

## 小特集 宇宙における微粒子プラズマ

# 4. 実験室における宇宙ダスト創製とプラズマ場

墻内千尋

(立命館大学理工学部物理科学科)

(原稿受付：2005年10月28日)

Crystalline Silicate dust formations by the use of the gas evaporation method are briefly described. The plasma field effects on some metallic particles are presented by the alteration to nitride grains, as well as on the enstatite, ferrosilite and fayalite grain formations. Nanodiamond formation is also presented by heat treatment of the QCC which was produced from the ejecta of hydro carbon plasma.

### Keywords:

gas evaporation method, coalescence growth, nitride grain, amorphous grain, crystalline silicate grain, nanodiamond, electron microscopy

### 4.1 実験室における宇宙ダスト創製

宇宙環境がほとんどガスと固体の世界であることより、久保効果[1]に刺激されて1963年に日本でスタートしたガス中蒸発法の実験手法[2]は、ダスト創製手法の芽として、惑星天文分野からも関心が持たれてきた[3]。不活性ガス中で金属を蒸発させると100 nm オーダーの粒子が簡単に作られる。この手法で創った金属粒子はほとんどが黒色をしており、金や銀の独特の色は見られない。構造によって粒子の形は異なり、このような小さな粒子になっても特有の形をもっている[4]。ほとんどの金属粒子は抵抗加熱法で生成できるが、プラズマ加熱、アーク加熱、電子線加熱法が用いられ、多量生産や特殊目的に使われてきた。しかし、宇宙ダストには難揮発性物質が多く、このような物質を加熱蒸発させても分解が起こり、目的の物質が得られないものが多い。宇宙の環境相に対応するガス中での蒸発が展開されているが、目的の物質を直接的に生成することは難しい(NASA: Nuthグループ)[5]。また、類似の手法がレーザーアブレーションでそれぞれ特有の成果(イエナのグループ)[6]が得られているが、ダストの挙動に関する実験室実験の難しさが浮かび上がってくる。我々のグループでは実験室でのダスト創製の雰囲気とダストの成長との関係を明らかにするために、抵抗加熱法を主として用いてきた。蒸発源の温度、雰囲気温度分布測定の結果と粒子創製の機構を明らかにしてきた一連の実験手法を軸として宇宙ダストの創製を展開している。

Fig. 1は、アルゴンガス圧100 Torr中でヒーター温度を変化させたときの温度分布曲線を示している。また、右にその時の煙の外観を示している。ガス圧力によって煙の外観は変化する。平均自由行程が異なることからガスから固体の粒子が生成し、蒸発源の作る対流に粒子が乗って上昇する。蒸発源からの光による粒子の散乱により、その様子

author's e-mail: kaito@se.ritsmei.ac.jp

は外からみると煙が立ち昇るように見える。この温度分布曲線で200~300℃位までのところまでの成長が見られる。この粒子の成長過程では主に固体の超微粒子同士の衝突・合体によって、固体粒子を形成する接合成長が盛んに起こっている[7]。

最近、ヨーロッパ宇宙機構が打ち上げた赤外衛星ISOのデータより、これまでシリケートダストは非晶質構造のみが考えられていたが、この観測で、オリビン( $Mg_xFe_{1-x}$ ) $SiO_4$ やPyroxene ( $Mg_xFe_{1-x}$ ) $SiO_3$ において $x \approx 1$ の組成の結晶シリケートダストが存在することが解り、従来のシリケートダストの考え方・見方を一変させ、非晶質ダストの結晶化、結晶性ダスト創製に関して非常に関心が高まっている[8]。このような結晶性ダスト創製に関して、Mg煙とSiO煙の接合成長によって結晶性ダストが生成することおよびMgOとSiO<sub>2</sub>粒子の接合成長によってMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>結晶ダスト、非晶質ダストが生成できることを最近明らかにした[9]。

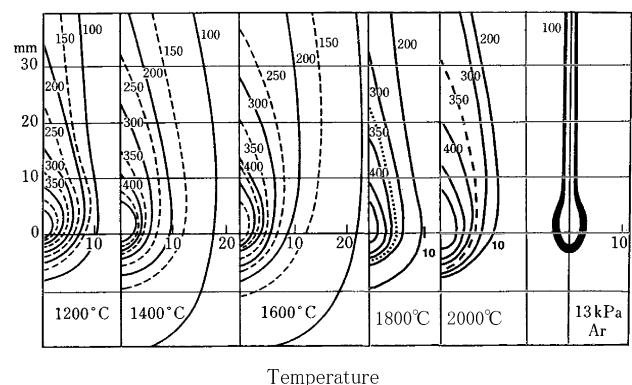


Fig. 1 Temperature distributions due to the heating temperature of the boat.

Fig. 2は2つのMgOとSiO<sub>2</sub>粒子の合流法によってMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の非晶質ダストおよび結晶性ダストを創った時の状況を示している。2つの煙の合流部分でMgOとSiO<sub>2</sub>の固体粒子同士が接合成長によって非晶質ダストを創り、冷却のプロセスで結晶となったり非晶質となったりするものと見なされる。

Fig. 3は煙の種々の場所で採集した粒子の構造と形態を示している。右端ではSiO<sub>2</sub>が左端ではMgOがみられ、合流部分で球状の結晶質および非晶質粒子が生成している。この時の冷却速度は10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup>cm/secのオーダーであるが上方からポンプで対流のスピードを変え、1桁冷却速度を上げる(10<sup>-5</sup>cm/sec)と、非晶質粒子が多量に創られる。

Fig. 4は非晶質ダストの結晶化のプロセスを示す。これは上記の手法で創った非晶質ダストを分解能1.8 Åの300 kV TEM (Hitachi H-9000 NAR) 中で加熱しながら粒子の結晶化の様子を捉えたものである。800°Cで粒子が結晶化し、加熱温度600~750°Cにわたって非晶質であるが特異なコントラストの粒子に変化する。これは粒子の表面で微結晶化が起こり、そのための密度変化による構造変化が起こったものと考えられる。これは粒子表面でプリニュークリエーションが起こったことを示しており、NASAのNuth groupが赤外吸収の変化を調べて定義したstall状況に対応するも

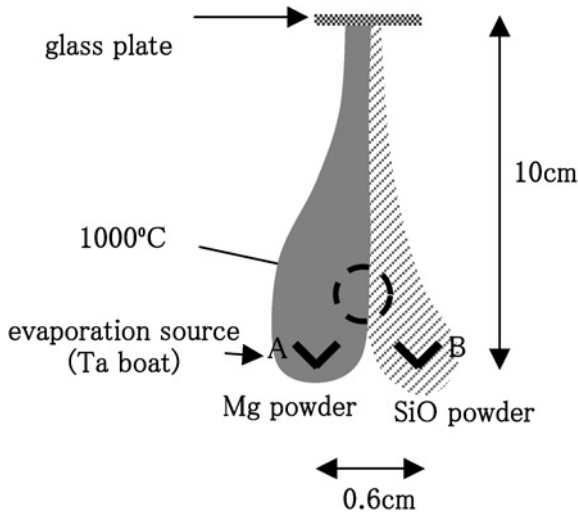


Fig. 2 Coalescence method of two different smokes.

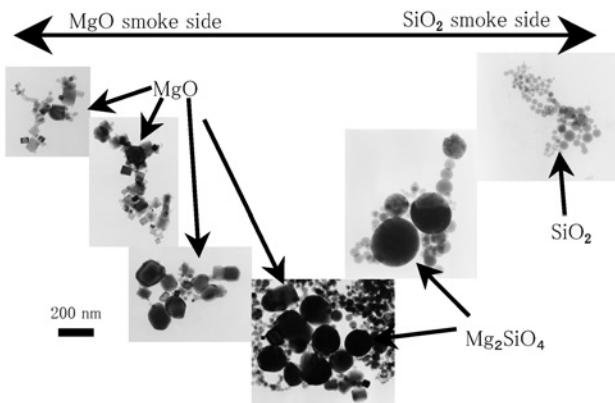


Fig. 3 Smoke particles produced various positions.

のと見なされる[10]。この状況を初めて粒子の形態変化として捉えた像である。非晶質、結晶質およびstall状態での赤外の吸収特性は異なり、実験室データと観測データの相関をみることによって、観測データの中味が浮かび上がり、さらに宇宙環境でのダスト生成変遷が明らかにされていくことになる。

ISOの観測により、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の結晶粒子とMgSiO<sub>3</sub>の結晶粒子が見つかったが、これをFeに変えたFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>やFeSiO<sub>3</sub>については結晶性粒子が観測されなかったことが不思議の1つとなっている。これらのプロセスにプラズマ場の作用と真空加熱の二段プロセスが関係することを最近明らかにした。このことは宇宙でのこれらの結晶性ダストの創製確率を低くしていることを示唆している。以下にプラズマ場中でのダストの変化について示す。

#### 4.2 窒素ガスを含んだプラズマ場中での窒化物粒子の変換

Fig. 5は金属煙をプラズマ場中を通過させる模式図である。図の5×5cmのステンレス板の間に僅かの窒素とヘリウムの混合ガス中で作った金属煙を通過させる実験の手法を示している。プラズマ場の下方で作ったAl金属煙(粒子サイズ50nm程度)をRFプラズマ(13.56MHz)中を通過させることによって、Al粒子がAlN粒子に瞬時に変化することを見出した。アルゴン9.75 Torr、窒素0.25 Torr、全圧10 Torrのガス中でAl粒子を創製すると、Fig. 6に示すよう

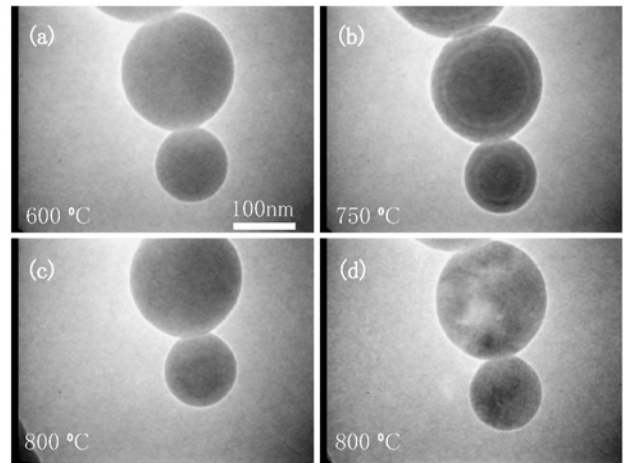


Fig. 4 Alteration process of amorphous Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> particle.

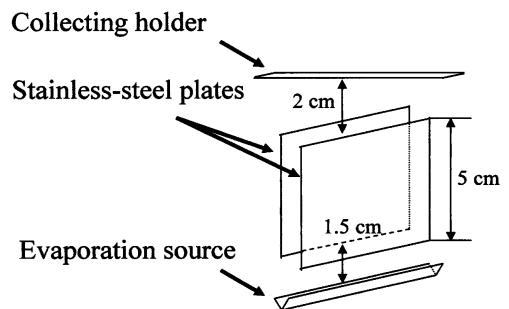


Fig. 5 Schematic presentation to alter metallic particle to nitride particle.

にAl粒子の表面を3 nmのAlN層で覆われたアルミ粒子が生成するが、粒子全体がAlNには変化しない。プラズマ中を通過させるとFig. 7に示すように、粒子全体が瞬時にAlNに変化することがわかった。粒子の形は図中に示すように六角板状でウルツ鉱構造粒子に変化した。同様の実験をSi粒子について実験した結果、Fig. 8に示すような $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が生成した。これは我々の太陽系ができる以前に存在していた窒化物に対応している。アルミニウムやシリコンの結晶粒子がプラズマ場を $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$  cm/secのスピー

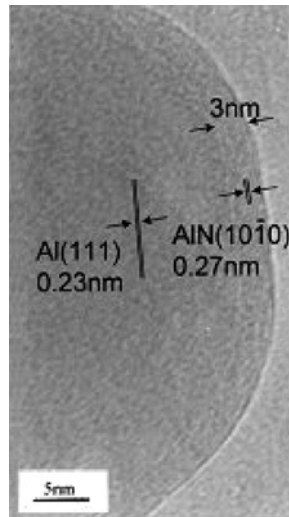


Fig. 6 HREM image of Al powder evaporated in a gas mixture ( $N_2 : Ar = 0.25 : 9.75$ ).

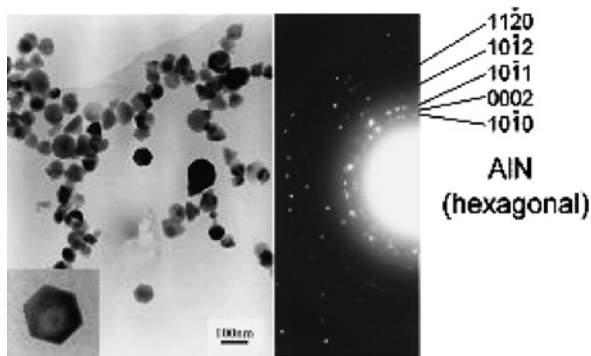


Fig. 7 EM image and ED pattern of the particles produced by passing Al smoke through the plasma region.

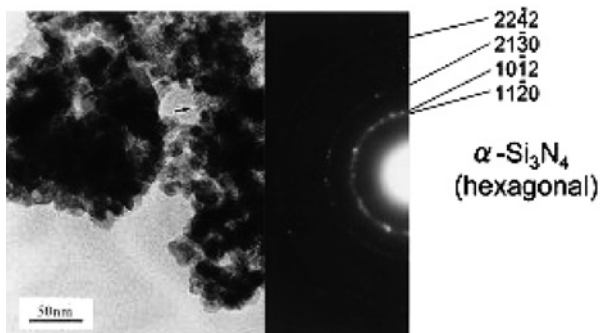


Fig. 8 EM image and ED pattern of the particles produced by passing Si smoke through the plasma region.

ドで通過することによって窒化物に変化する。これは非常に安定なN<sub>2</sub>分子がプラズマ場によってイクサイトされた状態にあり、金属中にドーブされながら、構造変化しているものと見なされる。プラズマ中では温度も高くなっていることと、フォノンの結晶中でのミーンフリーパスが $\mu\text{m}$ オーダーであることより、金属ナノ粒子が非常に容易に窒化物に変化したものと見なされる。

液体状態であるGa粒子に対して同様の実験を行うと上記の窒素ガスの分圧ではGa<sub>3</sub>Nは生成しない。N<sub>2</sub> Gasの分圧を増加することによって、初めて液体状Ga粒子が固体Ga<sub>3</sub>Nに変化した。Fig. 9(a)はその際にみられた花びら状のGa<sub>3</sub>N微結晶の集まった粒子の例である。同じ様な大きさのGa<sub>3</sub>N単結晶状粒子がN<sub>2</sub>ガス圧増加によって生成していることがわかる (Fig. 9(b))。これらの現象は非晶質中ではフォノンのミーンフリーパスが数ナノメートル以下であることと関係づけて、その成長について議論した[11]。

#### 4.3 エンスタタイト結晶粒子のプラズマ場中の生成

4.2で示したように、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (フォレストライト) 結晶粒子はMgOとSiO<sub>2</sub>粒子同士の接合成長で生成したが、ISOで発見されたMgSiO<sub>3</sub>エンスタタイト結晶ダストは通常の実験手法では生成できなかった。Fig. 10に示すようにプラズマ場中でSiOとMgをヘリウムのガス圧80 Torr中で同時蒸発させるとイクサイトされたMg粒子が生成したことにより、非晶質SiO<sub>2</sub>中にMgSiO<sub>3</sub>単結晶状粒子が生成することを見出した。Fig. 10はその例を示す。針状に見える粒子はSiO<sub>2</sub>の非晶質粒子で、黒いコントラストの球状の粒子がMgSiO<sub>3</sub>結晶ダストである。プラズマ場の中でのMgとSiOの蒸気が同時に存在することがポイントであることがわかった[12]。

#### 4.4 Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>およびFeSiO<sub>3</sub>粒子の結晶性ダストの創製とプラズマ場

4.1のMg-SiO、MgO-SiO<sub>2</sub>系で成功した手法、また、4.3の手法をFeに変えて実験しても結晶性ダストはできない。FeSiO<sub>3</sub>についてはプラズマ場およびカーボンの存在が重要であることがわかった。Fig. 11に示すように、対流を抑えたプラズマ場中でFeとSiOのパウダーをカーボンの中に挿入し、アーク放電させることによってカーボン・Feおよ

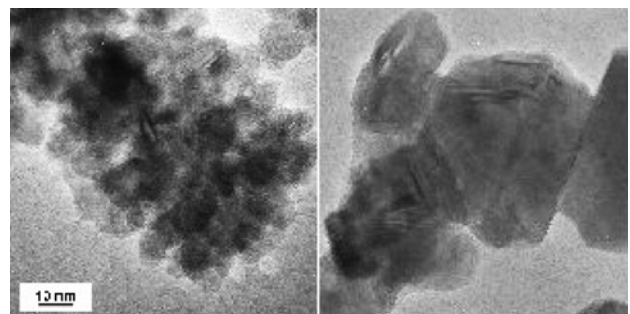


Fig. 9 Growth Gap particles from Ga drop.

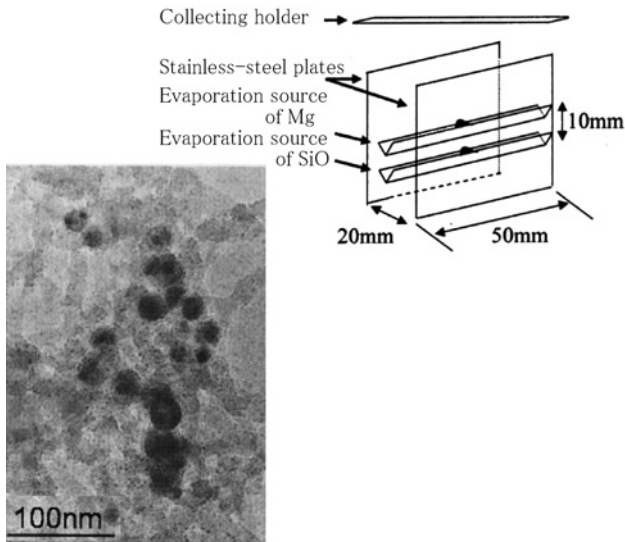


Fig. 10 Schematic representation of the two stainless steel plates forming the plasma region and the evaporation sources of Mg and SiO powder.

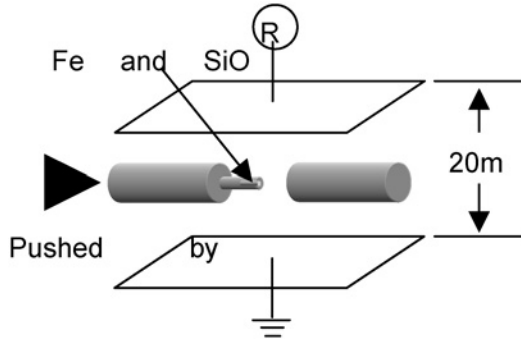


Fig. 11 Schematic presentation for the production of FeSiO<sub>3</sub>.

び SiO を同時蒸発させると、非晶質固体中に FeSiO<sub>3</sub> クラスタが生成することがわかった。Fig. 12(a)はその例で、図中に見られる黒いドットが FeSiO<sub>3</sub> クラスタである。プラズマの無い状況では Si のクラスタが生成するが FeSiO<sub>3</sub> クラスタは生成しない。したがってプラズマ場が重要であることになる。Fig. 12(a)に示すようなクラスタを 800℃ に真空中で加熱すると Fig. 12(b)に示すようにグラファイトで包まれた形で FeSiO<sub>3</sub> の単結晶粒子が生成することがわかった。したがって、プラズマ場と加熱の 2 つのプロセスが FeSiO<sub>3</sub> ダスト生成には必要である [13]。このことは観測を難しくしており、Fe を主成分とする結晶性ダストが観測されない現象と相関があることになる。Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> については SiO<sub>2</sub> と Fe のパウダーを Fig. 10 に示すような手法でプラズマ場中で同時蒸発させると、アース側と RF 電極側で生成する Fe をベースにした Fe 粒子のサイズが異なり、Fe 粒子の表面は双方とも FeO 層で覆われているが、粒子サイズの小さな Fe 中には酸素がドーピングされており 600℃ から 800℃ の加熱によって、FeO の成長を伴って Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 結晶粒子が生成することがわかった。Fig. 13 はそのことを示す電顕像である [14]。以上のことより鉄系についてはプラズマ場と加熱の二段プロセスが必要なことがわかり、この

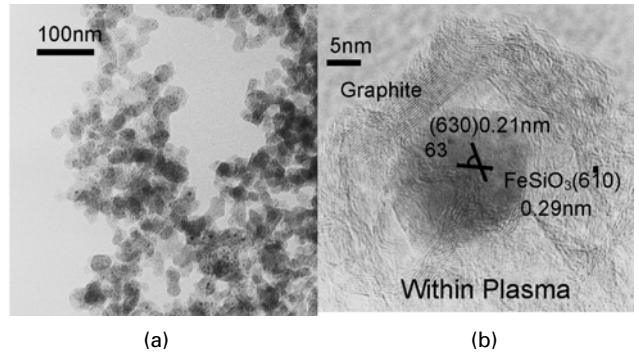


Fig. 12 (a) FeSiO<sub>3</sub> cluster formation, (b) Growth of FeSiO<sub>3</sub> crystal by heating.

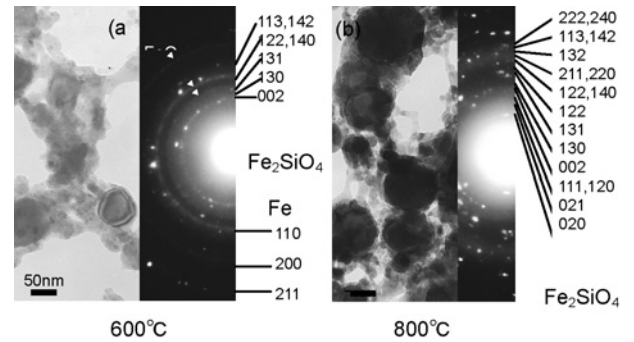


Fig. 13 Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> crystal formation by the heat treatment.

ようなプロセスの起こる確率は低く、結晶性ダストの観測されなかった事実と一致する。

#### 4.5 QCC からのナノダイヤモンド生成

Fig. 14 に示すように 217.5 nm の星間ダストによる吸収のコブは普遍的に見られ、その吸収の担い手としての候補物質があげられ、長い間の議論的であり、現在でも種々の実験が行われている。多くのカーボン状物質が提案されている。中でも hydrogenated amorphous carbon (HAC), a combination of polycyclic atomic hydrocarbons (PAHS) と quenched carbonaceous composite (QCC) が有力候補物質と見なされている。QCC は電通大の坂田グループが創製したもので、2.45 GHz のプラズマ中でメタンガスから放出されたカーボン物質である [15]。Fig. 15 は実験の模式図で、オリフスから真空中に放出された付着物は黒い色をしており、これを Dark QCC と名づけた。この部分の附着物

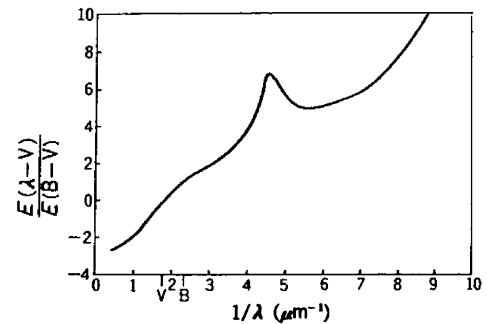


Fig. 14 Absorption spectrum due to interstellar dust.

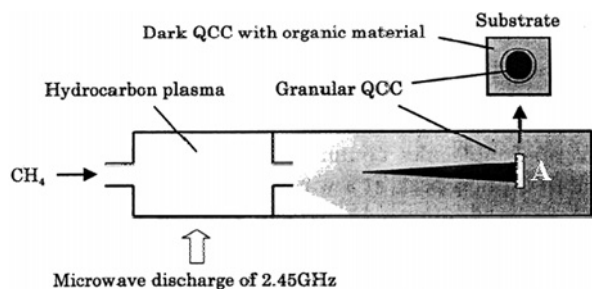


Fig. 15 Schematic presentation for the production of QCC.

A はプラズマからの紫外線を直接受けている。また下の壁に付着する茶色の Film を F-QCC と名づけた。F-QCC も加熱によって 217.5 に対応する吸収を示す。Dark QCC はそのまま吸収を測定すると中心部分とふちの部分では少し異なるが 217.5 nm に吸収を示す。このような D-QCC 物質の構造は非晶質構造であり、構造の詳細についてはわかっていなかった。我々が高分解能電顕法による観察に成功し、Fig. 16 に示すようなオニオン状の構造をしており、中心には数 nm の穴があることを明らかにした[16]。メタンガスから我々の手法で創った非晶質状粒子を真空中で加熱することによってオニオン状に変化することを実験的に明らかにした[17]。これは stall 状態と同様に表面から結晶化が起こることによって密度変化が起こり、中心部分が空洞になるものとみなされる。プラズマを用いて作った D-QCC を電子顕微鏡中(真空中)で加熱すると 100℃ で Fig. 17 に示すようなナノダイヤモンドが生成することが明らかになった[18]。

このダイヤモンドの大きさはプリソーラーナノダイヤモンドの大きさと同じであり、しかも、217.5 nm の吸収特性を示す星間物質とみなされる d-QCC からの成長であり、しかも 100℃ でのダイヤモンド生成は紫外線アブレーションでも十分にダイヤモンドを生成することを示唆しており、宇宙に漂う塵とみなされる。この QCC の生成には Fig. 17 に示したように、プラズマ場を用いて最初にダスト創製がなされた実験である。宇宙ダスト創製にプラズマ場が関与していることの実験はスタートしたところで、今後の多方面の展開の芽を持っている分野とみなされる。

### 参考文献

- [ 1 ] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. 17, 975 (1962).  
 [ 2 ] K. Kimoto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 2, 702 (1963).  
 [ 3 ] 固体物理特集号「超微粒子」(アグネ技術センター1975 改定新版1984).  
 [ 4 ] R. Uyeda, in *Morphology of Crystals*, Part B., Ed. I. Sunagawa (Tera, Tokyo, 1987) p.369.  
 [ 5 ] J.A. Nuth *et al.*, *Experiments on cosmic dust analogies*, ed. Bussuletti E. *et al.*, (Kluwer, 1988) p.191.

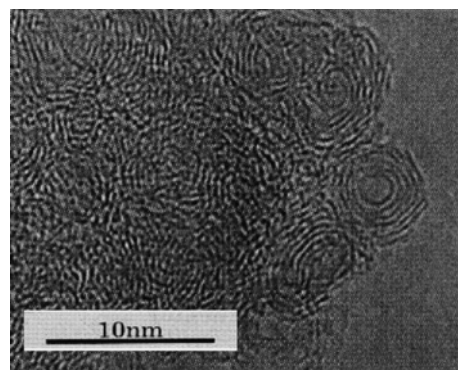


Fig. 16 HREM images of the dark-QCC.

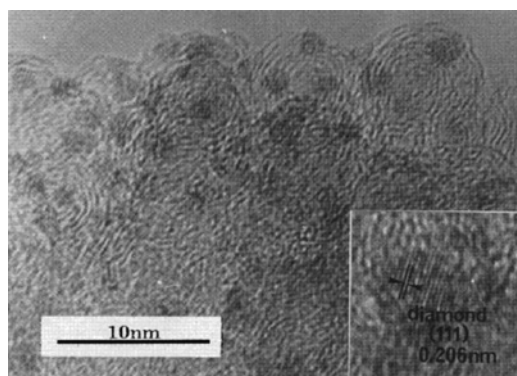


Fig. 17 HREM images of microdiamond appearing on the surface of QCC. The inset is the enlargement of a part of the black spots. The (111) lattice images of 0.206 nm which correspond to diamond can be clearly seen.

- [ 6 ] Th. Hemming, *Astromineralogy* (Springer, 2003) p.266.  
 [ 7 ] 堀内千尋：煙の秘密 (共立出版, 1991).  
 [ 8 ] L. Colangeli *et al.*, *Astron. Astrophys. Rev.* 11, 91 (2003).  
 [ 9 ] C. Kaito *et al.*, *Mete. Planet. Sci.* 38, 49 (2003).  
 [ 10 ] S.L. Hallenbeck *et al.*, *Astrophys. J.* 535, 247 (2000); S.L. Hallenbeck *et al.*, *Astrophys. Space Sci.* 255, 427 (1998).  
 [ 11 ] T. Sato *et al.*, *Surface Rev. Lett.* 10, 435 (2003); A. Shimofusa *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn* 74, 2996 (2005).  
 [ 12 ] T. Sato *et al.*, *Grain Formation Work Shop 2003*, Ed. C. Kaito and O. Hashimoto (2003) p.107.  
 [ 13 ] T. Sato *et al.*, *Grain Formation Work Shop 2004*, Ed. C. Kaito and N. Asada, *in print* (2004).  
 [ 14 ] T. Sato *et al.*, *Grain formation Work Shop 2004*, Ed. C. Kaito and N. Asada, *in print* (2004).  
 [ 15 ] A. Sakata *et al.*, *Nature* 301, 493 (1983).  
 A. Sakata *et al.*, *Astrophys. J.* 430, 311 (1994).  
 [ 16 ] S. Wada *et al.*, *Astron. Astrophys.* 345, 259 (1999).  
 [ 17 ] T. Sato *et al.*, *Antarct. Meteorite. Res.* 16, 235 (2003).  
 [ 18 ] S. Kimura *et al.*, *Antarct. Meteorite Res.* 13, 145 (2000).  
 The papers indicated of reference [12] – [14] are now submitted to the Journal of Planet Space Sci.