

炭素質物質からのダイヤモンド合成

木村誠二

1. はじめに

星間塵・星周塵にダイヤモンドが存在しているという説は、1970年頃すでに217.5nmの星間減光曲線の候補物質として提案されている。しかし、ダイヤモンドの生成方法が高温高压下でなければならないという特殊な条件から、疑問視され長い間重要視されなかった。ダイヤモンドが非常に注目を浴びるようになったのは、隕石中から発見され、その中に含まれていた希ガスの同位体組成比の異常から太陽系形成以前に存在していたプレソーラーグレインとして考えられるようになってからであろう[1]。始原的な炭素質隕石のマトリックス中から見つかっているプレソーラーグレインとしては、ダイヤモンド以外に Al_2O_3 、 SiC 、 TiC などがあるが、ダイヤモンドにはその中に異常な同位元素組成を持つXeを含んでいるために、プレソーラーグレインの中でも特殊なものとして考えられている。また隕石から見つかっているダイヤモンドには、立方晶構造のダイヤモンドに加えて六方晶構造のダイヤモンドが見られることも特徴である。プレソーラー起源のダイヤモンドの形成メカニズムとしては、カーボンリッチAGB starにおける質量放出の際に気相から化学反応をともなって生成する化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition; CVD) のような成長プロセス[1]、超新星爆発によって引き起こされた衝撃での変成[2]、あるいは紫外線照射による炭素質グレインからの変成[3]なども考えられているが、ダイヤモンド形成に関する十分満足したモデルはまだ得られていない。

一方、星間空間には炭素質物質が存在しており、それが217.5nmの星間減光曲線を示すというのが現在有力視な考え方である。本稿で紹介する急冷炭素質物質Quenched Carbonaceous Composite (QCC)もその炭素質星間塵の候補物質であり、その他の物質とともにさかんに議論されている[4]。そのようなグレインは宇宙環境で加熱や紫外線照射にさらされることが考えられることから、炭素質物質の加熱あるいは紫外線照射による構造変化とスペクトルとの相関関係には興味を持たれている。我々のグループではそのような背景から、QCCの加熱による構造変化を調べることを3年ほど前から行っている。本稿では、その加熱実験において最近見いだしたQCCからのダイヤモンド創製実験の結果について報告させていただく。

2. QCCについて

QCCは炭素星からのガス放出をシミュレーションした実験から得られた物質で、電気通信大のグループが創製したものである。QCCは星間減光の217.5nmのこぶや赤外未同定バンドの候補物質で、炭素質物質に起因すると見られる多くのスペクトルを説明することができる。本研究では観測結果をうまく説明できるという理由で、加熱実験のスターティング物質としてQCCを選択した。QCCの作製方法およびその特徴についての詳しい解説についてはこれまでの報告を参照していただきたい[4]。ここでは概略を簡単に示すにとどめる。QCCは原料のメタンガスをマイクロ波によってプ

ラズマ状態にし、それを小さなノズルを通して真空中に放出させることによって生成する。ノズルの正面に基板を置いておくと、黒色からなる物質が堆積する。それがQCCと呼ばれる物質である。そのQCCの電子顕微鏡観察をおこなった結果を図1に示す。電顕像は小さなグレインの集まりであることを示している。そのQCCグレインの高分解能電顕像が左上に示してある。タマネギが乱れたような層状構造をしていることが見ておわかりいただけると思う。その層状の間隔はグラファイトの0.336nmに対応しており、グレインの中心部分は大きさ数nmの空洞が存在している。このグレインの電子線回折像はハローパターンであり、QCCは非晶質構造から構成されていることを示している。また赤外スペクトル測定やX線光電子分光法(XPS)の結果から、炭素以外に水素が含まれていることがこれまでの研究でわかっている[5]。

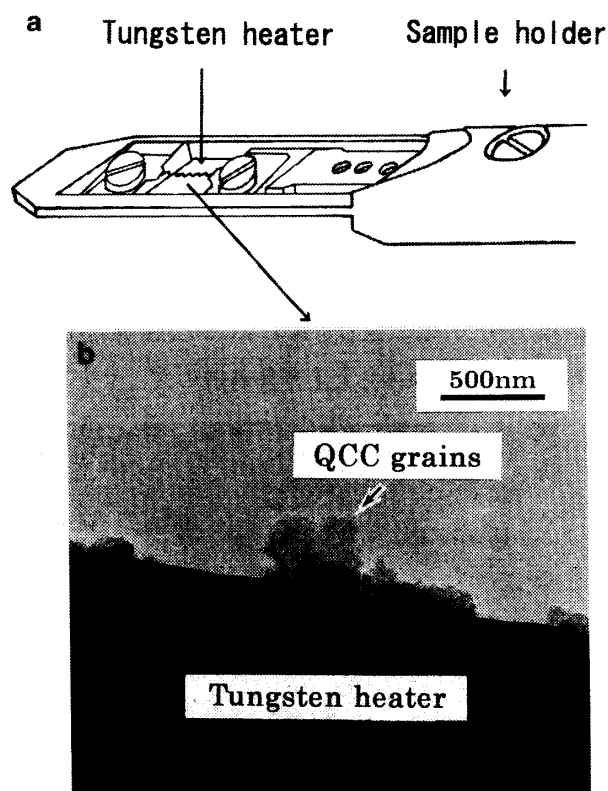


図1 QCCグレインの低倍の電子顕微鏡像とその高分解能電子顕微鏡像、およびその電子線回折像。

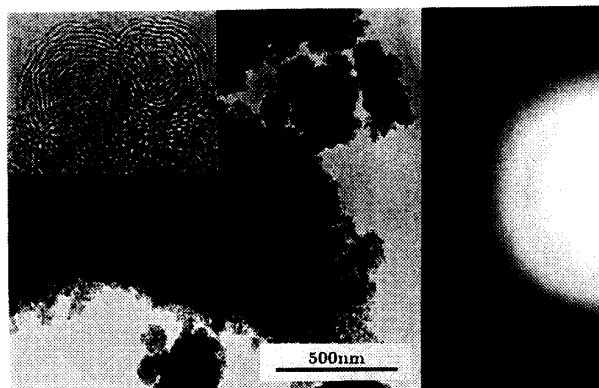


図2 電顕中で加熱するための特殊な試料ホルダの概略図(a)とQCCグレインをタングステンヒーターに付着させた状態の電顕像(b)。

3. ダイヤモンドの合成

3.1 実験方法

本実験では加熱によるQCCの構造変化をその場観察で調べるために、特殊な透過型電子顕微鏡用加熱ホルダを用いて加熱をおこなった。図2は試料ホルダの先端部分の概略図(図2a)とQCCグレインを直接コニカルタングステンヒーターに付着させた状態の電子顕微鏡像(図2b)である。タングステンヒーターに電流を流すことによって直接加熱しながら高分解能電顕観察をおこなった。加熱時の真空度は約 3×10^{-6} Paであった。加熱温度は電流値の校正曲線から得ている。

3.2 ダイヤモンドの構造

図3はQCCを電顕中100℃で約1時間加熱したグレインの高分解能電子顕微鏡像である。図中のタマネギ状の曲がった格子縞に見えるものがQCCグレインで、それ以外に矢印で示した大きさ数nmの黒いコントラストを示すものがグレイン表面上に見られる。その一部を拡大したものを左上に示した。それにはダイヤモンドに特徴的な面間隔0.206nmの(111)の格子像がはっきりと見られる。QCCは主に炭素から構成されているので粒子状のコントラストは異なる構造のものが析出してきたことを示している。したがって黒いコントラストの構造はダイヤモンドであることを示している[6]。加熱をおこなわず普通にQCCの高分解能電

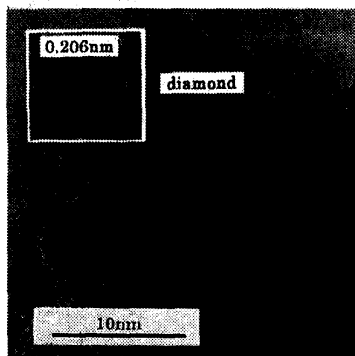


図3 QCCグレイン表面上に生成したダイヤモンドの電顕像とダイヤモンドの拡大像(左上)。拡大像にはダイヤモンドの(111)面に対応した0.206nmの格子像がはっきりと見られる。

顕観察をおこなった時にはダイヤモンドは生成しなかったことから、ダイヤモンドの成長は加熱によって引き起こされたと考えられる。一方、ベンゼンやアセチレンを空气中で燃やしてできるススや不活性ガス中でカーボンを蒸発させて生成するカーボンのススについても同様の加熱実験をおこなったが、ダイヤモンドは生成しなかった。したがって、低温加熱によるダイヤモンドの生成はQCCにのみ見られる特徴であると考えられる。

電顕中加熱では生成するダイヤモンドのサイズは1nmと非常に小さく、一つの視野に多くのダイヤモンドを生成させることは非常に困難である。そこで多くのダイヤモンドを創製して、電子線回折像を得るために、そして加熱実験の再現性を調べるために、QCCを基板に堆積させた状態のまま、一般的な真空チャンバーの中での加熱実験をおこなった。

図4は 5×10^{-3} Paの真空中100°Cで10時間加熱したQCCの電子線回折像である。その回折リングは立方晶構造のダイヤモンドで指数付けすることができた。ここでダイヤモンドの(200)面(1.77Å)と(222)面の反射(1.03Å)は禁制反射である。その禁制反射はCVD法から作製したダイヤモンドや隕石から分離したダイヤモンドでも報告されている反射である[7]。QCCから生成したダイヤモンドで禁制反射が見られた理由として、ダイヤモンド結晶のサイズが小さいために、層の積み重なりが完全に周期性を満たしていないと反射の消滅則を満足しないことが起こるためだと考えられる。たとえば図3の拡大像には確かに7本の格子像(すなわ

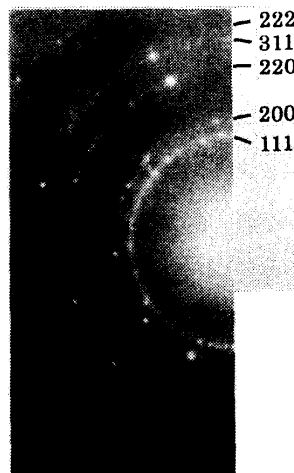


図4 真空装置中、100°Cで10時間加熱したQCCの電子線回折像。回折像には立方晶ダイヤモンドに対応する回折リングと六方晶ダイヤモンドに対応する回折スポットが見られる。

ちABCABCの周期ではなくABCABCAの周期)が見られるが、これはダイヤモンド禁制反射が出る条件を満たしている。また(111)と(200)の間には回折スポットが見られる。これは隕石中やCVD法で見られたような六方晶構造のダイヤモンドに対応している[8]。

同じ試料の異なる視野の高分解能像を図5に示した。像には0.206nmの面間隔が70°で交差している部分が見られるが、これは立方晶ダイヤモンドの格子面間隔とその角度に対応している。これはマイクロダイヤモンドがいわゆるダイヤモンド構造の粒子であることを端的に示している。一方、その左側には明らかに立方晶構造のダイヤモンドとは異なった格子面間隔と角度が見られるが、解析の結果、その面間隔と角度は2H構造の六方晶ダイヤモンドに対応していることがわかった。電子線回折像および高分解能電子顕微鏡像の解析結果から、立方晶構造のダイヤモンドに

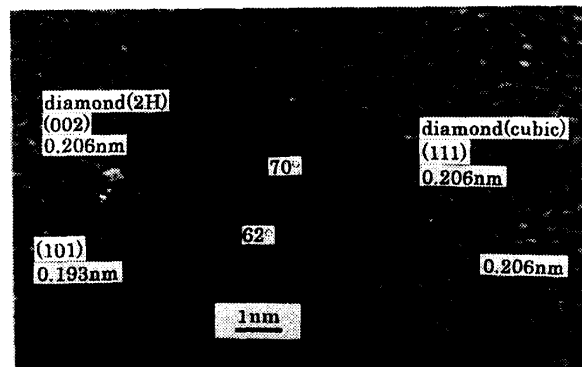


図5 100°Cで10時間加熱したQCCの高分解能電子顕微鏡像。立方晶と六方晶構造のダイヤモンドに対応した格子像とその面角度が見られる。

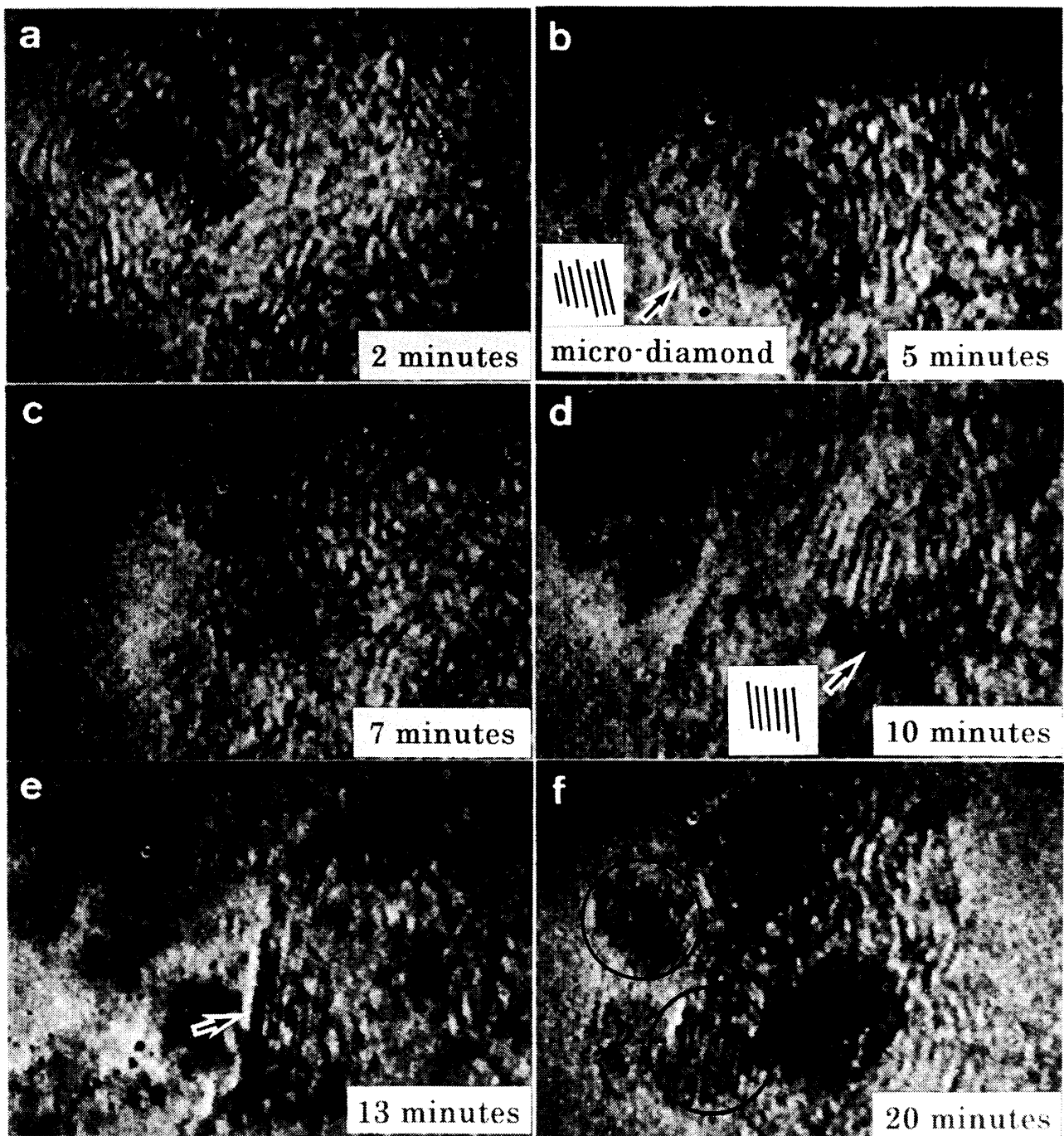


図6 ダイヤモンドの成長過程の連続写真。(a)は黒いスポットが見られてから約2分後の様子である。(b)～(f)はその後の様子を示しており、その時間が各図の右下に示してある。矢印で示してある格子像がダイヤモンドである。(b)(d)中の図は矢印で示したダイヤモンドの格子像を図示したものである。図示したような縞が写真に見られる。(f)の丸で囲んだ部分の縞がダイヤモンドの格子像に対応している。

加えて、六方晶構造のダイヤモンドが生成していることを最近見いだした(投稿準備中)。

3.3 ダイヤの成長過程

ダイヤモンドの生成過程はその様子をビデオテープに録画することによって動的にとらえることができた[6]。

図6は電顕中100℃で加熱しながら録画したものの連続写真で、加熱をはじめてから約1時間後の試料の状態を示している。図6aはQCCグレイン表面に黒いものが見られるようになってから2分後の状態を示してある。黒い斑点が現れてから約5分後図6bに矢印で示してあるようにダイヤモンドに対応した格子像が見られ

た。その大きさは約1.5nmであった。そのサイズはCVD法によって実験的に作られたダイヤモンドと同じオーダーであり、またその大きさは核生成メカニズムに基づいて計算から求められたダイヤモンドクラスターの臨界サイズと同じオーダーである。加熱を続けると一度ダイヤモンドの格子像は見られなくなったが(図6c)、再び格子像が見られるようになった(図6d)。これは加熱により方位が変化したことによるものである。このように粒子は加熱によって動いている。そのようなグレインが集まってくると、図6eに示すようにダイヤモンドのサイズが大きくなっていく過程が見られた。このような過程を経てダイヤモンド粒子は大きさ約4nmまで成長した。サイズが大きくなると、格子が見られなくなるというような動きは見られず、ダイヤモンドは決まった方位を持つことが多くなった(図6f)。この一連の動画から、ダイヤモンドの成長のもとになった1nm程度の核形成がQCCの表面近くでおこること、またQCCのタマネギ状の層状構造が壊れることはなかったことから、ダイヤモンドの成長はQCCグレインの表面で起こったと考えられる。一方、ダイヤモンドの成長には水素がターミネートされた sp^3 の炭素が重要な働きをしていると言われており、それは実験と理論の両方から指摘されている。QCCグレインは乱れたタマネギ状のグラファイトを端にもった層状構造から構成されている。赤外スペクトルの結果からグラファイトの6員環の端には水素原子が結合していることがわかっている[6]。またXPSの結果からQCCにはそれ以外に sp^3 の炭素に結合した水素が存在しており、それは主にグレインの表面付近に存在しているという結果を得ている[6]。ベンゼンやアセチレンから生成したススやカーボンのススのグレインを加熱してもダイヤモンドの形成はおこらなかった事実から、QCCはダイヤモンドが成長する条件を備えている炭素質の塵であるといえる。

4. 隕石中のダイヤモンド

始原的な炭素質隕石中には、ダイヤモンド以外に Al_2O_3 、グラファイト、SiC、TiCなどのプレソラーグレインを含んでいるが、ダイヤモンドには異常な同位体組成のXe-HLが含まれている。一方、グラファイトにはそれが含まれておらず、ダイヤモンドは非常に特殊である。Xe-HLはType II supernovaで生成されると言われているが[9]、ダイヤモンドの生成がカーボンスターの星周領域で起こると考えると、そこにはカーボンスターはType II supernovaになるほど十分大きくないという矛盾がある。

プレソラー起源のダイヤモンドの生成プロセスにはいくつかの仮説が提案されている。カーボンリッチAGB starでの質量放出の際のCVDプロセス[1]、炭素質グレイン同志の衝突で生じた高圧環境下での生成[2]、あるいは小さな炭素質グレインがType II supernovaでアニーリングされてダイヤモンドへ変化した[3]という説などがある。現在、宇宙環境でのダイヤモンドの生成プロセスとして、CVDプロセスが有力なメカニズムとして考えられている。実験室でのCVDプロセスによるダイヤモンドの生成メカニズムは完全に明らかにはされていないが、基板上での核形成と成長が重要な働きをしていると考えられており、また sp^3 の炭素と水素原子が重要な因子であると言われている。また実験的な経験則としては、基板の温度は約700℃程度にする必要があり、その温度を下げるとダイヤモンド以外にアモルファスカーボンが生成するようになると言われている。しかし宇宙空間ではCVD法とは異なり特殊な基板になるようなグレインの存在は考えにくく、またその温度が700℃程度になるような状況というのは非常に特殊なように思われる。さらにXe-HLは約500～600℃の温度範囲でリリースすることから[1]、Xe-HLを取り込みながらダイヤモンドが生成するとは考えられず、そうするとダイヤモンド生成とXe-HLを取り込む環境とは別でなければな

らない。そのようなダイヤモンドの起源を考えると、なぜダイヤモンドにのみXe-HLが含まれているのかが、説明できなくなくなり矛盾が残る。

本稿で紹介したダイヤモンドの合成プロセスは、主にメタンプラズマから作られた炭素質物質のQCCから100°Cという非常に低い加熱による成長である。すでに述べたように炭素質物質は217.5nmの星間減光曲線の候補物質であり、宇宙環境にはそのような物質が存在していると考えられる。QCCはその候補物質のひとつである。もしそのような炭素質物質がType II supernovaの際にその付近に存在したならば、その中にXe-HLを取り込む可能性は十分に考えられる。今回のダイヤモンド生成温度から考えても、炭素質物質が宇宙の環境の中で紫外線照射によって加熱される可能性は十分あり、この実験のような温度の状態には十分なると思われる。したがってそれはXe-HLのリリース温度よりも遙かに低く、Xe-HLの存在も矛盾無く説明できる。また、隕石中のダイヤモンドの存在量は熱変成の程度に依存しており、隕石の種類による依存性はないことが報告されている[10]。QCCからのダイヤモンド生成量は温度が重要な因子となることが期待される。この実験を現在進めている状態である。これはQCCからのダイヤモンドの形成が、ダイヤモンドの起源を明らかにする一つのモデルの候補に十分なる可能性があることを示唆していると考えている。

5. おわり

本稿では、QCCからダイヤモンドの生成に関する最近の結果について報告させていただいた。本研究で得られた結果の重要な点としては、ダイヤモンドが100°Cという低い温度の加熱で生成するということと、隕石中から見つかっているようなダイヤモンドの構造多形も生成することができるということにある。生成温度が100°Cという条件はXeのリリース温度よりもはるかに低く、隕石から抽出されたダイヤモンド中にXeが存

在していることを矛盾無く説明することができる。QCCは217.5nmの星間減光曲線や赤外未同定バンドの候補物質であり、その物質からダイヤモンドが生成したことは非常に大きな意味を含んでいる。プレソーラー起源のダイヤモンドの生成メカニズムは明らかになっておらず、我々の結果はダイヤモンド生成について新たな展開をあたえるものと確信している。

参考文献

- [1] Lewis, R.S. et al., 1987, *Nature* 326, 160.
- [2] Tielens, A. et al., 1987, *Astrophys. J.* 319, L109.
- [3] Nuth, J.A., III, and Allen, J.E., 1992, *Astrophys. Space Sci.* 196, 117.
- [4] Sakata, A. et al., 1994, *Astrophys. J.* 430, 311.
- [5] Wada, S. et al., 1999, *Astron. Astrophys.* 345, 259.
- [6] Kimura, S. et al., 2000, *Antarct. Meteorite Res.* 13, 145.
- [7] Koike, C. et al., 1995, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 277, 986.
- [8] Phelps, A.W. 1999, 30th Ann. Lunar and Planetary Sci. Conf. 1753.
- [9] Clayton, D.D., 1989, *Astrophys. J.* 340, 613.
- [10] Huss, G.R., 1990, *Nature* 347, 159.

6. 謝辞

本稿の投稿の機会を与えてくださった編集委員の佐々木晶先生に感謝いたします。本研究は、立命館大学学術フロンティアプロジェクトの一環で行ったものであり、電通大和田節子助教授と共同で行ったものであり、QCCは電気通信大学でのみ創製されている物質で、本研究で使用したQCCも電気通信大学で作製を行った。