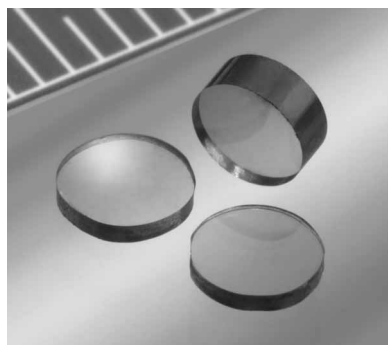


写真1 グラファイトからの直接変換により得られた高純度ナノ多結晶ダイヤモンド

われわれは、グラファイトと様々な非グラファイト状炭素を出発物質として、種々の合成条件で多結晶ダイヤモンドを合成し、それらの微細構造の特徴と硬度特性、および微視的な変形・破壊挙動を系統的に研究してきた<sup>(11)、(12)</sup>。ここでは、これらの研究の結果明らかとなった微細構造と機械的特性の関係、出発物質と合成条件の影響について総括する。

## 2. 各種炭素材料からのナノ多結晶ダイヤモンドの合成

出発物質として、高純度な等方性グラファイト成形体(以下Gr)、高純度黒鉛粉末を機械的に微粉碎したアモルファス炭素(以下a-C)、グラッシーカーボン(GC)、カーボンナノチューブ(CNT)そしてフラーレン(C<sub>60</sub>)を用いた。これらを、**図1**に示すような、川井型(6-8型)二段式マルチアンビル装置<sup>(13)</sup>で、ReあるいはLaCrO<sub>3</sub>ヒーターによる間接加熱により圧力15-21GPa、温度1200~2500℃、保持時間10s~10000sの各条件で高压高温処理した。

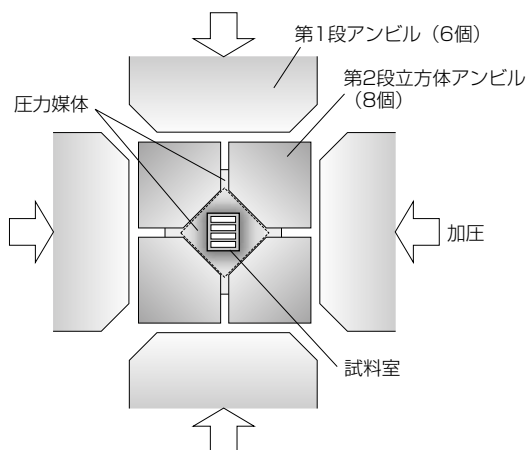


図1 川井型(6-8型)二段式マルチアンビル装置

グラファイトを出発物質とした場合、**図2**に示した領域内で立方晶ダイヤモンド(cubic diamond、以下c-Dia)に変換する。たとえば15GPaの圧力下では、**図3**に示すように、グラファイトは1500℃前後で一部c-Diaと六方晶ダイヤモンド(hexagonal diamond、以下h-Dia)に変換開始し、およそ2300℃以上でc-Diaに完全に変換する。この変換と同時に焼結が起り、ダイヤモンド単相の強固な多結晶体が得られる。未変換グラファイトは圧縮型グラファイト(compressed graphite、以下comp. Gr)として残留する。2000℃より低い温度では未変換のグラファイトが残留し、強固な塊体は得られない。

一方、非グラファイト状炭素を出発原料とすると、いずれも1500-1600℃以上でダイヤモンドに変換し、h-Diaや

comp.Grの生成は認められない<sup>(10)</sup>。一例としてGCを出発物質として、15GPaで異なる温度で処理して得られた試料のX線回折図形を**図4**に示す。他のCBやC<sub>60</sub>、CNTなどの非グラファイト状炭素を出発物質とした場合も同様の結果であった。10GPa前後の圧力下で見られると報告されている非グラファイト炭素のグラファイト化現象(Ostwald's step)<sup>(14)</sup>は12GPa以上では観察されないこともわかった。

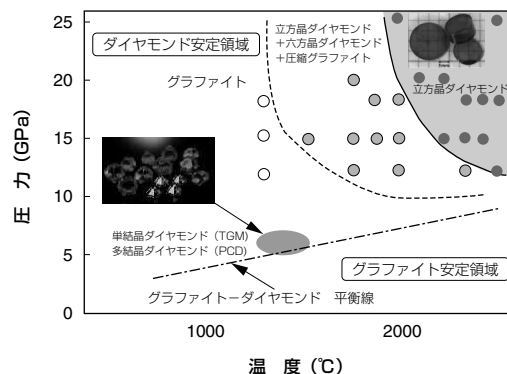


図2 グラファイトからダイヤモンドへの直接変換実験の結果

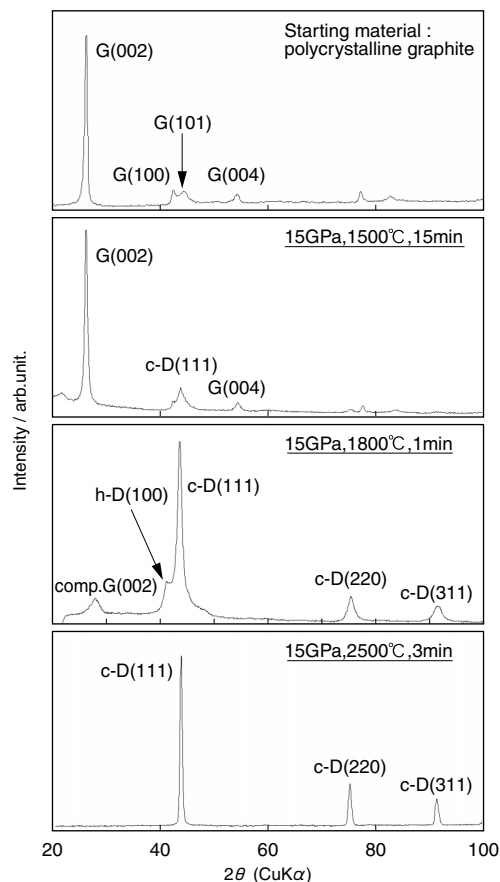


図3 グラファイトを高压高温処理して得られた試料のX線回折図形

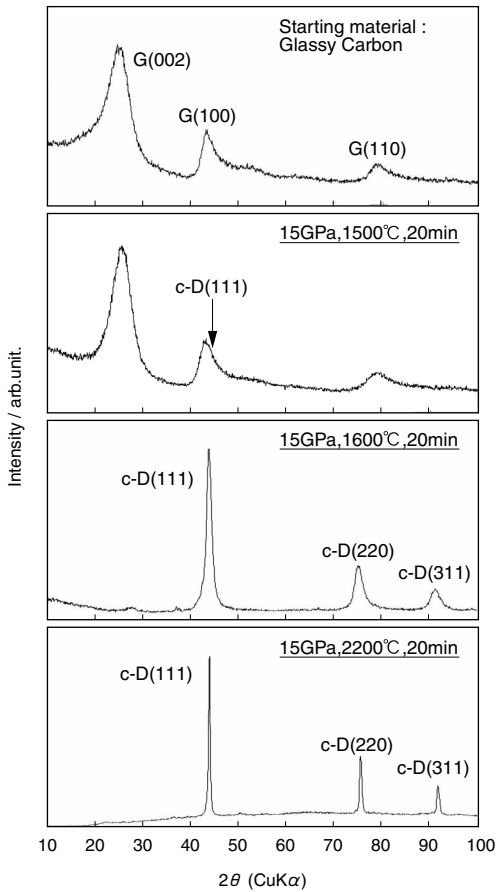


図4 グラッシーカーボンを高圧高温処理して得られた試料のX線回折図形

図3と図4の結果が示すように、非グラファイト状炭素からダイヤモンドへ変換が開始する温度は、グラファイトを出発物質としたときとほとんど同じである。しかし、グラファイトの場合、たとえば15GPaにおいては、2200℃以下では、h-Diaの生成や圧縮型グラファイト (comp. Gr)の残留が認められるが、非グラファイト状炭素を出発物質とするとその種類にかかわらずに1600℃以上でh-Diaやcomp. Grの中間相の生成なしにc-Diaに完全変換し、ダイヤモンド単相の多結晶体が得られる。図5に、非グラファ

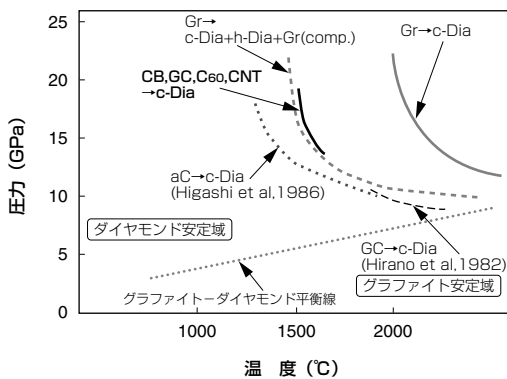


図5 非グラファイトからダイヤモンドへの直接変換実験の結果

イト状炭素を出発物質としたときのダイヤモンド変換条件を、グラファイトを出発物質とした場合と比較して示した。

### 3. 微細特性

上記で得られた各種のナノ多結晶ダイヤモンド試料の表面をメタルボンドダイヤモンドホイールで研磨後、FIBにより薄板を切り出し、高分解能TEMにより組織・微細構造の観察を行った。図6、図7、図8に、それぞれGr、GC、

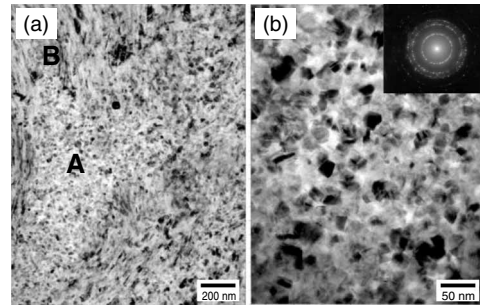


図6 グラファイトから直接変換により得られた多結晶ダイヤモンドのTEM写真と電子線回折像 (a) X50000、(b) X200000 (A部拡大) 合成条件：18GPa, 2500℃, 10s

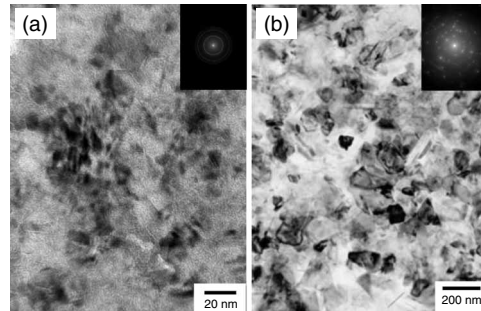


図7 グラッシーカーボンから直接変換により得られた多結晶ダイヤモンドのTEM写真と電子線回折像 合成条件：(a) 18GPa, 2000℃, 20min (b) 21GPa, 2250℃, 6min

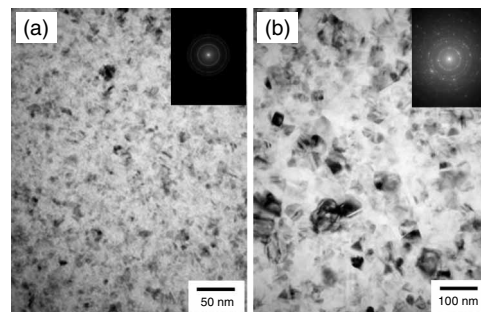


図8 C<sub>60</sub>から直接変換により得られた多結晶ダイヤモンドのTEM写真と電子線回折像 合成条件：(a) 18GPa, 1800℃, 30min (b) 18GPa, 2000℃, 35min.

C<sub>60</sub>から得られた多結晶ダイヤモンドのTEM写真を示す。

グラファイトを出発物質とすると、微細な粒子からなる均質構造(図6のA部)と層状ダイヤモンドからなるラメラ構造(図6のB部)の混在した組織となる。前者は拡散型転移(Gr→c-Dia)、後者は二段階の無拡散型転移(Gr→h-Dia→c-Dia)により形成されたダイヤモンドである<sup>(2)</sup>、<sup>(3)</sup>。均質構造部の粒径はいずれも10-30nm程度で、合成温度2500℃でも目立った粒成長は認められなかった。

これに対し、非グラファイト炭素から得られた多結晶ダイヤモンドは、図7、図8に示すように、微細な粒子からなる均質構造のみでラメラ構造は一切見られない。CBやCNTを出発物質とした場合も同様であった。これらの均質構造を構成するダイヤモンド粒子はいずれも多角形の自形を持ち、ランダムな方位を向いている。これらのダイヤモンド粒子の形態は、拡散型転移プロセスで形成されたものであることを示唆している。C<sub>60</sub>を出発物質とすると、ロッド状の構造を持つダイヤモンドが得られたという報告やすい傾向にある。ダイヤモンド変換後の粒成長のしやすさ、粒成長が開始する温度に、非グラファイト状炭素の間で若干差が見られる。非グラファイト状炭素の結晶化状態や、微量に含まれるHやOHなどの揮発性不純物が原子の拡散に影響を与え、粒成長開始温度や成長程度を左右すると考えられる。

#### 4. 機械特性

次に、それぞれのナノ多結晶ダイヤモンド試料の微少押し込み硬度を評価した。ダイヤモンドホイールで鏡面研磨した面上にヌーブ圧子を荷重4.9Nで押し込み、圧痕のサイズからヌーブ硬度を測定した。ここでは圧子として、合成IIa型ダイヤモンド単結晶の高硬度方位を圧子の先端方位に合わせて作製した高硬度ヌーブ圧子(圧子先端方位:(001) <110><sup>(16)</sup>)を主に用いた。この圧子を用いることで、圧子先端の破壊なしに多結晶ダイヤモンド表面上に正

常な圧痕を形成でき、正確な硬度評価ができる。また、合成IIa型合成ダイヤモンド単結晶の(001) <100>のヌーブ硬度をリファレンスとした対比試験により硬度の値を導出し、硬度測定の信頼性を高めた。

表1に、それぞれの出発物質から得られた多結晶ダイヤモンドのヌーブ硬度の測定結果を示す。グラファイトから得られたダイヤモンド単相の多結晶体(試料No.1~3)は、いずれも平均120GPaを超える高い硬度を有する。この硬度は、合成の高純度単結晶ダイヤモンド(IIa型)の(001) <100>方向の硬度と同程度であり、I型の単結晶ダイヤモンドより明らかに高い(図9のA)。これに対し、非グラファイト炭素材料から2000℃以下の低温で得られる、シングルナノサイズの粒子からなる多結晶ダイヤモンドのヌーブ硬度は70-90GPa程度で、グラファイトから得られる多結晶ダイヤモンドの硬度に比べて明らかに低い(試料No. 5, 7, 8)。これらの硬度は、単結晶ダイヤモンド

表1 各種ナノ多結晶ダイヤモンド試料の微細構造と硬度

試料 No.	出発物質	圧力温度条件	生成物 (X-ray)	粒径 (nm)	Hk (GPa)
1	Gr	15 GPa, 2400 °C, 78 sec	c-Dia 100 %	10-30 (+lamellar)	128-138
2	Gr	18 GPa, 2500 °C, 10 sec	c-Dia 98 % +h-Dia	10-30 (+lamellar)	120-140
3	Gr	21 GPa, 2300 °C, 10 min	c-Dia 100 %	10-30 (+lamellar)	113-139
4	a-C	18 GPa, 2000 °C, 20 min	c-Dia 100 %	10-200	97-119
5	a-C	21 GPa, 1800 °C, 10 min	c-Dia 100 %	5-10	70-74
6	GC	21 GPa, 2250 °C, 6 min	c-Dia 100 %	50-200	95-112
7	GC	18 GPa, 2000 °C, 20 min	c-Dia 100 %	5-10	66-86
8	C <sub>60</sub>	18 GPa, 1800 °C, 30 min	c-Dia 100 %	5-10	70-85
9	C <sub>60</sub>	18 GPa, 2000 °C, 35 min	c-Dia 100 %	20-100	93-104
比較材料：合成IIa型単結晶 (001) <100>					110-135

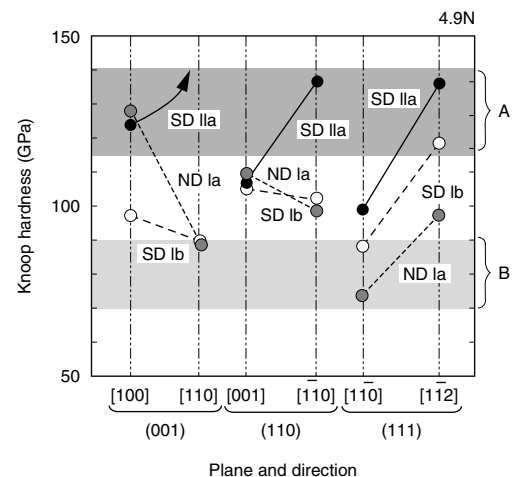


図9 高純度ナノ多結晶ダイヤモンドと各種ダイヤモンド単結晶のヌーブ硬度

A: グラファイトから得られたナノ多結晶ダイヤモンド、B: 非グラファイト状炭素から得られたナノ多結晶ダイヤモンド、SD IIa; 合成IIa型単結晶ダイヤモンド、SD Ib; 合成Ib型単結晶ダイヤモンド、ND Ia; 天然Ia型単結晶ダイヤモンド。荷重: 4.9N。

のもっとも柔らかい方位の硬度値と同程度である（図9のB）。なお、合成温度とともに硬度が向上する傾向があり、合成温度が2000℃以上では100GPaを超える硬度を示すようになる（試料No.4, 6, 9）。ただし、これらについてもグラファイトから得られる多結晶ダイヤモンドの硬度に比べるとやや低い。

このように出発物質や合成条件によってナノ多結晶ダイヤモンドの硬度が左右されるメカニズムを調査するため、圧痕付近の変形、破壊の形態をTEMで詳細に調査した。それぞれの多結晶ダイヤモンドの研磨面上に形成した圧痕部から図10に示すようにFIBにより試料片を切り出し、その微細構造をTEMで観察した。

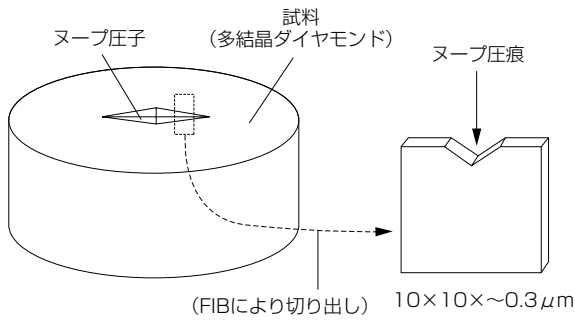


図10 圧痕近傍のTEM観察用試料の作製方法

図11、図12に、それぞれグラファイト、C<sub>60</sub>から得られた多結晶ダイヤモンドの圧痕近傍のTEM写真を示す。圧痕近傍のクラックは、その直下を縦に走る大きなクラック（メジアンクラック）と、圧痕近傍に無数に見られる100nm以下の微細クラック（ナノクラック）に大きく分けられることができる。

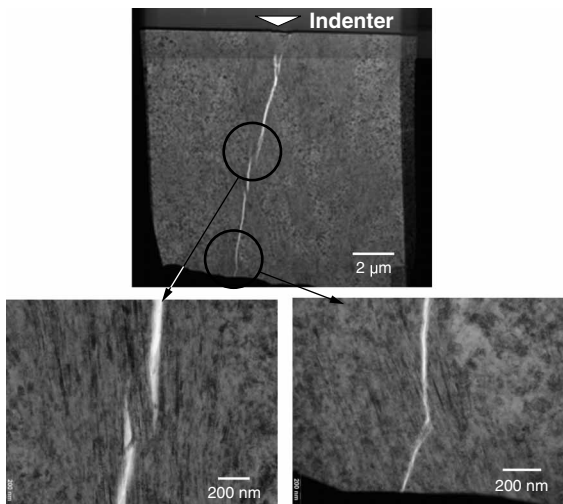


図11 グラファイトから15GPa、2400℃の条件で得られた多結晶ダイヤモンド（硬度Hk = 128-138GPa）の圧痕下部のTEM写真。下図は上図の円内の拡大写真

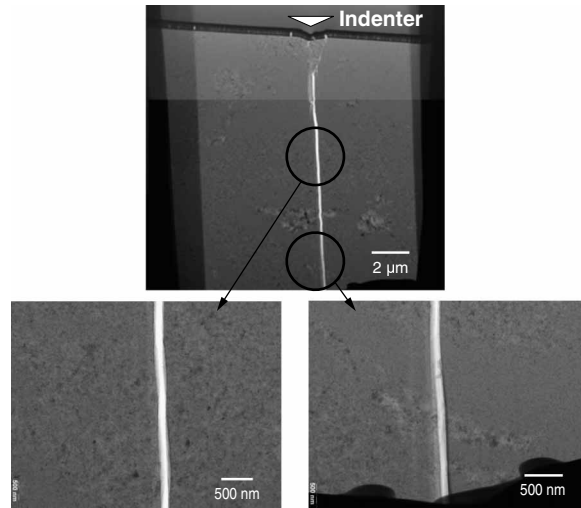


図12 C<sub>60</sub>から18GPa、1800℃の条件で得られた多結晶ダイヤモンド（硬度Hk = 70-85GPa）の圧痕下部のTEM写真。下図は上図の円内の拡大写真

圧痕直下のメジアンクラックは圧子圧入時には見られず、FIBによる切り出し・薄片化時に、圧痕付近の残留応力による遅れ破壊によって生じたものである。このメジアンクラックの形態から破壊靱性を定性的に評価できる。グラファイトから得られた多結晶ダイヤモンドにおいては図11で見られるように、メジアンクラックの進展がラメラ構造部で屈折あるいは途絶している。これに対してC<sub>60</sub>から得られた均質な微細構造（図12）では、このメジアンクラックは直線的に進展している。他の非グラファイト炭素から得られた多結晶ダイヤモンドも後者と同様の挙動を示した。これは、非グラファイト状炭素から得られる均質な微細構造のみからなる多結晶ダイヤモンドの破壊靱性は、グラファイトから得られるラメラ構造を有する多結晶ダイヤモンドより劣ることを示している。すなわち、ラメラ構造が、多結晶ダイヤモンドの機械特性に重要な役割を担っていることがわかる。

次に、圧痕付近に見られる微細なナノクラックに注目する。圧子圧入部の変形は、塑性変形とこれらのナノクラックの発生により生じる。したがって、このナノクラックの挙動により、硬度を左右する要因の一部を知ることができる。図13は、グラファイトから15GPa、2400℃の条件で得られた硬い多結晶ダイヤモンドの試料（硬度Hk = 128-138GPa）の圧痕近傍のTEM写真である。ナノクラックは粒界に関係なく進展しており、粒内破壊が優勢であることを示している。図14は、アモルファスカarbonから21GPa、1800℃の条件で得られた比較的柔らかい多結晶ダイヤモンド（硬度Hk = 70-74GPa）の圧痕付近のTEM写真である。ナノクラックはほとんどが粒界に沿って進展し、粒界破壊が優勢となっていることがわかる。前者は粒界結合力が非常に強く、後者はそれが比較的弱いことを示してお

り、粒子間結合力が多結晶体の硬度を大きく左右することを示唆している。また、合成温度を変えた一連の実験により、2000℃以下の低温域では、合成温度が高いほど粒内破壊が優勢となり、粒子間の結合力は合成温度の減少とともに低下することがわかった。

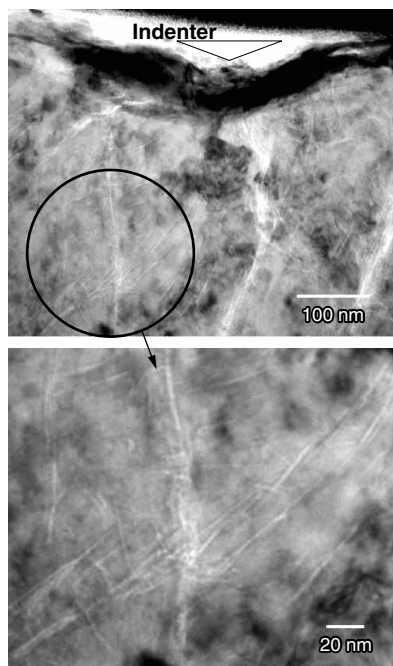


図13 グラファイトから15GPa、2400℃の条件で得られた多結晶ダイヤモンド（硬度Hk = 128-138GPa）の圧痕近傍のTEM写真 下図は上図の円内の拡大写真

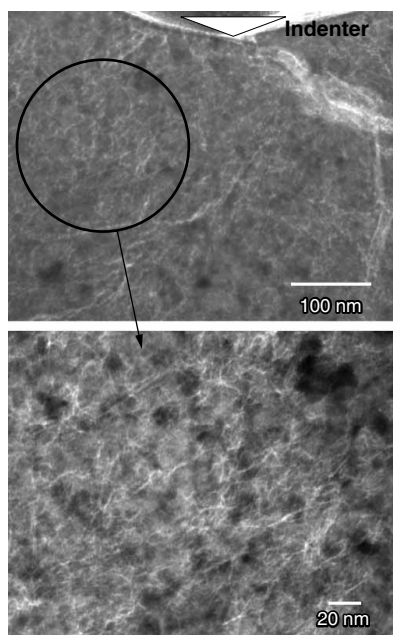


図14 アモルファスカーボン(a-C)から21GPa、1800℃の条件で得られた多結晶ダイヤモンド（硬度Hk = 70-74GPa）の圧痕近傍のTEM写真 下図は上図の円内の拡大写真

以上の結果を図15にまとめた。今回の実験の結果では、グラファイトを出発物質として圧力15GPa以上、温度2300℃以上で合成した多結晶ダイヤモンドが、最も高い硬度と破壊靱性を有する。非グラファイト状炭素を出発物質とすると、完全にダイヤモンドに変換する温度条件が1600℃にまで低下するため、粒成長の起こらない低温域（2000℃以下）で粒径が10nm以下の非常に微細な組織の多結晶ダイヤモンドを合成することが可能である。しかし、この低温領域で得られるナノ多結晶ダイヤモンドの硬度や破壊靱性はそれほど高くはないことがわかった。一般に、多結晶材料の粒子サイズと硬度との関係において、粒子が細くなるほど高硬度になる（Hall-Petch効果）が、ある粒径（10nm前後以下）より小さくなると、粒界すべりが優勢となって逆に硬度が低下すること（逆Hall-Petch効果）がある<sup>(17)</sup>。しかし、本研究の非グラファイト状炭素から得られるナノ多結晶ダイヤモンドの場合、10nm以下の微粒子からなる多結晶体の硬度が低下しているのは、低温焼結による粒子間結合力不足のため図14で見られるような粒界割れが顕著に起こっているからであり、粒界すべりによるものではない。高い硬度特性を有する多結晶ダイヤモンドを得るには、原子拡散が盛んとなる高温（2000-2200℃以上）で変換焼結させて粒子間結合力を強化することが必要である。さらに、ラメラ構造のようなクラックの進展を阻止する構造が存在することでより高硬度となり、破壊靱性も向上すると考えられる。

出発物質	合成温度 (°C.at 15-21 GPa)			メジアンクラック ラメラ構造部で屈折or途絶 ↕ 直線状に進展
	1500	2000	2500	
グラファイト	未変換	c-Dia, h-Dia, Gr(comp)	c-Dia (+h-Dia) 10-30nm (均質+ラメラ構造) Hk=110-145GPa	直線状に進展
非グラファイト	未変換	c-Dia 5-10nm(均質構造) Hk=70-90GPa	20-200nm(均質構造) Hk=90-135GPa	

マイクロクラック 粒界破壊 ↔ 粒内破壊

図15 各種炭素材料からの直接変換により得られた多結晶ダイヤモンドの微細構造、硬度と破壊モード

#### 4. 結 言

超高压高温下でグラファイトから直接変換焼結により得られるナノ多結晶ダイヤモンドの高硬度化のメカニズムの解明と、さらなる高硬度化・安定化の方向付けため、各種炭素材料を出発物質としてナノ多結晶ダイヤモンドを合成し、微細構造と機械的特性の関係について研究した。その結果、グラファイトを出発物質として得られるナノ多結晶ダイヤモンドの硬度さは、120GPa以上の値を示すのに対

し、非グラファイト状炭素から低温域（1600-2000℃）で得られる、シングルナノサイズ（10nm以下）の微粒子のみからなる均質多結晶体の硬度は、前者の硬度に比べて有意に低い（70-90 GPa）ことがわかった。圧子圧入部の変形・破壊状態のTEM観察から、高温焼結した多結晶体は粒内破壊が優勢で、低温で焼結した多結晶体は粒界破壊が優勢となり、粒間結合力（焼結温度）が硬さを左右する要因となることがわかった。また、グラファイトから得られる多結晶体では、微細クラックの進展がラメラ構造部で阻止される現象が観察され、ラメラ構造が破壊靱性の向上に有効に作用することも判明した。今回の調査の結果では、グラファイトの成形体を出発物質として $\geq 15\text{GPa}$ 、 $\geq 2300\text{℃}$ で合成した多結晶ダイヤモンドが最も高硬度で靱性にも優れる。出発物質や合成条件等によって微細構造をさらに制御、最適化することで、機械特性をより向上させることができると考えられる。

#### 参考文献

- (1) T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya, "Ultrahard polycrystalline diamond from graphite", *Nature*, 421, 599-600 (2003)
- (2) 角谷均, 入船徹男, 「高純度ナノダイヤモンド多結晶体の合成とその特徴」, 165, 68-74 (2004)
- (3) H. Sumiya, T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, "Microstructure features of polycrystalline diamond synthesized directly from graphite under static high pressure", *J. Mater. Sci.*, 39, 445-450 (2004)
- (4) H. Sumiya, T. Irifune, "Indentation hardness of nano-polycrystalline diamond prepared from graphite by direct conversion", *Diamond Relat. Mater.*, 13, 1771-1776 (2004)
- (5) S. Naka, K. Horii, Y. Takeda, T. Hanawa, "Direct conversion of graphite to diamond under static pressure", *Nature*, 259, 38-39 (1976)
- (6) A. Onodera, K. Higashi, Y. Irie, "Crystallization of amorphous carbon at high static pressure and high temperature", *J. Mater. Sci.*, 23, 422-428 (1988)
- (7) H. Yusa, K. Takemura, Y. Matsui, H. Morishima, K. Watanabe, H. Yamawaki, K. Aoki, "Direct transformation of graphite to cubic diamond observed in a laser-heated diamond anvil cell", *Appl. Phys. Lett.*, 72, 1843-1845 (1998)
- (8) H. Yusa, "Nanocrystalline diamond directly transformed from carbon nanotubes under high pressure", *Diamond Relat. Mater.*, 11, 87-91 (2002)
- (9) N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, F. Langenhorst, S. Jacobsen, C. Liebske, "Nanocrystalline diamond synthesized from  $\text{C}_{60}$ ", *Diamond Relat. Mater.*, 14, 16-22 (2005)
- (10) H. Sumiya, H. Yusa, T. Inoue, H. Ofuji, T. Irifune, "Conditions and mechanism of formation of nano-polycrystalline diamonds on direct transformation from graphite and non-graphitic carbon at high-pressure and high-temperature", *J. High Press. Res.*, 26, 63-69 (2006)

- (11) 角谷均, 入船徹男, 「各種炭素材料からの直接変換による高純度多結晶ダイヤモンドの合成とその特性」, 高圧力の科学と技術, 16, 207-215 (2006)
- (12) H. Sumiya, T. Irifune, "Hardness and deformation microstructures of nano-polycrystalline diamonds synthesized from various carbons under high pressure and high temperature", *J. Mater. Res.*, 22, 2345-2351 (2007)
- (13) N. Kawai, S. Endo, "The generation of ultra hydrostatic pressure by a split sphere apparatus", *Rev. Sci. Instr.*, 41, 1178 (1970)
- (14) S. Hirano, K. Shimono, S. Naka, "Diamond formation from glassy carbon under high pressure and temperature conditions", *J. Mater. Sci.*, 17 1856-1862 (1982)
- (15) N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, W. Crichton, F. Langenhorst, A. Richter, "Aggregated diamond nanorods, the densest and least compressible form of carbon", *Appl. Phys. Lett.*, 87, 083106 (2005)
- (16) H. Sumiya, "Super-hard diamond indenter prepared from high-purity synthetic diamond crystal", *Rev. Sci. Instrum.*, 76, 026112 (2005)
- (17) S. Yip, "The strongest size", *Nature*, 391, 532 (1998)

---

#### 執筆者

角谷 均\*: エレクトロニクス・材料研究所 アドバンスマテリアル研究部  
主幹 シニアスペシャリスト 博士 (工学)

入船 徹男 : 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター 教授 (理学博士)

---

\*主執筆者