

(Zn, Cd)S:Mn 系燐光体の ESR スペクトルにおける飽和特性

石川 雄一郎*

(1997 年 6 月 26 日受理)

1 はじめに

電子スピン共鳴の測定においては、電子スピン共鳴 (ESR) 吸収スペクトル、すなわち、共鳴吸収信号の強度 (出力) と共鳴磁場の関係、を解析することにより、物質中での磁性イオンまたは不対電子 (以下、スピン) のおかれている微視的状況についての知見が得られる。それというも、共鳴吸収スペクトルの形状は、当該スピン系に関する複素磁化率 $\chi = \chi' - i\chi''$ の虚数部 χ'' によって決まり、しかもその χ'' は当該スピンのおかれている微視的な状態を反映する量であるからである。

実際の ESR スペクトルの測定においては、一定周波数のマイクロ波電力を試料に供給しておき、外部磁場を掃引しながら、本来の共鳴吸収信号を微分した信号を記録紙上に出力させる。したがって、それを積分したものが本来の共鳴吸収スペクトル (以下、ESR スペクトル) になる。

さて、共鳴吸収信号の出力は、最初、マイクロ波電力が増すほど大きくなるが、ある電力以上になると、ESR スペクトルの飽和現象が起こって、一般に、そのスペクトルの強度の減少や形状の歪みを引き起こす。それゆえ、ESR スペクトルの測定においては、飽和現象を引き起こさないような範囲で、信号出力ができるだけ大きくなるようにマイクロ波電力を設定することになる。

飽和現象がない場合には、スペクトロメータにおいて、試料による共鳴吸収の後に検波器に達するマイクロ波の信号電力 P_S は、次のようになる¹⁾。

$$P_S = P_0 (4\pi\chi''\eta Q_0)^2 / 16 \quad (1)$$

ここで、 P_0 は試料へのマイクロ波入射電力、 Q_0 は空洞共振器における無負荷時の Q 値、 χ'' は磁化率の虚数部、 η は試料充填率である。クリスタル検波器はマイクロ波の入力が小さい場合には、整流電流が二乗検波特性を示して、出力が入射電力に比例するから、式 (1) により、整流後の共鳴吸収信号は、 $\chi''^2\eta^2Q_0^2P_0$ に比例する。マイクロ波の入力がさらに大きくなるにつれ、整流電流は直線検波特性を示すようになる。この直線検波領域で動作するものとすれば、検波整流出力は $\sqrt{P_S}$ に比例し、したがって、式 (1) により、整流後の共鳴吸収信号 $I (\propto \sqrt{P_S})$ は、 $\chi''\eta Q_0\sqrt{P_0}$ に比例することになる。ESR スペクトルの理論的解析のためには、スペクトル強度 (共鳴信号出力) の測定と並んで、共鳴信号出力が χ'' の何乗に比例するのかを予め知っている必要がある。そのためには、ESR 信号 I とマイクロ波入力 P_0 との関係を精密に調べておく必

* 岩手大学教育学部

要がある。

ここでは、マンガンを含んだ燐光体 (Zn, Cd)S : Mn の ESR スペクトルの定量的な解析に備えて、これらの試料の ESR スペクトルの飽和特性を測定した。それに基づいて、ESR スペクトルの測定に際しての、試料への適切なマイクロ波入射電力の大きさを決定するとともに、使用したスペクトロメータにおける共鳴信号出力が χ'' の何乗に比例するかの検証をも行った。以下に、その結果を述べる。

2 磁場変調による出力信号 (理論)

ここでは、マイクロ波信号の検波方式としてホモダイン検波を想定する。共鳴吸収信号を含んだマイクロ波と、参照マイクロ波 (reference microwave) の位相を予め合わせておく。このとき、クリスタル検波器に達する共鳴吸収信号を含んだマイクロ波電場の振幅 E_S は、式 (1) を考慮して、次のようになる。

$$E_S \propto (\sqrt{P_S} + \sqrt{P_B}) = (\pi\chi''\eta Q_0 \sqrt{P_0} + \sqrt{P_B}) \quad (2)$$

ここで、マイクロ波を正弦波とすれば、試料へのマイクロ波入射電力 $P_0 \propto E_0^2$ 、ただし E_0 は入射マイクロ波電場の振幅、そして P_B は参照マイクロ波によるクリスタル検波器へのバイアス電力で $P_B \propto E_B^2$ 、 E_B は参照マイクロ波電場の振幅である。

いま、静磁場 H に角周波数 ω_m の変調磁場 $H_m = H_{m0} \cos \omega_m t$ (H_{m0} : 振幅, t : 時間) を加える。ただし、 $H \gg |H_m|$ とする。ここで、 χ'' を磁場 H の付近でテイラー展開し、 H_m の 2 乗以上の項を無視すると、

$$\chi'' = \chi''(H) + \left(\frac{d\chi''}{dH} \right)_H H_m$$

すると、式 (2) のマイクロ波電場の振幅 E_S は次のようになる。

$$E_S \propto \left[\pi\eta Q_0 \left\{ \chi''(H) + \left(\frac{d\chi''}{dH} \right)_H H_{m0} \cos \omega_m t \right\} \sqrt{P_0} + \sqrt{P_B} \right] \quad (3)$$

i) 検波器が直線検波領域で動作する場合

クリスタル検波器によって、 E_S に比例した整流電流が得られる。マイクロ波信号は検波ののち、さらに位相敏感検波器 (phase sensitive detector) を経由することによって、信号のなかで変調角周波数 ω_m と同じ角周波数をもつフーリエ成分だけが出力される。したがって、式 (3) から、最終の出力信号 I' は次のようになる。

$$I' \propto \pi\eta Q_0 \left(\frac{d\chi''}{dH} \right)_H H_{m0} \sqrt{P_0} \quad (4)$$

すなわち、この場合の出力は $\sqrt{P_0}$ に比例する。また、変調磁場の振幅 H_{m0} にも比例する。そして、スペクトルは $d\chi''/dH$ (χ'' の微分) に比例するものが得られる。

ii) 検波器が二乗検波領域で動作する場合

検波器により、 E_S の二乗に比例した整流電流が得られる。このときは、式 (3) から

$$E_S^2 \propto \left[\pi\eta Q_0 \chi''(H) \right] \left\{ \pi\eta Q_0 \chi''(H) P_0 + 2\sqrt{P_B P_0} \right\} \\ + 2\pi\eta Q_0 \sqrt{\frac{P_B}{P_0}} \left\{ \frac{\pi\eta Q_0 \chi''(H) \sqrt{P_0}}{\sqrt{P_B}} + 1 \right\} \left(\frac{d\chi''}{dH} \right)_H P_0 H_{m0} \cos \omega_m t$$

$$+(\pi\eta Q_0)^2 \left(\frac{d\chi''}{dH} \right)_H^2 P_0 \frac{H_{m0}^2}{2} (\cos 2\omega_m t + 1) + P_B]$$

さらに位相敏感検波器を経由したのち、変調磁場と同じ角周波数 ω_m をもつフーリエ成分だけが出力されるから、最終の出力信号 I' は次のようになる。

$$\begin{aligned} I' &\propto 2\pi\eta Q_0 \sqrt{\frac{P_B}{P_0}} \left\{ \frac{\pi\eta Q_0 \chi''(H) \sqrt{P_0}}{\sqrt{P_B}} + 1 \right\} \left(\frac{d\chi''}{dH} \right)_H P_0 H_{m0} \\ &= \left\{ (\pi\eta Q_0)^2 \left(\frac{d\chi''}{dH} \right)_H^2 P_0 + 2\pi\eta Q_0 \left(\frac{d\chi''}{dH} \right)_H \sqrt{P_B P_0} \right\} H_{m0} \end{aligned} \quad (5)$$

これによれば、試料による共鳴吸収の後に検波器に達するマイクロ波の信号電力 P_S とバイアス電力 P_B の間の大小関係に応じて、得られる出力信号 I' が異なってくる。すなわち、 $\pi\eta Q_0 \chi'' \sqrt{P_0} = \sqrt{P_S} \gg \sqrt{P_B}$ の場合には、 I' は $(d\chi''/dH) H_{m0} P_0$ に比例する。そして、 $\pi\eta Q_0 \chi'' \sqrt{P_0} \sim \sqrt{P_B}$ の場合には、 I' は $(d\chi''/dH) H_{m0} P_0$ に比例する成分と $(d\chi''/dH) H_{m0} \sqrt{P_B P_0}$ に比例する成分とが重畳したものになる。 $\pi\eta Q_0 \chi'' \sqrt{P_0} \ll \sqrt{P_B}$ の場合は除外される。なぜなら、この場合は、実際に使用される装置のクリスタル検波器は直線検波領域での動作となるからである。

3 実 験

3.1 装 置 (スペクトロメータ)

実験は、日本電子(株)(JEOL)製の電子スピン共鳴吸収装置 JES-FE3XG を使用し、モードが TE_{011} の円筒型空洞共振器によって、マイクロ波周波数 X-バンドで行った。本装置の検波方式はホモダイン・クリスタル検波である。クリスタル検波器(検波ダイオード)には、共鳴吸収信号とは無関係に、ショット・ノイズを最小にするための最適なマイクロ波電力がバイアスとして供給されており、そのことが同時に、検波器に直線検波特性を与えることにもなっている。しかし、この検波器に達した共鳴吸収信号 P_S が、検波整流の後に、増幅段階(位相敏感検波器)を経て最終的にスペクトロメータの出力信号 I' となるのであるから、ESR スペクトルの形状を理論とつき合わせるためには、検波器の厳密な直線検波特性からのずれ、および増幅器の忠実度が問題になる。そこで、最終的な出力信号 I' のマイクロ波入力信号 P_0 との関係を実測しておく必要がでてくる。

試料の低温での測定は、市販の温度可変装置 JEOL 製 ES-DVT1 (X-バンド用温度可変アダプタ ES-UCT-2AX 付属)²⁾ を装着して行った。試料温度は、液体窒素溜めからの気化ガスを空洞共振器内に導入し、そのガスの流量を制御することによって変えることができるようになっている。温度可変装置の表示試料温度は、予め、試料位置に銅-コンスタンタン熱電対を設置して較正を行っておいた。

3.2 試 料

用いた試料は、以下の粉末状の燐光体で、いずれも、約 1% (重量) の Mn を含んでいる³⁾ :

- 1) ZnS: Mn, 2) 7ZnS · 3CdS: Mn, 3) 5ZnS · 5CdS: Mn, 4) 3ZnS · 7CdS: Mn,
- 5) CdS: Mn

結晶構造はすべて wurtzite 型 (hexagonal) で、2) ~ 4) は混晶を形成している⁴⁾。

3.3 ESR スペクトル

いずれの試料についても、ESR スペクトルは、2個の Mn^{2+} イオンが交換相互作用によって強く結合してイオン対を形成している場合の、超微細構造線に帰せられることが分かる⁴⁾。ただし、CdS:Mn の場合には、 Mn^{2+} イオン対の超微細構造線に、孤立した Mn^{2+} イオンによる超微細構造線が重畳している。ZnS:Mn においても、孤立 Mn^{2+} イオンによる超微細構造線の重畳が微かに認められる。

4 測定結果と考察

ESR 信号の飽和特性の測定に際しては、通常のごとく、マイクロ波周波数を固定し、定磁場に対して掃引幅が $\pm 2500G$ または $\pm 1000G$ の磁場掃引を行い、更に周波数 100kHz の磁場変調を行って、位相敏感検波器を経由して ESR 吸収スペクトル信号を記録紙上に出力させた。そのスペクトルの例を図 1 に示す。

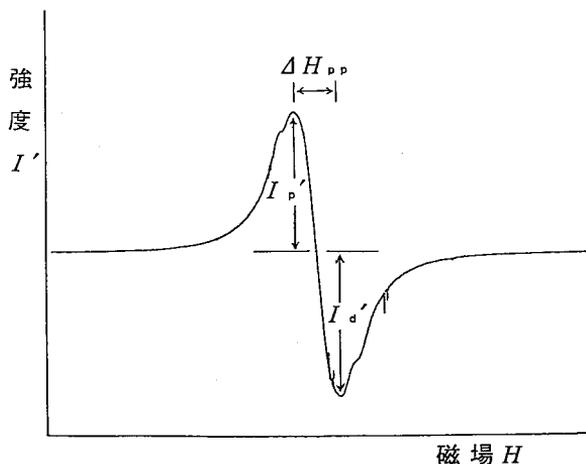


図1 hex. ZnS:Mn (1%) の ESR スペクトル (微分曲線)

4.1 予備的測定

飽和特性を測定するに当たっては、空洞共振器のアイリス (coupling iris) を調節して、電子スピン共鳴を起こさないとき空洞共振器からのマイクロ波の反射係数が 0 になるような状態にしておくことが重要である。その調節が不完全な場合の飽和曲線の例を図 2 (a) に示す。試料は ZnS:Mn で、温度可変装置を付属させずに室温で測定した。以下において、試料へのマイクロ波入射電力 P_0 の値は装置のダイヤル目盛を直読した値である。アイリスの調節が不完全な状態では、マイクロ波入射電力 P_0 を大きくして行ったとき、クリスタル検波器の検波電流 i が増大して行く。両対数方眼紙上で、マイクロ波入射電力 P_0 を横軸にとり、ESR 微分スペクトルのピーク値 I_p' (図 1 参照) を縦軸にとった飽和曲線において、 $P_0=14mW$ 付近に極大が現れる。ところが、図 2 (b) にみるごとく、アイリスの調節が完全な場合の飽和曲線においては、その位置に極大はない。

つぎに、アイリスの調節が不完全な状態でマイクロ波入射電力 P_0 を大きくして行った場合

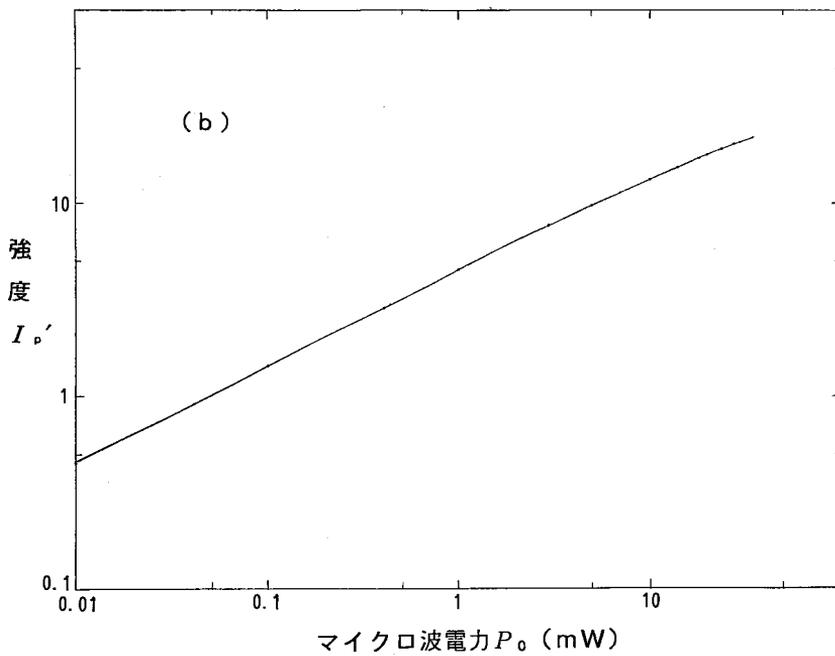
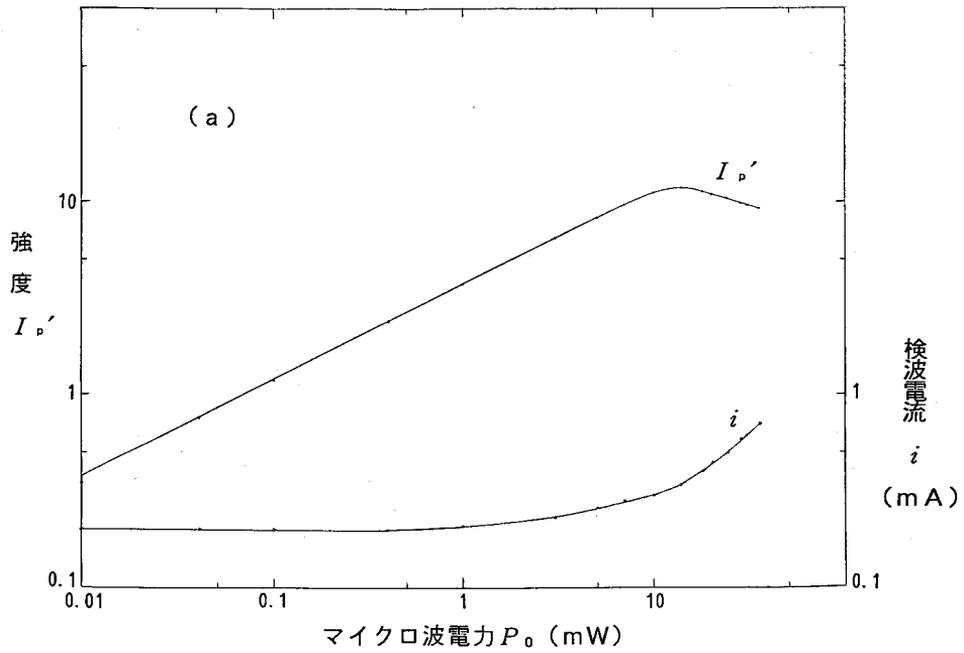


図2 hex. ZnS:Mn (1%) の飽和特性; (a) アイリス調節が不完全な場合, (b) アイリス調節が完全な場合

に、ESR スペクトル（微分形）の形状に変化があるか否かを、ZnS:Mn について調べてみた。温度可変装置を付属させたまま、室温で、 $P_0=0.1\sim 30\text{mW}$ にわたって測定した。図1における ESR 微分スペクトルのピーク値 I_p' とディップ値 I_d' の比 I_p'/I_d' およびピーク間幅（peak to peak width） ΔH_{pp} はともに一定の値を保っていた。このことから、少なくともこの入射電力 P_0 の範囲では、アイリスの調節が完全か否かによらず、この試料は、マイクロ波入射電力を大きくして行ってもスペクトルの形状が変化しないと考えてよい。

4.2 飽和特性

各試料について、つぎの条件で ESR スペクトル（微分形）を測定した。磁場の掃引幅は $\pm 2500\text{G}$ 、CdS:Mn の場合は $\pm 1000\text{G}$ についても実施、チャート掃引時間は $4\text{min}/360\text{mm}$ 、変調磁場振幅は 3.2G 、レスポンスは 0.01s である。

各試料について、温度可変装置を装着せずに、室温で、マイクロ波周波数約 9.430GHz 、マイクロ波入射電力 $P_0=0.01\sim 35\text{mW}$ にわたって測定した。実測例として、ZnS:Mn の場合の飽和特性を図2 (b) に示す。また、温度可変装置を装着（マイクロ波周波数約 9.180GHz ）して、室温で、同様の測定を行った。いずれの場合も、全試料とも、 $P_0=2\text{mW}$ 付近から上で飽和が起こる。試料温度が -137.9°C の場合（温度可変装置を装着し液体窒素を使用、マイクロ波周波数約 9.180GHz ）も、同様に全試料とも $P_0=2\text{mW}$ 付近から上で飽和が起こるが、室温の場合よりも飽和開始電力が微かに小さくなる傾向がある。

以上の事実と、低温になるほどスピン-格子緩和時間 T_1 が長くなって飽和を起こしやすいことを考慮すれば、室温から -137.9°C にかけての ESR スペクトルは、マイクロ波入射電力 $P_0=1\text{mW}$ 以下で測定すれば飽和が確実に避けられると言える。

4.3 出力信号のマイクロ波入射電力および変調磁場への依存性

各試料の ESR スペクトルが飽和を起こさない範囲で、試料に対するマイクロ波入射電力 P_0 と記録紙上の ESR 出力信号のピークの高さ I_p' （図1参照）の関係を測定した。磁場の掃引幅は、表示されているもの以外は、 $\pm 2500\text{G}$ である。マイクロ波入射電力 $P_0=0.04\sim 1\text{mW}$ での測定の結果は、全試料とも、 P_0 に対する実測値 I_p' の関係を両対数方眼紙上にプロットしたグラフが直線になって、 $I_p'=aP_0^n$ （ a : 比例定数）で表されることが分かった。この場合の、各試料に対する n の値を表1にまとめておく。全試料に対して、試料温度が室温および -137.9°C のいずれの場合にも、 $n=1/2$ となる。すなわち、 $I_p'=a\sqrt{P_0}$ とみなすことができる。CdS:Mn

表1 ESR 出力信号 I_p' のマイクロ波入射電力 P_0 への依存性：

$I_p'=aP_0^n$ （ a : 比例定数, n : 実数）；磁場の掃引幅 $\pm 2500\text{G}$

試料 \ 試料温度	室温	室温*	-137.9°C^*
ZnS:Mn	$n=0.499$	$n=0.497$	$n=0.494$
7ZnS·3CdS:Mn	0.494	0.502	0.490
5ZnS·5CdS:Mn	0.494	0.481	0.488
3ZnS·7CdS:Mn	0.496	0.484	0.486
CdS:Mn	0.494	0.483	0.489
CdS:Mn (掃引幅 $\pm 1000\text{G}$)	0.485	0.491	0.494

* 温度可変装置が付属

については、磁場掃引幅 $\pm 1000\text{G}$ および $\pm 2500\text{G}$ の各々に対して、いずれも室温と -137.9°C で測定を行ったが、飽和を起こさない範囲で両者の n の値に差異は認められなかった。

ZnS:Mnについて、マイクロ波入射電力 $P_0=1\text{mW}$ 、磁場の掃引幅 $\pm 2500\text{G}$ として、変調磁場の振幅 H_{m0} （装置の表示値）と記録紙上の ESR 出力信号のピークの高さ I_p' の関係を、振幅 $H_{m0}=0.2\sim 20\text{G}$ にわたって測定した。 $I_p'-H_{m0}$ 関係を両対数方眼紙上にプロットしたグラフは直線になって、 $I_p'=bH_{m0}^s$ ($s=1.003$, b : 比例定数)、すなわち $I_p'=bH_{m0}$ とみなせることが分かった。

以上のことから、 $I_p'=cH_{m0}\sqrt{P_0}$ となるから、 I_p' は、式(4)に従うことが結論される。式(4)に照らして、比例定数 c は $d\chi''/dH$ に比例することになる。この事実は、 I_p' にとどまらず、記録紙上の出力信号強度 I' が、式(4)に従うこと、すなわち、ESR スペクトル χ'' の微分値 $d\chi''/dH$ に比例したものになることを示している。さらに、出力信号 I' を積分して得られる ESR スペクトル信号 I は χ'' に比例することになる。

スペクトル χ'' が飽和を起こせば、その微分値 $d\chi''/dH$ も変化する。したがって、ESR 信号強度（記録紙上の高さ） I' ($\propto \sqrt{P_0}d\chi''/dH$)をマイクロ波電力 P_0 の平方根に対してプロットすれば、または I' と P_0 の関係を両対数グラフに描けば、飽和を起こしたマイクロ波電力のところで直線のグラフからずれることになるのである。

5 ま と め

5種類の燐光体 hexagonal (Zn, Cd)S:Mn (1%) について、X-バンドでの ESR 吸収スペクトルの飽和特性を測定した。その結果は以下の通りである。

- 1) 空洞共振器のアイリスの調節が不完全であると、ESR 吸収スペクトルの飽和曲線において、本来はない位置に、極大点が現れる。アイリスの調節を完全に行う必要がある。
- 2) これらの試料の飽和は、室温および -137.9°C での測定において、ともにマイクロ波電力 P_0 =約 2mW 以上で起こる。温度 -137.9°C のほうが、飽和の開始電力が幾分小さい傾向がある。室温から -137.9°C にかけての測定では、 $P_0=1\text{mW}$ 以下であれば確実に飽和を起こさないといえる。
- 3) 室温での測定において、温度可変装置を付属させてもさせなくても飽和特性は変わらない。
- 4) 飽和を起こさない範囲で、室温でも -137.9°C でも、使用したスペクトロメータによる ESR 出力信号の強度（記録紙上の高さ）は、マイクロ波電力 P_0 の平方根および変調磁場の振幅 H_{m0} に、極めてよく比例することが確認された。このことは、装置の位相敏感検波器を経由して出力された信号が、ESR スペクトルの忠実な微分 $d\chi''/dH$ (H : 磁場)を与えることを意味する。

引用文献

- 1) R. S. アルガー（磯部太郎, 岩泉正基, 岡部哲夫, 羽生孔昭, 平山昌甫 共訳）：『電子スピン共鳴—実験技術とその応用—』（吉岡書店, 1973）p. 74.
- 2) 大矢博昭, 山内 淳：『電子スピン共鳴—素材のマイクロキャラクタリゼーション—』（講談

社, 1989) p. 76.

- 3) 石川雄一郎, 伊勢國男: 岩手大学教育学部研究年報, 第 49 卷, 第 1 号 (1989) 63.
- 4) Y. Ishikawa: Sci. Rep. Tôhoku Univ., I, 50 (1967) 242.