

氏 名	康 舜 沢 こう しゅん たく
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 336 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 11 月 24 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	ESR of Ionized Donor Pairs (イオン化されたドナー対の電子スピン共鳴)

論文調査委員	(主 査) 教授 富田和久 教授 松原武生 教授 端恒夫 教授 中井祥夫
--------	---

論 文 内 容 の 要 旨

固体の性質を扱う場合、不純物のない場合の方が理論的に簡単であるのは当然であるが、近時不純物の存在を避けて通るのでなく、理論的にも応用的にも積極的にこれを取上げるようになってきた。応用的にはすべて結晶が多少とも必ず不純物を含むという現実があり、不純物によって固体の性質をより広い範囲に変化させることができるからであるが、理論的には、系の物理的性質の測定結果にもとづいて、不純物自体の本性や集合状態を推測するだけでなく、母体結晶自体の性質に対しても新たな推測のえられる場合が多いからである。例えば、Si (4 価) や Ge (4 価) のような半導体に原子価の近い 5 価、又は 3 価の原子を置換的に入れた場合は、それぞれ Donor (ドナー) 又は Acceptor (アクセプター) と称せられる不純物中心を形成し、半導体の諸種の物理的性質、特にその輸送現象に対して微妙な影響を与えることが実験的に知られており、理論的にも多くの興味を集めている問題である。

申請者は本論文において、典型的な一例として Si 中に P を不純物ドナーとして入れた場合、電子磁気共鳴 (E.S.R.) 吸収にみられる超微細構造と、これにもとづく吸収線全体の形状を考察し、特に低濃度領域 ($10^{16} \sim 10^{17}$ 不純物/c.c.) にみられるスペクトルの連続的部分—いわゆる broad background—の原因を探索した。

孤立したドナー電子は、概略大型の水素原子のごとく扱うことができ、その E.S.R. は離散的な二本の超微細構造スペクトルを示すはずであるから、そのままでは連続スペクトルの原因と考えにくい。そこで、連続的なスペクトルを説明するために、E.S.R. に寄与するドナーの種々の状態の中から、申請者が特にとりあげたのは“イオン化されたドナー対” (ionized donor pair) である。

申請者はこれを、概略大型の水素分子イオンと考えて扱い、その電子構造をもとにして、E.S.R. を論じたのである。この場合、E.S.R. の共鳴周波数は、

$$E = h\nu = g_{zz} \beta H \pm \frac{1}{2} (A \pm B),$$

与えられ、ここにA, Bは夫々, R_A 及び R_B なる原子核の位置における電子の存在確率に比例する量である。従って, (R_A, R_B) の一組がきまれば、これに従って上記の位置に離散的なスペクトルがあらわれる。

ところで、ここで取上げた模型と水素分子イオンとは、結晶内におかれていること、核間距離が種々の値に固定されていること等において異なっているが、さらに一つ大きな違いがある。それは、ドナー対をイオン化する際に、アクセプターが一個、この対の近くに存在するという事情である。

すなわち、分子イオンが、ドナーの電子を捕えたアクセプターからのクーロム力を受けている。ところで、分子イオンの状態は、原子の場合の様に等方的ではないから、このクーロム力によるエネルギーはアクセプターから分子までの距離によって異なるだけでなく、分子軸の方向によっても異なるはずである。この様に種々の自由度が分子のエネルギーに影響をあらわすことによって、ドナー核が乱雑に分布した場合、E.S.R. は、見掛け上、離散的なスペクトルとはならず、inhomogeneous ではあるが、連続的な様相を呈する。これが、本論文における基本的な考え方である。

申請者は、水素分子イオンのアクセプターからの距離 R , 分子軸の長さ r , 分子軸の方向と R とのなす角度 θ , の三変数を取り、ドナー核の乱雑分布を前提することによって、これら三変数に関する確率分布を示す関数として

$$f(R, r, \theta) dR dr d\theta = \begin{cases} 8\pi^2 R^2 r^2 N_D^2 \cos \theta \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} \left(R^3 + \frac{1}{2} r^3 + \frac{3}{16} r^4 \right) N_D \right\} dR dr d\theta, (r < 2R) \\ 8\pi^2 R^2 r^2 N_D^2 \cos \theta \exp \left(-\frac{4\pi}{3} r^3 N_D \right) dR dr d\theta \quad (r > 2R) \end{cases}$$

を見出し、この分布関数を用いて数値的に多くの“イオン化ドナー対”に対する統計平均を行なって、この系の E.S.R. スペクトルの分布の全体図を描いた。

濃度に関しては、 10^{16} , 10^{17} , 10^{18} 不純物/c.c. の三つの場合について、補償度 $\left(K = \frac{N_A(\text{Aceptorの数})}{N_D(\text{Donorの数})} \right)$ については、0.3, 0.5, 0.7 の三つの場合について、E.S.R. の線形を計算した結果、高濃度にいたるにしたがい、また補償度の大きい場合は低濃度でも、孤立したドナーの場合に相当する離散的なスペクトルの中間に弱い結合をしたと考えられる“イオン化ドナー対”の寄与が連続的に存在することが示されたのである。

参考論文1：半導体におけるドナー・スピンの緩和速度の濃度に対する依存性の問題を取り上げ、“ドナー対”模型にもとづいて、これを論じたものである。

参考論文2 及び参考論文3：本論文の前駆であり、本質的内容において変らない。ただし、和文での公表は英文よりもかなり以前に行なわれた。

参考論文4：半導体に強電場をかけた場合等にみられる、非オーム性電流の振舞いを運動学的立場から理解しようとしたものである。

参考論文5：参考論文4の着想をホール効果、および磁気抵抗効果に適用したものである。

論文審査の結果の要旨

半導体内の不純物ドナーに起因するE.S.R.については、濃度を種々にかえた一連の実験があるが、その

うち、低濃度領域でみられるスペクトルはその離散的な部分が極めて簡単に理解されるにもかかわらず、連続的な background について、定説がなかった。

本論文においては、イオン化されたドナー対という明確なモデルをたて、荷電したアクセプターの存在を考慮に入れて、弱い結合をしている分子イオ的なクラスターの場合には、その配置に応じて、E.S.R. 周波数が広い領域にわたって変化することを示し、これが連続的な background の様相を呈することを示したのである。

純定量的な見地からいえば、計算された連続スペクトルの強度は実験に比べて小に過ぎるが、定性的には連続的 background の発生する機構の一つを明確に指摘したものとして意義が大きい。申請者のクラスターモデルが特殊なものであることを考慮すれば、定量的には多種のクラスターを考えに加えるだけでも、改良の方向に進むことは明らかである。

以上の意味で本論文は、E.S.R.に及ぼす“イオン化ドナー対”の影響を計算し、連続的な background の発生する典型的な機構の一つを明らかにしたものであり、将来理論をさらに定量化する場合にも、この基礎的事実をふまえて進まねばならないことは明らかである。

参考論文は、電子を carrier とする諸種の現象に対する申請者の造詣を示すものである。

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。