

氏 名	中 嶋 一 雄 なか じま かず お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 491 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 冶 金 学 専 攻
学位論文題目	Experiments and Calculation of Quasi-Binary, Ternary and Quaternary Phase Diagrams of The Group III and V Elements and Properties of Some III-V Compounds (Ⅲ族およびⅤ族元素の準2元系, 3元系および4元系状態図の実験と計算ならびに二, 三のⅢ-V族化合物の性質)
論文調査委員	(主 査) 教 授 村 上 陽 太 郎 教 授 森 山 徐 一 郎 教 授 中 村 陽 二

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、オプトエレクトロニクスなどの分野で重要なダイオード用の材料結晶として注目されているⅢ-V族化合物混晶を対象として、それらの間の数種の重要な系の状態図を、少数の試料を用いて実験と計算を行ない、精密な状態図を決定するとともにその一般的な方法を確立し、またⅢ-V族化合物の調製法と物性を研究しようとしたもので、7章からなっている。

第1章は緒言で、電子工業におけるⅢ-V族化合物混晶の重要性を述べ、液相エピタキシャル成長法はダイオード用結晶の作成にとって極めて重要で、製造目的にかなった状態図の決定とその方法の確立が急がれていることを明らかにし、本研究の主な目的を述べるとともに、状態図の熱力学的計算に関する従来の研究などを概観し、研究方針を明らかにしている。

第2章では現在までに知られている9種類のⅢ-V族化合物準2元系状態図について、正則溶液近似のもとにVielandの表現を適用して数値解析を行ない、また過剰エンタルピーについて理論的に考察して、準2元混晶の相互作用パラメーターの値は、その大部分が弾性歪エネルギーからの寄与によることを見出し、混晶中の歪エネルギーを見積ることによって、実測データのない準2元系状態図を計算のみによって推定する方法を見出している。

第3章ではInP-InSb準2元系状態図を実験的に求め、共晶温度 $525 \pm 3.7^\circ\text{C}$ を持つ共晶型であることを確定し、前章の方法で熱力学的計算を行なって予測した状態図と極めてよい一致を示すことを明らかにし、また計算結果より、共晶組成は $0.02 \text{ mol } \% \text{ InP}$, InP側の共晶温度におけるInSbの最大固溶度は $1.85 \text{ mol } \%$ であることなどを見出している。次に本章の後半ではAl-Ga-Sb系の全系にわたる状態図を実験的に確定し、さらにGaSb-Al_xGa_{1-x}Sb系混晶を成長させるために必要なGa隅の状態図を精密に決定した結果を述べている。実測した本系の状態図は正則溶液近似などの単純なモデルで表現することは困難であることを示すと同時に、融液中の会合分子の存在を考慮した会合モデルを用いることが必要であることを明らかにし、それらについて議論している。

第4章では4元系状態図の一般的な決定方法を確立するとともに正確に格子整合した異質構造をもつ材料結晶の作成に適合した状態図を決定するために、Al-Ga-In-As 4元系およびGa-In-As-Sb 4元系状態図に関して行なった実験と熱力学的計算の結果を示している。液相面は示差熱分析法により、固相面は液相エピタキシャル法で基板の上に成長させた初晶をEPMAで定量することによって求めている。計算には準正則溶液モデルを用い、4元系を構成する各元素間のパラメーターは2元系および3元系状態図より求めたパラメーターを基にし、さらに実測状態図に最もよく合うように修正してパラメーターを決め、これらのパラメーターを使って計算を行なった後、4元系状態図の実験結果に合うようにパラメーターを修正した上で再計算を行ない、実測した4元系状態図とよい一致がみられることを示している。Al-Ga-In-As 4元系状態図では固相中のInの固溶度は極めて小さく、 X_{In}^1 にほとんど直線的に依存し、またAlの分配係数は $X_{In}^1(\leq 0.2)$ に対して殆んど一定で、この状態図に含まれる情報から、GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$ / $Al_yGa_zIn_{1-y-z}As$ / $Al_xGa_{1-x}As$ の構造をもつ正確に格子整合した異質構造結晶を容易に作り得ることを明らかにしている。またAl-In-As-Sb 4元系状態図においては $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}Sb_y$ 混晶中へのSbの固溶度が極めて小さいこと、準4元系断面上の液相からは、 $y \geq 0.2$ の範囲の固相を晶出させることは困難であること、miscibility gapは従来の報告よりもその範囲がかなり小さいこと、GaAsに富む4元系混晶の成長は容易であることなどを明らかにしている。

第5章ではGaSbにTeをドーピングして調整したn型およびp型GaSbの電気的・光学的特性を調べた結果を述べている。GaSb融液に0.003 at % Teを添加した場合に完全に補償されること、p型GaSbでは、Sb空孔に起因するアクセプタ準位の他にTeのドーピングによって新たに深いアクセプタ準位が形成されること、従ってTeをドーピングしてもn型GaSbのアクセプタ濃度を低下させることはできないことなどを明らかにしている。

第6章は電子ビームプラズマ法を用いてGaN-InN系混晶をその全組成範囲にわたって合成することに始めて成功し、それらの基礎吸収端を決定し、直接遷移のエネルギー・ギャップが、GaNおよびInNに対して、それぞれ3.40および1.95 eVであること、混晶のエネルギー・ギャップの組成依存性は直線から負の偏倚を示すことなどを見出したことなどを述べたものである。

第7章は本論文の総括である。

論文審査の結果の要旨

この論文は、オプトエレクトロニクスなどの分野で重要なダイオード用材料の中心をなすIII-V族化合物混晶を対象として、それらの間の数種の重要な系の状態図を決定するため実験と計算を行ない、また二三のIII-V族化合物の物性を解明しようとしたもので、主な結果は下記のとおりである。

1) 9種類の確定されている準2元系状態図を理論的に解析して、準2元系混晶中の各元素間の相互作用パラメーターの大部分が、弾性歪エネルギーからの寄与によることを見出し、混晶中の歪エネルギーを見積ることによって実測データのない準2元系状態図を計算により推定する方法を見出している。次に実測データのないInP-InSb系の状態図をこの方法で計算して、大多数の準2元系と異なり、全率固溶型でなく共晶型になることを予測し、一方精密な実験によって確かめ、計算した状態図と実験結果が極めて

よい一致を示すことを明らかにしている。

2) Al-Ga-Sb 3元系状態図の全系にわたる液相面を実験的に決定し、さらに GaSb-Al_xGa_{1-x}Sb 系ダイオード用の結晶成長に必要な Ga 隅の状態図を精密に確定しているが、正則溶液モデル等の単純なモデルによる計算は困難で、実験結果と計算の一致はあまりよくないことを見出し、その理由を考察している。

3) GaAs-Al_xGa_{1-x}As 系半導体レーザーを対象にして、異質構造をもつ材料結晶を製造するための必要かつ十分な精度をもつ Al-Ga-In-As 4元系状態図を確定するため、少数の代表的な試料を用いて、液相面を示差熱分析法により、固相面は液相エピタキシャル法で基板上に成長させた初晶を EPMA で分析定量することなどによって求め、一方適当な相互作用パラメーターを用いて準正則溶液モデルによって計算した結果を巧みに組み合わせて状態図を決定することに成功し、さらに同様な方法を用いて Ga-In-As-Sb 4元系状態図を確定している。

4) Te をドープした GaSb 結晶の電気的光学的特性を調べ、Sb 空孔に起因するアクセプタ準位の他に Te のドープによって新により深いアクセプタ準位が形成されることを示し、そのため n 型の GaSb アクセプタ濃度は Te をドープしても低下できないことを明らかにしている。また電子ビームプラズマ法を用いて、GaN-InN 系混晶を全組成範囲にわたって合成することに初めて成功し、それらの基礎吸収端を決定している。

以上を要するにこの論文は、精緻で複雑な構造をもつダイオード用の結晶の製造目的にかなった状態図を、少数の試料を用いて実験と計算によって正確に決定するとともに、その一般的な決定方法を確立し、一方準 2 元混晶における相互作用パラメーターを理論的に求める方法を見出し、さらに二三の III-V 族化合物の物性を明らかにしたもので学術上實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。