

# ダイヤモンド-BC8 相転移のその場観察：新たな炭素同素体の探索

## *In-situ* observation of diamond-BC8 transition: Search for a new carbon allotrope

所属機関：Stanford University

代表研究者氏名：片桐健登

研究期間：2022年8月1日～2023年7月31日

滞在研究機関：Department of Materials Science and Engineering, Stanford University  
CA 94305, United States

共同研究者等：Prof. Leora E. Dresselhaus-Marais

Carbon is often referred to as “the king of elements” because of its excellent properties and thus extensive effort has been put on the search for new carbon allotropes for centuries. Previously reported molecular dynamics simulations predicted the existence of the BC8 form of carbon at extreme pressures. The initial plan of this work is to observe the diamond-BC8 phase transition by loading extreme pressures on diamond by using a high-power optical laser. However, the peak pressure we could apply to diamond did not reach the predicted phase transition threshold and thus the formation of the BC8 carbon still remains elusive. Instead of aiming the observation of the transition at high-pressures, we used x-ray radiography technique on laser-shocked diamond to visualize the ultrafast deformation dynamics behind the shock waves. Our observation visualizing the formation of stacking faults behind a shock-wave shows existence of dislocations propagating faster than the shear sound wave speed of the diamond.

### 研究目的

グラファイトやダイヤモンドに代表される炭素の同素体は優れた機械的・物理的・化学的性質を示すことから、新たな炭素同素体の探索は材料科学における重要課題である。近年の分子動力学計算によれば、1 TPa(テラパスカル)を超える圧力域において単体の炭素はBC8構造が最も安定な構造になると予測されており、このような超高压力下における炭素の構造を実験的に観察するような研究に期待が集まる。本研究は当初、高強度レーザーを用いた衝撃圧縮技術を用いて、このダイヤモンド-BC8相転移を観察することを目標としていた。しかしながら、1 TPaを超える圧力をダイヤモンドに加えながらX線回折計測によるその場構造解析を行うことが想定以上に困難であることが分かったため、この研究は中止することにした。本報告書では、研究内容を転換して得られた、衝撃圧縮下のダイヤモンドのX線イメージング計測の実験結果について報告する。申請時の研究計画とは異なる研究内容になることをご了承いただきたい。

高強度のレーザーを物質に照射すると、衝撃波が誘起される。この衝撃波が物質を伝搬しながら圧縮する際に発生する圧力は、他の高圧力印加手法では

到達できないような極めて高い圧力である。そのためレーザー衝撃圧縮実験は高圧力科学や惑星科学、材料科学といった分野に貢献してきたが、衝撃波が物質を圧縮する時間は典型的に数ナノ( $10^{-9}$ )秒のタイムスケールであることから、物質が受ける変形の高速なダイナミクスを観察する手法は限られており、そのダイナミクスに関する明確な理解がなされない。

本報告書では、フェムト( $10^{-15}$ )秒の極めて短いパルス幅を持つX線自由電子レーザー(X-ray Free Electron Laser, XFEL)を用いた超高速イメージング計測により、レーザー衝撃圧縮を受けたダイヤモンドのナノ秒スケールの変形ダイナミクスを可視化した実験結果について報告する。

### 研究経過

本実験は、理化学研究所播磨事業所の相互利用実験施設内に展開された動的超高压力研究プラットフォームにおいて行った。このプラットフォームでは、理化学研究所SACLAのXFELと高強度レーザーが時間的かつ空間的に同期されており、高強度レーザー駆動の衝撃圧縮を受けた物質の高速な変形ダイナミクスを高輝度かつ短パルスのXFELで時間分解計測することが可能である。

実験試料には、化学気相成長法により合成されたタイプ IIa 単結晶ダイヤモンドを用いた。この単結晶ダイヤモンドを  $2 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$  に切り出した。ここで衝撃波の伝搬方向の厚みが  $0.2 \text{ mm}$ 、XFEL の照射方向の厚みが  $0.5 \text{ mm}$  である。ダイヤモンドの面方位の依存性を調べるために、衝撃圧縮方向に沿って [100]、[110]、[111] の 3 種類を用意した。このダイヤモンドのレーザ照射面に  $0.05 \text{ mm}$  厚のポリプロピレンを貼り付けた。このポリプロピレンはレーザーにより発生する衝撃波の波頭を切り立たせる効果と、圧力を増加させる効果がある。

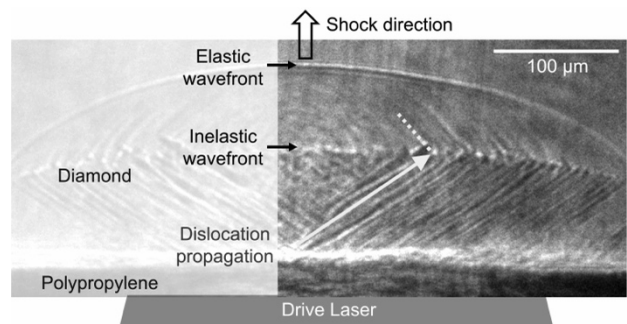
衝撃圧縮を受けたダイヤモンド試料のその場 X 線ラジオグラフ計測により得られた典型的な画像を Fig. 1 に示す。この例では [110] 面が衝撃圧縮方向に沿うようにダイヤモンドを切り出している。画像では高強度レーザーが下側から照射され、衝撃波が下から上に向かって伝搬している。画像下部に見える黒い横線はポリプロピレンである。ポリプロピレンよりも上の領域はダイヤモンド試料を透過した X 線強度の空間分布を示しており、衝撃波が弾性波と塑性波の 2 波に別れて伝搬していることが分かる。図中に Elastic wavefront と Inelastic wavefront と記した曲線が、それぞれ弾性波と塑性波の衝撃波面である。なお画像中で弾性波より上側の領域は衝撃波が未到達で圧縮を受けていないダイヤモンドの領域である。

塑性波の裏側には、衝撃波の伝搬方向に対して斜めの方向に発生した多くの線が見られる。これらの線は衝撃圧縮により誘起された積層欠陥であると考えられる。本実験では三種類の異なる面方位に沿って圧縮を行ったが、その結果この積層欠陥は衝撃圧縮方向に関わらず、ダイヤモンドの {111} 面に沿って発生することが分かった。この結果は {111} 面がダイヤモンドのすべり面であるためだと考えられる。

この観察されたような線状のコントラストを、すべり面に沿って発生させうる現象には、積層欠陥の他に六方晶ダイヤモンドへの無拡散相転移やクラック、アモルファス化などである。しかしながら、本実験で達成された圧力と温度は  $100 \text{ GPa}$  と  $1,000 \text{ K}$  程度であり、ダイヤモンドの高い構造安定性を考えるに、相転移やアモルファス化の可能性は極めて低い。また、クラックであれば複数の線が並行して直線的に伝播するような振る舞いは見られない。したがって、観察された線状のコントラストは、2 次元的に広がる積層欠陥に横から X 線を照射したことで観

察されたものであると考えられる。

Fig. 1 に示した X 線ラジオグラフの図は、ナノ秒スケールで高速に発生する衝撃圧縮ダイナミクスのある瞬間を XFEL により観察した結果である。X 線の照射タイミングを変えて計測することで、衝撃波が伝播し、その裏面にある積層欠陥の線が伸びていく様子をスナップショットをとるような時間分解計測できる。これにより、積層欠陥の線が伸びていく速度を計測したところ、その速度は  $16 \text{ km/s}$  を超えることが明らかになった。結晶中の積層欠陥の端は部分転位であることから、この速度は部分転位の伝搬速度に等しい。計測された  $16 \text{ km/s}$  という速度は、単結晶ダイヤモンドの横波の音速より速く、かつ縦波の音速よりも遅いことから、ダイヤモンド中の部分転位が遷音速 (Transonic) で伝搬していることが実験的に明らかになった。



**Fig. 1** X-ray radiograph image of laser-shocked diamond. The arrow and dotted line are to guide eyes to the shock-induced stacking faults and the phonon radiations, respectively.

## 考察

転位の伝搬の最高速度は何に支配されるか、という一見単純にも思える疑問は、実は 60 年に渡り議論が続く一大問題である。転位が音速で伝搬する際にそのエネルギーが発散することは、古くから理論計算により示されており、そのために横波の音速こそが転位の最高速度であるという考えが長くに渡って主流であった。実際に転位の教科書でもこのような記述が見られる。しかしながら、音速で伝搬する際に転位のエネルギーが発散する一方で、音速よりも速く伝搬することは、エネルギー的に起こりうるということが理論的に指摘されていた。なお近年の分子動力学計算はこの主張を支持する結果を示している。つまり転位は音速では伝搬できないが、音速を超えた

速度では定常的な伝搬が可能であると考えられる。問題は、徐々に転移を加速させて行った場合は音速の壁を越えられないため、転位を音速よりも速く動いている状態で“作り出す”必要がある点である。

本研究では、衝撃波面が不連続的なエネルギー上昇を与える点に着目した。超高速に動く転位を作り出すためには、このようなエネルギーの不連続的な上昇が欠かせないため、高エネルギーの衝撃波面は音速を超える転位の生成・伝搬を引き起こす手段であると考えられる。この仮説のもとに実験を行った結果、前章で示したように横波の音速よりも速く伝搬する転位の観察に成功し、仮説の正しさを示した。本研究結果は転位の速度が音速を超えうることを実験的に示した初めての例であり、材料科学や高圧力科学、地震学、地球惑星科学といった幅広い分野への波及効果が期待される。

この観察で重要な点として、伝搬する転位を直接観察しているわけではないことが挙げられる。XFELを用いたX線ラジオグラフは1 μm程度の空間分解能を持つが、転位そのものを観察するにはナノメートル級の空間分解能が必要になる。今後、高速で伝搬する転位のダイナミクスをより詳しく調べるためには、X線イメージングの空間分解能を上げる、もしくは電子顕微鏡の時間分解能をあげた上でさらに衝撃圧縮実験に用いる、といった工夫が必要になる。いずれにせよ極めて難しい挑戦になるが、今後時間をかけて取り組みたい課題の一つである。

## 研究の発表

### 口頭発表

1. [K. Katagiri, et al.](#), “Dynamic Compression Experiments at GEKKO XII”, APS 23rd Biennial Conference of the Shock Compression of Condensed Matter, Chicago, June 20, 2023 [Invited].
2. [K. Katagiri, et al.](#), “Femtosecond X-ray Radiography of Shocked Diamond”, APS 23rd Biennial

Conference of the Shock Compression of Condensed Matter, Chicago, June 20, 2023.

3. [K. Katagiri, et al.](#), “Visualizing Stacking Fault Formation in Shocked Diamond”, 2023 MRS Spring Meeting, San Francisco, April 13, 2023.

### 誌上発表

1. [K. Katagiri, et al.](#), “Transonic Dislocation Propagation in Diamond”, *Science* (2023) [Accepted].
2. L.E. Dresselhaus-Marais, *et al.*, “Simultaneous Bright- and Dark-Field X-ray Microscopy at X-ray Free Electron Lasers”, *Scientific Reports* (2023) [Accepted].
3. D. Kraus, *et al.*, “Indirect evidence for elemental hydrogen in laser-compressed hydrocarbons”, *Physical Review Research* 5, L022023 (2023).
4. K. Kawasaki, *et al.*, “Effects of hydrogen concentration in ablator material on stimulated Raman scattering, two-plasmon decay, and hot electrons for direct-drive inertial confinement fusion”, *Physical Review Research* 5, 033051 (2023).
5. A. D. Pope, *et al.*, “Nanolamellar phase transition in an additively manufactured eutectic high-entropy alloy under high pressures”, *AIP Advances* 13, 035124 (2023).
6. G. Cristoforetti, *et al.*, “Multibeam Laser Plasma Interaction at Gekko XII laser facility in conditions relevant for Direct-Drive Inertial Confinement Fusion”, *High Power Laser Science and Engineering* 1, 11 (2023).
7. Z. He, *et al.*, “Diamond formation kinetics in shock-compressed C-H-O samples recorded by small-angle x-ray scattering and x-ray diffraction”, *Science Advances* 8, eabo0617 (2022).