

【 2 】

氏 名	友 近 理 郎 とも ちか とし ろう
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 2 号
学位授与の日付	昭和 33 年 3 月 24 日
学位授与の要件	理学研究科物理学専攻・博士課程修了者 (学位規則第 5 条第 1 項該当)
学位論文題目	On the Influence of Oxygen Gas upon the Optical Absorption Bands of Evaporated Barium Oxide Films in the Ultraviolet Region (酸化バリウム薄膜の紫外領域における吸収帯に及ぼす酸素の影響について) (主 査)
論文調査委員	教 授 内 田 洋 一 教 授 田 中 憲 三 教 授 高 橋 勲

論 文 内 容 の 要 旨

酸化バリウム (BaO) の光吸収の研究は、この物質そのものの特性を知るために必要なばかりでなく、固体物理学上重要な励起子の問題が、しばしば、この物質について論じられるので、興味深く、かつ、重要である。現在、 BaO についてのある種の実験においては、その単結晶が使われているが、場合によっては、真空蒸着によって得られる薄膜について研究を行なうほうが有利なことも少なくない。友近理郎は、後者の実験試料、すなわち、 BaO 薄膜について紫外部に現われる数個の吸収帯を研究し、とくに、酸素ガスの影響によってそれらの吸収帯の強度が増減するという性質を利用して、吸収帯の起因を解明したのである。

BaO 薄膜の光吸収は、Tyler がはじめて研究したのであるが、彼は、波長領域 $320\text{m}\mu \sim 250\text{m}\mu$ に約 10^5cm^{-1} の吸収係数をもつ一つの吸収帯と、 $250\text{m}\mu$ より短波長側に大きい吸収帯を見だし、前者の吸収係数が極めて大きいことからこれを励起子帯と仮定した。その後、数人の研究者がこの吸収帯について研究を行ない、上記 Tyler の見解を裏書きすると一応考えられるつぎのような実験的事実、すなわち、

- (1) この吸収帯は室温において形の鋭い二つの吸収帯に分離できること。
- (2) その吸収係数が BaO とともに蒸着された不純物、とくに、過剰の Ba の量にあまり影響されないこと。
- (3) BaO 単結晶には、この吸収帯の起因になるほど高い濃度の過剰 Ba が存在し得ないこと。

などの実験的事実を得ている。

しかし、この吸収帯が励起子帯であることを決定的に結論するためには、薄膜状の BaO 中にこのような吸収帯の起因となるかも知れない何らかの形の不純物または格子欠陥が、高い濃度で存在しないことを定量的に実証する必要がある。

友近は、このような問題を解決する目的で、独自の工夫になる蒸着装置を用いて BaO 薄膜の光吸収を測定するとともに、添加酸素ガスの吸収帯に及ぼす影響を、圧力の変化から定量的に精密にしらべた。得られた結果は、つぎのとおりである。

- (1) 真空中では、室温において、 $320\text{m}\mu$ より長波長側に一つの広い吸収帯、波長領域 $320\text{m}\mu\sim 250\text{m}\mu$ に 10^5cm^{-1} 程度の大きい吸収係数をもつ二つの吸収帯、および、 $250\text{m}\mu$ より短波長側に大きい吸収帯が見いだされたが、薄膜を約 400°C に加熱すると、これらの吸収帯はいくらか長波長側に移動し、同時に、その形が鋭くなることが認められた。
- (2) 室温において、BaO 薄膜を圧力 1mmHg 程度の酸素ガスにさらすと、 $320\text{m}\mu$ より長波長側の吸収帯は直ちに消失したが、 $320\text{m}\mu$ より短波長側の吸収帯はあまり変化しなかった。そして、圧力 80mmHg 程度の酸素ガスに長時間さらした場合も同様であった。
- (3) つぎに、BaO 薄膜を、装置内に封入した一定量の酸素ガスとともに加熱していくと、約 200°C で $320\text{m}\mu\sim 250\text{m}\mu$ 吸収帯の強度が装置内の酸素ガスの圧力とともに減少し始め、それらがともに最小値に達した後、約 400°C で再びともに増加し始め、最初の状態にもどることが認められた。酸素ガスの量が十分多いときにはこの吸収帯は消滅するが、 $250\text{m}\mu$ より短波長側の吸収帯は残ることが認められた。この現象は、空気中で BaO を加熱した場合に起こる化学変化 $\text{BaO} \xrightleftharpoons[800^\circ\text{C}]{500^\circ\text{C}} \text{BaO}_2$ によく似ているが、それよりもかなり低い温度で起こるものである。
- (4) このときの変化が、はたして、化学反応 $\text{BaO} \rightleftharpoons \text{BaO}_2$ によるものかどうかを確かめるために、精密な定量実験を行なった結果、この吸収帯の強度の変化と装置内の酸素ガスの圧力の変化とは厳密に比例すること、および、この吸収帯が消滅した時の酸素ガスの圧力の減少量から求めた酸素の量は BaO 薄膜中の酸素化学量と同じ桁数の大きさであることが認められた。すなわち、 $\text{BaO} \rightleftharpoons \text{BaO}_2$ 以外の反応は起こらなかったことが認められたのである。
- (5) この吸収帯の波長領域の光を含む強い光で BaO 薄膜を長時間照射しても、この吸収帯には何らの変化も現われなかった。

以上の実験結果から、友近は、 $320\text{m}\mu\sim 250\text{m}\mu$ 吸収帯が BaO に固有な吸収帯、すなわち、励起子帯であると結論し、Tyler らの解釈の正しいことを定量的に確証したのである。実際、若しも、この吸収帯が BaO の格子欠陥に関係するものとすれば、最も存在する可能性があると思われる格子欠陥は酸素欠陥であり、したがって、酸素ガス中で BaO 薄膜を加熱した場合、 $\text{BaO} \rightleftharpoons \text{BaO}_2$ 以外の反応によって、この吸収帯が変化してもよいはずであるにもかかわらず、実際には、 $\text{BaO} \rightleftharpoons \text{BaO}_2$ 以外の反応は起こらなかったからである。

友近は、さらに、BaO 薄膜を真空中または酸素ガス中で 600°C 以上の温度に加熱した場合、いずれの場合にも、紫外部におけるすべての吸収帯が消失するという現象を認めたが、これは、薄膜を高温に加熱したために BaO 結晶の格子完全度に大きい変化を生じ、そのため BaO 固有の吸収帯が消失したのであると解釈している。

論文審査の結果の要旨

主論文においては、蒸着 BaO 薄膜の光吸収に現われるいくつかの吸収帯の波長、および、その起因について研究した。とくに、波長領域 $320\text{m}\mu\sim 250\text{m}\mu$ の二つの吸収帯については、蒸着装置内に封入した酸素ガス中で BaO 薄膜を加熱するとき、その強度がいちじるしく変化することに着目して、種々の温度におけるこの吸収帯の強度の変化と、装置内に封入した一定量の酸素ガスの圧力の変化とを定量的に精密

にしらべ、この両者の間に厳密な比例関係が成り立つこと、および、この吸収帯が消滅したときの酸素ガスの圧力の減少量から求めた酸素の量が、BaO 薄膜中の酸素化学量と同じ桁数の大きさであることを発見した。そして、この事実から、上述の、吸収帯の強度変化は化学反応 $\text{BaO} \rightleftharpoons \text{BaO}_2$ に基づくものと結論したのである。なお、BaO による吸収帯が消失した後に残っている広い吸収帯は、BaO₂ によるものと推定した。

以上の実験結果に基づき、その吸収係数が 10^5cm^{-1} 程度の大きい値であること、および、強い光によっても変化しないことをあわせ考えて、波長領域 $320\text{m}\mu \sim 250\text{m}\mu$ の吸収帯は BaO に固有な吸収帯、すなわち、励起子帯であるとの結論に到達したのである。

参考論文その 1(注¹)は、主論文の先駆と考えられるものであるが、BaO 薄膜の $320\text{m}\mu \sim 250\text{m}\mu$ 吸収帯が極大波長、それぞれ、2500Å および 3000Å であるような二つの吸収帯に分離できること、および、BaO 薄膜を酸素ガスにさらすとき、これら二つの吸収帯は急に消失して 2500Å まで透明になることを初めて発見したものである。

参考論文その 2(注²)は、共同研究者らとともに、KI 中の V₂ 中心の振動子強度を実験的に求めたものである。すなわち、既知量の沃素を加えた KI の水溶液の吸収を測定して、 $350\text{m}\mu$ 吸収帯の吸収係数が溶液中の沃素量に比例するという事実を発見するとともに、これを利用して、V₂ 着色した KI 中の沃素量を求めた。そして、Seitz にしたがって、1 個の V₂ 中心に 2 個の沃素原子が配されると考え、 $365\text{m}\mu$ に山をもつ V₂ 吸収帯の振動子強度の値として 1.10 ± 0.16 を得ている。この値は、着色中心の研究上、極めて重要なものである。

要するに、友近理郎は、主論文において、固体物理学上興味ある励起子の問題に対して、重要な寄与貢献をなしたものであり、参考論文 2 編も、固体物理学に新しい知見を加えたものである。

よって、本論文は、理学博士の学位論文として価値あるものと認める。

〔主論文公表誌名〕

Memoirs of the College of Science, University of Kyoto, Series A, Vol. 29 (1958), No. 1.

〔参 考 論 文〕

注 1. On the Optical Absorption of Thin BaO Film in the Ultraviolet Region

(酸化バリウム薄膜の紫外外部吸収について)

共著者 ~ 高沢一徳

Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 9 (1954), No. 6.

注 2. On the Oscillator Strength of V₂ Centers in Potassium Iodide Crystals

(沃化カリウム V₂ 中心の振動子強度について)

共著者 ~ 内田洋一・中井祥夫

Journal of the Optical Society of America, Vol. 47 (1957), No. 3.