ETH zürich

ETH Library

Die Diffusion von Zink und Gallium in Galliumarsenid bei 1100° C

Doctoral Thesis

Author(s):
Winteler, Hans-Rudolf

Publication date:
1971

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000088428

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. Nr. 4540

Die Diffusion von Zink und Gallium in Galliumarsenid bei 1100° C

Abhandlung
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
HANS-RUDOLF WINTELER
dipl. Phys. ETH
geboren am 28. Januar 1938
von Mollis, Kanton Glarus

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H. GRÄNICHER, Referent
Prof. Dr. W. KÄNZIG, Korreferent

Basel,
Buchdruckerei Birkhäuser AG
1971

Die Diffusion von Zink und Gallium in Galliumarsenid bei 1100 °C

Summary. The regular chemical diffusion of Zn in n-type GaAs at 1100 °C is analysed. The Zn-concentration profiles obtained under different, well defined, Zn and As partial pressure were measured electrically. Hence the concentration-dependence of the chemical diffusion coefficient $D_{\mathrm{Zn}}^{\mathrm{chem}}$ was determined by the Boltzmann-Matano-analysis for all boundary conditions. It is found that the value of $D_{\mathrm{Zn}}^{\mathrm{chem}}$ depends on the local as well as on the surface concentration of Zn.

To account for this result the outdiffusion of Ga induced by the interstitial indiffusion of Zn is taken into consideration. The mathematical description of a combined diffusion process is given by two coupled differential equations. Each of them depends formally on the specific diffusion mode of the corresponding element and contains unknown coefficients. For a diffusion mechanism of Ga and Zn via interstices these coefficients can be fitted so that for all boundary conditions excellent argreement between the numerically calculated and the experimental diffusion profiles is achieved. Using the fitted coefficients analytical expressions for the isoconcentration diffusion coefficients $D_{\mathrm{Zn}}^{\mathrm{iso}}$ and $D_{\mathrm{Ga}}^{\mathrm{iso}}$ are derived.

There is strong evidence that an interstitial diffusion mechanism applies also to other elements that are incorporated preferentially on Ga sites in GaAs and also to other III–V-compounds.

1. Einführung

Galliumarsenid, ein A_{III}–B_{V}-Verbindungshalbleiter, hat in den letzten Jahren dank seiner speziellen elektronischen Bandstruktur eine grosse Bedeutung für die Fertigung von exotischen Bauelementen erlangt. Darunter werden opto-elektronische Elemente (z. B. Lumineszenz- und Laserdioden) und Oszillatoren im Hyperfrequenzgebiet (z. B. Gunn- und Tunneldioden) usw. verstanden. Lumineszenz- und Laserdioden können auf einfache Weise durch Eindiffusion des Akzeptors Zink in n-leitende Substrate aus GaAs oder anderen III–V-Halbleitern hergestellt werden. Die spezielle Eignung von Zn als Diffusionselement liegt primär in seinem anomalen Diffusionsverhalten und in der grossen Löslichkeit in den besagten Verbindungen [1] begründet: Die aus Diffusionsexperimenten resultierenden Zn-Konzentrationsprofile sind stufenähnlich [2] und durch eine hohe Oberflächenkonzentration c_0 ausgezeichnet, was zu abrupten p–n-Übergängen führt. Zudem ist Zn auch leicht über die Dampfphase diffundierbar, ohne dabei zu Transportreaktionen an der Probenoberfläche oder zu chemischen Reaktionen mit den Diffusionsampullen Anlass zu geben.

Die Wechselwirkung bei der Diffusion zweier Akzeptoren kommt über die Eigenfehlordnung im Ga-Untergitter zustande [67]. Gemäss dem hier aufgestellten Modell ist die Probe wegen der Zwischengitterdiffusion von Zn übersättigt mit Ga_i und verarmt an V_{Ga}. Das Maximum des Ungleichgewichtes liegt in der Umgebung des steilen Abfalles der Zn-Konzentration und hängt in seiner relativen Grösse von der Zn-Oberflächenkonzentration ab. Das Gleichgewicht anderer, anfänglich homogen verteilter Akzeptoren wird dadurch lokal gegen eine erhöhte Besetzung von Zwischengitterplätzen hin verschoben und eine dem Konzentrationsgradienten entgegengesetzte (Zwischengitter-) Diffusion setzt ein. Gleichermassen gegen den Konzentrationsgradienten diffundiert das dreiwertige Element In bei der gleichzeitigen Eindiffusion von Cd [26].

Aus all den besprochenen Resultaten folgt der Schluss, dass die im Ga-Untergitter bestehende Frenkelfehlordnung für den Diffusionsvorgang der aufgeführten zwei- oder dreiwertigen Elemente bestimmend ist und dass diese über einen Zwischengittermechanismus diffundieren. Dieses Diffusionsmodell stellt eine Verallgemeinerung des Longini-Modelles dar und weicht von dem früher vorgeschlagenen Ga-Leerstellen- [30, 68] und Doppel-As-Leerstellen-Diffusionsmechanismus [61, 66] ab.

Das konzentrationsabhängige Diffusionsverhalten der vierwertigen Elemente Si, Ge und Sn ist im Moment noch schwer zu erklären. Wegen der amphoteren Natur dieser Elemente [69], welche sich in einer mit der Konzentration zunehmenden Kompensation der Donatoren auf Ga-Plätzen durch Akzeptoren auf As-Plätzen äussert, muss der Diffusionsmechanismus und die vorherrschende Fehlordnung in beiden Untergittern berücksichtigt werden. Aus den bis jetzt durchgeführten Diffusionsuntersuchungen mit Elementen der fünften (P) und sechsten (O, S, Se, Te) Kolonne des periodischen Systems können nur wenig Aufschlüsse bezüglich der Diffusion im As-Untergitter erhalten werden. Der Grund hierfür liegt bei den grossen experimentellen Schwierigkeiten, denen man bei der Diffusion dieser Elemente begegnet, da sie mit Ga chemische Verbindungen eingehen.

Obschon die Diffusion langsam verläuft und in einigen Fällen von der Konzentration unabhängig ist, wäre der Schluss auf einen Leerstellenmechanismus im As-Untergitter [30] verfrüht. Neuere Arbeiten berichten über eine kleine Aktivierungsenergie der Sauerstoff- [70] und Schwefel- [71] Diffusion, anomale Abhängigkeit der S-Diffusion vom S- und As-Partialdruck [72] und von anomalen Diffusionsprofilen von Se [73]. Aus der Messung der Gitterkonstanten von Proben, die bei hoher Temperatur unter verschiedenem As-Druck getempert und dann abgeschreckt wurden, schlossen Potts und Pearson [51] auf eine Frenkel-Unordnung im As-Untergitter. Die Möglichkeit, dass die Diffusion der auf As-Plätzen eingebauten Elemente über Zwischengitterplätze vor sich geht, muss angesichts dieser Tatsachen in Erwägung gezogen werden. In Anbetracht der Elektronendichteverteilung in III–V-Verbindungen [74] und der Ionenradien der zur Diskussion stehenden Elemente erscheint ein solcher Diffusionsmechanismus als möglich.

9. Zusammenfassung und Schlussbemerkungen

Ausgehend von der Untersuchung der regulären chemischen Zn-Diffusion in GaAs bei 1100 °C konnte, als wesentlichstes Resultat, der Selbstdiffusionsmechanis-

mus von Ga hergeleitet werden. Im Gegensatz zu dem von Goldstein [30] vorgeschlagenen Leerstellenmechanismus wird aus den vorliegenden Resultaten auf eine zum Zn analoge Zwischengitter-Diffusion des Ga geschlossen. Mit diesem Modell lassen sich viele Anomalien und bisher ungeklärte Beobachtungen bei der Akzeptordiffusion in GaAs deuten. Wegen der Ähnlichkeit der Diffusionsanomalien in den verschiedenen III–V-Verbindungen liegt die Verallgemeinerung des hier vorgeschlagenen Ga-Diffusionsmechanismus auf die dreiwertige Komponente in andern III–V-Verbindungen auf der Hand. Dank der auf gut definierte Weise in weiten Grenzen variierten Randbedingungen bei den Diffusionsexperimenten war es möglich, numerische Ausdrücke für die verschiedenen Zn- und Ga-Diffusionskoeffizienten zu finden.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Gränicher für sein stetes Interesse am Gelingen dieser Arbeit herzlich danken. Zu Dank verpflichtet bin ich den Herren Dres. A. Steinemann und G. Hochstrasser, sowie U. Zimmerli für die erteilten Kredite und die GaAs-Kristalle. An der praktischen Verwirklichung waren mir die Herren O. Dill (Apparaturen), J. Amiguet und K. Inderbitzin (Quarzarbeiten) sowie Fräulein M. Fröhlich und Fräulein R. Delpy (Probenpräparation und Messungen) behilflich, deren Arbeit hier bestens verdankt sei. Ferner möchte ich den Herren Dr. Fiechter und Wintsch von der EMPA und Herrn Dr. Hugi von der BBC dafür danken, dass sie mir die Messungen an der Castaing-Sonde ermöglichten und mir dabei behilflich waren. Diese Arbeit schliesst an publizierte Resultate an, welche während eines Forschungsauftrages für die Research Laboratories N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, erhalten wurden.

LITERATURNACHWEIS

[1] D. W. Yarbrough, Solid State Technology *23* (Nov. 1968).
[2] F. A. Cunnell and C. H. Gooch, J. Phys. Chem. Solids *15*, 127 (1960).
[3] R. L. Longini, Solid-State Electronics *5*, 127 (1962).
[4] L. R. Weisberg and J. Blanc, Phys. Rev. *131*, 1548 (1963).
[5] K. Weiser, J. appl. Phys. *34*, 3387 (1963).
[6] H. Rupprecht and C. Z. LeMay, J. appl. Phys. *35*, 1970 (1964).
[7] K. K. Shih, J. W. Allen and G. L. Pearson, J. Phys. Chem. Solids *29*, 379 (1968).
[8] B. Tuck, J. Phys. Chem. Solids *30*, 253 (1969).
[9] L. L. Chang and G. L. Pearson, J. appl. Phys. *35*, 1960 (1964).
[10] L. L. Chang, Solid-State Electronics *7*, 853 (1964).
[11] D. Shaw and S. R. Showan, Phys. Stat. Sol. *32*, 109 (1969).
[12] D. Shaw and S. R. Showan, Phys. Stat. Sol. *34*, 475 (1969).
[13] S. R. Showan and D. Shaw, Phys. Stat. Sol. *32*, 97 (1969).
[14] J. C. Marinace, J. Electrochem. Soc. *110*, 1153 (1963).
[15] H. R. Winteler und A. Steinemann, Helv. phys. Acta *39*, 182 (1966).
[16] G. H. Schwuttke and H. Rupprecht, J. appl. Phys. *37*, 167 (1966).
[17] J. F. Black and E. D. Jungbluth, J. Electrochem. Soc. *114*, 181, 188 (1967).
[18] A. Steinemann, H. R. Winteler und U. Zimmerli, Helv. phys. Acta *41*, 1210 (1968).
[19] H. R. Winteler and A. Steinemann, 1968 Symp. on GaAs, Dallas, paper No. 12, p. 73, Inst. of Phys. and Phys. Soc., London 1969.
[20] M. Maruyama, Japan. J. appl. Phys. *7*, 476 (1968).
[21] O. I. Pavlova et al., Inorg. Mat. *5*, 612 (1969).
[22] A. R. Tretola and J. C. Irvin, J. appl. Phys. *39*, 3563 (1968).
[23] J. Hatz, Phys. Stat. Sol. *28*, 233 (1968).