The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	DEFECTS IN GALLIUM ARSENIDE SINGLE CRYSTALS GROWN BY GRADIENT FREEZE METHOD
Author(s)	Fujii, Katsushi
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3075267
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏　　名　藤井克司（ふじい かつし）

博士の専攻分野の名称　博　士（理　学）

学位記番号　第　11157　号

学位授与年月日　平成6年3月15日

学位授与の要件　学位規則第4条第2項該当

学位論文名　Defects in Gallium Arsenide Single Crystals Grown by Gradient Freeze Method
（グラディエントフリーズ法により成長したガリウム砒素単結晶中の欠陥構造）

論文審査委員　（主査）
教　授　平田　光兒
（副査）
教　授　邑瀬　和生　　教　授　大山　忠司　　助教授　中田　博保
助教授　竹田　精治

論文内容の要旨

半導電性のガリウム砒素バルク単結晶は発光ダイオードやレーザーといった発光素子用の基板として広く用いられている。この論文ではボート成長法の一種であるグラディエントフリーズ法を用いて成長したガリウム砒素バルク単結晶に良く発生する格子欠陥の内のいくつかの問題について議論した。

まず，グラディエントフリーズ法により成長した結晶の欠陥分布と固液界面の形状をそれぞれ異なった化学エッチングを用いて観察した。結晶の構造的欠陥の性質は透過電子顕微鏡を用いて決定した。その結果，欠陥分布，固液界面の形状，欠陥の性質の間に関係があることがわかった。この現象を説明するために結晶固化時に起こる体積膨張が固液界面での応力発生の原因だとして数値計算を行った。この数値計算の結果は欠陥の分布に良く対応していた。

また，グラディエントフリーズ法を含むボート成長法によって作成された結晶は，結晶成長に用いる石英製のリアクターやボートとガリウムとの反応があるため，シリコンや酸素で汚染される。これらの現象はガリウム－砒素－シリコン－酸素の熱力学的な考察により説明できる。しかし，結晶中の酸素濃度は今まで正確な測定がなされておらず，シリコン濃度をもとにした議論が行われていた。そこで酸素濃度の正確な定量を行った結果，今までいわれていた反応を一部修正する必要があることがわかった。この修正した理論と実験結果は良く一致した。さらに，結晶中の酸素濃度の違いによる電気特性の変化などについても議論した。ボートから混入した酸素も今まで報告されている故意に添加した酸素と同じ振舞いをすることがわかった。これらの結果より，電気的に活性な酸素は混入した酸素の1％以下だと見積もられた。

シリコン添加ガリウム砒素結晶はn型の導電性を示す基板として多く用いられているが，ガリウム砒素中のシリコンは両性元素として振舞うことが知られている。即ち，ガリウム格子位置を置換したシリコンはn型に，砒素格子位置を置換したシリコンはp型に働く。一方，ガリウム砒素のバルク結晶を融液から成長させる場合，融液と砒素蒸気圧との平衡関係があるため約1気圧の砒素蒸気圧を印加する必要がある。そこで，結晶成長中の砒素蒸気圧を変化させた場合のシリコンの占める格子位置や，シリコン添加による格子定数の変化，さらには多量にシリコンを添加した場合に観察される析出物の熱処理による変化と種々の特性に及ぼす影響などについても調べた。この結果，ガリウム砒素中のシリコンは複雑な挙動を示すことがわかった。この現象はガリウム砒素中のシリコンが両性元素という性質を持つために起こると考えられる。

論文審査の結果の要旨

半導体としてのガリウム砒素は高周波で動作する素子や発光ダイオードならびにレーザー用の基板として広く用いられており，実用面で重要な材料の一つである。

藤井克司君は結晶欠陥（主として転位や小傾角粒界）の分布と結晶成長時の固体・液体界面の形状との関係に着目し，電子顕微鏡法と表面のエッチングの手法で欠陥分布を調べた結果，界面の曲率と欠陥の分布には見事な相関が見られた。さらに液体から固体になる時の体積膨張による応力集中が，結晶内で欠陥生成の原因であるとの仮説から，得られた界面の形状を使って有限要素法の手法で固化時の結晶内の応力分布を求めたが，見事な一致が得られ，この仮説の正しいことが示された。

固・液界面は固化の反応が発熱反応であることから平坦に保つことは難しいが，外部から適当な温度勾配を与えることにより極力，固体・液体界面の平坦性を保つことによりこの種の欠陥導入が避けられることを実験的にも確かめた。

同君はさらに結晶成長に用いられる石英の主成分，シリコンと酸素の固化時に起こる汚染の問題にも着目し，熱力学的にシリコン・酸素・ガリウム・砒素の四元系の解析を行った。その結果砒素の供給温度と汚染の程度に極めて重要な相関関係のあることを見いだし，純度の高い結晶を作る為の有用な指針が得られた。

以上の結果は通常は現実の製造工場での技術の範疇に入っていると考えられるこの種の半導体結晶成長の分野に，物理的な解析や解釈を明解に与えたものであり，博士（理学）の学位論文として充分価値あるものと認める。