

# LPHT 処理されたピンク CVD 合成ダイヤモンド

リサーチ室 北脇 裕士、久永 美生、山本 正博、江森 健太郎、岡野 誠

最近、中央宝石研究所(CGL)東京支店にグレーディング 依頼で1個のピンク色の石が供された。この石は0.192ctの マーキーズ・ブリリアントカットが施されたルースで、検査の 結果、LPHT 処理が施された CVD 合成ダイヤモンドであるこ とが判った。

このダイヤモンドは視覚的には同系色の天然ダイヤモンドと 識別できないが、赤外領域の分光スペクトルにおいて 3124、 3030、2948、2937、2901、2870、2812、2726cm<sup>-1</sup> に CVD 合成に特徴的な C-H 伸縮振動吸収が見られた。また、 近赤外領域にも 8532、7917、7802、7534、7353cm<sup>-1</sup>



図 1 :LPHT処理されたCVD合成ダイヤモンド Fancy Brown Pink相当、0.192ct

などの水素に関連した複数のピークが検出された。これらとフォトルミネッセンス(PL)分析で検出された H3、NV センタなどの光学中心との組み合わせから、結晶成長後に 1500-1700℃程度の LPHT 処理が施されたことが推定される。

近年、CVD 合成ダイヤモンドは、結晶育成技術の向上と成長後の処理により、様々な色が作り出され ている。これらは標準的な鑑別手法のみでは識別が困難であるが、ラボラトリーにおける赤外分光分析、 低温下での PL 分光分析や DiamondView<sup>™</sup> による紫外線蛍光像の観察などの洗練された分析を行うこ とによって、確実に鑑別することが可能である。

# 背景

ピンク・ダイヤモンドは、ファンシー・カラー・ダイヤモンドの中でもとりわけ人気が高い。それ故に人 工的にダイヤモンドをピンク色にする数々の手法が昔から試みられてきた。ピンク色の CVD 合成ダイヤ モンドも 2010 年頃から宝石市場で見られるようになり、その詳細な特徴が報告されている(文献 1,文 献 2)。これらのピンク色は、CVD 合成後に褐色味を除去するための HPHT 処理が施され、その後に電 子線照射と低温下のアニーリング(熱処理)が組み合わされた複合的な処理(マルチ・プロセス)によ り生み出されている。これとは別に結晶成長後に放射線照射を伴わない LPHT のみが施されたピンク CVD 合成石の報告もあるが(文献 3)、これまで市場で見かけることはほとんどなかった。

#### LPHT 処理

CVD 合成ダイヤモンドの多くは高速度成長のために窒素を意図的に添加して育成される(文献 4)。 結晶中に取り込まれた窒素は他の欠陥と結びついて宝石として魅力的でない褐色の原因となる。これら の褐色味は 1600℃以上の高温で熱処理すると除去できることがわかっている(文献 5)。商業的には熱 処理の効果を最大限に引き上げ、さらに加熱時間を短縮するために 1900-2200℃の高温が利用され ている(文献 5, 文献 6)。しかしながら、このような高温に晒されると、ダイヤモンドはグラファイト化したり、破損したりするため、通常は熱力学的に安定な圧力が加えられる。これがいわゆる HPHT 処理である。一方、圧力は300torr(<3.99×10<sup>-5</sup>GPa、大気圧以下)程度で、水素プラズマ中(CVD合成装置内)において 1400-2200℃の加熱を行うことでグラファイト化を防ぐ技術が開発されている(文献 6, 文献 7)。これが LPHT(Low Pressure High Temperature)処理で、結晶育成に用いたチャンバー内で処理することができる。したがって、HPHT処理に不可欠な高圧発生装置を用いないため、CVD合成ダイヤモンドの製造者にはコスト面のメリットがある。これまで宝飾用の CVD 合成ダイヤモンドには主にHPHT処理が利用されていたが、今後、技術開発とともに LPHT処理が普及する可能性がある。その際、LPHT処理されたダイヤモンドの光学欠陥は、HPHT処理のものと異なる場合があることに注意が必要である。

#### 試料と分析方法

色の起源とグレーディングのために供されたピンク色のダイヤモンドの検査を行った(図 1)。重量は 0.192ct でマーキーズ・ブリリアントカットが施されていた。カラーグレードおよびクラリティグレードは 経験をつんだ CGL のダイヤモンドグレーディングスタッフにより GIA のグレーディングシステムを用いて 行われた。外部特徴および包有物の観察には Motic 製の双眼実体顕微鏡 GM168 を用いた。紫外線蛍 光の観察にはマナスル化学工業製の標準的な 4 ワットの長波紫外線ライト(365nm)と短波紫外線ライ ト(253.6nm)を用いて完全な暗室にて行った。紫外-可視-近赤外分光分析には日本分光製 V570 を用いて分析範囲は 220nm-1100nm、バンド幅 2.0nm、分解能 0.5nm、スキャンスピード 400nm/min で室温にて測定を行った。同様に 340nm-800nm の分析範囲は、日本分光製 V670 を 用いて液体窒素を用いて低温下での測定も行った。赤外分光分析には日本分光製 FT/IR4100を用いて 分析範囲は 7500-400 cm<sup>-1</sup>、分解能は 4.0cm<sup>-1</sup>および 1.0cm<sup>-1</sup>で、それぞれ 512 回の積算回数で測 定を行った。フォトルミネッセンス(PL)分析には Renishaw 社製 inVia Raman Microscope を用い て 457nm、488nm、514nm、633nm および 830nm の各波長のレーザーを励起源に液体窒素に 浸漬した状態で分析を行った。さらに、Diamond Trading Company (DTC) 製の DiamondPlus<sup>TM</sup> によ る検査と DiamondView<sup>TM</sup> による紫外線ルミネッセンス像の観察を行った。

### 結果

#### ◆カラーおよびクラリティ

カラーは Fancy Brown Pink\*相当とグレードされた。クラリティは VS1\*相当であった。(\*日本国内 においては、宝石鑑別団体協議会(AGL)の規約により、合成ダイヤモンドのグレーディングは行ってい ない)

#### ◆拡大検査

肉眼ではクリーンであったが、顕微鏡下においてパビリオンファセットに黒色化した小さなフェザーが 見られた(図2)。このフェザーがテーブル側から観察した際にスターファセットに映りとして見られ、これ がクラリティの要因となっていた。フェザーの黒色化が成長時によるものか LPHT 処理に関連したものか は不明である。また、テーブル面にはスクラッチや酸化膜(burn mark)のような荒い研磨の状態が見 られた(図3)。

#### ◆歪複屈折

交差偏光板を用いた顕微鏡観察において、CVD 合成に特徴的な筋模様の歪複屈折(低次の白黒の干 渉色)が認められた。これらは結晶の成長方向に平行に伸長したもので(図 4a)、主に種結晶と成長結 晶の界面から引き継がれた線状欠陥(ディスロケーション)によるものと思われる。しかし、成長面に対 して垂直方向に観察した場合は細かく交差する網目模様が観察され(図 4b)、天然Ⅱ型ダイヤモンドの"タ タミ構造"に酷似するため解釈には注意を要する。







図3:テーブル面に見られるスクラッチと酸化膜





図 4 :交差偏光下の歪複屈折。 a)CVD合成特有の1方向に伸張した歪複屈折が見られる b)方向を変えて観察すると交差する網目様の構造が見られる

## ◆紫外線蛍光

長波・短波ともにオレンジ濁蛍光が観察された。蛍光強度は弱~中程度であったが、概して長波より も短波の方が強かった。燐光は観察されなかった。

## ◆紫外-可視-近赤外分光分析

室温での測定において、270nm 付近と 520nm 付近に幅広い吸収が認められた(図 5)。270nm の 吸収は置換型単原子窒素(C センタ)によるものと思われるが(文献 8)、520nm の吸収については定 かではない。文献 9 は As grown の褐色 CVD 合成ダイヤモンドに 270nm、360nm および 515nm の 吸収が見られ、515nm バンドは NVH<sup>0</sup> に起因するのではないかとしている。

液体窒素を用いて低温下で測定すると、637nm (NV<sup>-</sup>) に明瞭な吸収が認められた。この他に 419nm、667nm および 684nm にきわめて弱いピークが検出された(図 5)。



図5:紫外-可視-近赤外吸収スペクトル(室温および液体窒素温度)。置換型単原子窒素に由来する270nmピークと NVH<sup>0</sup>由来の520nmのブロードなピークが見られる

#### ◆赤外分光分析

1130cm<sup>-1</sup>、1344cm<sup>-1</sup>および 1332cm<sup>-1</sup>に置換型単原子窒素に起因するピークが検出された (図 6)。 1130cm<sup>-1</sup>と1344cm<sup>-1</sup>は中性の電荷状態 N<sub>s</sub><sup>0</sup>によるものであり (文献 10)、1332cm<sup>-1</sup>は正の電荷状 態 N<sub>s</sub><sup>+</sup>に関連するものである (文献 11)。この他に 1374、1362、1353、1296cm<sup>-1</sup>のピークが検出 された。同様のピークは文献 8, 文献 11 にも報告されている。

また、3200cm<sup>-1</sup> ~ 2800 cm<sup>-1</sup> に C-H 由来の吸収と考えられる複数のピークが検出された(図 6)。 これらのピーク波数は 3123、3030、2948、2937、2901、2870、2812、2726 cm<sup>-1</sup> であった。 このような C-H 伸縮振動吸収は、天然ダイヤモンドには見られず、CVD 合成に特有のものである(文献 6, 文献 13)。このうち 3123 cm<sup>-1</sup> ピークは NVH<sup>0</sup> に起因すると考えられており(文献 6)、通常の HPHT 処理後に消失する(文献 5)。また、CVD 合成ダイヤモンドの HPHT 処理後に出現するとされる 3107 cm<sup>-1</sup> (N3VH)(文献 13, 文献 14) は検出されなかった。

さらに近赤外領域に 8532、7917、7802、7534、7353、6963、6828、6425、5225、4886、 4672、4336 cm<sup>-1</sup> の水素に関連したピークが複数検出された(図 7)。これらと同様のピークは文献 12 のオレンジ~ピンクの CVD 合成ダイヤモンドに報告されている。



図6:赤外吸収スペクトル。CVD 合成特有の水素関連のピークが多数見られる



図7:近赤外吸収スペクトル。CVD 合成特有の水素関連のピークが多数見られる

# ◆フォトルミネッセンス分析

514nm レーザーと 633nm レーザー励起による PL スペクトルを図 8 に示す。非常に強い 575nm (NV<sup>o</sup>) および 637nm (NV<sup>-</sup>) が検出された。514nm レーザー励起による両者のピーク強度は同程度で、 ラマン線強度に対してそれぞれ 45 倍以上あった。未処理の CVD 合成の特徴とされる 596.4nm と 597.0nm のダブレットのピーク (文献 12, 文献 14) は検出されなかった。521.4、528.0、529.1、532.0、533.0、534.9、536.5、539.6、540.3、544.4、552.8、553.5、563.8 および 555.7nm に帰属不明の小さなピークが検出された(一部は図示していない)。736.4 / 736.8nm (SiV<sup>-</sup>) が 633nm レーザー励起においてのみ検出された。737nm ピークは合成装置由来の Si 起源であり、CVD 合成ダイヤモンドの特徴として理解されている(文献 5, 文献 14)。633nm レーザー励起では 769.7、796.8、816.9、822.4、833.5、848.2、881.2 および 902.7nm の小さなピークが検出された。



図8:514nm および 633nm レーザー励起による PL スペクトル。非常に強い 575nm (NV<sup>0</sup>) および 637nm (NV<sup>-</sup>) と 737nm (SiV<sup>-</sup>) が検出された



図9:NV センタの PL ピークの FWHM。マルチプロセスのピンク CVD 合成よりも FWHM の値が大きい

図9に637nm (NV<sup>-</sup>) および575nm (NV<sup>0</sup>)の半値全幅(FWHM)の関係を示す。空孔を伴う欠陥 のゼロフォノン線(ZPL)のFWHM は局地的な歪が増すと幅が広くなることが知られており、しばしばダ イヤモンド中の歪を調べるために利用されている(文献15)。過去にCGLで分析した天然II型ダイヤモ ンドの褐色系133個、ピンク系70個とマルチプロセスによるピンクCVD合成ダイヤモンド5個を同時 にプロットした。天然II型ダイヤモンドの褐色系のNVセンタの半値全幅(FWHM)は0.2~0.7nm 程度の狭い領域にプロットされているが、ピンク系のものは褐色系とかなりの部分が重複するものの、 0.8nm 以上の領域にプロットされる一群が見られる。マルチプロセスによるピンク色のCVD合成ダイヤ モンドは、0.3~0.4nm 程度の狭い領域にプロットされたが、本研究のLPHT処理ピンクCVD合成ダ イヤモンドは637nm (NV<sup>-</sup>)が0.68nm、575nm (NV<sup>0</sup>)が0.64nmであった。したがって、検査数は 少ないものの、マルチプロセスのピンクCVD合成ダイヤモンドよりも今回検査したLPHT処理のピンク CVD合成ダイヤモンドは内在する歪が大きく、成長プロセスに何らかの相違があることが明らかである。

830nm レーザー励起による PL スペクトルを図 10 に示す。849.9nm の強いピークの他に 853.2、 864.6、869.2、875.5、908.7nm に鋭いピークが認められた。また、880、903、953nm にやや幅 の広いピークが検出された。985.7nm には H2 と思われる弱いピークが検出された。





-6-

488nm レーザーと 457nm レーザー励起による PL スペクトルを図 11 に示す。503.2nm (H3)、 575nm (NV<sup>o</sup>) および 637nm (NV<sup>-</sup>) の強いピークが検出された。488nm レーザー励起による NV<sup>o</sup> / H3 の強度比は 8.8 であった。467.6、479.3、480.3、483.4、488.3、491.9、494.1、494.9、 498.8nm および 500.3nm に弱いピークが検出された(図に数値は記入していない)。



図 11:457nm および 488nm レーザー励起による PL スペクトル。488nm レーザー励起による 575nm (NV<sup>0</sup>) / 503.2 (H3) の強度比は 8.8 であった

#### ♦DiamondPlus<sup>™</sup>

DiamondPlus<sup>™</sup> は DTC により開発され、2009 年から市販されている II 型ダイヤモンドの HPHT 処 理を粗選別するためのコンパクトな装置である。この装置では 15 秒以内の測定時間で "PASS" あるい は "REFER" などと結果が表示される。"PASS" は天然で未処理のダイヤモンドであるが、"REFER" と 表示されたものは更なるラボラトリーの検査が必要である。また、この装置は CVD 合成ダイヤモンドの 検出にも対応しており、737nm のピークを検出すると "REFER (CVD SYNTHETIC?)" と表示されるとと もに正規化された強度が表示される。

今回の試料は繰り返し 5 回測定を行ったが、すべて "REFER (CVD SYNTHETIC?)" と表示され、一度も "PASS" とは表示されなかった。同時に表示される正規化された数値は 0.283 ~ 0.937 であり、 平均値は 0.491 であった。

#### ◆紫外線ルミネッセンス法

DiamondView<sup>™</sup> の波長の短い (<225nm) 強力な紫外線を用いて検査を行なった。テーブル方向 からの観察においては、NV センタに因ると思われるほぼ均一なオレンジ色の発光が見られたが、成長 構造を示す特徴は認められなかった (図 12a)。0.01 秒後の燐光には H3 に因ると思われる緑色が優 勢の発光色が観察された (図 12b)。パビリオン側の観察では、オレンジ色の発光とともに CVD 合成に 特有の線模様が観察された (図 12c)。CVD 合成ダイヤモンドは、基盤の {100} 面にごく小さなオフ角 をつけたステップフロー成長により、結晶の表面上において層状に順次積層しながら大きくなる。ダイヤ モンドの形成において、わずかなあるいは一時的な障害が生じると成長面に影響し、そこに蛍光を発す る光学欠陥が集中するため、これらが縞模様として見られることとなる (文献 14)。

-7-



図 12: DiamondView<sup>™</sup> による紫外線ルミネッセンス像。 a) オレンジ色の蛍光色 b) 0.01 秒後の燐光 c) パビリオン側からはオレンジ色の蛍光色に加えて CVD 合成特有の線模様が見られた

#### 考察

現在市場で見られる CVD 合成ダイヤモンドの多くは、成長速度を速めるために意図的に微量の窒素 が添加されている(文献 4)。このような高速度成長は結果として褐色味を呈する原因となるため、それ を除去する目的で HPHT 処理が施されている(文献 5)。また、市場で見られるピンク色の CVD 合成ダ イヤモンドは、HPHT 処理後に電子線照射と低温でのアニーリングを組み合わせたマルチプロセスが施 されている(文献 1, 文献 2)。

本研究の CVD 合成ダイヤモンドは、紫外-可視-近赤外分光分析において置換型単原子窒素に起因 する 270nm 付近の幅広い吸収と、PL 分析における非常に強い NV センタが検出されており、意図的に 窒素添加が行われたことは明らかである。しかし、マルチプロセスのピンク CVD 合成ダイヤモンドに見 られる 1450 cm<sup>-1</sup> (H1a)、741.1nm (GR1)、594.3nm、393.5nm (ND1) などの照射に関連したピー クは検出されなかった。紫外-可視-近赤外分光分析において 520nm を中心とする幅広い吸収と NV が検出されており、これらが Brown Pink の色の原因と考えられる。

赤外分光分析において 3200 cm<sup>-1</sup> ~ 2800cm<sup>-1</sup> に複数の C-H 由来の吸収と考えられるピークが検出 された。これらのピークは窒素を意図的に添加して成長させ、HPHT 処理を施した CVD 合成ダイヤモン ドに見られるものである(文献 6, 文献 13)。これらのうち 2901、2870、2812 cm<sup>-1</sup> のピークは熱処 理の温度が高くなるほど高波数側にシフトすることが知られている(文献 6, 文献 13)。文献 13 は 1900℃の HPHT 処理後に 2902、2872 cm<sup>-1</sup> のピークが検出され、2200℃の処理後に 2905、 2873 cm<sup>-1</sup> にシフトしたとしている。我々が独自に行った CVD 合成ダイヤモンドの HPHT 処理実験(未 公表)においても 1600℃の処理で 2902、2871 cm<sup>-1</sup> に検出されたピークは 2300℃の処理において 2907、2873 cm<sup>-1</sup> にシフトした。また、2901、2870、2812 cm<sup>-1</sup> のピークシフトは熱処理時の圧力 にも関係しており、我々が行った実験(未公表)では、処理温度が同じ 1600℃においても圧力が 7GPa の高圧力下では 2902、2871、2819 cm<sup>-1</sup> であったが、周囲圧力下では 2900、2868、2813 cm<sup>-1</sup> であった。したがって、今回の研究試料は 1600℃程度の LPHT 処理が施された可能性が示唆さ れる。

3123 cm<sup>-1</sup> のピークは NVH<sup>0</sup> に関連しており、成長後の CVD 合成ダイヤモンドには見られるが、 HPHT 処理で消失することが知られている(文献 5)。しかし、1600℃の LPHT 処理後には消失せずに 検出されている(文献 6)。我々の実験(未公表)においても、1600℃/7GPa で 3123 cm<sup>-1</sup> ピークは 消失したが、1600℃/ 周囲圧力では消失せずに検出された。また、3107 cm<sup>-1</sup> (N3VH) は成長後の CVD 合成ダイヤモンドには見られないが、1700℃以上の HPHT 処理後に出現することが知られている (文献 13, 文献 14)。 H3 センタは成長後 の CVD 合成ダイヤモンドには見られないが、1500℃以上の HPHT 処理後に導入されることが知られている(文献6,文献13)。文献6は1970℃でLPHT処理した後はNV<sup>0</sup>>H3であったが、2030℃で HPHT 処理した後は NV<sup>0</sup><H3 とその比率が逆転することを見出している。本研究での CVD 合成ダイヤモンドは明瞭な H3 センタが検出されたが、NV<sup>0</sup> に比較して弱く、処理温度は最大でも 2000℃以下であったと推定できる。

文献 16 によると、本研究の紫外-可視吸収スペクトルで見られた 667nm と 684nm ピークは結晶育 成後に LPHT 処理を施すことで出現する。また、赤外領域の 1374 cm<sup>-1</sup> のピークは結晶成長後の CVD 合成ダイヤモンドを周囲圧力下において 1700℃以上で加熱(LPHT 処理)した後にのみ出現する。さ らに、文献 16 により、7917、7804 cm<sup>-1</sup> ピークは周囲圧力、1300-1600℃の温度範囲で出現する ことが確かめられている。本研究ではこれらのピークが検出されており、HPHT 処理ではなく、LPHT 処 理が施されていることを強く示唆している。以上の検出された(あるいは検出されない)光学欠陥の組 み合わせなどから、本研究におけるピンク CVD 合成ダイヤモンドの LPHT 処理の温度範囲は 1500-1700℃程度と推定される。

### まとめ

グレーディングに供されたピンク色の石を検査した結果、LPHT 処理が施された CVD 合成ダイヤモン ドであることがわかった。赤外領域の分光スペクトルによる 3124、3030、2948、2937、2901、 2870、2812、2726cm<sup>-1</sup> のピーク、PL 分析による 737nm ピークの検出および DiamondView<sup>™</sup> に よる積層成長の痕跡は CVD 合成を示唆するものである。しかし、一般的なマルチプロセスのピンク色 CVD 合成に見られる 1450 cm<sup>-1</sup> (H1a)、741.1nm (GR1)、594.3nm、393.5nm (ND1) などの照射 に関連したピークは検出されなかった。赤外領域の 7917、7804、1374 cm<sup>-1</sup> と可視領域の 667nm と 684nm の吸収ピークが検出され、これらは LPHT 処理された特徴である。

これまで宝飾用の CVD 合成ダイヤモンドの色の改善には主に HPHT 処理が利用されていたが、技術 開発とともに LPHT 処理が普及する可能性がある。鑑別技術者にとっては LPHT 処理されたダイヤモン ドの光学欠陥に対する理解が新たに必要となろう。

# 謝辞

液体窒素温度による紫外−可視分光分析には AGT ジェムラボラトリーの齊藤宏氏にご協力いただきま した。ここに謝意を表します。◆

# 文献

1. Kitawaki H., Abduriyim A., Kawano J., Okano M. (2010) Identification of CVD-grown synthetic melee pink diamond. Journal of Gemmology, vol.32, No.1-4, pp23-30

2. Wang W., Doering P., Tower J., Lu R., Eaton-Magaňa S., Johnson P., Emerson E., Moses T. (2010) Strongly Colored . Pink CVD Lab-Grown Diamonds. G&G, vol.46, No.1, pp4-17

3. Moe K.S., D' Haenens-Johansson U., Wang W. (2015) LPHT-annealed pink CVD synthetic diamond. G&G, Vol.51, No.2, pp182-183

4 . The ije F.K., Schermer J.J. and Enckevort W.J.p. (2000) Effect of nitrogen impurities on the CVD growth of diamond: step bunching in theory and experiment. Diamond and Related Materials, vol.9, pp1439–1449

5. Wang W., and Moses T.M. (2011) Gem quality CVD synthetic diamonds from Gemesis. G&G, vol.47, No.3, pp227–228  $\,$ 

6. Meng Y.F., Yan C.-S., Lai J., Krasnicki S., Shu H., Yu T., Ling Q., Mao H.K., Hemley R.J. (2008) Enhanced optical properties of chemical vapour deposited single crystal diamond by low-pressure/

high-temperature annealing. Proceeding of the National Academy of Sciences, vol.105, No.46, pp17620-17625

7. Liang Q., Yan C.-S., Meng Y., Lai J., Krasnicki S., Mao H.-K., Hemley R.J. (2009) Recent advanced in high-growth rate single-crystal CVD diamond. Diamond and Related Materials, vol.18, pp698-703

8. Dyer H B., Raal F A., Du Preez L., Loubser J H N. (1965) Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond. Philosophical Magazine, Vol.11, No.112, pp763-774

9. Khan R. U.A., Martineau P.M., Cann B.I., Newton M.E., Dhillon H.K., Twitchen D.J. (2010) Color alterations in CVD synthetic diamond with heat and UV exposure: Implications for color grading and identification. G&G, vol.46, No.1, pp18–26

10. Collins A.T. (1978) Migration of nitrogen in electron-irradiated type Ib diamond. Journal of Physics C: Solid State Physics, vol.11, No.10, ppL417–L422

11. Lawson S.C., Fisher D., Hunt D.C., Newton M.E. (1998) On the existence of positiv.ely charged single-substitutional nitrogen in diamond. Journal of Physics: Condensed Matter, vol.10, No.27, pp6171-6180

12. Wang W., Hall M.S., Moe K.S., Tower J., Moses T.M. (2007) Latest generation CVD-grown synthetic diamonds from Apollo Diamond Inc. G&G, Vol.43, No.4, pp294–312

13. Charles S.J., Butler J.E., Feygelson B.N., Newton M.E., Carroll D.L., Steeds J.W., Darwish H., Yan C.-S., Mao H.K., Hemley R.J. (2004) Characterization of nitrogen doped chemical vapour deposited single crystal diamond before and after high pressure, high temperature annealing. Physica Status Solidi (a), vol.201, No.11, pp2473-2485

14. Martineau P.M., Lawson S.C., Taylor A.J., Quinn S.J., Evans D.J.F., and Crowder M.J. (2004) Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD). G&G, vol.40, No.1, pp2-25

15. Fisher D., Evans D. J. F., Glover C. Kelly C. J., Sheehy M.J. and Summerton G.C. (2006) The vacancy as a probe of the strain in type II a diamonds. Diamond and Related Materials, vol.15, pp1636–1642

16. Twitchen D.J., Matineau P.M., Scarsbrook G.A. (2007) coloured diamond. Patent publication number US2007079752

# ダイヤモンドに検出される主要な光学欠陥について

空孔

リサーチ室 江森健太郎

ダイヤモンドの天然・合成、HPHT 処理や照射処理といった鑑別を行うには、ダイヤモンドに含まれ る各種光学欠陥の理解が必要不可欠です。単一の光学欠陥が、天然・合成、処理と1対1対応するも のではなく、複数の光学欠陥の組み合わせ、状態、量によって鑑別を行う必要があります。またダイヤ モンドに関する文献等では光学欠陥の名称とその構造等については読み手が理解しているものとして記 載されています。ここでは、それらの文献を読む、もしくはダイヤモンドの鑑別を行うための必須の知識 として、主要な光学欠陥と検出手法について簡単に紹介します。

なお、光学欠陥の構造を説明する図で使用する記号は以下の通りです。それぞれの記号は原子1個 を示します。



炭素







ホウ素



GR1センタ



ダイヤモンド中の電荷を持たない空孔です。空孔は、本来炭素原 子があるべき場所に炭素及び他の元素が入っておらず、空の状態 です。この空孔は自然界および人為的な放射線照射によって作り 出すことができます。紫外可視分光及びフォトルミネッセンス分 析によって検出することができ、740.9nm、744.4nm 及びそれに 関係するバンド(赤~黄色部)に表れ、その結果青色の着色原因 になります。

Cセンタ



単一の置換型窒素です。置換型窒素というのは、ダイヤモンドを 構成する炭素原子を 1 つの窒素原子に置き換えたものです。C セ ンタの場合、1つの炭素を窒素で置き換えるだけですので、その 窒素の周囲は炭素が 4 つ、ということになります。C センタを有 するダイヤモンドは Ib 型と呼ばれます。Ib 型は天然では非常に稀 ですが、高温高圧合成ダイヤモンドではきわめて一般的です。後 述する A センタ及び B センタを高温高圧(HPHT) アニーリング することで作り出すこともできます(アニーリングとは焼きなま しのことです)。この光学欠陥はフーリエ変換型赤外分光分析装置 (以下 FT-IR) を用いると 1130cm<sup>-1</sup> の箇所に強い吸収として検出 され、1296 及び 1045cm<sup>-1</sup> に小さな吸収を伴います。この光学欠 陥の存在により青〜紫色が吸収され、濃い黄色の原因となります。

-11-

Aセンタ



2つの置換型窒素のペアと考えられており、この光学欠陥は天然 ダイヤモンドの多くに見られます。この光学欠陥を有するダイヤ モンドは IaA 型と呼ばれます。この光学欠陥は FT-IR によって 1282cm<sup>-1</sup> に吸収として検出されます。この光学欠陥はダイヤモン ドの色には影響を及ぼしません。

Bセンタ (4N-V)



1つの空孔を取り囲む 4 つの置換型窒素から成る光学欠陥だと考 えられており、天然ダイヤモンドに存在します。この光学欠陥を 有するダイヤモンドは IaB 型と呼ばれます。FT-IR によって 1175cm<sup>-1</sup> に吸収として検出されます。この光学欠陥も A センタ 同様、ダイヤモンドの色には影響を及ぼしません。

N3 センタ (3N-V)



1 つの空孔とそれに隣接した 3 つの置換型窒素から成ると考えら れている光学欠陥で、「ケープ」系ダイヤモンドに見られます。紫 外可視分光、フォトルミネッセンス分析により、415.2nm に吸収 及び発光として検出されます。この光学欠陥は宝石品質の天然ダ イヤモンドの普遍的な黄色味の原因でもあります。

H2, H3 センタ



1つの空孔とそれに隣接した 2 つの置換型窒素から成ると考えら れている光学欠陥です。電荷を持たないものが H3 センタ、マイ ナスの電荷を持つものが H2 センタになります。H2 センタ、H3 センタは天然ダイヤモンドにも見られますが、放射線照射後のア ニーリングおよび高温高圧アニーリングによって生じます。 H2 センタはフォトルミネッセンス分析において 986.3nm の発光、 H3 センタは紫外可視分光、フォトルミネッセンス分析において 503.2nm に吸収及び発光として検出することができます。 H3 センタは可視光で励起され緑色の蛍光を発する為、地色が黄色 ~褐色であっても可視蛍光により緑味を帯びます。 H4 センタ



B センタ (上記参照) に 1 つ空孔を隣接させた構造であると考えら れている光学欠陥です。紫外可視分光、フォトルミネッセンス分 析によって 496.2nm に吸収及び発光として検出されます。この光 学欠陥は、天然及び放射線照射後のアニーリングによって発生し ます。

この光学欠陥は緑色の原因となります。

NV センタ



1つの空孔と1つの置換型窒素から成ると考えられている光学欠陥です。電荷を持たないもの (NV<sup>o</sup>) とマイナスの電荷を持つもの (NV<sup>-</sup>) があります。

NV<sup>0</sup>は天然ダイヤモンドにも見られますが、放射線照射後のアニー リングによって発生する光学欠陥で、紫外可視分光、フォトルミ ネッセンス分析によって、575nm に吸収及び発光として検出され ます。

また、NV-も天然ダイヤモンドにも見られますが放射線照射後の アニーリング及び高温高圧アニーリングによって生じる光学欠陥 で紫外可視分光、フォトルミネッセンス分析によって、637nm に 吸収及び発光として検出されます。

NV<sup>0</sup> センタは元のダイヤモンドが天然・合成に関係なく、人為的 処理のピンク色の原因となります。また、高速度成長させた無色 の CVD 合成ダイヤモンドに見られます。

3H センタ



ダイヤモンドの結晶格子間に入り込んだ炭素原子だと考えられて いる光学欠陥です。自然界及び人為的照射で作り出すことができ ます。紫外可視分光、フォトルミネッセンス分析によって 503.4nmに吸収及び発光として検出されます。 この光学欠陥は緑色の原因となります。

Si-V センタ



ケイ素原子と空孔が並んでいると考えられている光学欠陥です。 ケイ素原子は炭素原子を置換することはできないため、空孔2つ の間に入り込む構造を取ります。

この光学欠陥はCVD合成ダイヤモンドに特徴的な光学欠陥ですが、 天然ダイヤモンドにも稀に存在します。この光学欠陥はフォトル ミネッセンス分析によって、737nmに発光として検出されます。 ホウ素



置換型のホウ素原子によると考えられている光学欠陥です。ホウ 素を含むダイヤモンドは一般的に IIb 型ダイヤモンドとして知られ ており、通常、青色の色因となります。最近の無色の HPHT 合成 石にもしばしば見られます。FT-IR において 2803cm<sup>-1</sup> に吸収とし て検出されます。

水素

水素が存在することによる光学欠陥で、構造については知られて いませんが、この光学欠陥は黄色、紫色の原因となることがあり ます。FT-IR において複数の吸収が見られますが、3107cm<sup>-1</sup> が良 く知られています。

cm-1 について

光は波動(波)と粒子の性質の2つをあわせ持ちます。「cm<sup>-1</sup>」は波の波長を表す単位の1つです。一般的 に「カイザー」と読み、1 cm の間に何個の波があるか、というものを表す単位です。波の波長を表すために、 ここでは「nm(ナノメートル; 1 m の 10 億分の1、すなわち 0.0000000001m)」も使用します。例えば 1000cm<sup>-1</sup>は10000nmに相当します。なお、人間が見ることができる光の波長は360nm~830nmくらいで、 これを cm<sup>-1</sup>に変換すると約 12000cm<sup>-1</sup> ~ 28000cm<sup>-1</sup>に相当します。◆

# 中央宝石研究所の各種セミナー

各種セミナースケジュール	4月	5月	6月
ベーシックコース (東京)	$5 \sim 6$	1 0~1 1	$7 \sim 8$
ベーシックコース (大阪)	$1 9 \sim 2 0$		$1 4 \sim 1 5$
ダイヤモンドコース(東京)	1 2~1 3	$1\ 7 \sim 1\ 8$	2 1~2 2
	$25 \sim 26$		
ダイヤモンドコース(大阪)			
博多 ダイヤモンドコース		2 2~2 3	
宝石鑑別コース (東京)			$25 \sim 26$
パールグレーディングコース(東京)	1 7	2 5	1 2

※上記日程は都合により変更となることがありますので、あらかじめお問合わせの上お申し込みください。

## 受講料(税込)

ベーシックコース	(2日間)	¥25,	000+消費税
ダイヤモンドコース	(2日間)	¥25,	000+消費税
パールグレーディングコース	(1日)	¥12,	000+消費税
宝石鑑別コース	(2日間)	¥30,	000+消費税
		1 TH 1 1	

※ 一度ご入金いただきました受講料のご返金は致しかねます。予め御了承下さい。

#### セミナー時間

【東京】10:00~17:00 【大阪】10:30~17:00 (会場都合による) 【博多】10:00~16:30 (会場都合による・開催最低人数5名)



教育部:〒110-0005 東京都台東区上野 5-15-15 中田ビル 5 階 TEL 03-3837-0855 / FAX 03-3839-1455

# <sub>メトラー・トレド</sub> カラット天びん&グラム天びん

# 緊急時も安心!電池も使える!

災害等の緊急時や電源のない所でも、乾電池によるオペレーションが可能。 使用場所を限定しません。

JP シリーズは、全自動調整機構(FACT)を搭載しており、天びん周辺の温度変化を察知し、 天びんが自動で調整します。



♦ JP 7 0 3 C						
	定	価	¥ 1	86,	000	(税別)
	販売価	i格	¥ 1	63,	600	(税別)
♦ JP	160	<b>3 C</b>				
	定	価	¥ 2	00,	000	(税別)
	販売価	i格	¥ 1	75,	000	(税別)
♦ JS	120	<b>3 C</b>				
	定	価	¥ 1	69,	000	(税別)
	販売価	i格	¥ 1	48,	500	(税別)

モデル	最小表示	ひょう量	繰り返し性	計量皿サイズ (mm)	インターフェイス	調整方法
JP 703C	03C 603C 0.001ct (0.1mg)	700ct ( 140g )	0.001ct (0.1mg)	φ 90	2 x RS232	FACT
JP 1603C		1600ct ( 320g )	0.001ct (0.1mg)	φ 90	2 x RS232	FACT
JS 1203C	0.001ct (0.1mg)	1200ct ( 240g )	0.001ct (0.1mg)	φ 90	RS232	内臓分銅による ワンタッチ調整

