



研究ノート

ダイヤモンドのカラーセンター

西田良男

1. はじめに

透明な物質に放射線を照射すると着色する。これは、放射線損傷によって作られた格子欠陥が光吸収を生じるためであり、この着色の原因となっている格子欠陥をカラーセンターと云う。カラーセンターの導入は、物質に新しい光学的性質を賦与する。例えば、発光や光電気伝導を生じ、レーザーになる場合もあり、また後述するようにホールバーニング効果を生じたりする。カラーセンターは、吸収した光エネルギーの散逸過程（光励起緩和過程）を調べる研究対象として注目されており、光物性の基礎研究のみならず光機能の発掘という応用的見地からも興味深い。

ダイヤモンドが電子線照射により着色することは、20世紀初頭にイギリスのCrookesが報告している。戦後、天然ダイヤモンドを用いて多くのデータが蓄積されているが^{1), 2)}天然産では系統的研究がむずかしい。近年、ダイヤモンドの合成の研究が盛んに行われており、新しい機能の発掘が期待されている。高压合成法によりカラットサイズの単結晶が作られており、また気相成長法によりダイヤモンド薄膜が作られている。ここでは、住友電工の高压合成ダイヤモンドにカラーセンターを導入し、カラーセンターの光現象の話題を紹介したい。

2. カラーセンターの光スペクトル

ダイヤモンドは不純物の種類、形態によって4つの型に分類される。合成ダイヤモンドは炭素に置換した窒素を孤立した形態で100 ppm程度含んでおり、Ib型に分類されているものであ

る。合成ダイヤモンドは鉄、ニッケル等をフラックスに使用して結晶を成長させるので、フラックスの中に自然に溶け込んでいる窒素を除かない限り、窒素が不純物として入る。Ib型は窒素による吸収のために、黄色をしている。これに中性子または電子線を照射すると、茶褐色に変色する。さらに、600°C以上の温度でアニールすると赤味を帯びる。これは、600°C位から原子空孔が動き始めて窒素と結合し、窒素・空孔対(NV)センターが形成されるためである³⁾。

NVセンターは強いルミネセンスを生じ、典型的なパイロニクススペクトルを示す。図1にNVセンターの光スペクトルを示す。中央の鋭

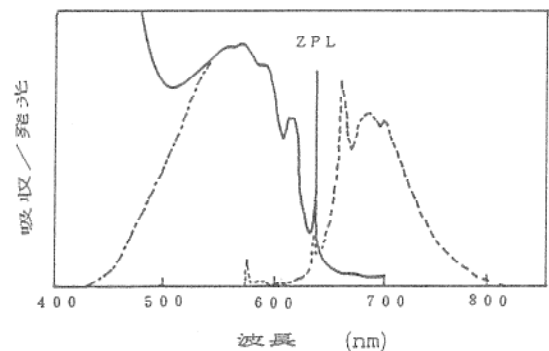


図1 NVセンターのパイロニクススペクトル、77Kで測定。吸収(実線)、発光(破線)、励起(鎖線)の各スペクトルで、ゼロフォノン線(ZPL)では3つが重なっている。

い線がゼロフォノン線(ZPL)で、その短波長側にフォノンサイドバンド吸収が、長波長側にフォノンサイドバンド発光が広がっている。この光遷移は許容で、発光の寿命は13nsである。NVセンターの他に、照射量を多くすると575 nmにZPLをもつセンターも作られる³⁾。

この試料をさらに1500°Cでアニールすると、NVセンターは消失しH3とH2センターができる。H3センターは窒素ペアーに1つの原子空孔が結合したものとされているが、H2センターについてはまだわかっていない。H2、H3

*西田良男 (Yosio NISHIDA), 大阪大学基礎工学部, 物性物理工学科, 教授, 光物性

センターともにパイロニクスペクトルを示す。1500°Cは窒素が動き始める温度である。窒素は単独としてよりも原子空孔と対をなして動くと思われるが、まだよくわかっていない。

3. NVセンターのレーザーの可能性

パイロニクスペクトルを示すセンターは一般に4準位レーザーになる可能性がある。サイドバンド吸収にある強い光を照射すると、サイドバンド発光の領域に反転分布を生じ、光増幅が期待される。サイドバンド発光のスペクトル幅が広いので、波長可変レーザーとなる。しかしながら、励起状態からの吸収が起こるならば、光増幅は打ち消されてレーザーは実現しない。どちらの場合であるかは、光増幅の測定で判定される。天然ダイヤモンドのH3センターでパルスレーザーが報告されている⁴⁾ NVセンターについては報告がない。

NVセンターを含む試料に、590nmのパルス色素レーザーの光を励起光として照射し、780nmの半導体レーザー光をプローブ光として透過率の時間的変化を測定した。試料の厚さは1.5mmで、厚さ方向にプローブ光を通し、垂直方向から励起光を照射する。図2にその結果を示す。

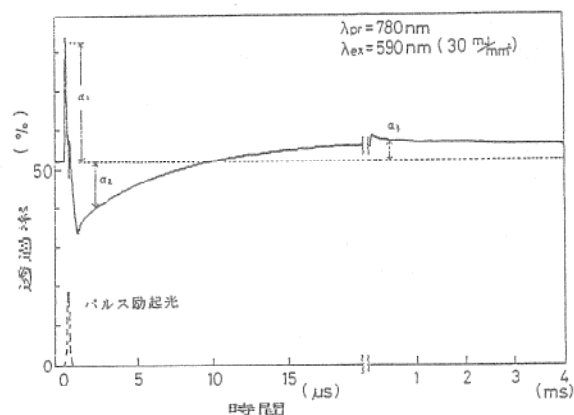


図2 590nmのパルス光励起に伴うプローブ光780nmの透過率の時間的変化。測定は室温。

透過率の時間変化は3つの部分に分けられる。第1の部分は、励起パルスに同期して透過率が急激に増加する部分である。第2の部分は、パルスの終了後に透過率が減り、約10μsecの時定数で回復して行き、落ち着いた値は励起前より大きい透過率となる。第3の部分は、増加し

た透過率が数10秒を要して最初の状態に戻る部分である。

第1の部分は、反転分布すなわち光増幅が起っていることを示している。プリユスター角に試料を保持してレーザー共振器の中に入ればパルスレーザー発振は起こると思われ、確かめてみたい。第2の部分に見られる吸収の増加は、準安定励起状態に蓄積してそこから始まる吸収である。NVセンターは基底一重項状態であり、準安定三重項をもつことが光ESRから知られている⁵⁾ 第3の部分は、H2センターのフォトクロミック効果（光照射により吸収が変化し、光を切るとゆっくりと回復する現象。センターの構造変化とか、電荷状態が変わる場合に起ると解釈される。H2センターが励起光の照射でフォトクロミック効果を生じること、用いた試料にはH2センターが存在していることが、別の実験で確認している。

NVセンターはパルス波長可変レーザーになる可能性があるが、CWレーザーの見込みはない。準安定状態からの吸収が加わるためである。また、H2センターのフォトクロミック効果も起っている。光励起に伴うこれらの緩和過程を明らかにすることは、今後の課題である。

4. ホールバーニング効果

図1に示すNVセンターのZPLは幅1.5nmの不均一幅をもち、その広がりには内部歪の分布によっている。圧力をかけてZPLのシフトから内部歪の大きさを見積ると、 3×10^{-4} の内部歪が存在している。

不均一幅をもつ吸収線にスペクトル幅の狭いレーザー光線を照射すると、吸収が減ってスペクトルに孔があく。この孔のあく現象をホールバーニングと云い、焼け焦げ孔を意味する⁶⁾ 図3にNVセンターのホールバーニングを示す。レーザー光の照射時間の増加とともに、ホールの深さは深くなり、ホールの幅は広がっていく。さらに、ホールの形成に伴ってZPLの裾の吸収がふえ、内部歪の分布がレーザー光の照射に伴って変わることの意味している。このホールは低温にして暗いところに置くと、そのままの状態を半永久的に持続し、光メモリーに使える⁷⁾

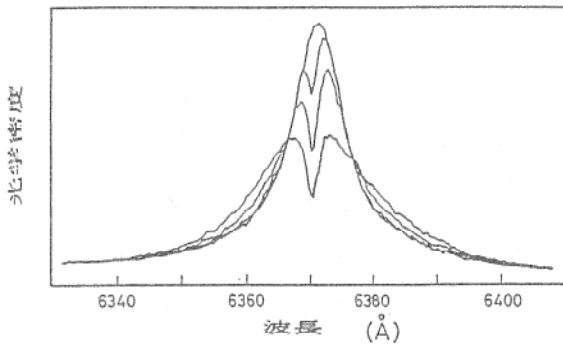


図3 NVセンターのZPLのホールパーニング効果, 77K, 上からパーニング前, パーニング時間5秒, 1分, 16分。パーニング光強度はビーム径2mmで1.6mVである。

光の波長を変えると、同一場所に多数のホールを掘ることができるので、非常に高密度のメモリーになる。また、ZPLより短波長の光を照射するとホールは消える。

ホールの形成の機構に関してはまだ殆んどわかっていない。深さは照射時間のlogに比例して深くなる。このことは、ホールの掘り難さの程度が分布していて、掘り易いところから先ずホールができ、次第に掘り難いところへ進んでいくためと説明されている。ホールの幅は温度Tにたいして T^2 で変化する。ホール幅は均一なスペクトル幅に対応し、波動関数の位相記憶時間の逆数で与えられるとされている。ホールパーニングの研究は、カラーセンターよりも有機色素について盛んである⁶⁾しかし、NVセンターは色素にはない特徴をもち、ホールパーニングの機構を研究する目的には重要な対象である。NVセンターでは、弱い光でかつ深いホールが掘れ⁷⁾80Kという高い温度で十分ホールが観測される。大抵の色素では、ホールの深さは1桁から2桁小さいし、40Kより低い温度でないと観測されない。

ホールパーニングを光多重メモリーとして応用するには、いろいろ問題がある。例えば、NVセンターの場合、1つの波長でホールを掘り

次に別の波長でホールを掘ると、最初のホールが部分的に埋められてホール間の干渉が起こりメモリーの独立性が保障されない。ホールパーニングの機構がわかれば、これにたいする対策も考えられるであろう。

5. ま と め

合成ダイヤモンドはカラーセンターの宝庫であり、光エネルギーの散逸過程(光励起緩和)や光機能の発掘に関して興味深い材料である。高压合成ダイヤモンドの典型的なカラーセンター、NVセンターについて、光増幅およびホールパーニングの実験結果を述べた。今後の課題として、光励起緩和の詳細に向かって決定的実験を行うこと、NVセンター以外にも測定を広げることであろう。この研究は住友電工との共同研究である。

参 考 文 献

- 1) J. Walker, Rep. on Prog. in Phys. 42 (1979), 1605.
- 2) C.D. Clark, E.W. Mitchell and B. J. Parsons, "The Properties of Diamond" ed. J.E. Field, (Academic Press, 1978), Chap. 2.
- 3) Y. Nisida, Y. Mita, K. Mori, S. Sato, S. Yazu, M. Nakagawa, and M. Okada, Material Science Forum, 38-41 (1989), 561.
- 4) S.C. Rand and L.G. DeShazer, Opt. Lett. 10 (1985), 481.
- 5) J.H.N. Loubser and J.A. Wyk, Diamond Research (1977), 11.
- 6) "Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications" ed. W.E. Moerner (Springer-Verlag, 1988).
- 7) R.T. Harley, M.J. Henderson and R.M. Macfarlane, J. Phys. C 7 (1984), L233.