

ブラックダイヤモンド中のグラファイト微粒子による光散乱

越智 裕子、中田 博保
大阪教育大学大学院教育学部教養学科

Light scattering by graphite fine particles in black diamonds
Ochi Yuko and Nakata Hiroyasu
Department of Arts and Sciences, Faculty of Education, Osaka Kyoiku
University

We measured reflection of visible light by synthesized black diamonds. In comparison with reflection spectrum of a bulk graphite, we speculate that scattering by residual graphite particles is responsible for the reflection spectrum of granular black diamonds.

1、はじめに

ダイヤモンドは四面体構造をしており、対電子を持たず絶縁体としてよく知られている。耐薬品性、高屈折率、耐摩耗性などの特性を持ち非常に安定で硬い。格子定数は 3.57\AA で、バンドギャップは 5.5eV である。ダイヤモンドはシリコンに比べて高温動作・高電圧性能・高移動度であるため、近年パワーデバイスとしての応用が期待されている。現在、多くのデバイス用ダイヤモンド作製に用いられている気相合成法では薄膜状態のダイヤモンドを短時間、常温常圧下で安価に成長させることが出来る。ここで、問題点として大型ダイヤモンド薄膜基板の作成、欠陥を与えないイオンドープ技術などが挙げられる。中でも高純度化の際に炭素の同素体であるグラファイトの発生が大きな障害になっている。このグラ

ファイト欠陥の発生は、ダイヤモンド薄膜の移動度低下を招く。グラファイトは鉢の巢状に共有結合した炭素層が分子間力で結びついた構造である。そのため層中は自由電子が存在する金属的な伝導性を持ち、層間は半導体的性質を持つ。このような特徴を持つグラファイトの発生により、ダイヤモンドの高機能デバイスの構造が崩れ、欠陥を作ってしまう。そこで、我々は低コスト作成法である高温高圧法によるブラックダイヤモンド IRV と天然グラファイトの光反射スペクトルを常温で測定しブラックダイヤモンド中のグラファイトの微粒子について研究を行った。ハロゲンランプをサンプルに照射し、反射光を分光し可視域での測定を行った。

2、実験手法

本研究では、室温で全ての実験を行い、サンプルは天然グラファイト（1~2cm）とブラックダイヤモンド IRV（大阪トーメイダイヤモンド株式会社 粒径 60~500 μm ）を用いた。

ハロゲンランプ（出力:150w）から照射された白色光は平凸レンズ（焦点距離:8cm）により半径 2mm 程度に集光され、サンプル表面で反射。反射光は平凸レンズ（焦点距離:5cm）により半径 3mm 程度に集光され分光器（オーシャンフォトニクス株式会社 P400-2-VIS/NIR; ファイバ直径 400 μm 、USB2000+; スリット 25 μm ）へと入射する。



図1 左: 天然グラファイト
右: ブラックダイヤモンド

3、結果と考察

以下にグラファイトとブラックダイヤにハロゲンランプを照射した際の反射光スペクトルを示す。（図2）スペクトルの形が似ていることから、ブラックダイヤモンドは中にグラファイトの微粒子を含んでいると考えられる。天然グラファイトは不純物として粘土、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 などを含んでいることが知られている。1.7eV 付近の反射光ピークはグラファイトに含まれる酸化第二鉄 Fe_2O_3 中の Fe^{3+} イオンによるものと思われる。また、2.1eV 辺りのピークは Fe_2O_3 によるものと思われる。また、グラファイトとブラックダイヤモンドが黒く見えるのは

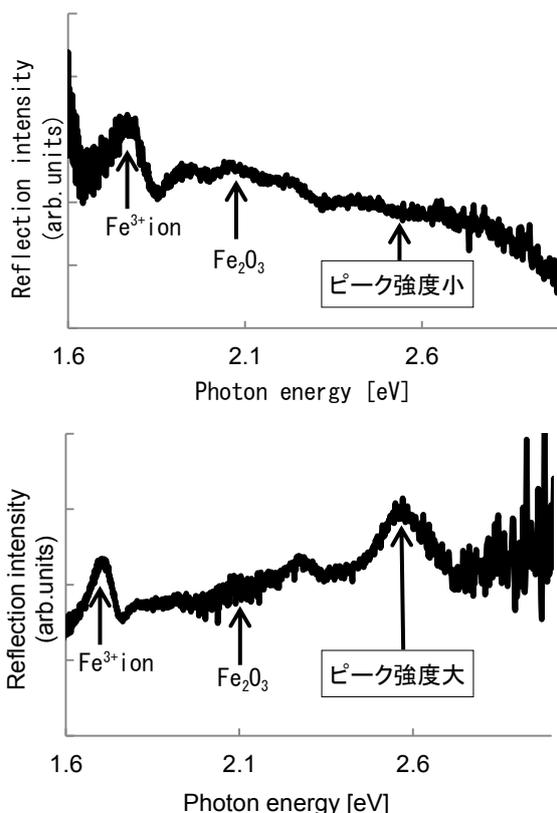


図2 上: グラファイトの可視光反射スペクトル
下: ブラックダイヤモンドの可視光反射スペクトル

共役電子系が関与している。特にグラファイトの場合、層になって連なっている炭素原子の層上には π 電子が炭素の共役電子系に閉じ込められていると考えられる。その閉じ込めている共役系が長くなると電子の束縛される範囲が広がる。これにより、様々なエネルギーの光が吸収され黒色に見える。スペクトル比較を行った際、グラファイトに比べてブラックダイヤモンドのスペクトルは高エネルギー側のピーク強度が大きい。つまりエネルギー依存性があると考えられる。これはブラックダイヤ中にグラファイト微小粒子があると考えられることから、粒子により散乱が起こっていると推測出来る。

ブラックダイヤモンド中のグラファイト粒子が入射光波長より十分小さいのでレイリー散乱が起こり、その時に発生した散乱光を観測していると考えられる。以下の式がレイリー散乱の散乱断面積 σ_s に関する式である。

$$\sigma_s = \frac{8\pi r_0^3}{3} \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2}$$

ここで ω_0 は固有振動数、 r_0 は粒径、 ω は光の角振動数である。

今粒径が小さく $\omega \ll \omega_0$ であるから ω^2 を0と近似する。

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}, \quad \lambda = \frac{hc}{E} \text{ より } \omega = \frac{2\pi}{h} E$$

これを代入すると

$$\sigma_s \approx \frac{8\pi r_0^3}{3\omega_0^4} \omega^4 = \frac{8\pi r_0^3}{3\omega_0^4} \left(\frac{2\pi}{h} E\right)^4 = \frac{16\pi^5 r_0^3}{3h^4 \omega_0^4} (E)^4$$

$$\text{つまり } \sigma_s \propto E^4 \cdots (1)$$

粒子が小さい場合、散乱光強度はエネルギーの4乗に比例することが分かる。

また、グラファイトに関してはグラファイト表面の反射光を測定していると考えられるので以下の式より屈折率より反射率の関係を求めることが出来る。

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \cdots (2)$$

n: 屈折率, κ : 複素屈折率の虚部

グラファイトの場合、n, κ の定数のみであるから反射率Rはエネルギーに依存しない。

(1), (2)にから、2つのサンプルの反射光強度の比（ブラックダイヤモンドの場合は散乱光強度）を取った場合、

$$\text{反射光強度比: } \frac{\sigma_s}{R} \propto E^4$$

となり、エネルギーの4乗に比例すると推測できる。

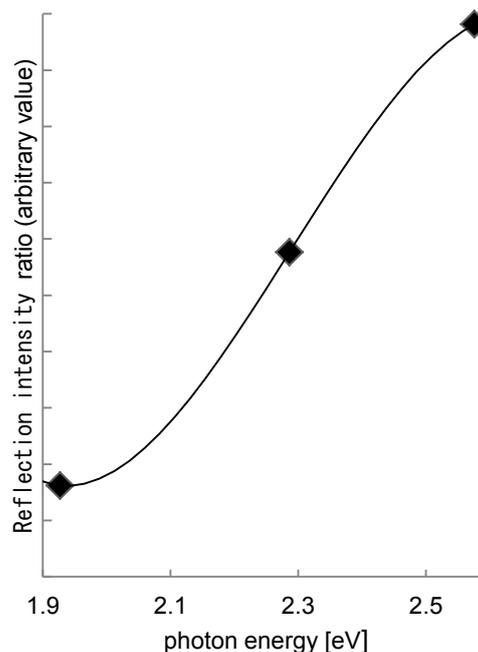


図3 ブラックダイヤモンド/グラファイトの反射光強度比と4次関数近似グラフ

図3はブラックダイヤモンドの反射光強度をグラファイトの反射光強度で割った比率[反射光強度比: $\frac{\sigma_s}{R}$]を4点と4次関数の近似グラフである。4点はPhoton Energyが1.93eV, 2.29eV, 2.58eVである。

エネルギー依存性が無ければ、一直線のグラフとなるはずであるが、高エネルギー側になるほどブラックダイヤモンドの反射光強度が上がっているためにこの様なグラフとなる。 $\frac{\sigma_s}{R} \propto E^4$ が成り立っており、ブラックダイヤモンド結晶中ではレイリー散乱が起こりエネルギー依存性を持つ事が原因と考えられる。

4、まとめ

天然グラファイトとブラックダイヤモンドへ白色光を照射し、反射光スペクトルを測定・比較した。その結果両サンプル内には Fe^{3+} イオン、 Fe_2O_3 が含まれる。また、ブラックダイヤモンドにはエネルギー依存性があると考えられ、それはグラファイト粒子による散乱であると思われる。

参考文献

- [1] K. Tanaka and N. Nemoto, P48
(ICOOPMA 2012 proceeding).
- [2] TOMEI DIAMOND Product Guide
- [3] T. Uda and A. Imatake, J. Phys. Soc.
Japan 25 (1970) 387.
- [4] E. A. Taft and H. R. Philipp, Phys.
Rev. Letters 138 (1965) A197.