

| | |
|---------|----------------------------------|
| 氏名 | 河崎達夫 かわさきたつお |
| 学位の種類 | 工学博士 |
| 学位記番号 | 工博第97号 |
| 学位授与の日付 | 昭和40年12月14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 | 工学研究科電気工学専攻 |
| 学位論文題目 | 化合物半導体 CdSb の製作ならびにその物理的性質に関する研究 |
| 論文調査委員 | (主査) 教授 田中哲郎 教授 林 重憲 教授 大谷泰之 |

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、Ⅱ-V化合物半導体 CdSb について、結晶の製作、その化学腐蝕および物理的諸性質に関する実験を行ない、CdSb における電気伝導機構を論じたもので、5章よりなっている。

第1章において、Ⅱ族とV族の化合物半導体が物性論的にも技術的応用の面でも興味ある特徴を持っているにもかかわらず、従来あまり研究が行なわれていないことを示し、とくに CdSb について、熱電的性質、赤外領域における光学的性質、電気的性質の異方性（結晶構造は斜方晶系に属する）などが注目されることを述べ、本研究の目的が CdSb における電気伝導機構を明らかにする点にあることを述べている。

第2章では単結晶の製作についての記述が行なわれ、8節よりなっている。著者は単結晶の製作に横型 Bridgeman 法を用い、高純度の単結晶を得、さらに種結晶を用いて結晶軸の [100], [010] および [001] 方向に大きい単結晶を成長させることに成功している。不純物として Ag, Al, Ga, In, Sn, Pb, Se, Te などを添加した各種の結晶をつくり、P型結晶としてはAgを、n型結晶としてはGaあるいはTeをそれぞれ微量添加した場合に均一性の良好な結晶が得られることを見出している。これらの結晶を化学腐蝕してエッチピットを見出し、転位濃度が $1 \sim 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であることを推定している。著者はさらに化学腐蝕によって、平行線状の特異な腐蝕像を見出しているが、この現象は、まず結晶表面の何等かの格子欠陥の部分から腐蝕が始まり、これが特定の結晶軸方向に伸びて、平行線状の腐蝕像になるものとして説明している。

第3章は電気的性質に関するもので、6節よりなっている。結晶中の電気伝導に関する一般理論を斜方晶系の結晶に適用し、Hall 係数の異方性とエネルギー帯構造との関係を求め、Hall 係数の異方性の測定法を確立している。77°K 以上の温度で種々の測定を行ない、まずP型結晶の導電率、Hall 移動度および磁気抵抗係数の異方性、磁界依存性および温度依存性などを明らかにしている。Hall 係数の異方性を確認するために精密な測定が行なわれているが、P型試料についてはその異方性が認められていない。磁気

抵抗縦効果の係数は〔001〕方向 (M_{33}^{33}) では零と考えられるが、〔100〕および〔010〕方向では有限の大きさを持つことが明らかとなり、このことから価電子帯の構造が単純な楕円体では表わせないことが示されている。つぎにn型結晶についても Hall 効果および磁気抵抗効果が測定され、異方性および温度依存性が明らかにされている。Ga および Te を添加したn型結晶の場合、低温側で抵抗率および Hall 係数の著しい増大が見出されているが、この特性から導かれたドナー準位はかなり深く、約 0.1eV になる。また電子の Hall 移動度の大きさは正孔のそれに比べて、〔100〕および〔010〕方向ではより大きく、〔001〕方向ではより小さいという興味ある事実が明らかにされている。磁気抵抗縦効果の係数は三つの主軸方向についてすべて零にはならず、伝導帯の構造は、価電子帯の構造と同様に、一つの楕円体では表わされないことが示されている。純度の高いp型結晶は約 250°K 以上の温度で真性領域になるが、この領域で Hall 係数に異方性が見出されている。この異方性は熱的に励起された電子によるものであって真性領域における Hall 係数の式に含まれる移動度として、低温領域の実験から外挿によって求めた値を適用して計算した結果、Hall 係数の異方性がよく説明できることが示されている。

第4章は圧抵抗効果と弾性定数に関するもので、4節よりなっている。p型結晶における圧抵抗効果としては、190°K 以上の温度において、係数 π_{11} , π_{22} , π_{33} の値が求められているが、220°K 以下の領域における圧抵抗効果は正孔のみによる効果である。この領域では圧抵抗係数の絶対値は比較的小さいが、 $\pi_{11} < 0$, π_{22} , $\pi_{33} > 0$ で著しい異方性が認められている。220°K 以上の領域では圧抵抗係数に著しい増大が認められたが、これは張力によって真性キャリアが励起されるものとして説明されている。つぎに結晶の主軸方向の縦波の音速の測定から、弾性コンプライアンス S_{11} が求められているが、その値は〔100〕方向で最も大きく、〔010〕方向で最も小さい。これは結晶が(100)面で容易に劈開し、(010)面では最も割れにくいことに対応している。

第5章は電気伝導機構についての考察であり、2節よりなっている。価電子帯の構造については、導電率に異方性があるにもかかわらず、Hall 係数に異方性が認められないこと、磁気抵抗縦効果を表わす係数が2方向について零にならないことなどから、エネルギー帯の等エネルギー面が楕円体ではないことが結論されている。したがって、等エネルギー面はゆがんだ面 (warped surface) である可能性が大きい。その場合の等エネルギー面の可能な構造についても推論が行なわれている。また伝導帯の構造についても、磁気抵抗縦効果が零にならないことから、等エネルギー面が楕円体で表わされ、その軸の方向が結晶の主軸と一致するものではないことが示されている。正孔の散乱機構については、Hall 移動度の温度依存性が $T^{-1.0-1.2}$ で表わされることから、格子散乱において音響振動の他に有極性振動による散乱の寄与が存在することが推定され、この二種の格子振動の重ね合わせによって、Hall 移動度の温度依存性が説明されている。

論文審査の結果の要旨

この論文は化合物半導体 CdSb の単結晶の製法とその物理的性質に関する実験的研究、ならびにその電気伝導機構に関する理論的考察を主体とするものである。この半導体は周期表の第Ⅱ族と第Ⅴ族に属する元素よりなる金属間化合物の一種であるが、一般にこの種のⅡ-Ⅴ族間の化合物半導体は従来あまり広

く研究されていないしまた実用された例にも乏しい。それは結晶の育成がやや困難なこと、導電の型を決定する不純物に関する知識が乏しかったこと、物理的性質や導電機構が充分解明されていなかったことなどによるものと考えられる。本論文の著者は CdSb の製法とその性質について追及しあわせて II-V 族間化合物半導体の一般的な性質をも明らかにしようとしたものである。

本論文のおもな内容は (1) 単結晶の製法, (2) 電気的性質の研究, (3) 圧抵抗効果と弾性定数の研究, (4) 導電機構の考察よりなる。

まず(1)の項については独自の方法を考案して結晶規則性の良好な大きい単結晶をうることに成功し、また不純物を制御して p 型および n 型の結晶をうることに成功した。結晶劈開面の化学腐蝕において結晶軸に関係した方向をもつ多数の平行線状腐蝕像を見出しこれと格子欠陥との関連を明らかにした。

(2)の項は本論文の中心課題であるがここでは p 型および n 型の結晶について導電率, Hall 係数, 磁気抵抗係数およびこれらの温度依存性および異方性に関する測定を行ない、とくにこの結晶の異方的性質に重点をおいて精密な解析を行なっている。その結果 p 型結晶と n 型結晶とではその性質が著しく異なること、いいかえれば導電帯と価電子帯のエネルギー帯構造が非常に異なり、そのいずれもがかなり複雑な構造をもつものと考えざるを得ない実験結果が詳細に与えられている。

(3)の項についても圧抵抗係数および弾性定数の異方性に重点をおいて実験が行なわれており、これらの実験結果が結晶構造、とくにその結合型式に関係があることが示されている。

(4)の項において著者は上述の実験結果を総合して導電機構に対する考察を行ない、価電子帯および導電帯の等エネルギー面がいずれも単純な楕円体ではないことを論じ、その可能な構造についての推定を行なっている。またキャリアに対する格子の散乱機構についても音響状態の散乱のほか有極性振動状態による散乱の寄与が存在することを指摘して、Hall 移動度の温度依存性の説明を行なっている。

以上要するにこの研究は半導体材料における比較的未開拓の分野において化合物半導体 CdSb の製法と物理的性質とくにその伝導機構に関係した多くの基礎データを提供してこの種の半導体結晶の性質を明らかにするとともにこの種材料の技術的応用の基礎を与えたものであって、学術上および工業上寄与するところが少なくない。よってこの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次第である。