

## ナノ多結晶ダイヤモンドの結晶状態解析 Chemical state analysis of Nano-Polycrystalline Diamond

飯原 順次, 角谷 均, 山口 浩司  
Junji Iihara, Hitoshi Sumiya, Koji Yamaguchi

住友電気工業(株)  
Sumitomo Electric Industries, Ltd.

単結晶ダイヤモンドを上回るナノ多結晶ダイヤモンドは、グラファイト等の炭素原料から超高温高压下で、直接変換により製造される。この製造条件により、グラファイト相が残存する場合がある。残存相が非晶質相である可能性もあり、XAFS により残存グラファイト相の検出を検討した。その結果、製造条件によりグラファイト相の有無の違いを確認することが出来た。

キーワード： ナノ多結晶ダイヤモンド、XAFS、SDD、軟 X 線

### 背景と研究目的：

ナノ多結晶ダイヤモンドは高温高压下でグラファイト等の炭素原料から触媒を用いず十数 GPa、二千数百°C以上の超高温高压下で直接変換により製造される。ダイヤモンドは単結晶では劈開性を持つため方位によっては靱性が低くなるが、ナノ多結晶ダイヤモンドはその問題がない。現在、切削工具や耐摩工具等に用いられている多結晶ダイヤモンドでは Co 等の焼結助剤を使用しているため、これらの粒界への残留により強度や耐熱性の低下が起こるが、焼結助剤を用いない本材料は、工具用超硬材料としては理想的であり、切削工具への展開を始めている[1]。

しかしながら、現状では製造条件によっては立方晶ダイヤモンドの単相となっていない、斑点状の変色部が発生する場合があるといった課題が残存している。これらは材料強度の低下を引き起こす問題がある。

このために、本課題では製造条件に対する異相の残存状態を調査し、異相発生の要因を特定し立方晶ダイヤモンド単相化とするための指針を得ることを最終目的とする。異相の存在状態としては、C の K 吸収端の XAFS 測定を行い、 $\sigma^*$ 成分に対する  $\pi^*$ 成分の割合で評価することにより原料となるグラファイト成分の残存を定量評価する計画である。

これまでに、異相の状態解析についてはラマン分析により立方晶ダイヤモンド以外の不明ピークの情報が得られているが、同定には到っていない。また放射光 X 線回折により、グラファイト相、六方晶ダイヤモンドの存在を確認している。しかしながら、非晶質のグラファイト成分が残存する場合には X 線回折法では同定が不可であることから、XAFS 法の検討を実施した。

### 実験：

ダイヤモンドの XAFS 測定は BL27SU を用いて行った。高純度のダイヤモンドは導電性がないため試料電流法での測定はチャージアップのため不可であり、蛍光法での測定が必須である[2]。これまで本 BL では MCP を用いた蛍光法 XAFS が可能であったが、今回 SDD を用いたシステムが新規導入されており、今回は SDD を用いた測定を実施した。図 1 に使用した測定チャンバーの写真を示す。写真左側からグレーティングにより分光された放射光が入射する。試料は放射光に対して 45 度に設置した。SDD 検出器は放射光に対して 90 度方向に設置されており、検出器と試料の角度も 45 度となる。本システムでの XAFS 測定は、入射エネルギーをステップスキャンしながら各エネルギーごとに SDD のスペクトルが測定可能なように設計されている。従って、えられる測定結果は縦軸を蛍光 X 線のエネルギー、横軸を入射 X 線エネルギーとすると図 2 に示す二次元マップとなる。この中から蛍光 X 線の必要な領域に着目し、入射 X 線エネルギーの依存性をプロットすることで部分蛍光収量法のスペクトルが得られる。

ダイヤモンド等の炭素材料の XAFS 測定の場合には、ミラー、グレーティング等の輸送部機器への炭素の汚染の影響をキャンセルする必要がある。そのために、試料として Au 板を用いて試料電流を測定し、炭素汚染の補正を実施した。

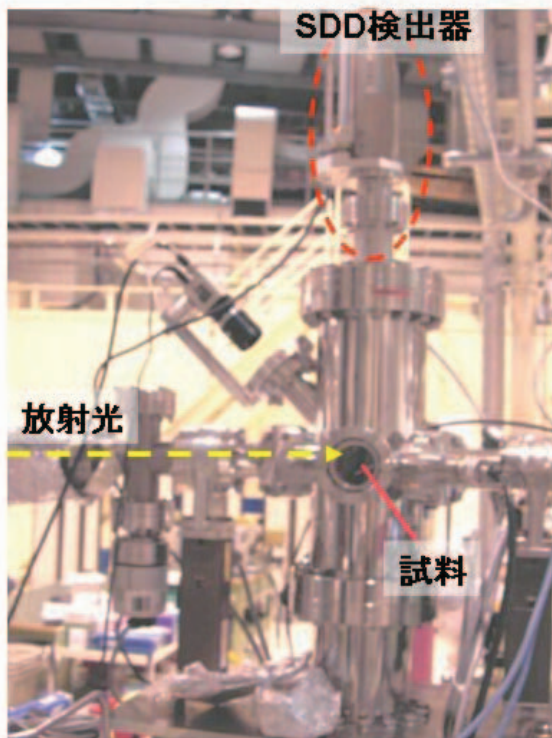


図1. BL27SU に設置された SDD 検出器および測定チャンバー

**結果および考察：**

図3に得られた XAFS スペクトルの代表例を示す。SDD を用いた蛍光法 XAFS によりダイヤモンドの K-XAFS が良好に測定されていることがわかる。スペクトル(a)は比較のために測定した高純度ダイヤモンドの結果である。スペクトル(b)が高温(2300℃)で合成したナノ多結晶ダイヤモンドの、スペクトル(c)が低温(1890℃)で合成したナノ多結晶ダイヤモンドの測定結果である。スペクトル(a)と(b)を比較すると非常によく似た形状であり、高温合成品はダイヤモンドの状態であることがわかる。一方、低温合成品では 280 eV から 290 eV の間の形状が大きく異なっている。この領域にはグラファイトの吸収スペクトルが現れることから、原料のグラファイト相が残留していることを示している。

**今後の課題：**

今後は得られたスペクトルからダイヤモンド相とグラファイト相の比率の定量化を進めるとともに、グラファイト相の検出下限の検討をすすめる。

**参考文献：**

[1] H.Sumiya et al., SEI Technical Review, 172, 82(2008).  
 [2] J.Iihara et al., JJAP,44(9A),6612(2005).

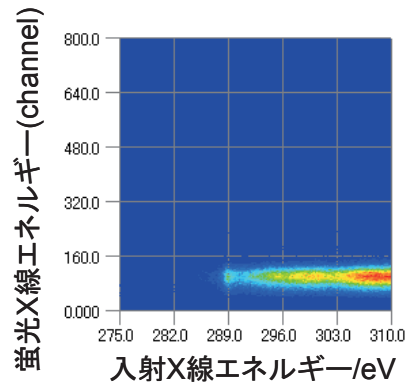


図2. BL27SU の SDD を用いた蛍光 XAFS システムを用いて得られる測定結果。

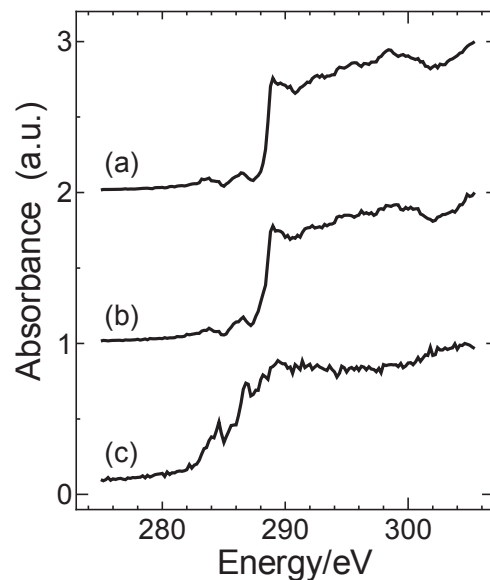


図3. C K-XAFS of diamonds

- (a) IIa diamond
- (b) Nano-polycrystalline diamond (2300 °C)
- (c) Nano-polycrystalline diamond (1890 °C)