

## 水熱処理をしたナノダイヤモンド表面の構造と磁性

(東工大院理工<sup>1</sup>・Ioffe研<sup>2</sup>、露) ○勝山智佳<sup>1</sup>、Marina V. Baidakova<sup>1,2</sup>、高井和之<sup>1</sup>、榎敏明<sup>1</sup>

**【序】**ダイヤモンドについては古くから構造、電子物性に関する多数の調査報告がある。しかし、近年、脚光を浴びている微小サイズのダイヤモンドの構造・物性については未知数な部分が多い。ナノダイヤモンド (ND) は一次粒径が 4~5 nm のダイヤモンド微粒子であり、その表面はグラファイト様の構造をもつ殻で覆われている (図 1)。本研究では、ND の磁気的性質と構造の相関を調査するため金属不純物除去の洗浄方法の検討、および水熱処理法により超臨界水中でグラファイト様殻を取り除き表面に水素付加させた ND (HND) の合成を行い、その構造と物性の解析を行った。

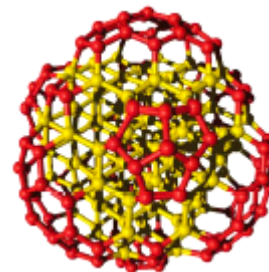


図 1. ND の模式図[1].

**【実験】** ND に付着した金属不純物を除くための前処理法として、塩酸、硝酸、王水による酸洗浄を検討し、その結果得られた最適

試料量(mg)	反応溶液	触媒	反応時間(hr)	試料名
100	H <sub>2</sub> O	-	18	NDn
		Zn		NDc-Zn
	5N NaOH	-	3-12	NDb-(3-12)

表 1. HNDs の合成反応条件および各試料名

条件で不純物除去を行った試料を NDini として、これを用いて水熱処理法で HND を作製した[2]。反応は金チューブに試料、反応溶液、水素付加を促進させるための触媒を入れて封じ、100 MPa, 650 °C の高温高压下で行った。各反応条件と試料名を表 1 に示した。試料の構造と組成の解析は TEM、IR、ICP-OES により行った。静磁化率測定はガラス管に封入した試料を用いて行った。

**【結果と考察】** 図 2 に ND の TEM 像を示す。(111)面 (矢印) が観察でき、この面間隔が 2.06 Å であることがわかったが、これはバルクのダイヤモンドのものとは一致する。また、粒径は 40~50 Å である。今回 3 種類の酸によって処理の検討を行った結果、ND の金属不純物の除去には王水で行うことが最適であることが判明した。ここではさらに、洗浄後の試料中における金属含有量を調べ

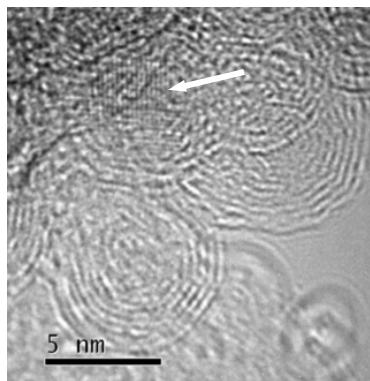


図 2. NDs の TEM 像、左上部付近 (矢印) が ND、他は電子ビームにより生じたカーボンオニオン。

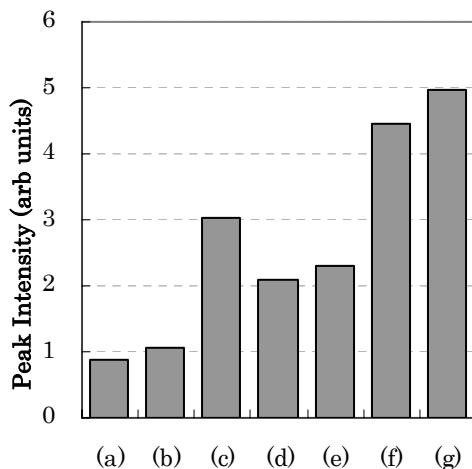


図 3. ND の種々の処理により得られた HND 生成物の C-H 振動モード由来の IR スペクトルピーク強度比較 (~2955, 2927, 2871, 2852 cm<sup>-1</sup> [3])、(a) NDini, (b) NDb-3, (c) NDb-6, (d) NDb-9, (e) NDb-12, (f) NDn, (g) NDc-Zn.

るため、ここで得られたNDを分散させた試料をICP-OESにかけ、遷移金属元素の定量を行った。NDに含まれている主要な金属はFe、Cr、Ni、Znであり、いずれも試料1 mgに対して $10^{-6}$ ~ $10^{-8}$  gオーダーまで抑えられていることが明らかとなった。この結果から、酸洗浄によって磁性不純物のない試料ができたことが支持される。図3にC-H振動モードに起因するIRスペクトルの解析結果を示す。ピークの積算比により、生成したHND表面のC-H結合存在数を見積もったところ、合成条件ごと

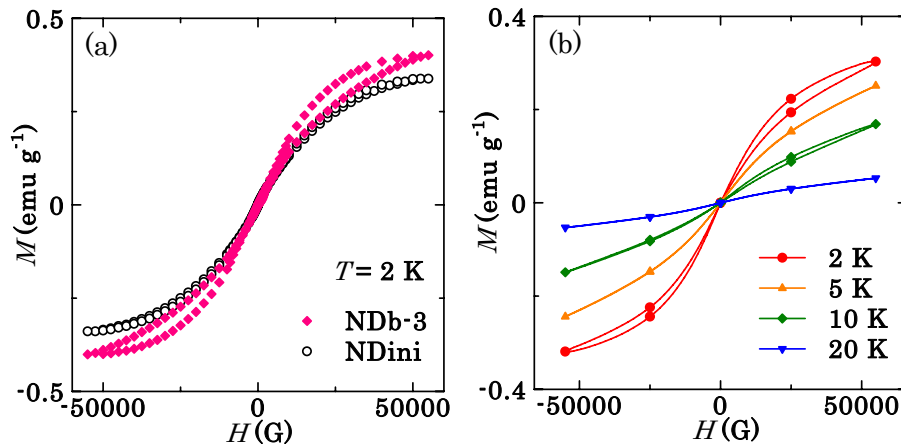


図4. 磁化過程、(a)2 KにおけるNDini及びNDb-3、(b)NDb-3の温度依存性。

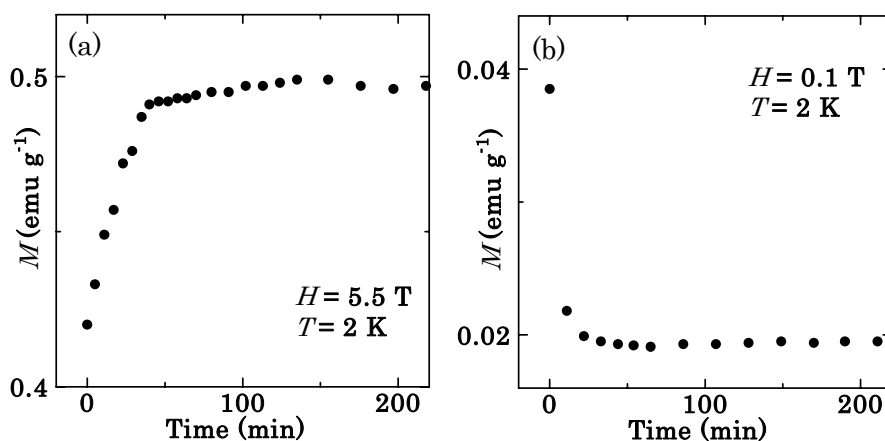


図5. NDb-3の磁化の経時変化、(a)高磁場、(b)低磁場。

に違いが認められ、このうち最もC-H生成効率が良いのはNDc-Znであることがわかる。図4(a)に2 Kでの各試料の磁化過程を示す。NDb-3ではNDiniにおいては見られない磁化過程のヒステリシスが生じ、磁化の値に最大 $2.8 \times 10^{-2} \text{ emu g}^{-1}$ の差異 ( $\Delta M$ )を生ずる。 $\Delta M$ は温度の上昇とともに減少し、10 K付近でヒステリシスは消失する(図4(b))。図5に低温における磁化の時間緩和の過程を示した。この実験では、試料内部が熱的に安定となるまで2 K, 0 Tで6 hr保持した後、急激に5.5 Tまで磁場をかけ、図5(a)の測定を行った。続いて0.1 Tまで急激に磁場を下げ、(b)の測定を行った。図5(a)の高磁場測定では $5.0 \times 10^{-1} \text{ emu g}^{-1}$ で磁化が飽和するまでの時間が1.7 hr、(b)の低磁場測定では磁化が $1.9 \times 10^{-2} \text{ emu g}^{-1}$ で収束するまでに0.7 hrを要した。2 Kでの保持によりスピン系は初期状態において熱平衡に達しているため、これらの時間緩和は磁場の変移に対する試料内の電子状態の追従が遅延している様子が顕著に現れていると言える。また試料処理条件によって試料毎に $\Delta M$ の値に違いが見られたが、今回は図4および5において、現段階で $\Delta M$ が最大となることがわかっているNDb-3について図示した。当日はこの $\Delta M$ の大きさとHND水素化効率との相関および磁氣的挙動のESRによる評価についても議論する予定である。

- [1] J. Y. Raty and G. Galli, *Nature Mater.* **2**, 792, (2003).
- [2] Y. Gogotsi, T. Kraft, K.G. Nickel and M.E. Zvanut, *Diamond Relat. Mater.* **7**, 1459. (1998).
- [3] T. Jiang and K. Xu, *Carbon* **33**, 1663, (1995).