



Title	ダイヤモンドの話
Author(s)	萩原, 政幸
Citation	大阪大学低温センターだより. 1987, 58, p. 1-3
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/8913
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

ダイヤモンドの話

理学部 萩原政幸* (豊中4156)

1. はじめに

テレビや映画のコマーシャルにもよく出ていて、ダイヤモンドと聞けば誰でも宝石のイメージを思い描くだろう。ブリリアンカットされたダイヤモンドの指輪、王冠にはめこまれた大小様々なダイヤモンド……etc.

しかしながら、天然に産出するダイヤモンドのうち、宝石になるのはごくごく僅かで、その大部分は工業用である。ダイヤモンドは現在人類の知りうる物の中で最も硬いものであること、そして熱を伝えやすく、力学的、化学的にも強いことから、例えばボーリング用のドリルの刃先に使用されたり、研磨用にその粉末が使われたりしている。そしてこういったダイヤモンドは様々な不純物を含んでいる。光学的実験により、ダイヤモンドはI型(3000Åまでの紫外線を透過し、それ以下の波長に対しては不透明)とII型(2200Åぐらいまでの紫外線を透過する)に分けられているが、I型のダイヤモンドは窒素の含有量が高く、II型はそれが低く1 ppm以下である。最近、I型のダイヤモンドに関してESRの実験で面白い結果が出たので報告する。

2. ダイヤモンド中窒素からのESR

ダイヤモンドは炭素が共有結合してできたもので、ダイヤモンド型の結晶構造をしている。窒素が炭素の一つと置換したりすると、最近接の炭素に正四面体的に取り囲まれることになる(図1)。窒素は周期律表において炭素の右隣にあり、炭素により一つだけ余分の電子を持っている。そのため、不対電子からのESRが期待される。

ここで余った電子がどのような状態にあるのが問題になる。同じ結晶構造を持つ半導体のSi、GeではAsやPをドーブした場合、浅いドナーとなって不純物原子のまわりを等方的に大きく回る描像が得られている。ところがダイヤモンドは誘電率が小さいので、SiやGeのように浅いドナーとはならず、次の二つの場合が考えられる。一つは四つのボンドの波動関数の線型結合により、不純物原子のすぐ近くに等方的にある場合で、もう一つは四つのボンドの一つがJahn-Teller歪みを引き起こし、炭素原子と

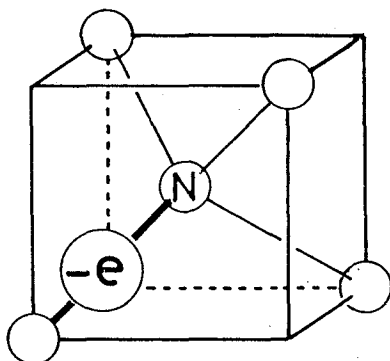


図1 ダイヤモンド構造と窒素不純物

窒素原子が少し離れて反結合性軌道に自己束縛される場合である。これについては今から30年ほど前にすでに調べられており、後者の方が正しいことがわかっている。

ESRが示すその証拠は次のようなものである。まず、スピンハミルトニアンは次のように求められ

ている。

$$H = g \mu_B S H + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y)$$

$$g = 2.0024 \pm 0.0005 \quad A_{\parallel} = 40.8(\text{Oe}) \quad A_{\perp} = 29.2(\text{Oe})$$

ここで I は窒素 (核スピン $I = 1$) のものである。この式で初項のゼーマン項は普通として、超微細相互作用係数が $A_{\parallel}, A_{\perp}$ に、つまり一軸性を示す点が重要である。その軸方向は $\langle 111 \rangle$ で図1における余分の電子が一つのボンドに局在している事を反映している。

3. 実験結果

一つのボンドに自己束縛された状態は、温度を上げると歪みが解消し、等方的な電子状態になることが期待される。つまり、温度を上げることにより、電子は特定のボンドに固定されず動き出し、その結果、C-N ボンドの方向を反映したシグナルが等方的になることが期待される訳である。この点に着目し、高温にしてシグナルの変化を追ってみた。

その要点が図2に示されている。磁場を $\langle 112 \rangle$ 方向にかけると、4本の等価な異方性軸に対応する ESR シグナルは低磁場から 1:1:2 の比で出る (上図) が、温度を上げて 350℃ 以上になると急激に小さくなって行き 410℃ では一本の平均化された幅広いシグナルとなる。これは $\sim 400^\circ\text{C}$ で局在化が破れ、窒素原子周辺における不對電子スピンの等方的分布が生じたという事で理解される。三本の ESR シグナルの温度変化は図3に示されている。

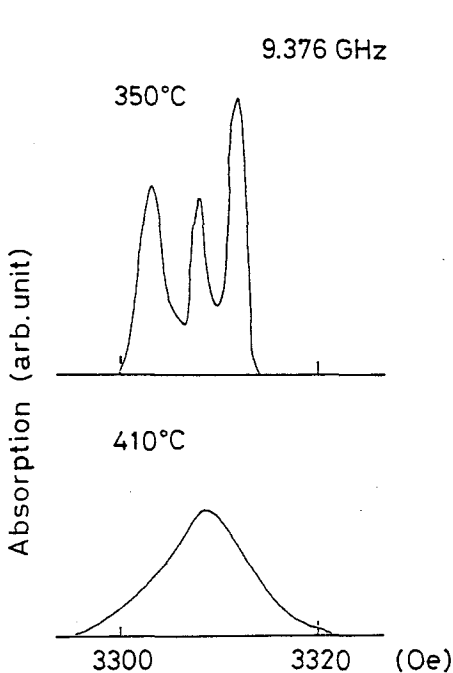


図2 ESRシグナルの変化

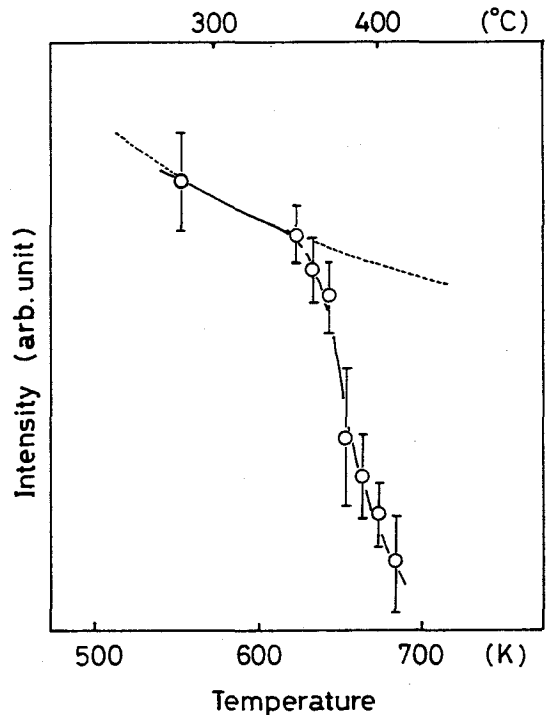


図3 3本の超微細構造 ESR シグナル強度の温度変化。点線は通常のボルツマン分布を示す。

4. おわりに

われわれの実験結果は次のような意味を持つ。ダイヤモンドは一部で合成に成功しているとはいえ、依然として手ごわい相手である。例えば、不純物の制御などはまだとても出来ないし、天然ダイヤモンドに勝る合成品はまだまだ得られていない。そして、前述したように、天然物には窒素不純物が多かれ少なかれ入っている。その窒素が400℃付近で電子状態を変えるという事は、ダイヤモンドの機械的性質にも影響を与えるはずである。つまり、局所歪みを解消した高温ダイヤモンドは、硬さが減少し、代わりにしなやかさが増すのではないだろうか。そうであれば、超硬バイトの代表であるダイヤモンドにも微妙な特性の変化が期待されると思われる。

なお、この実験のサンプルは工学部精密機械工学科の井川研究室より提供していただいた。同研究室では、ダイヤモンドの工具としての特性研究に長年努力しておられ、ESRの応用面でこれまでわれわれと共同研究が行われてきた。又、今回の実験にあたって、様々な御教示を下された伊達先生に感謝したい。

最後にダイヤモンド研究の第一人者、イギリスのチャールズ・フランクが、中谷宇吉郎の「雪は天からの手紙である」をもじって述べた言葉を記載してペンを置くことにする。

『ダイヤモンドは地下からの手紙である。それは、雪よりももっと興味深い手紙である。なぜなら、われわれは空にゆくことはできても、地下にもぐり込むことはできないからである。』

参考文献

- 1) W.V.Smith, P.P.Sorokin, I.L.Gelles and G.J.Lasher; Phys. Rev. 115 (1959) 1546.
- 2) J.H.N.Loubser and A.C.J.Wright; Diamond Research-1973, Industrial Diamond Information Bureau, London (1973) p. 16.
- 3) 崎川範行: 共立科学ブックス ダイヤモンド 共立出版 (1986)
- 4) 砂川一郎: 岩波新書 宝石は語る 岩波書店 (1983)

*現在: 榎 東 芝