

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710121

研究課題名(和文)新規物理気相法によるダイヤモンドナノクラスターの創製とMn添加による磁性付与

研究課題名(英文)Magnetization of Mn - dope nanocluster diamond using physical vapor deposition

研究代表者

富永 亜希(Tominaga, Aki)

九州大学・総合理工学研究科(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) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：新規粉末専用チャンバーでCrドーブPDCの作製に成功した。新規粉末作製装置で作製できるCrドーブPDC粉末の回収量は、これまでの40倍以上になり、0.4 mg/minの回収量である。このCrドーブPDCは、TEMのEDおよびSR-XRDで測定解析でdiamond-111に起因する回折が認められ、ダイヤモンドの存在を確認している。このCrドーブPDC粉末は、10 nm以下の結晶化したダイヤモンドが一面に無数に広がっていた。更に、VSMやSQUID測定結果、磁化を確認した。XAFS測定ではCrの2価の存在を確認している。

研究成果の概要(英文)：It was demonstrated that the new method employing a coaxial arc plasma gun is a new promising candidate for the forming single-digit nanometer diamond particles easily. We have succeeded the fabrication of the vacuum chamber specialized for powder preparation. The yield rate was approximately 0.4 mg/min is 40 times the previous one. Cr-doped nanodiamond powder exhibited diamond 111 diffraction rings in the electron diffraction patterns and the existence of diamond grains was confirmed from dark-field TEM images. The SR-XRD patterns also exhibited peaks due to diamond. Diamond exists in this powder is verified sp³ component from SR-PES spectra. SR-PES The crystalline size was less than 10 nm. Results of XAFS and SQUID measurements show this Cr-doped nanodiamond powder is magnetic material.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノダイヤモンド 微結晶 粉末 磁性材料 放射光材料評価 電子顕微鏡材料評価 物理成長気相法 プラズマ

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドクラスター[1]は、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンに続く第4のカーボンナノ材料として注目を集め、それに機能性付与し機能化させ、特に医学・薬学分野への応用が期待されている。しかしながら、現在この応用研究は、既に作製された粉末ダイヤモンドに機能を付加する方法(イオン注入法等)で試みられている。また、粉末ナノダイヤモンドクラスターの作製法は、天然オイル[1, 2]から作るダイヤモンドオイドの生成では、僅かな量しか生成できず、爆轟(爆発)法では、量産化には向いているものの不純物が多く高温高压作製であるので非常に危険を伴う。これらの作製法由来の理由により、応用研究への発展がスムーズにはっていない。これまでに筆者所属の研究室では、同軸型アークプラズマ(CAPD)法を用いて超高速で無数の UNCD 粒子がアモルファスカーボン(a -C)相中存在する UNCD 薄膜作製に成功している[3]。この方法は、400 nm/min 以上もの超高速堆積であるため、粉末作製に派生発展すれば、量回収が見込める上に、薄膜研究では、Al 等の異種元素を容易に取り込む事が確認されており[4]、ダイヤモンド格子内への置換 or 侵入サイトの予想が大体ついている。

ドラッグデリバリー材としての機能付与化を目指すためには、磁性の発現が必要で、ダイヤモンド内に Mn がドーパされ II 価の状態であれば、磁化発現の可能性があり、新規磁性材料の創製へ取り組んできたが、課題採択後、Mn-dope の出発原料が製作できないことが明らかになり、同時にダイヤモンド格

子内に Cr が II 価の状態に入り込めば、磁性が発現するとの理論予測を見つけ[5]出発原料が製作出来る事がわかった為、Cr - dope による粉末ナノダイヤモンド粒子(PDC)の磁性機能材料創製とその作製法の確立へ研究の方向をシフトした。

2. 研究の目的

前段の背景を受け、本研究では、Cr - dope による粉末ナノダイヤモンドクラスター(PDC)の磁性機能材料創製とその作製法の確立を目指し、同時に時期や構造材料特性の解明を目的とする。

3. 研究の方法

本研究で使用した同軸型アークプラズマ蒸着源(アークプラズマガン, ULVAC 社製)による作製装置の概略図および写真(図1)に示す。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粉末ナノダイヤモンドナノクラスターを作製した。

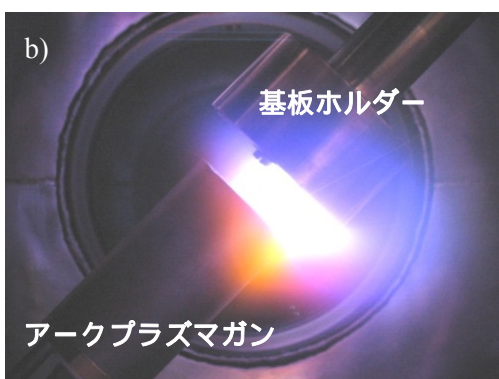
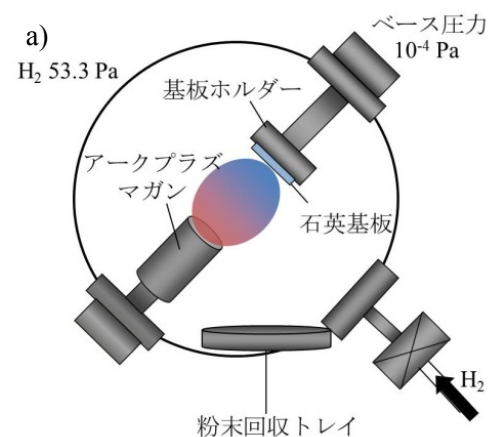


図1 CAPD法を活用した粉末ナノダイヤモンドクラスター作製装置 a), 粉末作製時の写真 b) .

作製した粉末の結晶構造は、九州シンクロトン光研究センター(SAGA-LS)の BL15 に設置されている粉末 X 線回折装置(XRD)を用いて調べている. 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もっている. さらに、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ている. 更に、九州大学ビームライン(SAGA-LS, BL6)で Cr - K 端の X 線吸収微細構造(XAFS)を測定し、ダイヤモンド中の Cr の結合状態を確認した. 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にCAPD法で undope ターゲットから作製した、粉末ナノダイヤモンドクラスターを示す. 粉末状のものが得られており、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、0 - 159 Pa の水素雰囲気下で作製された粉末ナノダイヤモンドクラスターの粒径のグラフを示す. ここには、Scherrer の式に当てはめるために利用した XRD で得られた diamond-111 からの回折ピークを併せ示している. 結果より、本法で作られた粉末サンプル内部にダイヤモンドの結晶成長が確認された.

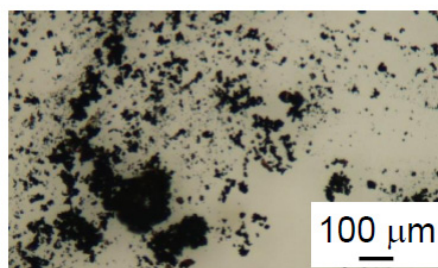


図2 undope 粉末ナノダイヤモンドクラスターの光学顕微鏡像

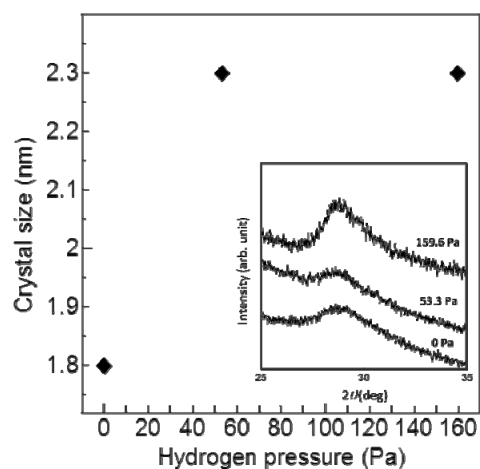


図3 undope PDC の水素圧力制御による粒径の変化

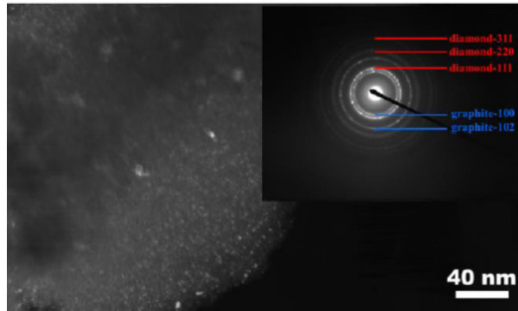


図 4 10 at % Cr - dope ナノダイヤモンドクラスタの暗視野像及び電子線回折像

本法で作製した、10 at % Cr - dope PDC の電子線回折像を図 4 の挿入図に示す。この結果より、ダイヤモンドの存在が確認された。また、この回折リングから得られた暗視野像を図 4 に示した。像より、3 - 7 nm の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、基板上で成長し剥がれ落ちた粉末と、作製時に基板まで届かず落下した粉末(アモルファルのカーボンだと思われる)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。

作製された Cr - dope PDC 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)測定した結果を図 5 に示す。標準試料として、II 価の Cr_2O_3 と III 価の Cr_3O_2 のスペクトルを合わせて載せている。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。一方、1 at.% Cr-doped PDC は、III 価に近いプロファイルであった。VSM や SQUID による磁性評価も行うことが出来た、10 at.% Cr-doped PDC サンプルに関してのみ、磁性の発現の兆しがあり、II 価の可能性が高いという XAFS の結果を反

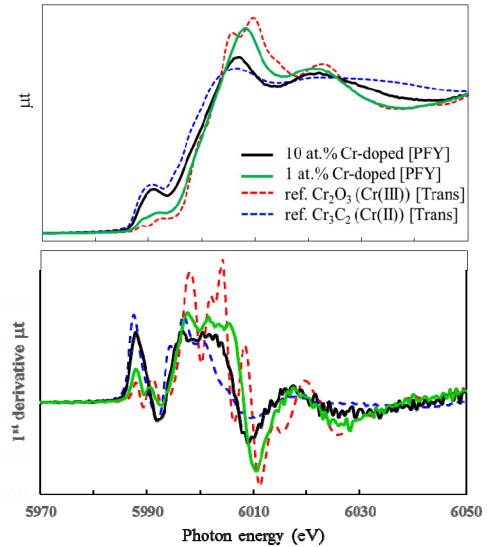


図 5 九州大学 BL で測定した、Cr-K 端の XAFS 測定結果

映するものである。磁性評価に関しては、1 at % Cr - dope PDC と 10 at % Cr - dope PDC の 2 種を VSM および SQUID で測定したところ、10 at % Cr - dope PDC のみ、ヒステリシスが存在する事が明らかになった(図 6)。

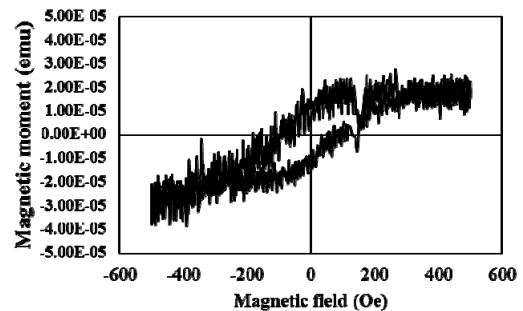


図 6 VSM で測定した、10 at % Cr-doped 磁化率の測定結果

4. まとめ

同軸型アークプラズマガンを用いることで、粉末ナノダイヤモンドクラスタを作製することに成功し、水素圧力を変更することにより、粒径制御を行うことが出来た。水素フリーの場合でもダイヤモンド結晶の成長が確認出来た。また、Cr - dope 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。さらに、10 at.% Cr-doped PDC では、磁性が確認された。さ

らに, 10 at.% Cr-doped PDC 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 XAFS の結果を得ることが出来た. 今後は, ダイヤモンド格子中の Cr の状態により着目し, 磁性発現の起源を明らかにしたいと考えており, 準備を進めている. さらに, 粉末中に含まれるアモルファスカーボン成分の除去を行い, 粉末ナノダイヤモンドクラスターの高純度化を図ることに注力を注ぎたい. 10 at % Cr - dope PDC

参考文献

- [1] J. E. Dahi et al., Science 299 (2003) pp.96
- [2] S. Nakahara et al., App. Phys. Express 3 (2010) 096201
- [3] T. Yoshitake et al., Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 015503
- [4] Y. Katamune et al., Jpn. J. Appl. Phys., 51 (2012) 078003
- [5] E. M. Benecha et al., Physical Review B, 84 (2011) 235201

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 1 件)

Aki Tominaga, Kenji Hanada, Tomohiro Yoshida, and Tsuyoshi Yoshitake, Preparation of Diamond Nanocrystallites in Powder by Using a Coaxial Arc Plasma Gun , MRS proceedings, 査読有, Vol. 1395 (2012) mrsf11-1395-n12-30 (6 pages).
DOI :<http://dx.doi.org/10.1557/opl.2012.532>

[学会発表](計 14 件)

富永亜希, ナノダイヤモンド粉末の新規創製法の開発とそれを用いたナノダイ

モンドへの磁性付与, 九州大学共進化社会システム創成拠点フォーラム研究発表会, 2014年3月12-13日, TKP市ヶ谷カンファレンスセンター

富永 亜希, 上田 雄太郎, 吉田 智博, 神谷 和孝, 花田 賢志, 吉武 剛, 岡島 敏浩, 放射光を用いた窒化アルミニウム薄膜の結晶成長評価, 第 27 回放射光学会年会, 2014年1月11-13日, 広島国際会議場

榎木野 宏, 富永 亜希, 花田 賢志, 武田 薫, 吉武 剛, 磁性粉末ダイヤモンドナノクラスターの構造評価, 第 27 回放射光学会年会, 2014年1月11-13日, 広島国際会議場

榎木野 宏, 赤嶺 大志, 花田 賢志, 富永 亜希, 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結晶性の評価, 平成 25 年度応用物理学九州支部学術講演会, 2013年11月30日(土)-12月1日(日), 長崎大学工学部

富永 亜希, 榎木野 宏, 花田 賢志, 赤嶺 大志, 出口 博之, 武田 薫, 吉武 剛, クロムドーブによる超ナノ微粒子ダイヤモンド粉末への磁性付与, 平成 25 年度応用物理学九州支部学術講演会, 2013年11月30日(土)-12月1日(日), 長崎大学工学部

榎木野 宏, 富永 亜希, 花田 賢志, 赤嶺 大志, 武田 薫, 杉山 武晴, 吉武 剛, ナノ微結晶ダイヤモンドの磁性付与, 産業技術総合研究所・九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム, 2013年7月31日, サンメッセ鳥栖

花田 賢志, 富永 亜希, 榎木野 宏, 杉山 武晴, 吉武 剛, Cr-B ドーブ超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の XAFS 解析, 産業技術総合研究所・九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム, 2013年7

月 31 日, サンメッセ鳥栖
Aki Tominaga, Hiroshi Naragino, Kenji Hanada, Tomohiro Yoshida, and Tsuyoshi Yoshitake, Fabrication of Diamond Nanocrystallites in Powder Using Coaxial Arc Plasma Gun, Symposium N: Atomic-scale engineering of multifunctional nano-sized materials and films, E-MRS 2013 SPRING MEETING, May 27-31, 2013, Strasbourg, France
Aki Tominaga, Hiroshi Naragino, Kenji Hanada, and Tsuyoshi Yoshitake, Chromium-doped nanocrystalline diamond powder fabricated using coaxial arc plasma equipped with chromium-blended graphite targets, Symposium N: Atomic-scale engineering of multifunctional nano-sized materials and films, E-MRS 2013 SPRING MEETING, May 27-31, 2013, Strasbourg, France
富永 亜希, 吉田 智博, 花田 賢志, 瀬戸山 寛之, 隅谷 和嗣, 吉武 剛, 放射光を用いた粉末ダイヤモンドナノクラスターの構造解析, 第 26 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 平成 25 年 1 月 12-14 日, 名古屋大学, 12P081
富永 亜希, 吉田 智博, 花田 賢志, 吉武 剛, 同軸型アークプラズマ銃を用いたナノダイヤモンド粉末の創製, 平成 24 年度応用物理学九州支部学術講演会, 2012 年 12 月 1-2 日, 佐賀大学理工学部
富永 亜希, 花田 賢志, 馬込 栄輔, 隅谷 和嗣, 吉武 剛, 超ナノ微結晶ダイヤモンド粉末の放射光を用いた分光法による構造評価, 第 25 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2012 年 1 月 6-9 日, 鳥栖市民文化会館・中央公民館
Aki Tominaga, Yutaro Ueda, Kenji Hanada, and Tsuyoshi Yoshitake,

Preparation of diamond nanocrystallites in powder by using a coaxial arc plasma gun, 2011 MRS Fall Meeting, November 28 - December 2, 2011, Hynes Convention Center, Boston, MA
Aki Tominaga, Yutaro Ueda, Kenji Hanada, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake, Fabrication of Ultrananocrystalline Diamond Powder Using An Coaxial Arc Plasma Gun, 22nd European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2011), September 4-8, 2011 Garmisch-Partenkirchen, Bavaria, Germany

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

九州大学研究者情報

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K003962/index.html>

九州大学吉武研究室ホームページ

<http://www.asem.kyushu-u.ac.jp/qq/qq01/index-j.htm>

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