

氏名	寺 本 巖 てら もと いわお
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 28 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 6 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	テルル化カドミウム結晶の格子欠陥の研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 功 刀 雅 長 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 田 代 仁

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は化合物半導体であるテルル化カドミウムについて、単結晶の製造条件の確立、腐食法による転位の観察、結晶の成長機構および結晶中の不純物の挙動の解明などを行なった結果をまとめたもので、4章からなっている。

第1章では熔融物から高純度のテルル化カドミウム単結晶をつくるための基礎的研究について述べている。まずテルル化カドミウム中の種々の不純物についてノーマルフリージング法によって実効分配係数の詳細な測定を行ない、ゾーン精製法の効果を検討し、不純物である珪素、銅およびマグネシウムに対してはゾーン精製法だけでは精製の効果が期待できないことを確かめ、その結果、カドミウムについてはゾーン精製法と蒸溜法とを併用し、テルルは昇華法で精製し、いずれも99.9999%の純度のものをえている。ついで、これらを石英ガラスのつぼ内に真空封入して反応させテルル化カドミウムをつくり、さらにブリッジマン法によってその単結晶化を行ない、結晶中の全不純物量が1ppm以下であり、とくに銅の含有量は0.2~0.4ppmのものをえている。この純度はテルル化カドミウムばかりでなく、化合物半導体としてもすぐれた純度であることを述べている。またホール係数の測定と銅の分配係数などから高純度テルル化カドミウム中のキャリア濃度は含有する銅によって支配されることを明らかにし、さらに熔融物からの結晶の成長について、双晶の発生状態を観察した結果から、この種の結晶の成長には双晶の生成が重要な役割りを演じることを述べ、結晶の幾何学的極性と関連させて結晶の成長機構を論じている。

第2章では閃亜鉛鉱型であるテルル化カドミウム結晶の転位に関する研究結果を述べている。転位の観察には化学的および熱的腐食によるエッチピットの観察方法を採用し、各結晶面におけるエッチピットの形状、双晶の構造、腐食の機構などを明らかにしている。さらに閃亜鉛鉱型結晶の60°刃状転位には $\alpha$ および $\beta$ 転位の2種類が存在すること、結晶を腐食するために組成の異なる2種類の腐食液を使用することによってそれぞれの転位を分離検出できることなどを確かめている。さらに塑性変形によってそれぞれの転位を独立に結晶中に導入することに成功している。変形によって発生した転位は順符号のものばかりで

はなく、逆符号のものも存在するが、熱処理をすることによって逆符号のものがほとんど消失すること、また残存する順符号の転位の分布は一様になりポリゴン化を起すことを明らかにしている。さらに $\alpha$ および $\beta$ 転位に対応したエッチピットの生成機構の速度論的考察を行ない、また半導体的性質におよぼす $\alpha$ および $\beta$ 転位の影響についてインジウム・アンチモン系の化合物と比較して検討している。

第3章においては、この単結晶を気相から成長させた場合にえられる結晶の晶癖と成長模様とを観察した結果を論じている。晶癖としては、主として針状、柱状、中空錐状、板状および樹枝状などがみとめられた。成長した結晶表面の成長模様を観察するための方法として酸化法を試み、その結果と晶癖の観察結果とをX線解析、腐食法などによって決定した方位と対比し、気相からの結晶の成長機構を考察し、成長面上の渦巻模様はらせん転位を媒介とする成長機構によって説明することが適当であること、渦巻成長は0.4%程度の過飽和度の下で行なわれることを明らかにしている。さらに、渦巻模様とピラミッドが共存する場合のピラミッドの成長については、上記の機構以外に刃状転位を媒介とする成長機構を提唱するとともに、これを実証する二、三の実験を行なっている。また、硫化カドミウム粉末の成長実験を行ない、表面核形成の問題をも論じている。

第4章では単結晶中の不純物の挙動について拡散の問題を中心として論じている。不純物にはドナーとしてインジウムを、アクセプターとして金をえらび、テルル化カドミウム結晶中への導入実験およびこれらの結晶内での挙動を観察している。実験方法としてはインジウムでは拡散によってp-n接合ができることを利用して拡散係数を測定している。その結果、テルル化カドミウム中のインジウムの拡散係数 $D$  ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) は $1000^\circ\text{C}$ の温度以下では $D=D_0 \exp(-E/RT)$ によって表わされることをみとめ、拡散の活性化エネルギー $E$ は $E=37\text{Kcal/mol}$ 、 $D_0=0.041\text{cm}^2/\text{sec}$ の値をえている。一方、金に関しては高温域( $600\sim 1000^\circ\text{C}$ )と低温域( $20\sim 400^\circ\text{C}$ )とでは、その拡散の挙動が異なることを明らかにし、高温域の拡散係数をオートラジオグラフィによって求め、 $D=D_0 \exp(-E/RT)$ 、 $D_0=67\text{cm}^2/\text{sec}$ 、 $E=46\text{Kcal/mol}$ の結果をえている。また金を添加したテルル化カドミウムを低温域で熱処理すると、金はアクセプターとしての働きを失い、正孔濃度が指数函数的に減少することを明らかにしている。

総括は本論文の成果を要約して記したものである。

## 論文審査の結果の要旨

著者は化合物半導体の結晶化学的性質を明らかにする目的で、テルル化カドミウムをとりあげ、その単結晶の製造条件を確立し、腐食法による転位の観察結果より結晶の成長機構を明らかにし、さらに結晶中の不純物の挙動を解明し、種々の新しい知見をえている。まずカドミウムについてはゾーン精製法と蒸留法とを併用し、テルルは昇華法によっていずれも99.9999%の純度に精製し、これらを原料としてテルル化カドミウムの単結晶をつくり、結晶中の不純物とくに銅の含有量が $0.2\sim 0.4\text{ppm}$ のものをえている。つぎにこの際の結晶成長について双晶の発生状態の観察から、この種の結晶の成長には双晶の生成が重要な役割りを演じることを認め、結晶の成長機構を論じている。つぎに結晶の転位について化学的および熱的腐食によるエッチピットの観察結果から閃亜鉛鉱型結晶の $60^\circ$ 刃状転位には $\alpha$ および $\beta$ 転位の2種類が存在すること、組成の異なる2種類の腐食液によってそれぞれの転位を分離検出できることを確かめ、

また塑性変形によって  $\alpha$  および  $\beta$  の転位をそれぞれ独立に結晶中に導入することに成功している。さらにこの単結晶を気相から成長させた場合にえられる結晶の晶癖と成長模様とを観察し、この場合の結晶の成長機構としてせん転位ばかりでなく、刃状転位を媒介とする成長機構を提唱している。最後に単結晶中の不純物としてインジウムおよび金をえらび、それらの拡散係数を測定し、単結晶中のこれら不純物の挙動を明らかにしている。

要するに本研究によってえられた成果は、テルル化カドミウム単結晶の結晶化学とくに転位、結晶の成長機構について有意義な新知見を与えたもので、学術上ならびに工業上貢献するところが少なくない。したが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。