

氏 名	星 名 輝 彦 ほし な てる ひこ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 231 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 1 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	Electron Spin Resonance of Photosensitive Fe³⁺ Centers in CdSe (CdSeにおける光感性 Fe ³⁺ 中心の ESR)

論文調査委員 (主 査) 教 授 高 橋 勲 教 授 富 田 和 久 教 授 端 恒 夫

論 文 内 容 の 要 旨

主論文は代表的な II-VI 化合物である CdSe 中の Fe³⁺ 中心について、ESR と光学的方法を併用した研究を行ない、Fe³⁺ 中心の電子構造および種々の電荷移動の機構についてくわしい知見を得たものである。

申請者はまず CdSe 粉末と FeSO₄ 粉末 (0.1 重量パーセント) の混合物から昇華法によって単結晶を作り、これを Se 雰囲気中で 800°C で 10 時間以上熱処理した後、1.5°K において X-バンドおよび R-バンドの ESR を観測している。ついでその角度変化をしらべ、ESR スペクトルが、S 状態イオンが軸対称電場におかれた時のスピンハミルトニアンを用いて解析しうることを示し、g 値およびゼロ磁場分離係数 a, D, F を決定している。g 値は 2.043 で g シフトは正である。申請者はすでに参考論文 1 において CdSe : Fe³⁺ について同じような正の g シフトを観測し、又スピン軌道相互作用によって中心の Fe³⁺ イオンからまわりの配位子へ電荷移動がおこるという機構によって、その定量的説明をあたえている。CdSe : Fe³⁺ については計算が複雑になるため定量的な取り扱いは行なっていないが、配位子の異なる化合物について g 値を比較し、この場合の g シフトも上と同様な電荷移動の機構によって説明されるものであることを推論している。同時に配位子の異なる場合の D, F の違いも電荷移動によって説明しうるものであることをのべている。

つぎに、空洞共振器にスリットを切り、試料に水晶モノクロメーターによる単色光を照射してこれによる ESR 信号の強度変化を観測し、数種の電荷移動の機構が存在することを確認している。一般に光を照射した場合には、ESR 信号強度を変化させる幾つかの機構が同時に作用する。申請者は幾つかの予備的な光照射を行なって、試料の初期条件をととのえ、又異なる試料についての測定結果を比較検討して、照射光の波長と ESR 信号の強度変化との関係について、次のような実験結果を得ている。

(1) 波長 0.8~1.1μ (1.55~1.12eV) を中心とするかなり広い波長領域の光に対して、ESR 信号の強度を減少させるような機構が存在する。この減少は光照射と同時にすみやかにおこり、光を切るとその一

部が(50%程度に達する)回復するという性質を持っている。

(2) 波長 0.74μ (1.67 eV) を中心とする比較的せまい波長領域の光に対して ESR 信号の強度を増加させるような機構が存在する。

(3) 波長 1.8μ (0.69 eV) を中心とするかなり広い波長領域の光に対して ESR 信号の強度を増加させるような機構が存在する。

ESR 信号強度の変化は Fe^{3+} イオンの数の増減に帰せられる。申請者は(1)の機構は、それが予備的な光照射の如何によらずおこること、および信号の減少と回復の模様から、 Fe^{3+} が結合帯に正孔を励起し、 Fe^{2+} になることによるものであると結論している。つぎに(2)の機構は、光伝導を測定すると、 0.74μ に鋭い極大があらわれることから、 Fe^{2+} から伝導体に電子が励起され、 Fe^{3+} が作られることによるものであると結論している。他の中心から正孔、あるいは、電子が励起されて熱的に解放され、 Fe^{2+} に捕獲されるという過程も考えられるが、エネルギー的に見ておこり難いことを指摘している。(3)の機構は、正孔捕獲中心から結合帯を介して Fe^{2+} に正孔が移され Fe^{3+} が生ずることによるものと推論している。(3)の効果が、あらゆる試料について存在することからこの捕獲中心は、カドミウム空孔であると考えている。

以上のような電荷移動の機構の他に、光伝導の測定および、試料による ESR 強度変化の相違から電子捕獲中心が禁止帯に広く分布していることを確認している。

参考論文1は CdS 中の Fe^{3+} 中心、2は、CdSe 中の Co^{2+} 中心、3は CdSe 中の Fe^{3+} 会合中心、4は、CdS 中の A 中心についての ESR による研究で、主論文を含めて II-VI 化合物中の不純物中心に関する一連の系統だった研究と見なすことができるものである。参考論文5は、 Tb^{3+} 付活蛍光体の発光色を配位子場理論を用いて計算したものである。

論文審査の結果の要旨

II-VI 化合物中の不純物中心の ESR による研究はかなり以前から行なわれている。しかし、Title や Lambe 等によって、その ESR のあるものは光感性を示すという事実が見出されて以来、ESR と光学的方法の併用によって、不純物中心の電子構造、および電荷移動の機構について更に詳細な知見が得られるであろうということが予想され、すでにいくつかの試みがなされている。しかし、申請者の研究以前には定量的なまとまった報告はなされていない。

申請者の主論文は ESR と光学的方法を巧みに組み合わせて、代表的な II-VI 化合物の一つである CdSe 中の Fe^{3+} 中心について、その電子構造およびそれに関連した数種の電荷移動の機構を明らかにしたものである。

その前半では、軸対称電場での S 状態イオンに対するスピンハミルトニアンを用いた ESR スペクトルの解析、および得られたスピンハミルトニアンのパラメーターについての解釈がのべられている。正の g シフトはスピン軌道相互作用によって Fe^{3+} イオンからまわりの配位子イオンへ電荷移動がおこる結果によるものであるとして説明されている。

このような解釈はすでに参考論文1においてなされているものであるが、II-VI 化合物中の Fe^{3+} イオン

の正の g シフトをはじめて解明したものとして価値があるものと思われる。

後半では、光照射による ESR 信号の強度変化および光伝導がくわしくしらべられ、いくつかの電荷移動の機構が明らかにされている。一般に光を照射した場合、数種の電荷移動が同時におこるため、素過程をとり出してしらべることは困難である場合が多い。申請者は特定のイオンだけが ESR 信号に寄与するという特性を利用し、又数種の光照射法を工夫し、異なった試料に適用した結果、3種類の電荷移動の過程を分離することに成功した。更に光伝導の結果を併せ用いて、これらの過程に対応するモデルを確定し、 Fe^{3+} から結合帯への正孔励起に対するエネルギー、 Fe^{2+} から伝導帯へ電子を励起するエネルギー、およびカドミウム空孔が正孔を放出するに要するエネルギー値を定めている。このような知見は従来の方法では、得られていなかったものである。

参考論文 1～4 は、すべて II-VI 化合物中の不純物中心の ESR による研究で、主論文と共に系統的な一連の研究を形成しているものであり、参考論文 5 は、配位子場理論の応用に関するもので、いずれも価値があるものである。

以上を要するに、申請者の研究は ESR と光学的方法の併用によって、II-VI 化合物中の電荷移動に関して従来の方法では得られなかった定量的な知見を得たものであって、電波分光学の発展に貢献するところが少なくない。

よって、申請者の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。