

| | |
|---------|--|
| 氏名 | 藤 本 正 友 ふじ もと まさ とも |
| 学位の種類 | 理 学 博 士 |
| 学位記番号 | 論 理 博 第 355 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 46 年 5 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 | Physico-Chemical Properties of Zinc and Cadmium in Gallium Arsenide (ガリウム砒素中の亜鉛およびカドミウムの物理化学的性質) |
| 論文調査委員 | (主 査) 教授 大杉治郎 教授 高木秀夫 教授 可知祐次 教授 高田利夫 |

論 文 内 容 の 要 旨

単体元素半導体に比較して進歩のおくれているガリウム砒素化合物半導体中での亜鉛およびカドミウムの拡散に関する研究が主論文の内容となっている。

実験的な研究方法としてはガリウム砒素の単結晶を、亜鉛あるいはカドミウムの小片および砒素と共に水晶管中で加熱して、ガリウム砒素中に不純物としての亜鉛あるいはカドミウムを拡散させる。拡散させた後、試料中の亜鉛あるいはカドミウムの濃度を放射化分析法と同位元素稀釈法とを併せることによって追跡している。

この方法と併せてカドミウムについては、電気伝導度による表面濃度および拡散係数の決定を行なっている。

得られた結果によると亜鉛については、その拡散濃度は状態図より決定した砒素の蒸気圧の増加と共に減少し、拡散分布は誤差関数に一致せず、濃度依存性をもつ拡散係数を示すことを明らかにしている。この拡散係数は Boltzmann-Matano の方法によって求められる。このようにして求めた拡散係数は砒素蒸気圧と共に直線的に減少し、亜鉛濃度については低濃度では係数は亜鉛濃度に無関係であるが、高濃度では拡散は濃度と共に増大するというを示している。

カドミウムの拡散についてはその分布は誤差関数に従い、測定値より拡散係数が各濃度で決定されている。求められた活性化エネルギーは 2.2eV で、この電気伝導法によって求めた活性化エネルギー 2.43eV と一致している。カドミウム濃度が増大するとその表面濃度も深度も増加するし、添加した砒素の量が増加しても同様に増加する。拡散係数を砒素量に対して図を画くと亜鉛の場合のように直線的な下降を示さず、逆に増加する傾向を示すことを見出している。

上記の実験結果に基づいて、すでに発表されている報告を吟味し、置換および格子間拡散による機構は実験結果を説明し得ず、申請者は新たに2個の砒素空格子からなる砒素2空格子点とガリウム原子に置換した亜鉛原子とが複合体を形成し、これが亜鉛の拡散を支配するとしてよく実験結果を説明し得ることを

述べている。すなわち砒素蒸気圧の $\frac{1}{2}$ 乗に比例し、固有領域では亜鉛濃度に依存しないが不純物領域では亜鉛濃度の2乗に比例することなどが説明されている。

またカドミウムの拡散については実験結果に基づいて空格子点拡散のモデルを提出して結果を説明している。これによるとカドミウムの拡散係数はガリウム空格子点濃度に比例して増大することになるが、空格子点濃度は砒素蒸気圧の $\frac{1}{4}$ 乗に比例することになり、拡散係数の砒素蒸気圧依存性が説明される。

このようにP型不純物である亜鉛およびカドミウムのガリウム砒素中での拡散過程を追跡し、さらに両者を比較して論及し拡散機構を論じている。

提出された参考論文は4編あって1つは鉛テルル系の状態図に関するものであり、もう1つは鉛テルルのサイクロトロン共鳴吸収を温度 1.8°K で測定して電子の質量およびその異方性のキャリア濃度依存性を吟味したものである。

他の2編はガリウム砒素半導体に関していて超高周波通信用ダイオードの開発ならびに主論文の補足とないカドミウムの溶解度、分配係数に関する研究である。

論文審査の結果の要旨

超高周波通信用の半導体として近時注目されているガリウム砒素のダイオードとしての機能を左右するのは微量不純物の拡散である。

申請者の主論文はこれに関する基礎研究として、ガリウム砒素中でP型不純物である亜鉛およびカドミウムの拡散を研究したものである。

半導体中の拡散の研究はシリコン、ゲルマニウムなどの単体元素半導体については固体中の原子の挙動を知る手段としてかなり活潑に研究され、不純物の拡散過程は固体中の格子欠陥との関係において論じられており、同様の研究はイオン結晶について詳細に調べられている。これらを基礎とし、結晶作成技術、格子欠陥制御技術の進歩に伴って単体元素半導体の拡散現象の解明は非常に進歩しているが、ガリウム砒素のような化合物半導体中への不純物拡散については理論的にも実験的にも問題になる点が多い。

申請者の主論文の実験においては亜鉛およびカドミウムの拡散分布を求めるのに従来のトレーサー法とは異なり、初めて原子炉 JRR-2 の中性子照射による放射化分析ならびに同位元素希釈定量法を併用する方法を開発し、正確な測定値を得ている。またカドミウムについては拡散層の電気伝導度の測定を行なって分布を求めている。

得られた結果はガリウム砒素中の亜鉛の拡散分布は誤差関数では表わされず、Boltzmann-Matano の方法によって濃度に依存する拡散係数を求めている。そして主として拡散係数に対する砒素蒸気圧の影響を吟味すると共に、亜鉛濃度への依存性を検討している。砒素蒸気圧への依存性については従来の結果と異なり、拡散係数は砒素蒸気圧の増加と共に減少していることを見出している。この新しい事実に基づいて従来の置換一格子間拡散モデルではなく、マンガンの拡散機構にならって、砒素2空格子点とガリウム原子に置換した亜鉛原子とが会合して形成する複合体が亜鉛の拡散を支配するというモデルを提出している。そしてこのモデルによって拡散係数が砒素蒸気圧の $\frac{1}{2}$ 乗に比例して減少し、固有領域では亜鉛の濃度に依存せず、不純物領域で亜鉛濃度の2乗に比例するという推論がよく実験結果と一致していることを

示し、この機構の意義を立証している。

これに対してガリウム砒素中のカドミウムの拡散分布は誤差関数によって表わされることを示して、拡散係数を求めその温度依存性を決定している。拡散係数は亜鉛と異なり砒素量の増加により増大することを見出している。カドミウムの拡散がガリウム空格子点濃度に比例するとすると、空格子点濃度は砒素蒸気圧の $\frac{1}{4}$ 乗に比例するので、拡散係数も蒸気圧の $\frac{1}{4}$ 乗に比例することになり実験結果と符合する。従ってカドミウムのガリウム砒素中での拡散は空格子点拡散であることを証している。

さらにガリウム砒素中での亜鉛およびカドミウムの拡散の挙動を比較検討して論じ、興味ある知見を得ている。

4編の参考論文は半導体の鉛テルルに関する基礎研究ならびに主論文のガリウム砒素に関する開発研究ならびに補足的な基礎研究よりなっている。

申請者の主論文は新しい方法を導入して、先端の技術の基礎として着実なる研究を行ない、新しい知見を見出して、この分野の科学ならびに技術の基礎の進歩に寄与するところが少なくない。

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。