

【 48 】

| | |
|---------|--|
| 氏 名 | 杉 淵 清 すぎ ぶち きよし |
| 学位の種類 | 理 学 博 士 |
| 学位記番号 | 論 理 博 第 216 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 42 年 9 月 23 日 |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当 |
| 学位論文題目 | Photosensitive Electron Spin Resonance of Sn³⁺ and Photoconductivity in Zinc Sulfide (硫化亜鉛中のSn ³⁺ の光感性電子スピン共鳴) |

論文調査委員 (主 査)
教 授 高 橋 勲 教 授 富 田 和 久 教 授 長 谷 田 泰 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

固体中の S 状態の常磁性イオンの g-factor の値の自由電子のスピン値からのズレ (g-shift) は当然小さいのであるが、実測では実験誤差以上の値を持ち、母体結晶によって正又は負の向きを取ることが示されている。このような g-shift の説明は二三試みられてはいるが成功はしていないのである。

最近に至り I. Fidone と K. W. H. Stevens により、スピン-軌道相互作用による電荷移動の過程が g-shift に寄与するだろうことが提案された。この考えによると、不対電子の波動関数が中心の S 状態のイオンから配位子イオンの方へ相当広がっている時は配位子イオンへ電子又は正孔の移動がおこるような配位混合がスピン軌道相互作用を通じておこり、結果として、不対電子の波動関数が、配位子イオンによる軌道角運動量をもつようになり、g-shift を引き起こすことになる。

しかし純粋に配位子イオンからの軌道角運動量による g-shift の説明は未明は未だなされていないのである。

杉淵はこのような g-shift を純粋に調べるために共有結合性のかなり混じっているイオン結晶である ZnS を母体結晶に選び、不純物としては外殻の S 軌道に電子一個だけを持ちそれ自身軌道角運動量を持たない電子構造の Sn³⁺ イオンを選んだ。一方において、II-IV 族化合物中の不純物や欠陥による電子スピン共鳴 (ESR) の信号は、照射によってその強さが増大又は減少する、いわゆる光感性を示すことの多いことが最近観測されている。従って、不純物や欠陥を介して、電荷の移動が ESR によって観測出来る場合があり、このような場合 g-shift を評価するのに必要な不純物と配位子イオンとのエネルギー準位の関係についての知識が実験的に求められるのである。

さて主論文第一部においては、ZnS 中の不純物 Sn³⁺ ((5s)¹ の電子構造を持っている) の ESR およびその光感性を調べ、既に杉淵等によって求められ、このような場合に適用出来る g-shift の表式(参考論文その 1) により実験結果を検討した。

ESR は 9GHz, 77°K で行なわれた。試料は ZnS の Wurzite 型構造の単結晶と Zinblend型構造

の粉末とに硫黄化雰囲気中で拡散法により Sn をdope したものをを用いた。実験結果を要約すると、

- 1) 単結晶試料と粉末試料とで ESR スペクトルに差異は認められない。
- 2) 光照射なしでも、信号はかなり強いが、約 380~430m μ 波長の光で照射すると信号の強さは非常に増大し、約 550m μ 波長の光の照射で信号は急速に消滅する。
- 3) 強いスペクトル線が $g=2.0075$ の所に観測され、これは Sn^{3+} の even isotopes ($I=0$) によるものである。又磁場の高い側に 2 本の弱い線が観測されるが、これは Sn^{117} ($I=1/2$) と Sn^{119} ($I=1/2$) とによる超微細構造線が分離したものである。強弱線の強度比は 20 で計算値とよく一致する。

上記の ESR の光感性は次のように了解される。すなわち、十分な硫黄化雰囲気の中で熱処理された試料の Zn を置換した Sn の殆んどが 4 価の状態にあると考えられる。一方光照射なしでも信号が観測されることは、3 価で残っているものがあることを示す。約 380~430m μ 波長の光照射は価電子帯より電子を Sn^{4+} に励起して、これを Sn^{3+} として信号を増大し、一方約 550m μ 波長 (2.25eV) の光照射は Sn^{3+} より伝導帯へ電子を励起して信号を消滅させるとすることは、一つの考えとして可能である。この場合 Sn^{3+} の準位は伝導帯の下 2.25eV である。

光感性の実験よりエネルギー差を求めて g-shift を杉淵等の表式により計算すると実験で得られた g-shift の大きさの程度と向きがよく説明される。

更に表式の妥当性を検討するために ZnS 中の不純物 Ge^{3+} と Si^{3+} について杉淵等の求めている観測値と計算値とを Sn^{3+} の場合と比較すると、g-shift の向きと大きさの程度・順序は観測値と計算値がよく一致していることが見られる。

上記 g-shift を評価する際、信号消滅に対して Sn^{3+} から電子が伝導帯へ励起されると考えることが可能であるとしたが、厳密には消滅帯が、 Sn^{3+} から伝導帯への電子の励起に対応するか、正孔の価電子帯への励起に対応するかは光感性の実験だけでは不明である。

主論文第二部においては光感性に関与している電荷移動の過程を確かめるために Sn および Ge を dope した ZnS について光伝導の実験を行なった。

試料は ESR のより強く観測される粉末試料を用いた。77°K および 300°K において約 9300MHz のマイクロ波で測定した結果、不純物に特徴的な光伝導の励起帯が観測され、それぞれ ESR の消滅帯とよく一致することが見られた。一般に ZnS では正孔の移動度は非常に小さいので、観測された光伝導は伝導帯の電子によるものと考えられる。従って ESR の消滅は Sn^{3+} から伝導帯へ電子を励起する過程によるものと結論される。参考論文その 1、その 2 は主論文の先駆をなすもので実験の外に、g-shift の理論式を導いた。

参考論文その 3 は fcc コバルト金属中の Co^{59} の核磁気緩和現象を調べるために、パルス法で NMR の実験を行なったものである。

参考論文その 4 は Al および In のホイスラー合金の NMR を零磁場でのパルス法で調べたものである。

論文審査の結果の要旨

結晶中の常磁性イオンの g の値について、 S 状態のイオンを除いては、理論的実験的に比較的よく調べられている。最近スピン-軌道相互作用による S 状態のイオンから配位子イオンへの電荷移動が g -shift に寄与するだろうと言う考えが提案されている。この考えによれば結果として不対電子の波動関数が配位子イオンにより軌道角運動量を持つようになり、 g -shift を引き起こすことになる。しかし、純粋に配位子イオンからの軌道角運動量による g -shift を解明したのは杉淵が初めてである。すなわち、杉淵は主論文において電荷移動による g -shift を実験的に調べるために、 ZnS 中の $Sn^{3+}((5s)^1)$ の電子構造を持つ) の光感性電子スピン共鳴 (ESR) を観測した。試料は単結晶と粉末との両方の硫黄化雰囲気の中で Sn を拡散により dope されたものが用いられた。光の照射なしでも g の値が 2.0075 付近に強い線と高磁場の所に 2 本の弱い線とが観測された。前者は Sn の even isotopes によるものであり、後者は Sn^{117} と Sn^{119} によるものである。光感性については、約 380~430 $m\mu$ 波長の光の照射により信号の強さは非常に増大し、約 550 $m\mu$ 波長の光の照射で信号は急速に消滅する。この事は Zn の位置を置換した Sn は電荷補償されて 4 価で存在し、補償されずに残った Sn が 3 価で存在して、光照射なしでも信号を示すものと思われる。又約 380~430 $m\mu$ 波長の光は、価電子帯より Sn^{4+} に電子を励起し、 Sn イオンを 3 価として信号を増大させ、約 550 $m\mu$ 波長の光は、 Sn^{3+} より伝導帯へ電子を励起するかあるいは価電子帯へ正孔を励起するかのいずれかであると考えられる。このうちのいずれであるかは、不純物を dope した ZnS の光伝導を観測することによって決定された。すなわち、光伝導の励起帯と ESR 信号の消滅帯とがよく一致したのであるが、一般的に ZnS においては正孔の移動度は非常に小さいので、観測された光伝導は伝導帯の電子によるものと考えられる。従って、ESR 信号の消滅は Sn^{3+} から伝導帯への電子の励起であると結論される。光感性の実験よりエネルギー差を求めて g -shift を、参考論文その 1 に求めた表式により、計算すると実験で得られた g -shift の大きさの程度と向きがよく説明される。又この表式の妥当性を検討するために参考論文その 1 に求めた ZnS 中の不純物 Ge^{3+} 、 Si^{3+} についての g -shift の価を併せ考えると、 g -shift の向き、大きさの程度順序が観測値と計算値とについてよく一致していることが見られる。

参考論文その 1、その 2 は、主論文の前段階の研究であり、その 3、その 4 はパルス法 NMR により興味ある成果を得たものである。

これを要するに、申請者の論文は、純粋に電荷移動の g -shift への効果を、初めて解明したのであるが、 S 状態のイオンを除いては、電荷移動が g -shift の重要な原因であるとは考えられないであろうが、配位子イオンが重い元素からなる物質では無視出来ないものと思われる。又光感性 ESR の実験と光伝導の測定とを組合わせて議論したことは、新しい有意義な方法を提示したものである。

このように申請者は電波分光学分野に新知見を提供し、重要な寄与をなしたのである。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。