

Title	ダイヤモンドのカラーセンター
Author(s)	西田, 良男; 美田, 佳三
Citation	大阪大学低温センターだより. 70 P.12-P.14
Issue Date	1990-04
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/10150
DOI	
rights	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

ダイヤモンドのカラーセンター

基礎工学部 西田 良男 (豊中4665)・美田 佳三 (豊中4669)

ダイヤモンドは無色透明であるが、不純物が入ったり、放射線照射をしてアニールを行うと、条件に応じていろいろの色に着色する。色の原因はカラーセンターと名付ける欠陥の存在、すなわち不純物や格子欠陥およびそれらの複合体が特定の光を吸収するためである¹⁾。一般に、カラーセンターを導入すると物質の光学的性質は著しく変わり、新しい光現象の発現が期待される。さらに、レーザーや光記憶デバイス、非線形光学材料など新しい機能を生じる可能性も考えられる。しかし、高価なダイヤモンドに放射線をあてることは今まで高嶺の花であったが、最近では状況が変わってきた。ダイヤモンドの合成技術が進歩して、1カラット(約4ミリ角)の単結晶が半導体デバイスのヒートシンクに使われるため、商業ベースで生産されている²⁾。また、気相成長(CVD)ダイヤモンド膜の合成も日進月歩の状況にある。住友電工から試供された合成ダイヤモンドに京大原子炉で中性子線を、または阪大産研ライナックで電子線を照射し、カラーセンターの光物性を研究している。カラーセンターが示す現象、ホールバーニング効果とフォトクロミズムについて紹介する。

ダイヤモンドは含まれている不純物によって4つのタイプに分類されている³⁾。用いた試料はIb型であって、炭素に置換した窒素を100ppm程含み、黄色を示している。これに照射した後900℃でアニールすると、赤褐色に変わる。これは、照射によってできた原子空孔が移動して窒素と結合し、窒素(N)と空孔(V)とからなるNVセンターができるためである³⁾。吸収スペクトルを測ると、637nmに狭い吸収線(ゼロフォノン線)があり、620nmから500nmの波長域に吸収バンド(フォノンサイドバンド)が現れる。このゼロフォノン線(ZPL)がホールバーニング効果を示すことが1984年に報告された⁴⁾、詳しい情報がないので我々はこの特徴を調べた⁵⁾。

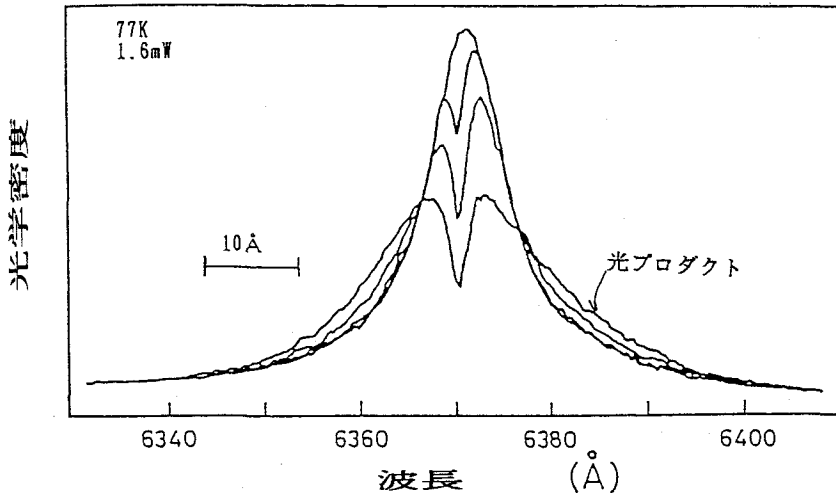


図1 NVセンターのゼロフォノン線のホールバーニング。77Kで観測し、バーニング時間は上から0秒、5秒、1分、16分である。ホールが深くなるに伴い、両裾に光プロダクトの吸収が成長する。

図1にNVセンターのZPLのホールバーニング効果を示す。ホールバーニングとは、レーザー光線を照射するとその波長を中心とした幅の狭い領域の吸収が減少してホール（穴）があき、その状態が半永久的に持続する現象である⁹⁾。ホールバーニングの意味は、焼け焦げ穴を作るということである。ホールが深くなると、ZPLの裾の部分の吸収がふえる。これはホールの部分にあるセンターが減少し、裾の部分にあるセンターが増加すること、すなわち光プロダクトが裾の部分に形成されることを顕している。

原子が規則正しく配列しているのが結晶の定義であるが、現実の結晶では格子は僅かに歪んでいて、その平均的大きさが 10^3 から 10^4 の内部歪が存在する。この歪みのためにカラーセンターの吸収フォトンエネルギーは僅かずつ異なったものの集合となって、ZPLの全体の線幅ができています。これを不均一広がりという。1つの歪にあるセンターのスペクトル幅は電子状態と格子振動との相互作用によって決り、低い温度では非常に狭いものである。これを均一広がりという。或る同じ歪環境にあるセンターが、レーザー光を吸収することによって他の歪環境に変わることが、ホールバーニングを生じる過程である。一度形成されたホールは低温で暗い所に置くと、ホールはいつまでもその状態を保つ。この性質を光記憶に使うという提案がなされており、ホール幅（均一幅）が非常に狭い場合には、波長を変えることにより高密度の光記憶デバイスが作られる可能性がある⁹⁾。ホールはZPLより短い波長の光を照射すると消滅する。光照射により内部歪が変化する理由は、電子格子相互作用によるのであるが、その詳しい機構はこれからの研究課題である。

ホールの幅、深さは温度に依存する。温度を下げていくとホール幅は T^{-2} で狭くなり、40K以下では0.1Å位になって温度に依らなくなる。低温でホール幅が狭くかつ深くなるのは、定性的には電子格子相互作用が弱くなるためである。室温ではホールは観測されない。ホールバーニングはダイヤモンドの専売ではない。有機色素膜は製作が簡単なため、液体ヘリウム温度域で多くの研究がなされているが、77Kではホールができない⁹⁾。ダイヤモンドは深いホールが掘れること、77Kでもホールが掘れるなど特異な材料であり、ホールバーニングの物理的研究対象として面白い材料である。

次にフォトクロミズムの話題に変える⁷⁾。照射した試料を1500°C以上、5.5 GPaの高圧力下でアニールすると、吸収スペクトルは図2(a)のようになる。NVセンターは大部分消失してH2センターが主流になり、H3センターも現れる。700から900nmの吸収バンドはH2のフォノンサイドバンドである。

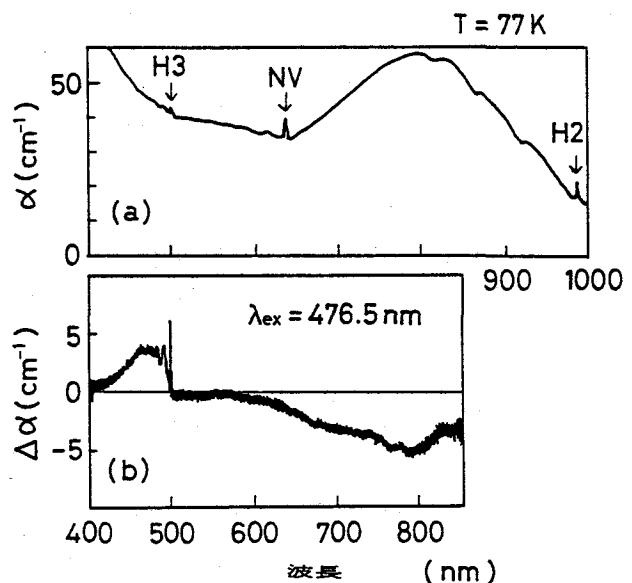


図2 H2とH3センターのフォトクロミズム。(a)吸収スペクトルにはH3、NV、H2センターのピークが見える。(b)488nm Arレーザー光を照射するとH2の吸収が減少し、H3の吸収が増加する。 α 、 $\Delta\alpha$ はそれぞれ吸収係数、吸収係数の変化を表す。

1500℃以上になると、ダイヤモンド中の不純物窒素が移動するようになり、孤立していた窒素がペアーに変わり、それに伴ってカラーセンターの種類も変わる。H3の構造は窒素ペアーに原子空孔が1箇付いたものとされているが、H2についてはわかっていない。

この試料に室温で488nmのArレーザー光を照射すると、図2(b)に示すように、H2の吸収が減り、H3の吸収が増える。光を切ると10分程度の時間でゆっくりと元に回復する。フォトクロミズムとは、光照射によって吸収スペクトルが緩やかに可逆的に変化する現象を言い、光化学反応などが機構となっている。図2(b)のフォトクロミズムは600nmより短い波長の光で誘起され、H2とH3の吸収係数の変化 $\Delta\alpha$ は必ず相携えて反対向きに起り、その大きさはほぼ同じである。さらに、回復過程の時間的变化は単純な指数関数に従わないで、いろいろの時定数をもつものが分布していることを示唆している。温度を下げると回復は遅くなる。以上のような特徴を観測しており、これらに基づいて機構を推理する。

H2センターとH3センターは同じセンターの異った電荷状態であると仮定し、H3に1箇余分に電子がトラップされたものがH2であるとする。H2の光イオン化によってH3ができ、H2の減少とH3の増加が起ると解釈する。H2から光解離した電子は、何処かのトラップに捕まる。回復過程はこのトラップからH3へ電子がトンネル効果で戻ると考えている。光照射によって電子の移動が起るならば、ESR信号の変化が観測される筈であり、また光伝導も生じることが期待される。これらを確かめることが今後必要である。

ダイヤモンドのカラーセンターは、いろいろな光現象のドラマを演じているので、光物性の観客として結構楽しいものである。図1のデーターを始めとして77Kでのホールバーニングの実験は、理学部榎田研究室栗田厚氏の協力で行った。

参考文献

- 1) J. Walker: Rep. Prog. Phys., 42 (1979), 1606.
- 2) 矢津修示: ニューダイヤモンド、16 (1990), p. 16-17.
- 3) Y. Nisida, Y. Mita, K. Mori, S. Okuda, S. Sato, S. Yazu, M. Nakagawa and M. Okada: Materials Science Forum 38-41 (1989), p.561-566.
- 4) R. T. Harley, M. J. Henderson and R. M. Macfarlane: J. Phys., C, 17 (1984), L233-236.
- 5) 西田良男、三原敏行、矢津修示: 第3回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集(東京、1989), p. 53-54.
- 6) "Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications", ed. W. E. Moerner, (Springer-Verlag 1988).
- 7) Y. Mita, Y. Nisida, K. Suito, A. Onodera, and S. Yazu: submitted to J. Phys. C, Condensed Matter.