

(様式第 5 号)

同軸型アークプラズマガンにより作製した粉末および薄膜ナノダイヤモンドの XPS, NEXAFS, XRD を用いた構造解析 Structural Investigation of Nanocrystalline diamond using arc plasma gun in Powder by XPS, NEXAFS, and XRD

著者・共著者 氏名

富永 亜希, 檜木野 宏, 吉武 剛

Aki Tominaga^{1, 2}, Hiroshi Naragino², Tsuyoshi Yoshitake^{1, 2}

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²

Department of Electrical and Materials Science Faculty of Engineering Science¹,
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science Kyushu University²

- ※ 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 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 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）

本研究では、BL15 の粉末 X 線回折装置を用いて、同軸型アークプラズマ銃(Coaxial arc plasma gun: CAPG)を用いて作製したナノダイヤモンド粉末のダイヤモンドの存在の確認を行い、またその粒子径の評価を試みた。5-50 nm の間で CAPG のターゲットと基板の距離を変えて作製を行った場合、いずれの距離でもナノダイヤモンドが生成されることを確認した。また、Ar/(Ar+H₂)雰囲気下においてガス組成比を 0-100% で変化させて作製を行った場合も、ナノダイヤモンドの生成が確認された。しかし、ダイヤモンドの回折ピークが極めて小さく、粒子径を評価することはできなかった。

(English)

In this study, we tried to confirm the existence of the diamond crystallites in powders fabricated by coaxial arc plasma gun (CAPG) and evaluate the grain sizes using X-ray diffraction at BL15. The diffraction peaks of diamond were observed for each sample in which the distance between the CAPG target and the substrates was changed from 5 to 50 mm. We also verified the diamond crystallites in the samples prepared in the different contents of Ar / (Ar + H₂) atmosphere from 0 - 100 %. However, the diffraction intensities were too weak to evaluate the grain sizes of the diamond crystallites.

2. 背景と目的

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)を用いた新しい粉末ナノ微結晶ダイヤモンドの作製方法の開発を行ってきた^[1]。これまでに、アーク放電のエネルギーを変化させることによって、ナノダイヤモンドの粒径を2.4 nmから15.0 nmの範囲で制御することに成功

している。これらのX線回折測定は、SAGA-LS BL15において測定して成果を上げてきた。しかしながら、制御可能な粒径の範囲は狭く、15 nm以上の粒径を有するダイヤモンドは得られていない。また、2個のCr原子がダイヤモンド格子中に存在すると磁気モーメントが発現するという理論予測に基づき^[2]、粉末ナノ微結晶ダイヤモンドにCrをドーピングすることによって磁性の付与を試みているが、再現性の良い結果を得られていない。これは、ナノダイヤモンドの粒径が非常に小さいため、Cr原子がダイヤモンドの結晶格子中に取り込まれる確率が低いためであると推測される。そのため、磁性粉末ナノ微結晶ダイヤモンドの作製技術を確立するためには、我々は以下の3つのステップが必要になると考えた：(i)15 nm以上のナノダイヤモンドの粒径制御技術を確立する、(ii)粒径が15 nm以上のナノダイヤモンドへのCrドーピングを行い、磁性が発現することを確認する、(iii)磁性の発現を確認しながら、段階的に粒径の縮小を図る。本課題は、15 nm以上の粒径、および、非ダイヤモンド相(グラファイト、アモルファスカーボン)の割合の少ない高品質な粉末ナノ微結晶ダイヤモンドの作製条件を確立すること目的の為、BL15においてXRD測定を行い、生成物およびその粒径を評価した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

今回の課題では、BL15にて粉末X線回折(XRD)実験を行った。粉末X線回折実験を、BL15に設置されているイメージングプレートを装着したデバイ-シェラーカメラを用いて行った。入射X線のエネルギーは、12 keVとした。作製した試料および標準試料は、ボロシリケートガラス製 ϕ 0.3 mmのキャピラリーに封入した状態で測定した。測定にあたって、試料はキャピラリーに封入した状態で持参した。1サンプルの測定時間を30 minとした。測定範囲は、Diamond 111, 220のピークを検出する範囲である $2\theta=0\sim 70$ degとした。

4. 実験結果と考察

Figure 1に示す通り、今回測定した試料から、 $2\theta=29$ deg. 付近に弱いピークが確認された。しかし、強度が非常に弱いためピークの検出ができず、粒径を算出することができなかった。昨年度に測定した試料はピーク検出が可能な強度を得られたことから、今回の試料のピーク強度が弱い原因として、粉末がキャピラリーに密に充填できていなかったことが考えられる。粉末を密に充填するためには、ガラスキャピラリーと試料との静電気除去を行うか、若しくは内径の大きいキャピラリーに変更することが望ましいと考えられる(粉末がキャピラリーの先端まで落ちず、途中で詰まるのを防ぐため)。

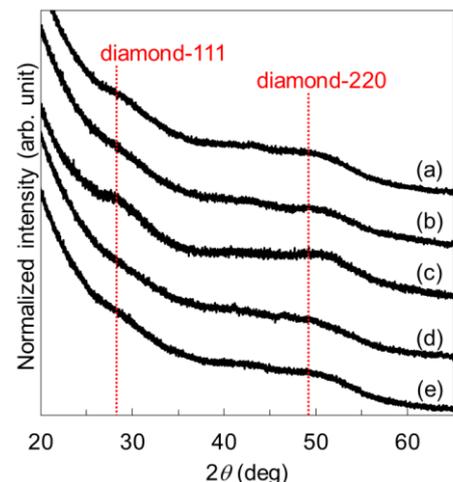


Figure 1 XRD pattern of UNCD/a-C powders. Distance between arc gun and quartz plate (L) were (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 40, and (e) 50 mm.

Figure 2 にAr/(Ar + H₂) ratio = 100 %の条件で作製した試料のXRDパターンを示す. この試料からも, diamond 111, 220 のピークが観察でき, Arおよび Ar + H₂ 雰囲気下においてもダイヤモンドが生成することが初めて確認された. CAPGを用いて作製ガスをArやArとH₂の混合ガス雰囲気としてもダイヤモンドが生成することが可能である事が初めて分かった. ArとH₂を混合して作製した2つの試料は, ピーク強度が非常に弱かったため, 粒径の評価はできなかった. これは粉末が密に詰まっていなかったためだと考えられる.

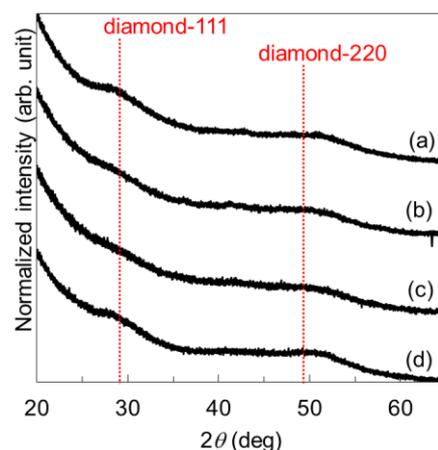


Figure 2 XRD pattern of UNCD/a-C powders. Ar/(Ar + H₂) ratio were (a) 100, (b) 50, (c) 25, and (d) 0 %.

5. 今後の課題

この測定で, 同軸型アークプラズマによる粉末作製法は基板間距離の変更やガス雰囲気の変更 (Ar+H₂) でもナノ微結晶ダイヤモンドを生成することを可能にすることが明らかになった. また, 得た XRD スペクトルのピークから, Scherrer の式を用いて粒径算出を試みたがピーク強度が低かったため算出出来なかった.

ビームタイムの関係上, 今回は XRD のみの測定であったため, アモルファスカーボンに対するダイヤモンドの比率を評価することは出来なかった. 今後は, XPS や NEXAFS の測定を行い, ダイヤモンドアモルファスカーボンに対する成分の比率と出来たダイヤモンドの粒径分布を関連付けて, 試料作製にフィードバックをかけていきたい. 作製条件とダイヤモンドの比率との関係を明らかにして, ダイヤモンドの割合の高い粉末試料の作製につなげていきたい.

6. 参考文献

- [1] A. Tominaga *et al.*, *MRS proceedings*, Vol. 1395 mrsf11-1395-n-12-30 (2012).
- [2] E. M. Benecha and E. B. Lombardi, *Physical Review B* 84, 235201 (2011).

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)

論文発表

- Hiroshi Naragino *et al.*, *Evergreen***03**, 1-5 (2016)
- Mohamed Egiza *et al.*, *Evergreen***03**, 32-36 (2016)
- Hiroshi Naragino *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys***55**, 030302 (2016)

檜木野 宏, 博士学位論文「同軸型アークプラズマガンを用いたナノダイヤモンドの作製法の開発とその応用に関する研究」

他, 現在執筆中である.

学会発表

- 富永亜希 他, 「超ナノ微結晶ダイヤモンド粉末の小角散乱法での構造解析」第29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28年1月9～11日，東京大学柏の葉キャンパス
他，2017年度末へ向けて発表予定あり．

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（Powdered XRD），同軸型アークプラズマ銃（Coaxial Arc Plasma Gun），超ナノ微結
晶ダイヤモンド（Ultrananocrystalline diamond）

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（2015年度実施課題は2017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 | （報告時期：2018年 3月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | （提出時期： 年 月） |