

(様式第5号)

## 実施課題名※

粉末 X 線回折を用いたナノダイヤモンド粉末の結晶性の評価

English

Crystalline properties in powdered nanodiamond evaluated by powder X-ray diffraction.

著者・共著者 氏名

富永 亜希, 檜木野 宏, 隅谷 和嗣, 吉武 剛

English

Aki Tominaga<sup>1,2</sup>, Hiroshi Naragino<sup>2</sup>, Kazushi Sumitani<sup>3</sup>, Yoshitake Tsuyoshi<sup>1,2</sup>

著者・共著者 所属

九州大学大学院総合理工学研究院, 九州大学大学院総合理工学府<sup>2</sup>, 九州シンクロトロン  
光研究センター<sup>3</sup>

English

Department of Electrical and Materials Science Faculty of Engineering Science<sup>1</sup>,  
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science Kyushu University<sup>2</sup>  
Kyushu Synchrotron Light Research Center<sup>3</sup>

※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。

※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開{論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表}が必要です。(トライアルユース、及び産学連携ユースを除く)

### 1. 概要(注:結論を含めて下さい)

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の XRD 測定を行い、結晶構造を評価した。これにより、ダイヤモンドの成長には必要不可欠な水素なしでも結晶成長していることがわかった。水素なしの条件で作製したナノダイヤモンド粉末が今回の測定の中では最も結晶性が良かった。0.0-120.0 Paの水素環境で作製した粉末ナノダイヤモンドの粒径は3 nm程度であった。併せて密度測定も行ったところ、平均で1.77 g/cm<sup>3</sup>であり、これは、アモルファスカーボンの密度とダイヤモンドの密度の間の値を示している。

### (English)

The crystallographic quality of nanodiamond powders prepared using coaxial arc plasma gun (CAPG) was evaluated by synchrotron XRD. This result shows that the diamond crystal grows without hydrogen. In addition, The best quality diamond crystallites were obtained from these results. Crystalline sizes of diamond powder prepared in 0.0-120.0 Pa ambient hydrogen are about 3 nm. Additionally density results of these nanodiamond powders indicate around 1.77 g/cm<sup>3</sup>. The result indicates density between diamond and amorphous carbon.

### 2. 背景と目的

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<sup>[1]</sup>。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。我々は、これまでに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<sup>[2]</sup>。本報告では、粉末生産に特化した装置を使用して水素雰囲気条件 0.0-120.0 Pa で変化させ作製したナノダイヤモンド粉末の結晶性の評価および作製条件による品質の制御に関する報告を行う。

### 3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

ナノダイヤモンド粉末の作製は、同軸型アークプラズマ銃 (Coaxial Arc Plasma Gun: CAPG, アルバック理工製) を使用して行った. ダイヤモンド生成の出発原料になるグラファイト(ニラコ製, 純度99.99%, 10 mm  $\Phi$   $\times$  30 mm) をCAPGに装填した. その後, CAPGは, ダイヤモンドの促成板であるSiO<sub>2</sub>に対して15 mmの間隔で銃口が対向するように設置した. CAPG と促成板を含む真空チャンバー内を, 10<sup>-4</sup> Pa以下まで排気後, 作製したサンプル(真空:A)と水素ガスを 5 ccm 流入させて水素圧力を 26.7 – 120.0 Paの範囲で4サンプル(B-D)の計5サンプルを作製した.

シンクロトロンを用いた粉末XRDの測定は, 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター(光源: 1.4 GeV)のBL15にて測定し, S/N比の高い回折強度データを収集した. 光学系にはRIGAKU smart Lab. に付随している湾曲型 IP を用いたデバイ-シェラー光学系を用いた. 実験手順は以下の通りである.

1. モノクロメーターで単色化するエネルギーを調整, 今回は, 12 keV (波長: 1.033 Å) 程度であった.
2. 0.3 mm  $\Phi$  のX線測定専用のボロシリケートガラスキャピラリーに充填した試料を smart Lab. の試料ホルダーに取り付けた.
3. 試料にX線を照射し, IPで回折強度を記録した. (露光時間 5-30 min)
4. 測定後, 専用のIPリーダーで強度を読み込み2次元グラフ化した.
5. 試料を取り替えて, 試料毎に3, 4を繰り返した.

測定した試料は以下の6つである.

A. 真空(水素なし), B. H<sub>2</sub> 26.7 Pa, C. H<sub>2</sub> 53.3 Pa, D. H<sub>2</sub> 85.0 Pa, E. H<sub>2</sub> 120.0 Pa, F. 標準 Si 試料

サンプルA, C. H<sub>2</sub> 53.3 Pa, E. H<sub>2</sub> 120.0 Pa の3サンプルに関しては浮沈法による密度測定も行った.

浮沈法は, 既知の比重の溶液(重液)に粉末を浸漬し, その粉末の沈降または浮遊により密度を確認する手法である. 重液は, ブロモホルム(CHBr<sub>3</sub>, 密度2.90 g/cm<sup>3</sup>)と希釈液としてエタノール(密度0.79 g/cm<sup>3</sup>)を使用し調製した.

### 4. 実験結果と考察

Fig. 1 に作製時の水素圧力を 0-120.0 Pa の範囲で変化させた際の, ナノダイヤモンド粉末の XRD パターンを示す. 水素無しの条件も含め, 全ての水素圧力の条件においてダイヤモンドの生成が確認された. ダイヤモンド 111 面に起因するピークに Scheller の式を適用し得られた粒径は, 全ての水素圧力で 3 nm 以下であり, 水素圧力は粒径に対して大きく影響を及ぼさないことが確認された. また, 水素圧力を変化させた際の密度測定の結果を Fig. 2 に示す. 水素圧力の増加に伴い, ナノダイヤモンド粉末の密度は小さくなった. 水素圧力 120 Pa において作製した際の密度は 1.48 g/cm<sup>3</sup>であった. この結果は, 作製したナノダイヤモンド粉末の大部分を水素化アモルファスカーボン(密度 約 1.40 g/cm<sup>3</sup>)が占めることを意味していると考えられる. また, 水素無しの条件において作製した試料の密度は, 1.91 g/cm<sup>3</sup>であった. この値は, 水素有りの条件よりも大きい, ダイヤモンドの値(3.52 g/cm<sup>3</sup>)と比較して非常に小さい. そのため, 水素無しの条件においてもダイヤモンドの占める割合は小さく, アモルファスカーボンが大部分を占めると推測される.

密度測定の結果より, ナノダイヤモンド粉末の約 1.77 g/cm<sup>3</sup> と推定された. しかし, この値はダイヤモンドの密度の値(3.52 g/cm<sup>3</sup>)<sup>[3]</sup>と比較して非常に小さい. これは, 粉末中に密度の小さい水素化アモルファスカーボン(1.2 – 1.6 g/cm<sup>3</sup>)<sup>[3]</sup>が存在し, その割合が高いためと考えられる. 粉末中のダイヤモンドと水素化アモルファスカーボンの密度を, それぞれ 3.52, 1.40 g/cm<sup>3</sup>と仮定した時, 浮沈法により得られた密度(1.77 g/cm<sup>3</sup>)を用いて, 粉末中のナノダイヤモンドの割合は約 35%と算出された.

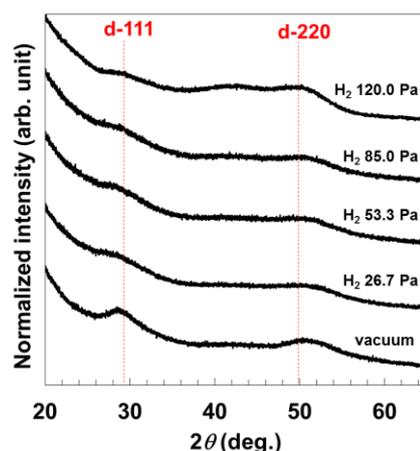


Fig. 1 水素圧力 0 - 120 Pa の条件下で作製したナノダイヤモンド粉末の XRD パターン (undoped, 550°C, 3.6 J/pulse)

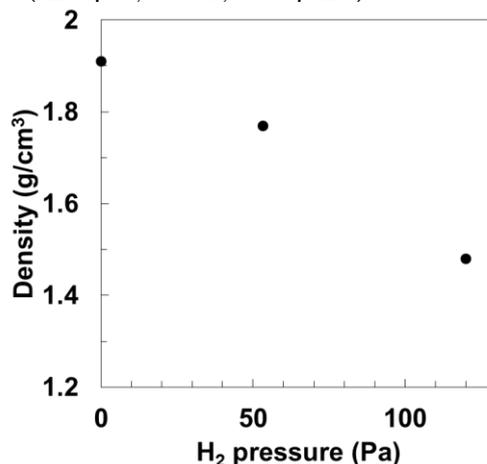


Fig. 2 密度の水素圧力依存

## 5. 今後の課題

XRD 測定に関しては、溜め込み時間を増やし、測定による解析の限界を見定めたいと考えている。ガラスキャピラリーへ充填密度を上げ、よりシグナル強度を上昇させ、より高度な結晶構造解析を行っていきたいと考えている。TEM や SEM 等の電子線を用いた測定法により、多角的にダイヤモンド粉末の結晶性を評価していきたいと考えている。また、測定サンプルとしては、異種元素をドーピングしたダイヤモンドサンプルの測定と結晶構造の特に歪みや不整合に関する解析を行っていきたいと考える。また、同様に、粉末では表面状態が変化することが予測されるので、今後、XPS や NEXAFS を測定し、薄膜との違う特色を導き出し、粉末での応用の広がりを求めていきたいと考える。

## 6. 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.

[3] A. Zeng et al., *Diam. Relat. Mat.*, 43, 12, 2014.

## 7. 論文発表・特許(注:本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

現在, 論文作成中

科研費 若手研究 B 報告書

平成26年度笹川科学研究助成 報告書

## 8. キーワード(注:試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

・粉末 X 線回折 (IP 利用, デバイシェラーカメラ)

・ナノダイヤモンド粉末

・同軸型アークプラズマ堆積法 (Coaxial Arc Plasma Deposition : CAPD)

9. 研究成果公開について(注:※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2014 年度実施課題は 2016 年度末が期限となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告(印刷物の提出) (報告時期: 2016 年 3 月)