

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26790019

研究課題名(和文)ダイヤモンド微粒子粉末作製場での磁性付与機能化

研究課題名(英文)Functional Properties of In situ Magnetization Powdered Diamond Nanoclusters at Preparation Site

研究代表者

富永 亜希(Tominaga, Aki)

九州大学・総合理工学研究院・助教

研究者番号：50590551

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：同軸型アークプラズマ銃(CAPG)を用いて作製したナノダイヤモンド粉末に磁性を持たせるため、作製反応場でダイヤモンド格子内に異種元素のドーブを試みた。これを小角X線散乱で測定し、Crドーブ量の上昇とともに粒径が2-10 nmの範囲で増加することが確認された。また、100-400 nmの範囲にもピークが確認できた。XRDやTEMも、同様の結果を示した。また、10 at% doped ナノダイヤモンド粉末に関しては、SQUIDから磁性発現の可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we fabricated Cr-doped Ultrananocrystalline Diamond (UNCD) powders using Coaxial arc plasma gun (CAPG). The CAPG (ULVAC APG-1000) equipped with a chromium-blended graphite target was operated in vacuum state and hydrogen atmospheres. For the evaluation of the UNCD crystallites, X-ray diffraction (XRD) and small angle X-ray scattering (SAXS) measurements were performed. The Cr-doped UNCD powders exhibited diamond 111 and 220 diffraction peaks in the XRD measurements. The average size of the crystallites depends on the concentration of Cr from SAXS results. Results of VSM and SQUID measurements show this Cr-doped nanodiamond powder is magnetic material.

研究分野：機能性ナノ材料創製とその材料分析

キーワード：物理成長気相法 同軸型アークプラズマ銃 超ナノ微結晶ダイヤモンド 粉末 放射光測定 磁性材料
機能材料 ナノコンポジット

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは優れた物理的性質に加え、表面の化学的修飾や異種元素のドーピングによって機能性の付与が可能なることから、工学、分析、薬学分野での実用化が期待されている。現在、ナノダイヤモンド粉末は主に爆轟法と呼ばれる方法で生産されている[1]。しかし、この方法の問題点として、装置が大型であること、粒径の制御が困難であること、異種元素のドーピングは作製後のイオン注入に限られることなどが挙げられる。これらの問題が、ナノダイヤモンド粉末の機能性付与の研究や実用化が進展しない要因となっている。課題責任者の所属するグループは、同軸型アークプラズマガン(Coaxial Arc Plasma Gun: CAPG)を用いた新たな作製方法を提案し、ナノダイヤモンド結晶が粉末状態で得られることを実証した[2]。この CAPG を用いた薄膜や粉末の作製法は、異種元素をダイヤモンド格子中に置換又は侵入型で導入できる利点を備えている。

ダイヤモンドの磁性発現の一つとして、ダイヤモンド格子中で Cr 原子が 2 価の状態が存在することにより、磁気モーメントが発現するという理論予測がある。

2. 研究の目的

前段の背景を受け、本研究では、CAPG を用いたナノダイヤモンド粉末の作製法の開発とその機能開発を行った。また、本法を用いてダイヤモンドに異種元素をドーピングすることで機能付与を目指した。特に Cr ドープによる粉末ナノダイヤモンド粉末の磁性機能材料創製とその作製法の確立を目指し、同時に磁気特性の確認や構造材料特性の解明を目的とした。

3. 研究の方法

図 1 にナノダイヤモンド粉末作製用に製作した装置の概略を示す。CAPG は石英板に対向して設置した。石英板上で生成したナノダイヤモンド粉末は剥離した後、自重で落下し、石英板直下

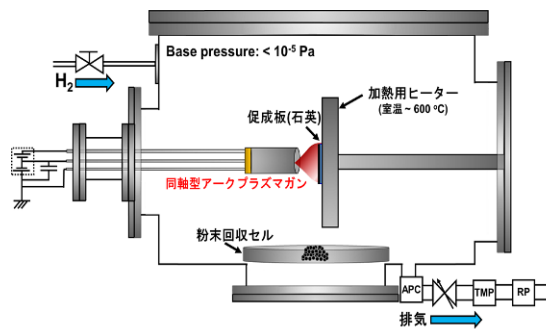


図 1 ナノダイヤモンド粉末作製装置の概略

に設置した回収トレイに集められる設計である。アークプラズマガンを基板に対向するようにチャンバーに装着した。ターゲット(カソード)にはグラファイト (99.99%) (以下, undope と表記する) , もしくは 1 および 10 at % Cr - doped ターゲット (C:Cr = 90:1 or 10 の元素比)を用い、印加電圧は 100 V、容量 720 μ F のコンデンサを使用した。放電パルス周期は 5 Hz とし、基板には石英基板 (30 \times 30 \times 0.5t mm)を用い、基板温度は 550 $^{\circ}$ C とした。ターボ分子ポンプを用いてチャンバー内を 10^{-4} Pa 以下まで排気して粉末作製を行い、水素フリーの粉末ナノダイヤモンドクラスターを作製した。また、 10^{-4} Pa 以下までチャンバー内を排気した後に水素を流入させ 53.3, 159.6 Pa の水素雰囲気圧力下でそれぞれ undope および Cr - doped ナノダイヤモンド粉末を作製した。

作製したナノダイヤモンド粉末の結晶構造は、九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) の BL15 に設置されている粉末 X 線回折装置 (XRD)を用いて調べた。同時に、ダイヤモンドの存在を確認している。その結果を Scherrer の式に当てはめて粒径も見積った。並行して、九州大学保有の透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定をし、電子線回折像と暗視野像からダイヤモンドの存在を確認し、結晶性評価粒径評価をした。更に、九州大学ビームライン (SAGA-LS, BL6) で粒径測定のために、放射光を用いた X 線小角散乱法を用いた。SAXS 測定は、SAGA-LS BL06 に設置されている X 線小角散乱装置を利用した。磁性の有無に関しては、福岡工業大学所在の振動試料型磁力計 (VSM) や超伝導量

子干渉磁束計(SQUID)を用いて評価した。

4. 研究成果

図 2 a) に CAPD 法で Cr を予め混ぜ込んだターゲットにてナノダイヤモンド粉末を作製している作製場を示す。粉末状(図 2 b)のものが得られており、光学顕微鏡にて観察したところ図 2 c) の様な像が得られた。以上の結果から見ても本法で粉末状の物体が得られた事が分かる。

これを、放射光 X 線回折(SR-XRD)測定したところ、ダイヤモンドに起因するピークが見られた(図 3)。図 3 には、Cr のドーピング量を 0-10 at% の条件で作製したナノダイヤモンド粉末の XRD 測定結果のグラフを示す。どのサンプルからも diamond-111 に起因するピークの存在が確認され、粉末内にダイヤモンド結晶の存在を確認した。

本法で作製した、10 at % Cr - dope ナノダイヤモンド粉末の電子線回折像を図 4 a) に示す。XRD の時と同様、この結果からもダイヤモンドの存在が確認された。また、diamond-111 の回折リングから得られた暗視野像を図 4 b) に示した。像より、10 nm より小さい粒径を持った結晶性良いダイヤモンドが広範囲に得られている事

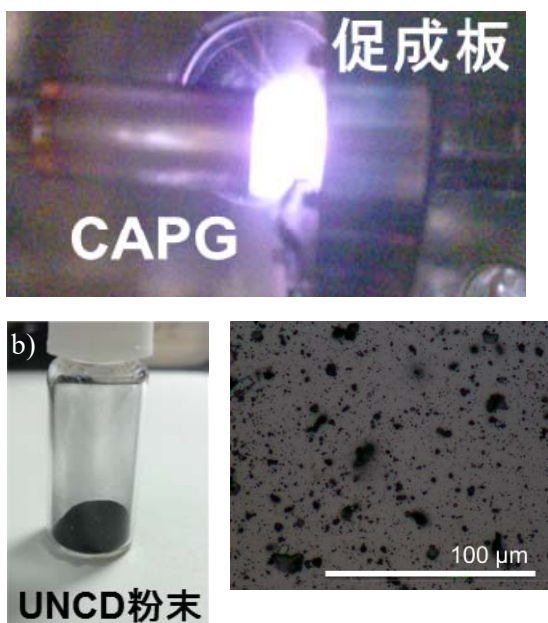


図 2 Cr-dope ナノダイヤモンド粉末 a) 作製場, b) 生成物, c) 光学顕微鏡像

が確認されている。更に、この電子線回折からは、ダイヤモンドではない回折リングも出現しており、アモルファルのカーボンが混在した状況になっていなのでは無いかと考えられる。

図 6 にナノダイヤモンド粉末の小角散乱実験で得られた測定解析結果を示す。Cr 0 - 1 at% のものを使用した。結果より、これらのナノダイヤモンド粉末は 平均粒径 10 nm 以下と 10 nm 以上の粒子の存在が確認でき、この方法は XRD の結果と TEM の結果の両方と一致し、SAXS のみで材料形態を観察することが出来た事が分かった。さらに Cr - doped 量によるプロファイル変化も観察された。同時に、ドーピングにより粒径が減少しているが、粒径の分布がブロードになっていることも観察された。

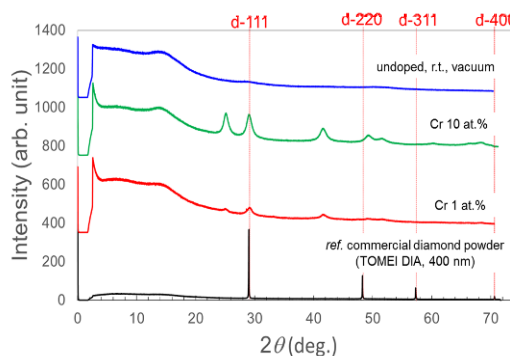


図 3 Cr-dope ナノダイヤモンド粉末の XRD 測定結果

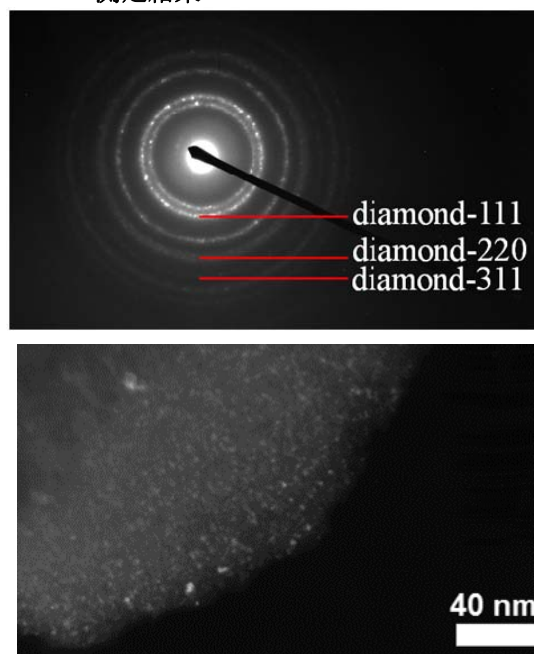


図 4 Cr - doped ナノダイヤモンド粉末の TEM 像 a) 電子線回折像, b) 暗視野像

VSMやSQUIDによる磁性評価も行うことが出来た。図5に10 at.% Cr-doped ナノダイヤモンド粉末のSQUIDの測定結果を示す。このサンプルのみ磁性の発現の兆しがあった。10 at.% Cr-doped ナノダイヤモンド粉末のみ、ヒステリシスが存在する事が明らかになった(図5)。VSMでも同様の結果を示し、10 at.%以外のCr-doped ナノダイヤモンド粉末からは、磁性の存在を確認できなかった。

10 at.% Cr-doped ナノダイヤモンド粉末を九州大学ビームライン(SAGA-LS, BL6)でCr-K端(5900 eV付近の)X線吸収微細構造(XAFS)測定したところ、II 価のCr₂O₃に近いプロファイルを示した。この結果より、10 at.% Cr-doped PDCは、II 価のCrの標準試料と酷似したプロファイルを示している事がわかった。

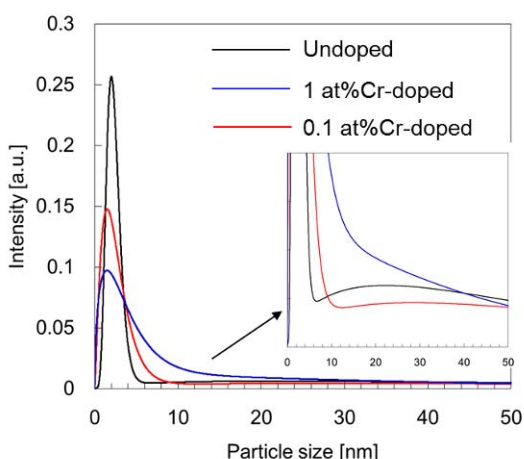


図6 ナノダイヤモンド粉末のSAXSプロファイルを解析し得られた粒度分布

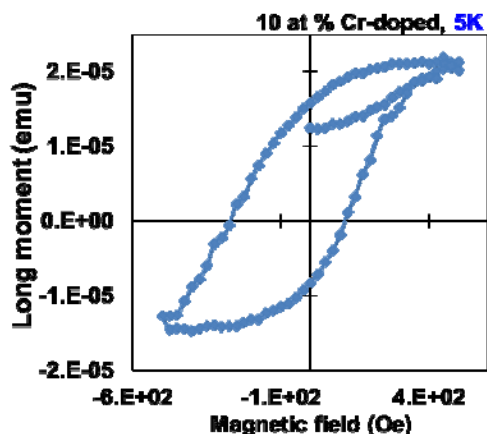


図5 10 at.% Cr-doped ナノダイヤモンド粉末のSQUIDによる低温での磁化測定結果

以下に本研究のこれまでの成果をまとめる。同軸型アークプラズマガンを用いることで、ナノダイヤモンド粉末を作製することに成功し、また、Cr-dopedを行っても直径10 nm以下のダイヤモンド微結晶が生成することを確認した。

SAXSより得られる粒度分布は、XRDおよびTEMの結果との整合性を示した。SAXSを用いると、微細な粒子および凝集体の構造の可視化が可能であると確認した。

10 at.% Cr-doped ナノダイヤモンド粉末では、磁性が確認された。さらに、10 at.% Cr-doped ナノダイヤモンド粉末では、Cr原子が2価の状態ダイヤモンド格子中に取り込まれている可能性が高いと考えられる。

本作製法は、作製雰囲気や組み合わせによる条件を容易に変更でき、幅広い機能化と制御の可能性を持つと期待される。

参考文献

- [1] V. Danilenko et al., Ultrananocrystalline diamond second Edition, (2012) pp. 133-164.
- [2] A. Tominaga et al., MRS proceedings, Vol. 1395 (2012) mrsf11-1395-n12-30.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

- ① Hiroshi Naragino, Mohamed Egiza, Aki Tominaga, Koki Murasawa, Hidenobu Gonda, Masatoshi Sakurai, and Tsuyoshi Yoshitake, "Hard coating of ultrananocrystalline diamond/nonhydrogenated amorphous carbon composite films on cemented tungsten carbide by coaxial arc plasma deposition", *Appl. Phys. A*, 査読有, Vol. 122 (2016) 761.

DOI: 10.1007/s00339-016-0284-4

- ② Hiroshi Naragino, Mohamed Egiza, Aki

- Tominaga, Koki Murasawa, Hidenobu Gonda, Masatoshi Sakurai, and Tsuyoshi Yoshitake, "Fabrication of ultrananocrystalline diamond/nonhydrogenated amorphous carbon composite films for hard coating by coaxial arc plasma deposition", *Evergreen*, 査読有, Vol. **03** (2016), Issue 01, pp. 1-5.
<http://catalog.lib.kyushu-u.ac.jp/ja/recordID/1657379?hit=1&caller=xc-search/recordID/1657379?hit=1&caller=xc-search>
- ③ Hiroshi Naragino, Mohamed Egiza, Aki Tominaga, Koki Murasawa, Hidenobu Gonda, Masatoshi Sakurai, and Tsuyoshi Yoshitake, "Room-temperature hard coating of ultrananocrystalline diamond/nonhydrogenated amorphous carbon composite films on tungsten carbide by coaxial arc plasma deposition", *Jpn. J. Appl. Phys. (Rapid Communication)*, 査読有, Vol. **55**, No. 3 (2016) 030302.
<http://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJA.P55.030302/meta>
- ④ Hiroshi Naragino, Aki Tominaga, Kenji Hanada, and Tsuyoshi Yoshitake, "A synthesis method of ultrananocrystalline diamond in powder employing a coaxial arc plasma gun", *Appl. Phys. Express*, 査読有, Vol. **8**, No. 7 (2015) 075101.
<http://iopscience.iop.org/article/10.7567/AP.EX.8.075101/meta>
- ⑤ Hiroshi Naragino, Aki Tominaga, Satoru Hattori, and Tsuyoshi Yoshitake, "Fabrication of Ultrananocrystalline Diamond Powder by Using A Coaxial Arc Plasma Gun", *Proceedings of International Forum for Green Asia 2014*, 査読無, pp. 39-41.
http://www.tj.kyushu-u.ac.jp/leading/ga06_03-Forum.html#IS2014-pro
- [学会発表] (計 13 件)
- ① 富永 亜希, 榎木野 宏, 神谷和孝, 吉武 剛, 岡島敏浩, "粉末ナノダイヤモンドの放射光小角 X 線散乱法での粒径評価", 第 53 回化学関連支部合同九州大会, 2016 年 7 月 2 日, 北九州国際会議場
- ② Hiroshi Naragino, Mohamed Egiza, Aki Tominaga, and Tsuyoshi Yoshitake, "Fabrication of Nanodiamond Powders and Hard Ultrananocrystalline/nonhydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Using Coaxial Arc Plasma Gun", 3rd French-Japanese Workshop on Diamond Power Devices, July 7-10, 2015, Nimes, France.
- ③ 富永 亜希, 榎木野 宏, 神谷 和孝, 西堀麻衣子, 花田 賢志, 隅谷 和嗣, 吉武 剛, "粉末ナノダイヤモンド創製と応用に関連した構造評価", 第 28 回 日本放射光学会年会 放射光科学合同シンポジウム, 2015 年 1 月 10-12 日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 1B009
- ④ Aki Tominaga, H. Naragino, H. Deguchi, K. Takeda, T. Yoshitake, "Nanocrystalline Diamond Powder Fabricated using Coaxial Arc Plasma Equipped with Chromium-Blended Graphite Targets", Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2014), Hapuna Beach Prince Hotel, Big Island of Hawaii, USA, Dec. 7-11, 2014, M-WeP16.
- ⑤ Hiroshi Naragino, A. Tominaga, K. Sumitani, S. Hattori, T. Yoshitake, "Synthesis and Evaluation of Nanocrystalline Diamond Powder Prepared by Coaxial Arc Plasma Gun, Pacific Rim Symposium on Surfaces", Coatings and Interfaces (PacSurf 2014), Hapuna Beach Prince Hotel, Big Island of Hawaii, USA, Dec. 7-11, 2014, NM-TuP16.

- ⑥ Hiroshi Naragino, Aki Tominaga, Satoru Hattori, and Tsuyoshi Yoshitake, "Fabrication of Ultrananocrystalline Diamond Powder by Using A Coaxial Arc Plasma Gun", International Forum for Green Asia 2014, Nov. 28-29, 2014, Kyushu University, Fukuoka, Japan.
- ⑦ A. Tominaga, H. Naragino, K. Hanada, H. Deguchi, K. Takeda, and T. Yoshitake, "Magnetization of ultrananocrystalline diamond powder by Cr-doping", The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Nov. 2-6, 2014, Kunibiki Messe, Matsue, Shiane, Japan (6PN-27).
- ⑧ H. Naragino, A. Tominaga, S. Hattori, and T. Yoshitake, "Formation of Nanodiamond Powder Prepared Using A Coaxial Arc Plasma Gun", The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Nov. 2-6, 2014, Kunibiki Messe, Matsue, Shiane, Japan (4PN-34).
- ⑨ 富永亜希, 檜木野宏, 花田賢志, 吉武剛, "超ナノ微粒子ダイヤモンド粉末へのCrドーブによる磁性付与", 九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム, 2014年8月5日, 九州シンクロトロン光研究センター
- ⑩ Hiroshi Naragino, Aki Tominaga, Kenji Hanada, Kazutaka Kamitani, Takeharu Sugiyama, Kaoru Takeda, Hiroyuki Deguchi, and Tsuyoshi Yoshitake, "Magnetic Properties of Cr-doped Nanodiamond Powder Prepared by Coaxial Arc Plasma Gun", The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014) 24th (Sun.) to 30th (Sat.) August, 2014 at Fukuoka University, Fukuoka, Japan. (C11-P28-022).
- ⑪ Aki Tominaga, Hiroshi Naragino, Kenji

Hanada, Takeharu Sugiyama, and Tsuyoshi Yoshitake, "Nanodiamond Powder Prepared Using A Coaxial Arc Plasma Gun", The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014) 24th (Sun.) to 30th (Sat.) August, 2014 at Fukuoka University, Fukuoka, Japan. (C11-O28-011).

- ⑫ 檜木野宏, 富永亜希, 服部悟, 吉武剛, "同軸型アークプラズマガンを用いたナノダイヤモンド粉末の創製と特性評価", 第51回化学関連支部合同九州大会, 2014年6月28日, 北九州国際会議場, PC-0048, 若手研究者奨励賞(物理化学)受賞
- ⑬ 富永亜希, 檜木野宏, 出口博之, 武田薫, 花田賢志, 吉武剛, "Crドーブによる超ナノ微結晶ダイヤモンド粉末の作製と磁性材料としての評価", 第51回化学関連支部合同九州大会, 2014年6月28日, 北九州国際会議場, PC-0052

[その他]

総説

片宗優貴, 檜木野宏, 花田賢志, 富永亜希, 吉武剛, "同軸型アークプラズマ堆積法による超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン混相膜の合成", NEW DIAMOND, 第116号, Vol. 31, No. 1 (2015) pp. 8-12.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富永 亜希 (Tominaga, Aki)

九州大学・大学院総合理工学研究院・助教

研究者番号: 50590551

(2) 研究協力者(共著者を除く)

・馬込 栄輔 (Magome Eisuke)

九州シンクロトロン光研究センター・協力研究員

・山崎 重人 (Yamasaki Shigeto)

九州大学・大学院総合理工学研究院・学術研究員

・森 雅美 (Mori Masami)

愛媛大学工学部・技術職員