

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 44 (1971)  
**Heft:** 4

**Artikel:** Die Diffusion von Zink und Gallium in Galliumarsenid bei 1100 C  
**Autor:** Winteler, H.R.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-114293>

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 03.02.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

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

von H. R. Winteler

Battelle Institut, Carouge-Genève

(29. XII. 70)

*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  $D_{\text{Zn}}^{\text{chem}}$  was determined by the Boltzmann-Matano-analysis for all boundary conditions. It is found that the value of  $D_{\text{Zn}}^{\text{chem}}$  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 agreement between the numerically calculated and the experimental diffusion profiles is achieved. Using the fitted coefficients analytical expressions for the isoconcentration diffusion coefficients  $D_{\text{Zn}}^{\text{iso}}$  and  $D_{\text{Ga}}^{\text{iso}}$  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  $A_{\text{III}}-B_{\text{V}}$ -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.

Bei der Diffusion über die Dampfphase ( $c_0 = \text{konst.}$ ) ergeben sich stufenähnliche Konzentrationsprofile, wenn der Diffusionskoeffizient  $D$  bei grosser Konzentration  $c$  gross ist und gegen ein kleines  $c$  hin stark abfällt. Aufgrund der raschen Alterung von GaAs-Tunneldioden, in welchen Zn als Akzeptor eingebaut war, schlug Longini [3] ein Diffusionsmodell für Zn in GaAs vor, welches auch die ausgeprägte  $D(c)$ -Abhängigkeit von Zn in andern III–V-Verbindungen erklärt. Danach sind für die Diffusion nur Zn-Atome auf Zwischengitterplätzen ( $\text{Zn}_i$ ), ein kleiner Teil aller in der Probe eingebauten Zn-Atome, verantwortlich.

Obschon dieses Modell von vielen Autoren übernommen wurde [4–8] und der bei Isokonzentrations-Diffusionsversuchen gefundenen  $D^{\text{iso}}(c)$ -Abhängigkeit gut Rechnung trägt [9, 10], blieben bei der chemischen Zn-Diffusion verschiedene Probleme ungeklärt. Einerseits ist die chemische Diffusion durch einen von  $D^{\text{iso}}(c)$  verschiedenen, konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D^{\text{chem}}(c)$  [11–13] charakterisiert. Andererseits werden, unter bestimmten Voraussetzungen, während der Diffusion von Zn in den Proben Strukturdefekte (Ausscheidungen und Versetzungen) grosser Dichte gebildet [14–21]. Als Ursache dafür werden vielfach die in der Diffusionszone vorhandenen mechanischen Spannungen angeführt [16, 21]. Weitere Gründe sind jedoch zu berücksichtigen, denn gleichzeitig mit der Bildung von *Strukturdefekten* beginnt die Diffusion *irregulär* zu werden, d. h. die mittlere Eindringtiefe  $\bar{z}$  verschiebt sich mit der Zeit  $t$  rascher ( $\bar{z} \sim t^x$  mit  $x > 0,5$ ) ins Probeninnere als bei einem regulären Diffusionsprozess ( $x = 0,5$ ), und die Diffusionsfront wird sehr wellig. Die letztgenannte Erscheinung und deren Auswirkung auf die elektrischen Charakteristiken der  $p-n$ -Übergänge [22] ist bei jeglicher Anwendung untragbar und setzt speziell den Wirkungsgrad von Laserdioden [23] drastisch herab. Es ist ebenfalls einleuchtend, dass durch die Bildung von Strukturdefekten auch die Konzentrationsverteilung in den Diffusionsschichten beeinflusst wird, und dass die Bestimmung und Deutung des Diffusionskoeffizienten auf dieser Basis sinnlos ist.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, Konzentrationsprofile von Zn in GaAs-Proben zu messen, welche durch chemische Diffusion *ohne* assoziierte Strukturdefektbildung und unter verschiedenen, gut definierten Randbedingungen (Zn- und As-Druck) erhalten wurden, daraus auf den Diffusionsmechanismus von Zn zu schliessen und die Grösse und den Verlauf von  $D^{\text{chem}}(c)$  in quantitativer Weise zu erfassen. Hierfür eigneten sich, aus theoretischen und experimentellen Gründen, Diffusionsversuche bei hoher Temperatur (1100 °C) am besten.

Aus den erhaltenen Diffusionsprofilen konnte nicht nur das Longini-Modell bestätigt und der Ladungszustand des für die Diffusion verantwortlichen Zwischengitter-Zink bestimmt, sondern überdies der Mechanismus und Diffusionskoeffizient der Ga-Selbstdiffusion ermittelt werden. Wegen der anomalen Eindiffusion von Zink über Zwischengitterplätze – und dessen anschliessender Reaktion mit Ga-Leerstellen zu substitutionellem Zn im Innern der Diffusionszone – muss die Nachlieferung von Ga-Leerstellen in das vollständige Diffusionsmodell aufgenommen werden. Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Diffusionsprofilen ergibt sich nur unter der Voraussetzung, dass im Ga-Untergitter Frenkelpaare gebildet werden, und dass das Zwischengitter-Ga über einen zum Zn analogen Zwischengittermechanismus aus der Zn-Diffusionszone wegdiffundiert. Dieses erweiterte Modell er-

möglich, den bisher ungeklärten Unterschied des effektiven Zn-Diffusionskoeffizienten zwischen der chemischen und der Isokonzentrations-Diffusion mathematisch zu erfassen und zugleich Erscheinungen zu deuten, die allgemein mit der Diffusion von Akzeptoren in III-V-Halbleitern zusammenhängen [24–29]. Das in dieser Arbeit aufgestellte Modell der Ga-Selbstdiffusion stimmt nicht mit demjenigen überein, welches Goldstein [30] aufgrund von Selbstdiffusionsexperimenten vorschlug.

## 2. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Diffusionsvorgänge in einem halbunendlichen Medium werden mathematisch durch die eindimensionale Fick'sche Gleichung ausgedrückt [31].

$$\frac{\partial c(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial c(z, t)}{\partial z} \right). \quad (2-1)$$

Diese kann für die praktisch bedeutungsvollen Anfangs- und Randbedingungen analytisch gelöst werden, sofern der Diffusionskoeffizient  $D$  örtlich und zeitlich konstant ist. In anfänglich undotierten Proben ( $c(z > 0, t = 0) = 0$ ) ist die Konzentration  $c$  des Diffusionselementes, in Funktion der Diffusionszeit  $t$  und der von der Probenoberfläche aus gemessenen Tiefe  $z$ , durch ein komplementäres Gauss'sches Fehlerintegral

$$c(z, t) = c_0 \cdot \text{erfc}(z/2\sqrt{Dt}) \quad (2-2)$$

gegeben, falls während des Diffusionsexperimentes die Oberflächenkonzentration  $c_0$  konstant bleibt. Diese Randbedingung kann bei der Diffusion über die Dampfphase erfüllt werden. Ist hingegen die Menge  $M$  des Diffusionselementes, welche sich anfänglich als dünner Film auf der Probenoberfläche befindet, konstant, so gilt

$$c(z, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D t}} \cdot \exp(-z^2/4 D t). \quad (2-3)$$

Zur Auswertung der Konzentrationsprofil-Messungen wird je nach den Randbedingungen  $\text{erfc}^{-1}(c/c_0)$  gegen  $z$  (Gl. (2-2)) oder  $\log c$  gegen  $z^2$  (Gl. (2-3)) aufgetragen. Können die Diffusionsprofile in diesen Maßstäben durch Gerade dargestellt werden, ist der Diffusionskoeffizient  $D$  konstant, und seine Größe lässt sich aus der Steigung der Geraden berechnen. Ist  $D$  konzentrationsabhängig, sind die Konzentrationsprofile auch in diesen Darstellungen gekrümmt und erlauben keine  $D$ -Bestimmung. Mit Hilfe der *Boltzmann-Matano-Analysis* ist es jedoch möglich, den  $D(c)$ -Verlauf im ganzen gemessenen Konzentrationsbereich  $c(z)$  zu ermitteln, sofern die Diffusion bei konstanter Oberflächenkonzentration  $c_0$  stattgefunden hat.

$$D(c) = -\frac{1}{2t} \cdot \frac{dz}{dc} \cdot \int_0^c z \cdot dc$$

mit  $0 \leq c \leq c_0$ . (2-4)

Zwei Methoden sind gebräuchlich, die Diffusion von Fremdatomen in Halbleitern zu untersuchen. Bei der einen, genannt *Isokonzentrationsmethode* geht man von Proben aus, die homogen mit dem zu untersuchenden Element dotiert sind. Beim

Diffusionsversuch ist die Dampfphase im Gleichgewicht mit der Probe. Es befinden sich jedoch Radioisotope des Diffusionselementes im Dampf, welche während des Diffusionsversuches in gleicher Masse in die Probe eindiffundieren wie die nicht-radioaktive Art ausdiffundiert. Das resultierende Diffusionsprofil der Radioisotopen, das experimentell durch die Messung der Aktivität von sukzessive abgeätzten Schichten bestimmt werden kann, ist immer durch die Gleichung (2-2) gegeben, d. h. durch ein über das ganze Profil konstantes  $D$  charakterisiert. Bei konzentrationsabhängiger Diffusion ist das gefundene  $D = D(c_0)$ , gleich dem der Dotierung  $c_0$  entsprechenden Wert.

Bei der zweiten Methode, der *Diffusion in einem Konzentrationsgradienten* (auch chemische Diffusion genannt), ist normalerweise das Diffusionselement zu Beginn des Versuches in der Probe nicht enthalten. Die Diffusionsprofile sind deshalb leichter und auf verschiedene Arten messbar. Sie können nur dann durch die Gleichungen (2-2) bzw. (2-3) dargestellt werden, wenn  $D$  konstant ist. Welches die Gründe für ein konzentrationsabhängiges  $D$  in Halbleitern sein können, geht aus dem im nächsten Kapitel diskutierten Modell für die Zn-Diffusion in GaAs hervor.

### 3. Die Diffusion über Zwischengitterplätze

Das von Longini [3] vorgeschlagene Modell für die Diffusion von Zn in GaAs wurde in der Folge von vielen Autoren bestätigt und auch zur Interpretation des anomalen Diffusionsverhaltens anderer Akzeptoren in anderen III–V-Verbindungen beigezogen. Gemäss diesem Modell befindet sich das Zn zu einem sehr kleinen Teil auf Zwischengitterplätzen ( $Zn_i$ ) und ist in dieser Lage allein für die Diffusion verantwortlich. Alle andern Zn-Atome sitzen substitutionell auf Ga-Plätzen ( $Zn_{Ga}$ ), von wo aus sie praktisch keine Platzwechsel mit ihren Nachbarn ausführen. Ist der Ladungszustand von  $Zn_i$  und  $Zn_{Ga}$  unterschiedlich, so wird das Konzentrationsverhältnis  $[Zn_i]/[Zn_{Ga}]$  und damit der Diffusionskoeffizient  $D$  von der Zn-Gesamtkonzentration abhängig. Während als experimentell gesichert gilt, dass  $Zn_{Ga}$  ein vollständig ionisierter, einfach geladener Akzeptor ist [32], besteht keine einheitliche Ansicht darüber, ob das für den Diffusionsvorgang verantwortliche  $Zn_i$  neutral, einfach oder doppelt positiv geladen ist. Bei den folgenden Rechnungen werden daher alle drei Möglichkeiten ( $r = 0, 1$  oder  $2$ ) berücksichtigt. Mit  $h$  ist ein Loch, mit  $\rho$  die Löcher-, mit  $n_i$  die Eigenleitungs- und mit  $N_D$  die Donatoren-Konzentration bezeichnet. Aus der Reaktionsgleichung zwischen den verschiedenen Zn-Arten und den Ga-Leerstellen  $V_{Ga}$



und der bei hoher Zinkdotierung ( $[Zn_{tot}] \gg n_i$ ) experimentell gut bestätigten Näherung

$$[Zn_{tot}] \approx [Zn_{Ga}^-] \approx \rho + N_D \gg [Zn_i^{+r}] \quad (3-2)$$

lassen sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die folgenden Gleichgewichte ( $K_r$  = Gleichgewichtskonstanten) aufstellen, sofern  $[Zn_{Ga}^-] \gg N_D$  ist:

$$[Zn_i^{+r}] \cdot [V_{Ga}] \rightleftharpoons K_r \cdot [Zn_{Ga}^-]^{r+2}. \quad (3-3)$$

Der Ausdruck für den effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{Zn}$  hängt von der im vorhergehenden Kapitel behandelten Art des Diffusionsversuches ab. Bei der *Iso-konzentrationsdiffusion* ist die Konzentration aller Punktdefekte in der Probe konstant.

Zwischen dem radioaktiven (mit \* bezeichneten) und dem nicht radioaktiven Zn gilt folgende, ortsunabhängige Beziehung:

$$[\text{Zn}_i^{+r}]/[\text{Zn}_{\text{Ga}}^{\text{-}}] = [\text{Zn}_i^{+r}]/[\text{Zn}_{\text{Ga}}^{\text{-}}]. \quad (3-4)$$

Die Diffusionsgleichung der Radioisotope

$$\frac{\partial [\text{Zn}_{\text{Ga}}^{\text{-}}]}{\partial t} = \sum_{r=0}^2 \frac{\partial}{\partial z} \left\{ D_{\text{Zn}_i^{+r}} \cdot \frac{\partial [\text{Zn}_i^{+r}]}{\partial z} \right\} \quad (3-5)$$

kann durch Substitution von  $\text{Zn}_i^{+r}$  mit Hilfe der Gleichung (3-4) auf die Form von Gleichung (2-1) gebracht werden, was für die gegebene Zn-Konzentration zum folgenden Ausdruck für  $D_{\text{Zn}}^{\text{iso}}$  führt:

$$D_{\text{Zn}}^{\text{iso}} = \sum_{r=0}^2 D_{\text{Zn}_i^{+r}} \cdot \frac{[\text{Zn}_i^{+r}]}{[\text{Zn}_{\text{Ga}}^{\text{-}}]}. \quad (3-6)$$

$D_{\text{Zn}_i^{+r}}$  sind die für das Zwischengitterzink der Ladung  $+r$  charakteristischen Diffusionskonstanten. Die Konzentrationsabhängigkeit von  $D_{\text{Zn}}^{\text{iso}}$  wird durch Messungen an mehreren, verschieden dotierten Proben erhalten. Da  $[V_{\text{Ga}}]$  von der Proben-dotierung unabhängig ist, folgt aus den Gleichungen (3-3) und (3-6)

$$D_{\text{Zn}}^{\text{iso}} = \sum_{r=0}^2 \bar{D}_{\text{Zn}_i^{+r}} \cdot [\text{Zn}_{\text{Ga}}^{\text{-}}]^{r+1} \quad (3-7)$$

mit

$$\bar{D}_{\text{Zn}_i^{+r}} = D_{\text{Zn}_i^{+r}} \cdot K_r / [V_{\text{Ga}}].$$

Aufgrund dieser Gleichung ist es möglich, aus Isokonzentrationsversuchen das Diffusionsmodell zu bestätigen und die Ladung  $r$  des für die Diffusion verantwortlichen Zn<sub>i</sub> zu bestimmen, indem man in logarithmischem Maßstab  $D_{\text{Zn}}^{\text{iso}}$  gegen  $[\text{Zn}_{\text{Ga}}^{\text{-}}]$  aufträgt und die Steigung  $k$  der Kurve misst. Daraus folgt  $r = k - 1$ . Die erhaltenen Informationen sind jedoch nicht genügend, um über die chemische Diffusion von Zn, welche allein praktische Bedeutung hat, Aussagen zu machen.

Die *chemische Diffusion* elektrisch aktiver Fremdatome in Halbleitern wird durch ein elektrisches Feld [33–35] und unter Umständen durch eine inhomogene Verteilung der Eigenfehlstellen [12] beeinflusst, wobei der Ursprung beider Störeinflüsse in der Diffusion selbst liegt. Die Differentialgleichung für die chemische Diffusion

$$\frac{\partial [\text{Zn}_{\text{Ga}}^{\text{-}}]}{\partial t} = \sum_{r=0}^2 \frac{\partial}{\partial z} \left\{ D_{\text{Zn}_i^{+r}} \cdot \frac{\partial [\text{Zn}_i^{+r}]}{\partial z} - r \cdot \mu_{\text{Zn}_i^{+r}} \cdot [\text{Zn}_i^{+r}] \cdot E \right\} \quad (3-8)$$

besitzt im Vergleich zu Gleichung (3-5) auf der rechten Seite einen zusätzlichen Driftterm. Das innere elektrische Feld  $E$  hängt mit der Akzeptorverteilung näherungsweise wie folgt zusammen:

$$E = - \frac{\partial \Psi}{\partial z} \approx (k T / q) \cdot \frac{\partial}{\partial z} [\text{Zn}_{\text{Ga}}^{\text{-}}] / [\text{Zn}_{\text{Ga}}^{\text{-}}], \quad (3-9)$$

wobei mit  $q$ ,  $k$  und  $T$  die Elementarladung, Boltzmann-Konstante und die absolute Temperatur bezeichnet sind. Die Beweglichkeit  $\mu_{\text{Zn}_i^{+r}}$  des Zwischengitter-Zink ist mit dessen Diffusionskoeffizienten durch die Einstein-Relation verknüpft.

$$D_{\text{Zn}_i}^{+r} = (k T/q) \cdot \mu_{\text{Zn}_i}^{+r} \quad (3-10)$$

Gleichung (3-8) wird sodann

$$\frac{\partial [\text{Zn}_i^-]}{\partial t} = \sum_{r=0}^2 \frac{\partial}{\partial z} \left\{ D_{\text{Zn}_i}^{+r} \cdot \left[ \frac{\partial [\text{Zn}_i^{+r}]}{\partial [\text{Zn}_i^-]} - r \cdot \frac{[\text{Zn}_i^{+r}]}{[\text{Zn}_i^-]} \right] \cdot \frac{\partial [\text{Zn}_i^-]}{\partial z} \right\}. \quad (3-11)$$

Der Vergleich mit Gleichung (2-1) ergibt für den effektiven chemischen Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{Zn}}^{\text{chem}} = \sum_{r=0}^2 D_{\text{Zn}_i}^{+r} \cdot \left[ \frac{\partial [\text{Zn}_i^{+r}]}{\partial [\text{Zn}_i^-]} - r \cdot \frac{[\text{Zn}_i^{+r}]}{[\text{Zn}_i^-]} \right]. \quad (3-12)$$

Anhand von Gleichung (3-3) und deren totalem Differential

$$[\text{V}_{\text{Ga}}] \cdot \delta [\text{Zn}_i^{+r}] + [\text{Zn}_i^{+r}] \cdot \delta [\text{V}_{\text{Ga}}] = (r+2) \cdot K_r \cdot [\text{Zn}_i^-]^{r+1} \cdot \delta [\text{Zn}_i^-] \quad (3-13)$$

lassen sich die Unbekannten  $[\text{Zn}_i^{+r}]$  aus Gleichung (3-12) eliminieren. Diese geht dann über in

$$D_{\text{Zn}}^{\text{chem}} = \sum_{r=0}^2 D'_{\text{Zn}_i}^{+r} \cdot \left[ 2 \cdot \frac{[\text{Zn}_i^-]^{r+1}}{[\text{V}_{\text{Ga}}]} - \frac{[\text{Zn}_i^-]^{r+2}}{[\text{V}_{\text{Ga}}]^2} \cdot \frac{\partial [\text{V}_{\text{Ga}}]}{\partial [\text{Zn}_i^-]} \right] \quad (3-14)$$

mit  $D'_{\text{Zn}_i}^{+r} = D_{\text{Zn}_i}^{+r} \cdot K_r$ .

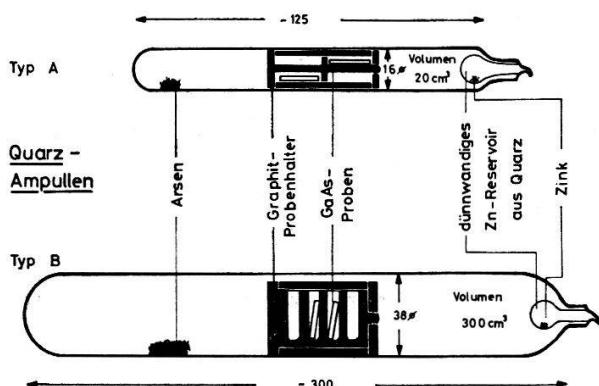
Der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung (3-14) zeigt, dass die diffusionsbedingte Variation der Ga-Leerstellenkonzentration  $[\text{V}_{\text{Ga}}]$  in entscheidender Weise in den Ausdruck für  $D_{\text{Zn}}^{\text{chem}}$  eingeht. Die unbekannte und ortsabhängige Grösse  $[\text{V}_{\text{Ga}}]$  lässt sich nicht analytisch aus dieser Gleichung eliminieren. Numerische Werte für  $D_{\text{Zn}}^{\text{chem}}$  können daher nur durch die Lösung des gekoppelten Differential-Gleichungssystemes (7-1) und (7-2) erhalten werden, welches die Eindiffusion von Zn und die induzierte Ausdiffusion von Ga beschreibt.

#### 4. Die Diffusionsmethode

Um reproduzierbare Konzentrationsprofile zu erhalten, wurde das Zn in geschlossenen Ampullen homogener Temperatur über die Dampfphase in die Proben diffundiert. Bei dieser Diffusionsmethode sind die Voraussetzungen für die  $D(c)$ -Bestimmung erfüllt, und der Zn-Druck kann in definierter Weise auf sehr kleine Werte abgesenkt werden. Die Zersetzung der Proben bei hoher Temperatur wird verhindert, wenn ein minimaler As-Druck im Diffusionssystem vorhanden ist.

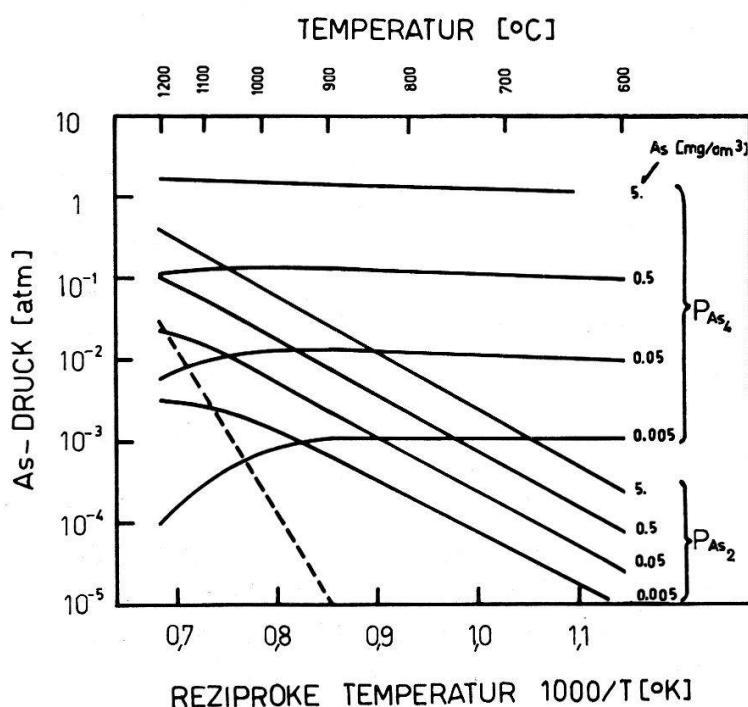
Die für die Diffusionsversuche verwendeten Probenplättchen waren Te-dotiert ( $N_D \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) und (100)-orientiert, so dass sie längs zweier senkrecht zueinander und zur Oberfläche stehender (110)-Ebenen gespalten werden konnten. Ihre Versetzungsichte variierte zwischen 0 und  $10^5$  Versetzungen/ $\text{cm}^2$ . Die Probenoberflächen wurden mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver von einer, bis  $0,3 \mu$  abnehmenden, mittleren Korngrösse mechanisch poliert und anschliessend während 30 s in  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 8:1:1$  polierend geätzt. Dadurch werden die durch die mechanische Behandlung verursachten Strukturdefekte an der Probenoberfläche entfernt.

Zur Erzeugung des gewünschten Zn- bzw. As-Dampfdruckes bei der Diffusions-temperatur werden abgewogene Mengen dieser beiden Elemente in die Ampulle (Fig. 1) gegeben. Aus der Löslichkeit von Zn in GaAs bei 1100 °C als Funktion der Zn- und As-Einwagen (Fig. 12a) kann geschlossen werden, dass bei dieser Temperatur die beiden Partialdrücke voneinander unabhängig und durch die aus den Figuren 2 und 3 ersichtlichen Werte gegeben sind, wenn die experimentell sinnvollen Grenzen  $5 \cdot 10^{-3} \leq [As]^{Dampf} \leq 5 \text{ mg/cm}^3$  und  $10^{-3} \leq [Zn]^{Dampf} < 3 \cdot 10^{-2} \text{ mg/cm}^3$  eingehalten werden. Das heisst, dass unter diesen Bedingungen kein Zinkarsenid ( $ZnAs_2$  oder  $Zn_3As_2$ ) entsteht.



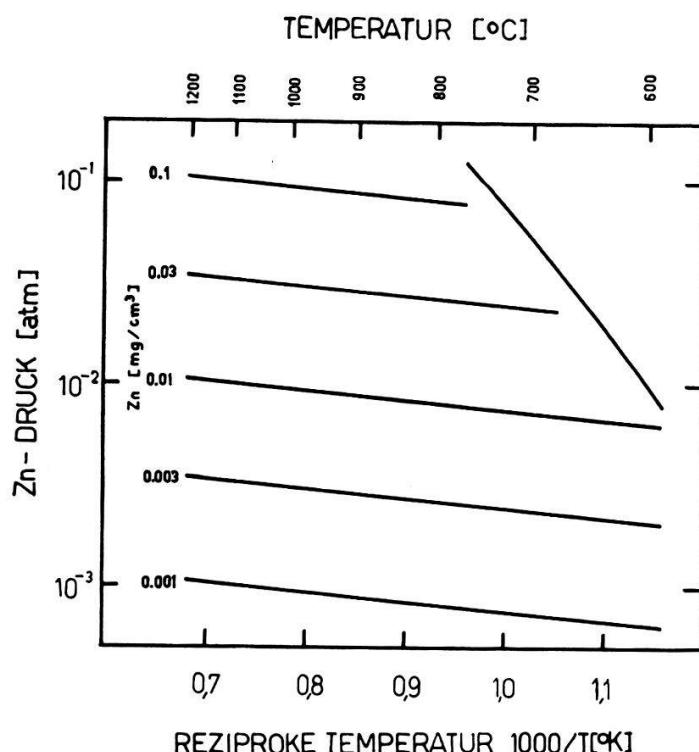
Figur 1  
Diffusionsampullen (Masse in mm).

Der As-Druck ist nach unten durch die einsetzende Probenzersetzung [36, 37] (Fig. 2) und nach oben durch die Beanspruchung der Ampulle begrenzt. Die Grenzen bezüglich des Zn-Drucks (Fig. 3) ergeben sich aus der angestrebten Schichtdicke  $\bar{z} \approx 15 \mu$  (siehe Kap. 5) und der Diffusionszeit  $15 \text{ min} \leq t \leq 16 \text{ h}$ . Bei länger dauernder Diffusion tritt oft thermische Konversion der Proben auf [38], d. h. deren Leitungstyp wechselt von  $n$  auf  $p$ , was die elektrische Profilmessung praktisch unmöglich macht. Die minimale Diffusionszeit hängt mit der Abkühlzeit der Ampulle nach Beendigung des Versuches zusammen.



Figur 2  
As<sub>2</sub>- und As<sub>4</sub>-Partialdruck in Abhängigkeit der reziproken Temperatur gemäss [36]. Parameter: As-Dichte in der Dampfphase. Unterbrochene Linie: As<sub>2</sub>-Dissoziationsdruck über GaAs.

Damit der Zn-Partialdruck [39] während der Dauer des Diffusionsprozesses nur wenig absinkt, muss die in der Ampulle vorhandene Zn-Menge gross sein gegenüber derjenigen, die in der Probe gelöst wird, was die Verwendung grosser Ampullen bedingt. Die Auswahl unter den beiden in Figur 1 gezeigten Typen von Quarzampullen, die sich nur bezüglich Volumen und Wärmekapazität unterscheiden, erfolgt aufgrund der Diffusionsparameter. Für die Diffusion unter hohem Zn-Dampfdruck ( $[Zn]^{Dampf} > 10^{-2} \text{ mg/cm}^3$ ) während kurzer Zeit ( $t = 15 \text{ min}$ ) dient der Typ A, für diejenige unter kleinerem Zn-Dampfdruck ( $10^{-2} \geq [Zn]^{Dampf} \geq 10^{-3} \text{ mg/cm}^3$ ) während längerer Zeit ( $1 \leq t \leq 16 \text{ h}$ ) der Typ B.



Figur 3  
Zn-Druck in Abhängigkeit der  
reziproken Temperatur gemäss  
[39]. Parameter: Zn-Dichte in der  
Dampfphase.

Während des Diffusionsprozesses befinden sich die Proben in einem aus Träger und Mantel bestehenden Graphitprobenhalter, welcher verschiedene Funktionen erfüllt. Er homogenisiert, dank guter Wärmeleitfähigkeit, die Temperatur und Wärmestrahlung in der Umgebung der Probe und setzt bei Temperaturen  $T > 900^\circ\text{C}$  den trotz zweimaliger  $\text{N}_2$ -Spülung und Evakuierung auf  $10^{-4}$  Torr vorhandenen Restsauerstoff in der Ampulle zu  $\text{CO}$  und/oder  $\text{CO}_2$  um. Dadurch wird die Oxydation der GaAs-Oberfläche verhindert.

#### 4.1. Versuchsablauf

Die Ampullen werden in den auf die Soll-Temperatur geregelten Diffusionsöfen während 1/2–1 Stunde vorgeheizt. Die Öfen sind zylindrisch (Länge 1 m,  $\varnothing = 45 \text{ mm}$ ) und haben längs der Ampullen eine maximale Temperaturvariation von  $1^\circ\text{C}$ . Die mittleren zeitlichen Temperaturschwankungen betragen  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Während der Vorheizperiode ist nur der As-Dampf in Kontakt mit der Probe. Ist das thermische Gleichgewicht erreicht, wird durch rasches Hin- und Herziehen der Ampulle im Ofen die dünnwandige Quarzkugel, in der sich das Zn befindet, durch den Aufprall des Graphitprobenhalters geknackt, und die Diffusion beginnt in wohl-

definierter Weise unter Gleichgewichtsbedingungen. Vergleichsmessungen an Proben, die während des Diffusionsversuches innerhalb und ausserhalb des Probenhalters lagen, zeigten praktisch identische Diffusionsschichten, so dass angenommen werden kann, dass der Zn-Dampf sofort in den Probenhalter eindringt, obschon hierfür keine speziellen Öffnungen vorgesehen sind.

Nach Ablauf der Diffusionszeit werden die Ampullen aus dem Ofen gezogen und mit Wasser abgeschreckt. Nach spätestens 30 s ist für Ampullentyp A und nach 90 s für Typ B die Temperatur unter 650 °C abgesunken – die Temperatur, unterhalb welcher die Zn-Diffusionsgeschwindigkeit infinitesimal klein wird.

Ist die Diffusionstemperatur kleiner als 1000 °C, werden die Ampullen vor dem eigentlichen Diffusionszyklus rasch (über 10 min) auf 1100 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur während 10 min getempert, um den freien Sauerstoff zu binden.

#### 4.2 Reproduzierbarkeit

Die nach der beschriebenen Methode diffundierten Proben zeigen keine Spuren einer Oberflächenzersetzung oder Oxydation. Versetzungsreiche Proben [40, 41] sind auch nach der Diffusion noch versetzungsfrei, wenn die mittlere Schichtdicke  $\bar{z} \lesssim 15 \mu$  ist. Nur die Dichte der ursprünglich vorhandenen kleinen Ätzgruben (siehe Abschnitt 6.2) ändert sich unter Umständen etwas.

Die Reproduzierbarkeit der Diffusion ist hauptsächlich durch die Abwägengenauigkeit der sehr kleinen Zn-Mengen (min. 0,3 mg) und durch die Genauigkeit der Bestimmung des Ampullenvolumens beschränkt. Als Folge davon streut die mittlere Schichtdicke  $\bar{z}$  bei unabhängigen Diffusionsversuchen unter identischen Bedingungen um  $\pm 15\%$ . Demgegenüber sind die abgeschätzten systematischen Fehler klein, die durch den Abfall des Zn-Druckes während des Diffusionsversuches und durch den Abkühlvorgang bedingt sind ( $\pm 3\%$ ).

### 5. Die Bestimmung der Konzentrationsprofile

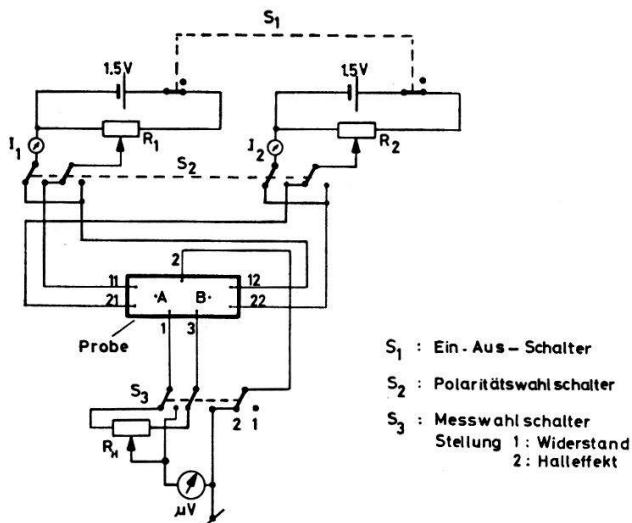
Die in dieser Arbeit analysierten Zn-Diffusionsprofile wurden aus Widerstands- und Halleffektmessungen abgeleitet. Diese Methode der Profilbestimmung ist speziell im Bereich kleiner Zn-Konzentrationen sehr empfindlich. Zur Kontrolle der erhaltenen Resultate wurden zusätzlich einige Profile mit einer Castaing-Mikrosonde direkt ausgemessen. Bei dieser Messmethode liegt die Nachweisgrenze von Zn in GaAs höher ( $\approx 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ).

#### 5.1 Elektrische Profilmessung

Unter stufenweiser Abätzung der Schicht kann die Löcherkonzentration von der Oberfläche bis nahe (ca. 1–2  $\mu$ ) an den  $p-n$ -Übergang gut aus den Messungen des spezifischen Flächenwiderstandes und der Hallspannung bestimmt werden [42]. Näher beim  $p-n$ -Übergang führt die ätzbedingte Inhomogenität der verbleibenden Schicht zu unsicheren Resultaten. Aus der Lage  $\bar{z}$  und der spezifischen Kapazität C des  $p-n$ -Übergangs kann jedoch ein letzter Punkt des Profils und der Konzentrationsverlauf in dessen Umgebung [43, 44] errechnet werden, sofern die Grunddotierung des Substrates bekannt ist.

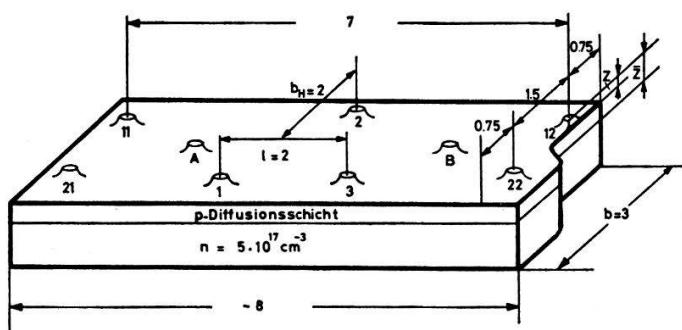
### 5.1.1 Widerstands- und Halleffektmessung

Das Prinzipschema der Gleichstrommessanlage ist in Figur 4 dargestellt. Bei konstantem Probenstrom  $I$  wird die Spannung  $V_p$  zwischen den Elektroden 1 und 3 und die Differenz der Spannung  $V_H$  zwischen der Elektrode 2 und dem Mittelabgriff des Potentiometers  $R_H$  mit und ohne Magnetfeld  $B$  gemessen. Dank des  $p-n$ -Überganges sind Schicht und Substrat elektrisch voneinander isoliert, so dass die gemessenen Spannungen nur durch den Stromfluss in der Diffusionsschicht bestimmt sind. Um die Proben möglichst wenig zu erwärmen, wird  $I$  klein (1–50 mA) gewählt.



Figur 4  
Prinzipschema der Widerstands- und Halleffekt-Messanlage.

Die Proben (Fig. 5) haben eine normierte Fläche von  $8 \times 3 \text{ mm}^2$ . Die kreisförmigen Elektroden besitzen einen Durchmesser  $\varnothing = 0,1 \text{ mm}$  und werden durch eine Maske bei  $200^\circ\text{C}$  aufgedampft. Als ätzresistente Elektrodenmaterial eignet sich Gold am besten, welchem zur Erreichung guter ohmscher Kontakte 2–3% Zinn beigemischt wird. Eine gute Haftbarkeit und Ätzbeständigkeit der Elektroden erhält man durch einen Vakuum-Temperprozess bei  $450^\circ\text{C}$  während 30 Minuten. Die elektrischen Verbindungen zur Messapparatur werden über  $40 \mu$  dicke Golddrähte hergestellt, die auf den Elektroden durch Thermokompression und an den entsprechenden Anschlussklemmen des Probenhalters durch Löten befestigt sind.

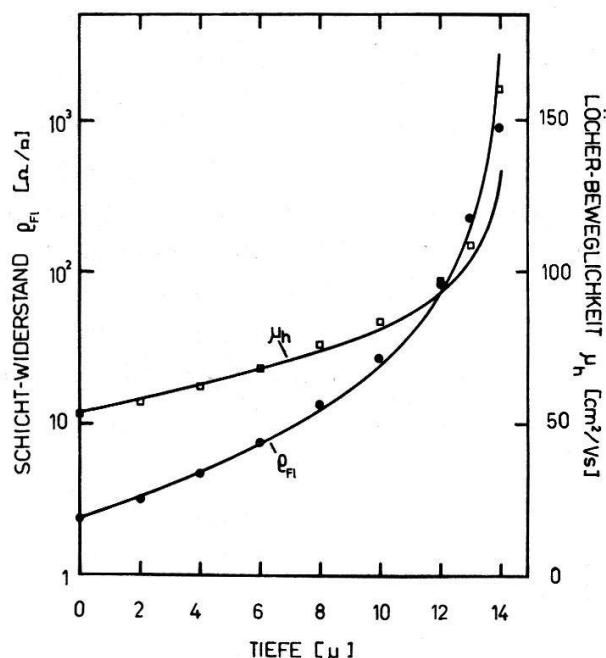


Figur 5  
Probengeometrie (Masse in mm).

Um eine gute Parallelität der Stromlinien in den kleinen Proben und eine minimale Störung der Hallspannung durch die Stromelektroden zu erhalten, wird den Proben der elektrische Strom  $I$  von zwei Stromquellen in symmetrischer Weise zugeführt. Es befinden sich daher an den Längsenden der Probe je zwei Stromelektroden (11, 21, 12, 22), welche je um einen Viertel der Breite von den seitlichen Rändern ent-

fernt angeordnet sind. Die Elektroden 1, 2 und 3 für Widerstands- und Hallmessung sind ebenfalls etwas vom Probenrand entfernt, damit Kurzschlüsse zum Substrat vermieden werden. Um parasitäre Gleichspannungen zu eliminieren, werden alle Messungen über die beiden Strom- bzw. Magnetfeldrichtungen gemittelt. Mit dem Potentiometer  $R_H$  wird ohne Magnetfeld die Spannung am Röhren-Mikrovoltmeter auf Null abgeglichen, so dass die mit Magnetfeld gemessene Spannung der in Gleichung (5-2) verwendeten Spannungsdifferenz  $V_H$  entspricht.

Der Probenhalter aus Teflon gestattet die wechselweise Ätzung und Messung der Proben in montiertem Zustand. Die verwendete Ätzlösung  $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O = 8:1:1$  ätzt, zwei Minuten nach dem Zusammenschütten der einzelnen Komponenten, das GaAs mit einer Geschwindigkeit von ca.  $0,3 \mu\text{s}$  homogen und polierend. Nach jedem Ätzschritt wird die Probe elektrisch gemessen, und unter einem Interferenzmikroskop die Dicke der total abgeätzten Schicht bestimmt, wobei die durch die Ätzung nicht betroffenen und zur elektrischen Messung nicht verwendeten Elektroden  $A$  und  $B$  als Referenz dienen. Diffusionsschichten von  $15 \mu$  Dicke sind für die Messung am geeignetsten. Dickere Schichten sind im Interferenzmikroskop schlecht messbar und zeigen oft induzierte Strukturdefekte (vgl. Abschnitt 6.2). Die zwischen zwei Messungen abgeätzte Schichtdicke beträgt  $\approx 1 \mu$ , so dass sich eine genügende Anzahl Messpunkte ergibt, um die Funktionen  $\varrho_{Fl}(z)$  und  $\mu_h(z)$  (Fig. 6) aufzeichnen zu können.



Figur 6  
 $\varrho_{Fl}(z)$  und  $\mu_h(z)$  bei den Diffusionsparametern:  $T = 1100^\circ\text{C}$ ,  $t = 15'$ ,  $[Zn]^\text{Dampf} = 0,03 \text{ mg/cm}^3$ ,  $[As]^\text{Dampf} = 5 \text{ mg/cm}^3$ .

Der Zusammenhang zwischen den Messwerten als Funktion der Dicke  $z$  der abgeätzten Schicht und der gesuchten Löcherkonzentration  $p(z)$  und - Beweglichkeit  $\mu_h(z)$  wird durch folgende Gleichungen gegeben [42]:

$$\varrho_{Fl}(z) = \frac{V_\varrho(z)}{I} \cdot \frac{b}{l} = \frac{1}{q \int_z^l p(z) \cdot \mu_h(z) \cdot dz} \quad (5-1)$$

$$\bar{\mu}_h(z) = \frac{V_H(z)}{V_\varrho(z)} \cdot \frac{l}{B \cdot b_H} \quad (5-2)$$

Es sind  $l$ ,  $b$  und  $b_H$  Dimensionen gemäss Figur 5,  $q$  die Elementarladung,  $\varrho_{Fl}(z)$  der spezifische Flächenwiderstand und  $\bar{\mu}_h(z)$  eine über die verbleibende Schicht gemittelte Beweglichkeit, die bei Proben, welche im Vergleich zur Breite sehr dünn sind, gut angenähert werden kann durch

$$\bar{\mu}_h(z) = \frac{\int_z^{\bar{z}} \mu_h^2(z) \cdot p(z) \cdot dz}{\int_z^{\bar{z}} \mu_h(z) \cdot p(z) \cdot dz}. \quad (5-3)$$

Zur Auswertung wird  $\varrho_{Fl}$  (wegen seiner grossen Variation) vorteilhafterweise logarithmisch [45] gegen  $z$  aufgetragen (Fig. 6) und die spezifische (Volumen-) Leitfähigkeit

$$\sigma(z) = q \cdot \mu_h(z) \cdot p(z) \quad (5-4)$$

durch Differenzierung von  $\log \varrho_{Fl}(z)$  ausgerechnet:

$$\sigma(z) = \frac{d}{dz} (\varrho_{Fl}(z)) = \frac{\frac{d}{dz} (\log \varrho_{Fl}(z))}{2,3 \cdot \varrho_{Fl}(z)}. \quad (5-5)$$

Anhand der Gleichungen (5-3) und (5-5) lassen sich die Funktionen  $p(z)$  und  $\mu(z)$  auf folgende Weise näherungsweise ermitteln. Man unterteilt die totale Schichtdicke  $\bar{z}$  in  $m$  Teile der Dicke  $\Delta z$ , verwandelt die Integrale in Gleichung (5-3) in Summen und setzt beim letzten Messpunkt vor dem  $p-n$ -Übergang  $\bar{\mu}_h(m) = \mu_h(m)$ . Der Wert von  $\mu_h(m)$  lässt sich dann gegen die Oberfläche hin gemäss der Rekursionsformel

$$\mu_h(i) = \left\{ \bar{\mu}_h(i) \cdot \sum_{k=i}^m \sigma(k) - \sum_{k=i+1}^m \mu_h(k) \cdot \sigma(k) \right\} / \sigma(i) \quad (i = 0, \dots, m-1) \quad (5-6)$$

schrittweise berechnen. Die durch numerische Integration (Gl. (5-6)) bestimmte lokale Beweglichkeit  $\mu_h(z)$  ist über den grössten Teil des Profils proportional zum Mittelwert  $\bar{\mu}_h(z)$ , so dass näherungsweise

$$\mu_h(z) = \bar{\mu}_h(z) / f \quad (5-7)$$

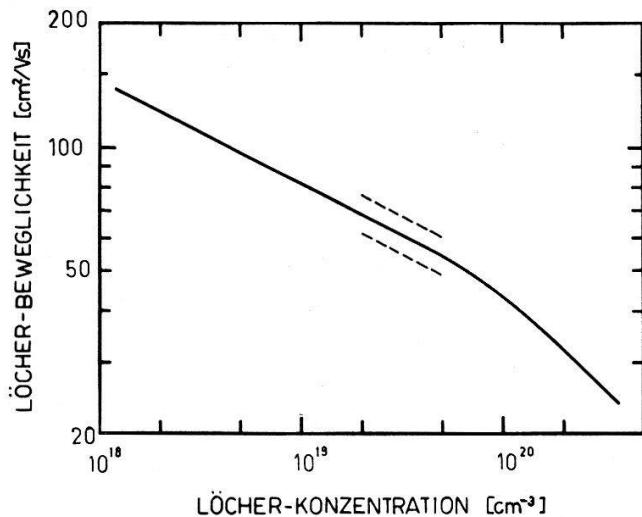
gilt. Der Proportionalitätsfaktor  $f$  ist schwach von der Oberflächenkonzentration  $c_0$  abhängig und nimmt folgende Werte an:

$$\begin{array}{ll} (1,25) & (1.10^{20}) \\ f = (1,20) \text{ für } c_0 = (6.10^{19}) \text{ cm}^{-3} & \\ (1,15) & (3.10^{19}) \end{array}$$

Die ermittelte Löcher-Beweglichkeit hängt nicht nur von der Löcherkonzentration in der Diffusionsschicht, sondern auch vom Kristallmaterial ab, was zu der grossen, in Figur 7 angegebenen Streuung der  $\mu(p)$ -Kurve führt. Aus diesem Grund ist es ungenau, die gesuchte Löcherkonzentration aus der experimentellen  $\sigma(z)$ -Kurve und einer allgemeinen  $\mu(p)$ -Relation zu bestimmen. Die gesuchte Löcherkonzentration  $p(z)$  ergibt sich anhand der Gleichung (5-4) aus der bekannten spezifischen Volumenleitfähigkeit  $\sigma(z)$  (Gl. (5-5)) und der nach Gleichung (5-6) oder (5-7) bestimmten

Löcherbeweglichkeit  $\mu_h(z)$ . Wird die Substratdotierung  $N_D$  nach dem Abschleifen der Diffusionsschicht gemessen, erhält man die gesuchte Zn-Konzentration:

$$[\text{Zn}_{\text{Ga}}] = \rho(z) + N_D . \quad (5-8)$$



Figur 7  
 $\mu_h(\rho)$ -Verlauf, gemittelt aus allen  
gemessenen Zn-Diffusionsprofilen.  
Unterbrochene Linien: mittlere  
Streuung =  $\pm 10\%$ .

Die Reproduzierbarkeit der elektrischen Messmethode wurde durch mehrmalige Messung der gleichen Diffusionsproben abgeschätzt. Sie ist vor allem durch die Homogenität des Abätzens begrenzt. Die Streuung der Resultate, von der Oberfläche bis ca.  $3 \mu$  vor dem  $p-n$ -Übergang, ist kleiner als  $\pm 5\%$ . Systematische Fehler, bedingt durch die endliche Ausdehnung der Elektroden, sind kleiner. Aus dieser Betrachtung folgt, dass die Unsicherheit der Profile von Figur 13 von  $\pm 10\%$  hauptsächlich durch die bedingte Reproduzierbarkeit des Diffusionsprozesses gegeben ist.

### 5.1.2 Der Konzentrationsverlauf am $p-n$ -Übergang

Der  $p-n$ -Übergang befindet sich in einer Tiefe  $z = \bar{z}$ , bei welcher  $[\text{Zn}_{\text{Ga}}]$  gleich der Donatorenkonzentration  $N_D$  des Substrates ist. Er kann auf einer beliebig orientierten Ebene der Probe, welche die  $p-n$ -Übergangsebene schneidet, durch Ätzen in HF (5 ml) + HNO<sub>3</sub> (2 Tropfen) sichtbar gemacht werden. Sofern der Diffusionsvorgang durch die Substratdotierung nicht beeinflusst wird, können aus der Messung von  $\bar{z}$  an gemeinsam diffundierten Proben verschiedener Grunddotierung mehrere Profilpunkte im Bereich der kleinen Konzentration bestimmt werden. Über den Konzentrationsverlauf in der Umgebung dieser Punkte gibt die spezifische Kapazität  $C$  des entsprechenden  $p-n$ -Übergangs in Funktion der Vorspannung in Sperrrichtung  $V_a$  Auskunft. Für einen linearen Übergang, d. h. einen über die Raumladungszone konstanten Konzentrationsgradienten  $a$  der Dotierung gilt

$$C(V_a) = \left\{ \frac{q a (\epsilon \epsilon_0)^2}{12} \cdot \frac{1}{|V_a| + |\Delta \Psi|} \right\}^{1/3} \quad (5-9)$$

mit  $\Delta \Psi$  = Diffusionspotential ( $\approx 1,3$  V für GaAs bei Zimmertemperatur [46]) und  $\epsilon \epsilon_0$  = absolute Dielektrizitätskonstante des Halbleiters (für GaAs  $\approx 1,0 \cdot 10^{-12}$  A s/V cm).

Mit diesen Werten kann die Grösse  $a$  bereits aus der  $C$ -Messung ohne Vorspannung erhalten werden. Um die Gültigkeit der Beziehung (5-9) zu prüfen, ist es jedoch nötig, die ganze Kurve aufzunehmen. Besitzt die Konzentrationsverteilung einen

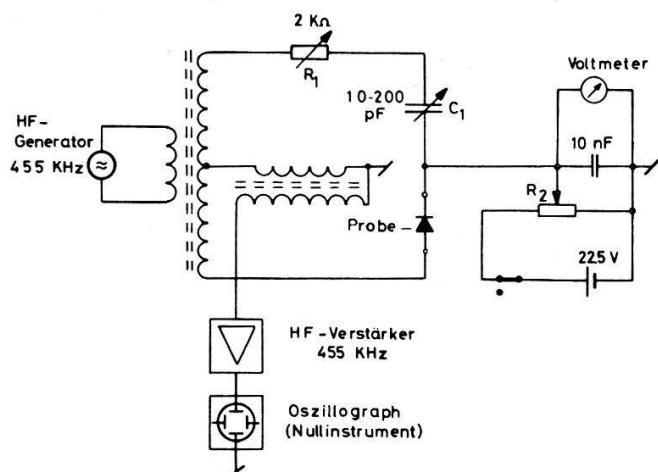
quadratisch vom Ort  $z$  abhängigen Anteil, wird der  $p-n$ -Übergang asymmetrisch, und der Exponent in (5-10) nimmt zu:

$$C(V_a) \sim \left\{ \frac{1}{|V_a| + |\Delta\Psi|} \right\}^{1/m} \text{ mit } 3 \geq m \geq 2. \quad (5-10)$$

Der Grenzfall  $m = 2$  gilt für einen abrupten Übergang.

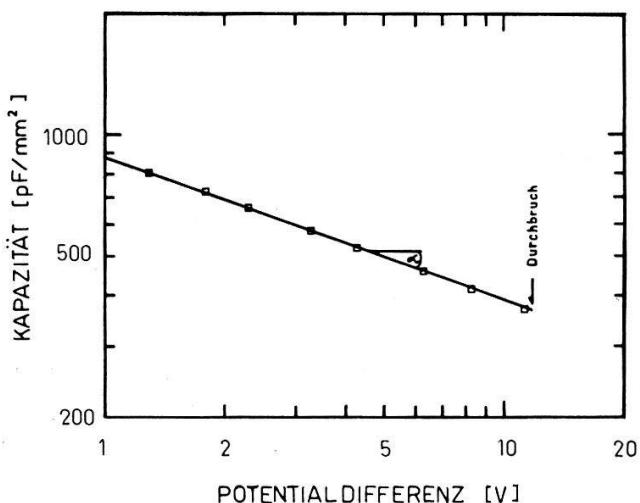
Die zur Kapazitätsbestimmung verwendete Messbrücke ist in Figur 8 dargestellt. Bei den Zn-diffundierten Dioden (Fig. 9) ist im Mittel  $m = -\tan\alpha = 2,85$ , so dass näherungsweise Gleichung (5-9) angewendet werden kann. Ist die Durchbruchfeldstärke  $E_{max}$  bekannt, lässt sich die Grösse  $a$  auch aus der Messung der Durchbruchspannung  $V_{Db}$  errechnen:

$$E_{max} = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \frac{9 q a}{4 \epsilon \epsilon_0} (|V_{Db}| + |\Delta\Psi|)^2 \right\}^{1/3}. \quad (5-11)$$



Figur 8  
Kapazitätssmessbrücke.

Die nach den zwei verschiedenen Methoden bestimmten  $a$ -Werte unterscheiden sich wenig und werden gemittelt.



Figur 9  
Kapazität-Spannungsverlauf eines  $p-n$ -Überganges. Substratdotierung  $N_D = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Zn-Diffusionsbedingungen:  $T = 1100^\circ\text{C}$ ,  $t = 1 \text{ h}$ ,  $[\text{Zn}]_{\text{Dampf}} = 0,01 \text{ mg/cm}^3$ ,  $[\text{As}]_{\text{Dampf}} = 5 \text{ mg/cm}^3$ .

Um den Gültigkeitsbereich der im Abschnitt 5.1.1 beschriebenen elektrischen Messmethode abzuschätzen, berechnen wir die maximale Ausdehnung der Raumladungszone beidseitig des  $p-n$ -Überganges

$$|l_n| = |l_p| = \left\{ \frac{3 \epsilon \epsilon_0}{2 q a} (|V_{Db}| + |\Delta\Psi|) \right\}^{1/3} \lesssim 0,2 \mu \quad (5-12)$$

und die Zink-Konzentrationen am  $p$ -seitigen Ende

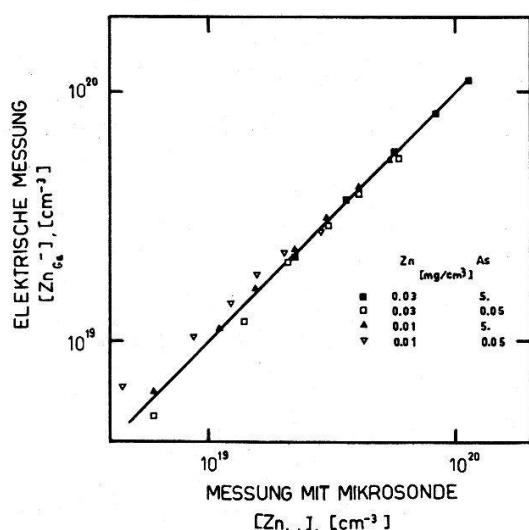
$$[\text{Zn}_\text{Ga}^-] = N_D + a \cdot l_p \lesssim 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}. \quad (5-13)$$

Daraus ist ersichtlich, dass die Raumladungseffekte erst bei einer Tiefe  $z = \bar{z} - l_p$  auftreten, bei welcher Ätzinhomogenitäten die elektrische Messung unmöglich machen.

### 5.2 Profilmessung mit der Mikrosonde

Die Mikrosonde eignet sich gut zur Messung der Zn-Konzentration dünner Diffusionsschichten in GaAs oberhalb  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Durch den Beschuss mit Elektronen, welche zu einem Strahl von ca.  $1 \mu \varnothing$  fokussiert sind, werden in der Probe charakteristische Röntgenstrahlen angeregt. Die Strahlspannung (30 kV) wird derart gewählt, dass die Elektronenenergie ungefähr das Dreifache der Energie der zu analysierenden  $\text{Zn}-K_\alpha$ -Linie ist. Den diskreten Emissionslinien ist als Untergrund die Bremsstrahlung der Elektronen, weisse Röntgenstrahlung relativ grosser Intensität, überlagert. Deshalb ist der Nachweis im Vergleich zu anderen Methoden ziemlich unempfindlich.

Zur Bestimmung des Zn-Gehaltes in GaAs wird das Verhältnis der um den Untergrund verringerten Intensitäten der  $\text{Zn}-K_\alpha$ -Linie gebildet, welche vom Zn in GaAs einerseits und von einer reinen Zn-Probe andererseits emittiert wird. Die Zinkkonzentration in GaAs ergibt sich aus diesem Verhältnis durch Multiplikation mit der Zinkkonzentration in reinem Zink und Division durch 1,9. Dieser Korrekturfaktor<sup>1)</sup> trägt sowohl der Eigenabsorption der Strahlung durch die Proben als auch der Anregung des Zn im GaAs durch die  $K_\alpha$ -Strahlung von As und die  $K_\beta$ -Strahlung von Ga und As Rechnung.



Figur 10  
Vergleich von Löcher- und Zn-Konzentration in regulären Diffusionsschichten, diffundiert bei 1100 °C.

In Figur 10 sind einige, mit der Mikrosonde gemessene Profile der totalen Zn-Konzentration gegen die aus elektrischen Messungen an denselben Proben abgeleitete Akzeptor-Konzentrationsprofile aufgetragen. Unter Berücksichtigung der mittleren Messfehler stimmen die beiden Konzentrationen sehr gut überein. Dieses Resultat, welches bereits in der Gleichung (3-2) vorweggenommen wurde, gibt uns die Berechtigung, Zn-Diffusionsprofile im Konzentrationsbereich  $2 \cdot 10^{18} \lesssim [\text{Zn}]_{\text{GaAs}} \lesssim 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  aus einfach durchführbaren, elektrischen Messungen zu bestimmen,

<sup>1)</sup> Die Grösse der Korrektur wurde aufgrund eines an der EMPA vorhandenen Rechenprogrammes ermittelt.

sofern die Diffusion regulär verlaufen ist. Bei irregulär diffundierten Schichten befindet sich ein beträchtlicher Teil des Zn in Ausscheidungen (vgl. 6.2) und wird bei der elektrischen Messung nicht erfasst. Dies ist ein weiterer Grund, weshalb in dieser Arbeit nur reguläre Diffusionsschichten untersucht werden.

Die Bestimmung des Ga- und As-Konzentrationsverlaufes in den Diffusionschichten ist schwierig, da die relativen Konzentrationsunterschiede klein sind. Immerhin konnte eine Abnahme der Ga-Konzentration mit zunehmender Zn-Konzentration festgestellt werden, was bestätigt, dass das Zn im GaAs fast ausschliesslich das Ga substituiert.

## 6. Experimentelle Resultate

In diesem Kapitel werden die Messungen wiedergegeben, die dem in Kapitel 7 detailliert behandelten Modell der gekoppelten Zn- und Ga-Zwischengitterdiffusion zugrunde liegen. Die in einem besonderen Abschnitt geschilderten Phänomene bei der irregulären Diffusion lassen sich im Rahmen dieses Modells ohne weiteres verstehen.

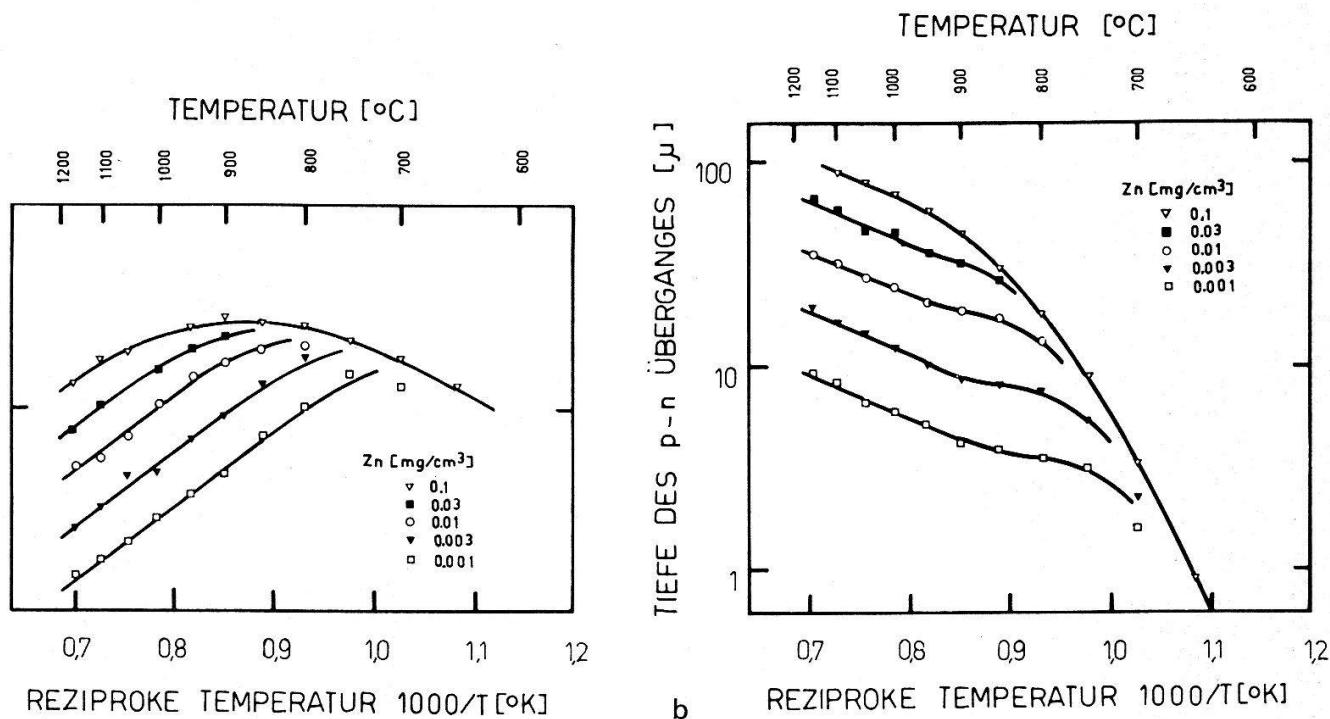
### 6.1 Messungen an regulären Diffusionsschichten

Als erstes wurde der Einfluss der Versetzungsichte in den Proben auf das Diffusionsverhalten von Zn unter den verschiedensten experimentellen Bedingungen untersucht. Zu diesem Zweck wurden je eine versetzungsfreie Probe und eine Probe mit  $10^4 - 10^5$  Versetzungen/cm<sup>2</sup> und ungefähr derselben Grundaotierung ( $N_D \approx 5 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>) gemeinsam diffundiert. Da die Diffusionsbedingungen für beide Proben identisch sind, ist die Vergleichsmöglichkeit nur durch die Genauigkeit des Nachweises begrenzt. Es zeigte sich, dass Versetzungen bis zu einer Dichte von mindestens 10<sup>5</sup>/cm<sup>2</sup> keinen messbaren Einfluss auf das globale Diffusionsverhalten von Zn haben. Individuelle Versetzungen beeinflussen die Diffusion nur lokal, im Bereich von ca. 1  $\mu$  (Fig. 16). Es kann daher ausgeschlossen werden, dass Ga-Leerstellen, welche beim Übergang  $Zn_i \rightarrow Zn_{Ga}$  verbraucht werden, über Versetzungen [8] nachgeliefert werden.

Die Wahl der Diffusionstemperatur von 1100°C für die vorliegenden Untersuchungen versteht sich anhand der Figur 11, in welcher die Oberflächenkonzentration und mittlere Eindringtiefe von Zn in GaAs als Funktion der Temperatur für verschiedene Zn-Mengen pro Einheit des Ampullenvolumens dargestellt sind.

Die Löslichkeit (Fig. 11a) des substitutionellen Zink [ $Zn_{Ga}$ ] nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Abnahme von [ $Zn_{Ga}$ ] unterhalb des Maximums bei 850°C ist hauptsächlich durch die Abnahme des Zn-Druckes bei konstanter Zn-Menge pro Volumeneinheit bedingt (vgl. Fig. 3). Die Zinkkonzentration im GaAs steigt mit der Wurzel der Zn-Konzentration in der Dampfphase an (Fig. 12a) bis zu der Grenze [ $Zn_{Ga}$ ]  $\approx 2 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, bei welcher eine gewisse Sättigung einsetzt. Diese Sättigung wirkt sich nur schwach auf die mittlere Eindringtiefe (Fig. 11b) aus. Das heisst, dass sie sich nur auf das substitutionelle, nicht aber auf das diffundierende Zwischengitter-Zink bezieht. Als Folge davon werden bei grossem Zn-Druck die Diffusionsprofile sehr flach und die D-Bestimmung mit Hilfe der Boltzmann-Matano-Analyse (Gl. (2-4)) wird sehr ungenau. Um der Sättigung in quantitativer Weise Rechnung zu

tragen, müssten Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  der verschiedenen Fehlstellen in die chemischen Gleichgewichte aufgenommen werden. Diese Funktionen sind jedoch im Bereich hoher Konzentrationen grösstenteils unbekannt oder können nicht analytisch ausgedrückt werden. Deshalb dienten als Grundlage für die weiteren Auswertungen nur die Diffusionsschichten, die bei 1100 °C erhalten wurden. Bei dieser Temperatur ist es möglich, den Zn- bzw. As-Druck in den experimentell zugänglichen Grenzen zu variieren, ohne dabei die Grenzkonzentration von  $c_0 \approx 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  zu überschreiten (Fig. 12a).



Figur 11

a) Zn-Oberflächenkonzentration und b) Tiefe des  $p-n$ -Überganges in Abhängigkeit der Diffusions-temperatur. Substratdotierung  $N_D = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{As}]^{\text{Dampf}} = 5 \text{ mg/cm}^3$ ,  $t$  normiert auf 4 h. Parameter =  $[\text{Zn}]^{\text{Dampf}}$ .

In Figur 13 sind die elektrisch gemessenen Diffusionsprofile und in Figur 14 die daraus abgeleiteten Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{Zn}}^{\text{chem}}$  als Funktion der Zn-Konzentration im GaAs für verschiedene Zn- und As-Partialdrücke aufgetragen. Die Punkte geben die experimentellen Messwerte wieder, während die ausgezogenen Linien aufgrund des Diffusionsmodells berechnet wurden, in welchem die der Zn-Diffusion überlagerte Ga-Selbstdiffusion über Zwischengitterplätze einbezogen ist. Jedes der experimentellen Profile basiert auf Messungen, welche an 4 von den 8 identisch, jedoch unabhängig voneinander diffundierten Proben ausgeführt worden sind. Die Auswahl erfolgte aufgrund der mittleren Eindringtiefe  $\bar{z}$  (Fig. 11b) und des spezifischen Schichtwiderstandes  $\rho_{Fl}$  (Fig. 12b) derart, dass die Abweichungen von den entsprechenden Mittelwerten kleiner als  $\pm 10\%$  waren.

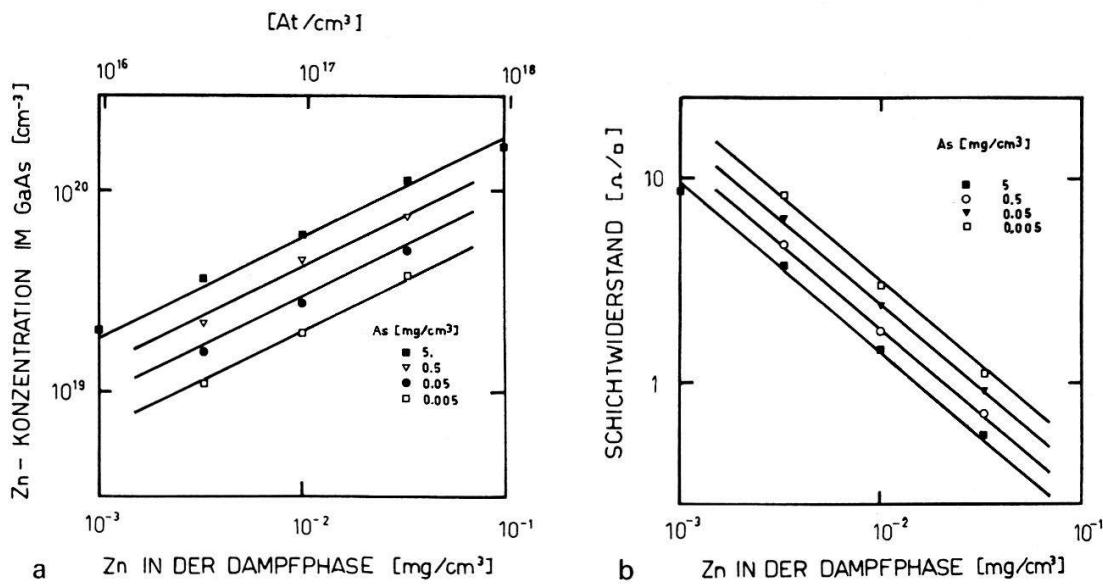
$D_{\text{Zn}}^{\text{chem}}$  ist nicht nur von der lokalen Zn-Konzentration, sondern auch von der Oberflächenkonzentration, bzw. vom Zn-Partialdruck, abhängig und lässt sich näherungsweise wie folgt darstellen:

$$D_{\text{Zn}}^{\text{chem}} \approx D^* (c_{\text{Zn}}) \cdot p_{\text{Zn}}$$

mit

$$D^*(c_{\text{Zn}}) \approx \text{konst. f\"ur } 1 \cdot 10^{19} \leq c_{\text{Zn}} \leq 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sim c_{\text{Zn}} \quad \text{f\"ur } c_{\text{Zn}} \leq 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$



Figur 12

a) Zn-Oberfl\"achenkonzentration und b) spezifischer Fl\"achenwiderstand von Diffusionsschichten bei normierter Diffusionszeit  $t = 1$  h in Abh\"angigkeit von  $[Zn]^{\text{Dampf}}$  bei  $1100^\circ\text{C}$ . Parameter =  $[As]^{\text{Dampf}}$ .

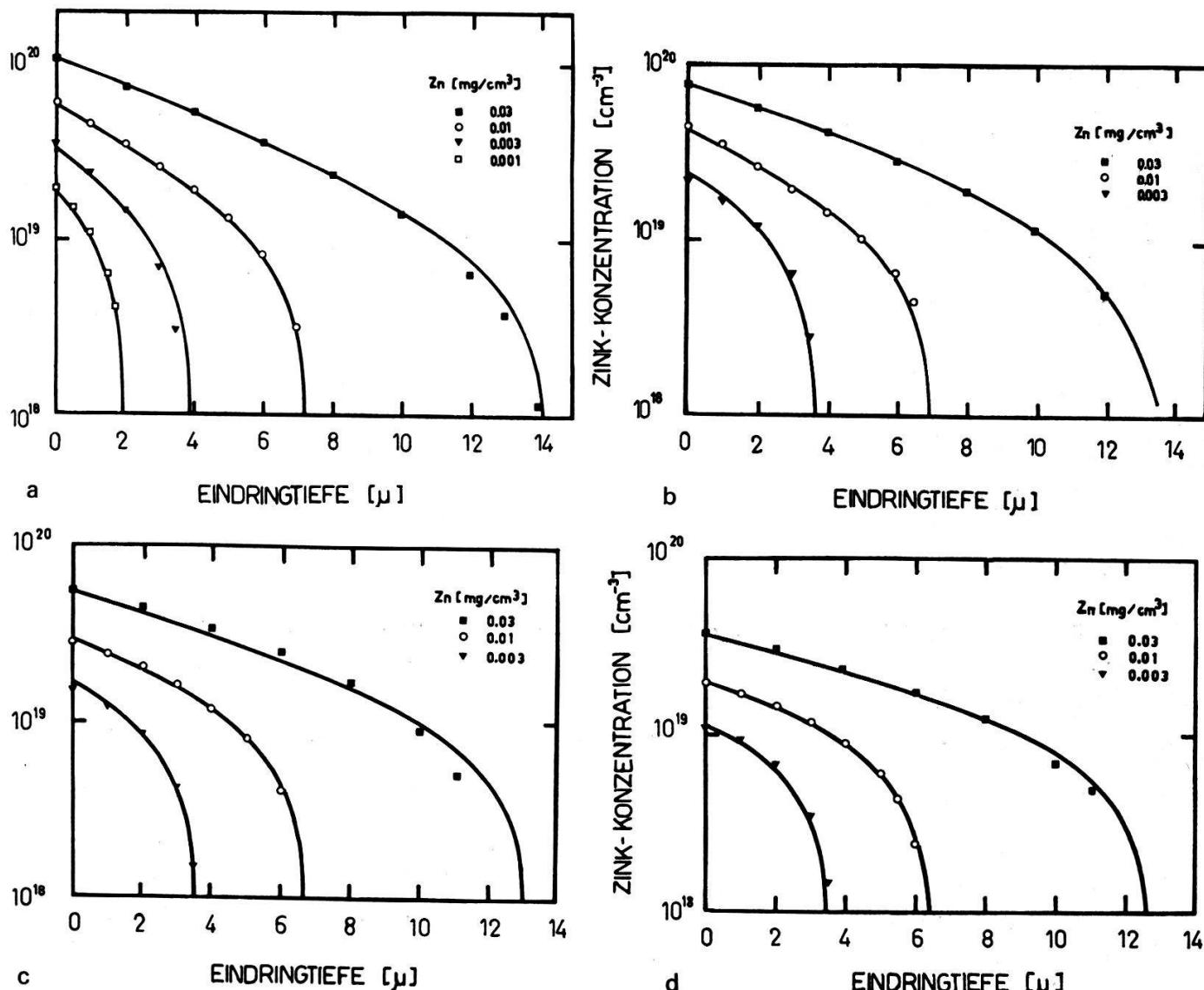
Der As-Partialdruck ist in diesem Ausdruck nicht enthalten; er beeinflusst bei gegebenem Zn-Dampfdruck in erster Linie die Zn-Oberfl\"achenkonzentration. Wie aus dem n\"achsten Kapitel ersichtlich ist, l\"sst sich aus  $D_{\text{Zn}}^{\text{chem}}$ , dank einer speziellen Form, der Ga-Diffusionsmechanismus und -Diffusionskoeffizient ableiten.

## 6.2 Phänomene bei der irregulären Diffusion

Der Übergang von der regulären zur irregulären Diffusion tritt auf, wenn die Zn-Oberfl\"achenkonzentration  $c_0 \geq 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ist und die mittlere Eindringtiefe  $\bar{z} > 15 \pm 5 \mu$  betr\"agt. W\"ahrend bei defektfrei diffundierten Proben die (durch Ätzen in 5 ml HF + 2 Tropfen  $\text{HNO}_3$  entwickelten)  $p-n$ -Überg\"ange eben sind (Fig. 15) und die im Ausgangsmaterial vorhandenen Versetzungen nur zu lokal eng begrenzten Störungen der Diffusionsfront Anlass geben (Fig. 16), ist die irreguläre Diffusion durch verschiedene, sehr augenfällige Merkmale gekennzeichnet. Die  $p-n$ -Überg\"ange werden wellig (Fig. 17–21) und die mittlere Eindringtiefe  $\bar{z}$  wächst zeitlich anomal [20] stark an (linker Teil in Fig. 18a), da neue Ausscheidungen in sehr grosser Konzentration gebildet werden. Strukturdefekte (Ausscheidungen, Löcher und Versetzungen) werden auf (111)-Ga-Flächen durch kurzes Ätzen im  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 3:2$  bei  $70^\circ\text{C}$  als dreieckförmige Gruben sichtbar (Fig. 19–21 b).

Alle beschriebenen Effekte sind am ausgeprägtesten, wenn die Diffusion mit As-Unterdruck (Fig. 17 und 18) erfolgt. Die Ausscheidungen bilden sich zuerst an der Oberfläche, wenn  $\bar{z} \approx 10 \mu$  ist, und breiten sich anfänglich rascher als die (reguläre) Diffusionsfront gegen das Probeninnere aus. Vom Moment an, wo die beiden Eindringtiefen zusammenfallen, stösst die Ausscheidungszone den  $p-n$ -Übergang vor sich

her, was zur Folge hat, dass  $z$  rascher als mit  $t^{1/2}$  anwächst. Das Vordringen der irregulären Diffusionsfront hängt sehr stark vom Substratleitungsyp ab. Dass die Bildung der Ausscheidungen an der Oberfläche beginnt, geht u. a. daraus hervor, dass der  $p-p^+$ -Übergang (die etwas unscharfe Ätzlinie, bei welcher  $\phi \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ist) ebenfalls stark wellig ist (Fig. 17b).



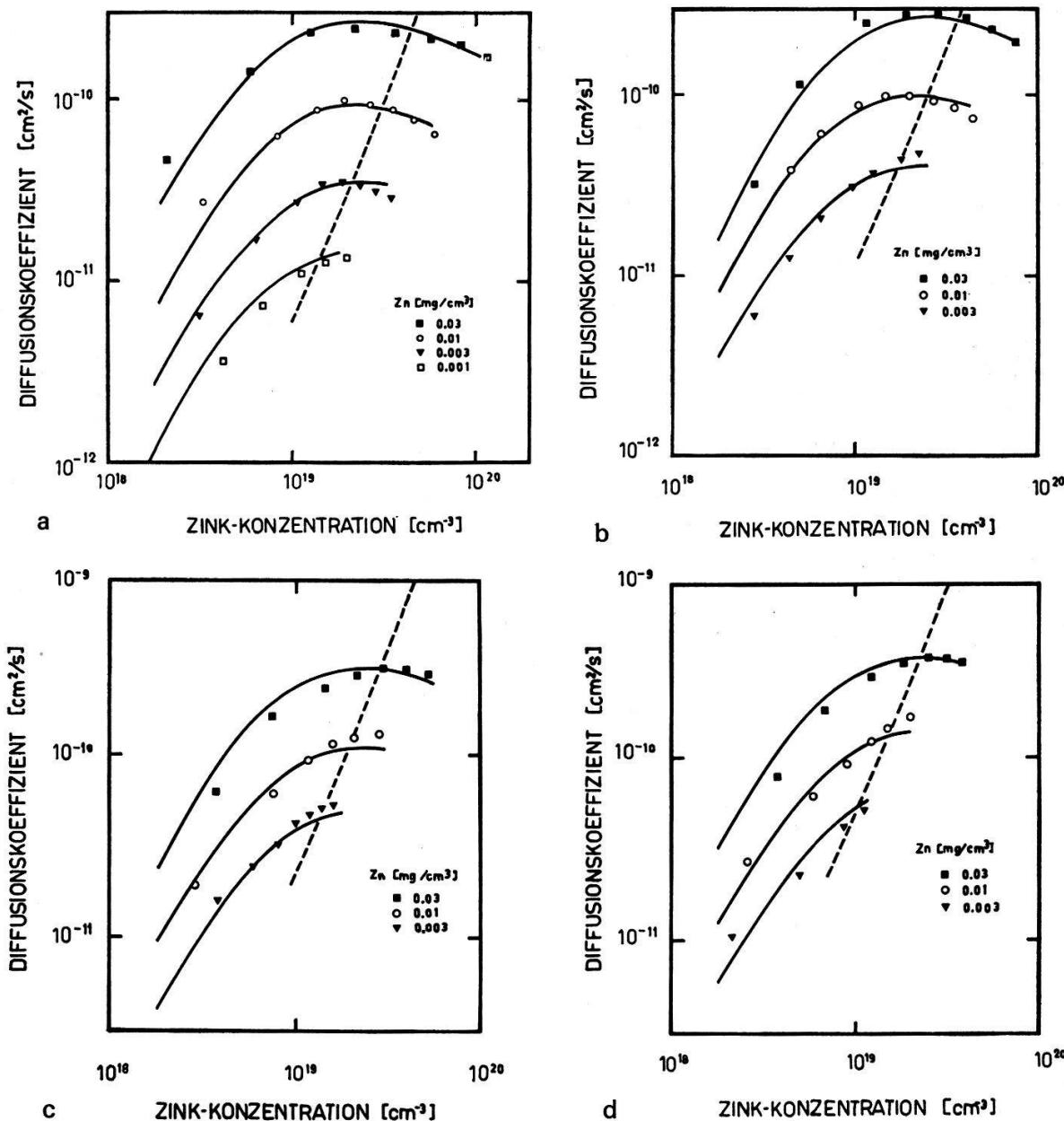
Figur 13  
Zn-Diffusionsprofile, erhalten bei 1100 °C. Diffusionszeit normiert auf 15min. Parameter =  $[Zn]_{\text{Dampf}}$ ,  $[As]_{\text{Dampf}} =$  a)  $5 \text{ mg/cm}^3$ , b)  $0,5 \text{ mg/cm}^3$ , c)  $0,05 \text{ mg/cm}^3$ , d)  $0,005 \text{ mg/cm}^3$ .

Vergleich der experimentellen Messpunkte mit dem gemäss Kapitel 7 berechneten Konzentrationsverlauf (ausgezogene Linien).

Unter einem As-Überdruck treten die Ausscheidungen erstmals am  $p-n$ -Übergang auf (Fig. 19). Die Beeinflussung der Diffusion ist in diesem Fall etwas kleiner. Der  $p-n$ -Übergang ist weniger wellig und der  $p-p^+$ -Übergang verläuft eben (Fig. 20).

Die aus Figuren 17-21 ersichtliche Verkopplung von Gitterdefekten (Ausscheidungen) und Verlauf des  $p-n$ -Überganges führen zur Modellvorstellung, dass sich während der Diffusionsexperimente ohne As-Druck in den Proben vorübergehend in kleinen Bereichen ( $\approx 1 \mu\text{m}$  Ø) eine flüssige Phase bildet, in welcher die Zn-Diffusion um Größenordnungen rascher als in der festen Phase vor sich geht, die

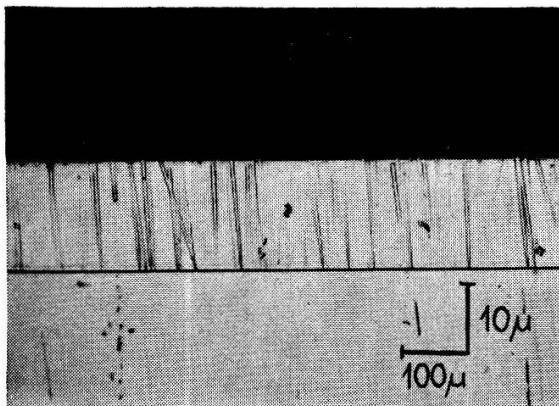
jedoch sofort wieder rekristallisiert und im Zentrum die Ausscheidung einer andern (vermutlich Zn- und Ga-reichen) Phase bewirkt. Teilweise treten bei diesem Vorgang gleichzeitig Versetzungen auf, was darauf hinweist, dass auch mechanische Spannungen im Spiele sind. Dass eine reine Zn- oder eine Zn-Ga-Diffusionsquelle mit festem GaAs nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ist, geht aus dem ternären Zn-Ga-As-Phasendiagramm hervor [39, 47–49]. Ebenso ist daraus ersichtlich, dass mit solchen Diffusionsquellen im Gleichgewichtszustand festes GaAs neben einer flüssigen Phase existiert, die alle drei Elemente enthält.



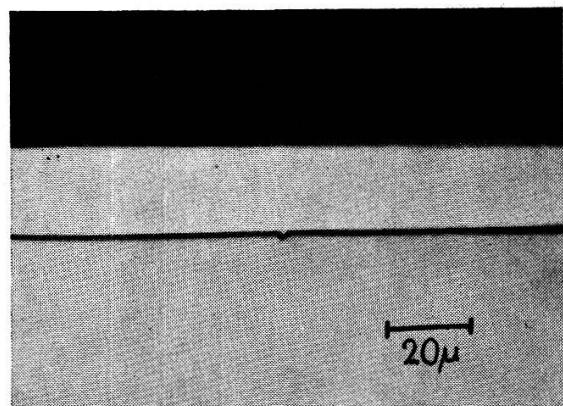
Figur 14

Abhängigkeit des chemischen Zn-Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{Zn}}^{\text{chem}}$  bei 1100 °C von der Zn-Konzentration im GaAs  $[\text{Zn}]_{\text{GaAs}}$ , von  $[\text{Zn}]^{\text{Dampf}}$  (Parameter) und von  $[\text{As}]^{\text{Dampf}}$ : a) 5 mg/cm<sup>3</sup>, b) 0,5 mg/cm<sup>3</sup>, c) 0,05 mg/cm<sup>3</sup>, d) 0,005 mg/cm<sup>3</sup>.

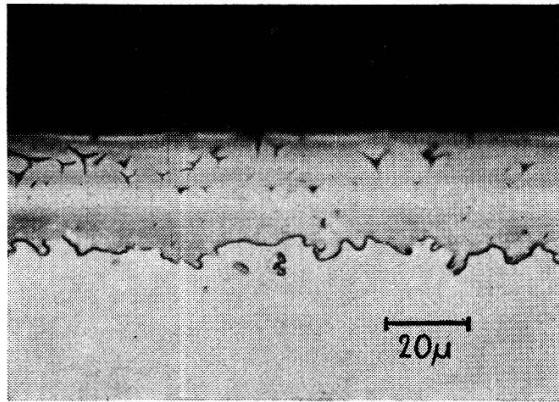
Die Punkte sind aus den experimentellen Diffusionsprofilen hergeleitet, die ausgezogenen Linien anhand des Diffusionsmodells (Kap. 7) berechnet. Zum Vergleich ist die berechnete Konzentrationsabhängigkeit von  $D_{\text{Zn}}^{\text{iso}}$  (gestrichelte Linien) beigelegt.



Figur 15  
Schrägschliff durch eine fehlerfreie Zn-Diffusionsschicht in versetzungsfreiem GaAs.



Figur 16  
Wirkung einer Versetzung (Spitze in der Bildmitte) auf die fehlerfreie Zn-Diffusion. Vertikalschnitt.



a

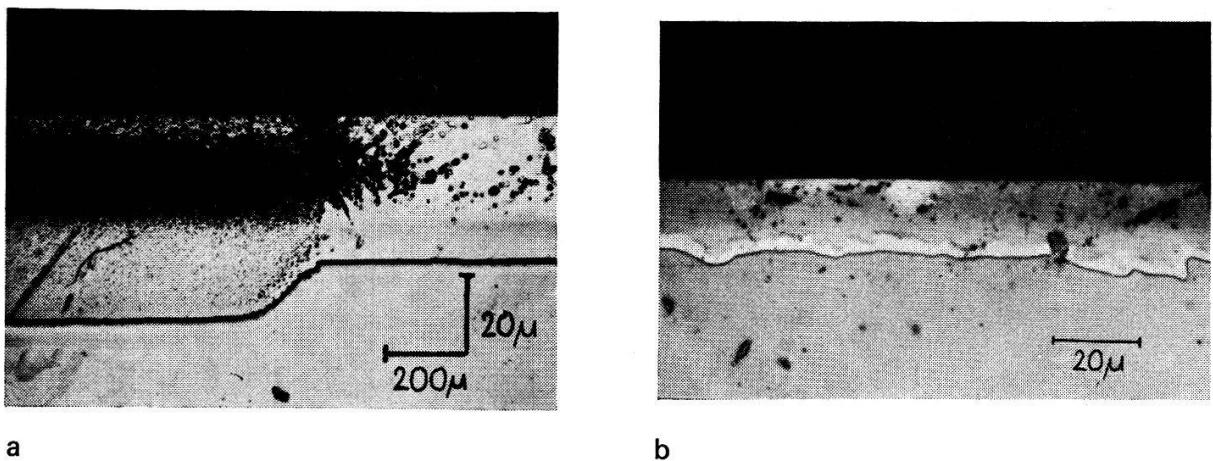


b

Figur 17  
Irreguläre Diffusionsschicht, erhalten mit Zn-Quelle ohne As-Zugabe. Teilweise rückläufiger Verlauf des  $p-n$ -Überganges im Vertikalschnitt (a), so dass im Schrägschliff (b) isolierte  $p$ -Zonen erscheinen. In diesen hellen Zonen sind induzierte Strukturdefekte als dunkle Punkte ersichtlich.

Bei der Diffusion mit As-Druck wäre unter Gleichgewichtsbedingungen keine flüssige Phase zu erwarten. An der Probenoberfläche werden daher auch keine Ausscheidungen festgestellt. Die Übersättigung mit Ga führt jedoch in der Umgebung des  $p-n$ -Überganges, unter Mitwirkung der dort vorhandenen mechanischen Spannung, zu einer lokal eng begrenzten Verflüssigung des Probenkristalls, allerdings in einer gegenüber dem vorigen Fall abgeschwächten Form.

Die experimentell nachgewiesene Latenzzeit der Gitterdefektbildung, während welcher die mittlere Schichtdicke auf  $\bar{z} \approx 15 \pm 5 \mu$  anwächst, hängt mit der lokalen Beschaffenheit der Proben zusammen. Deren Versetzungsichte spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Als wesentlicher erweisen sich die dreidimensionalen Strukturfehler eines Durchmessers  $\varnothing \lesssim 0,1 \mu$ , welche bei der Strukturätzung als feine Dreiecke sichtbar werden und vor allem in  $n$ - (Te-)dotierten Kristallen auftreten [19]. Bisher konnte nicht eindeutig festgestellt werden, ob es sich um submikroskopische Löcher oder um die Segregation einer zweiten festen oder flüssigen Phase handelt.

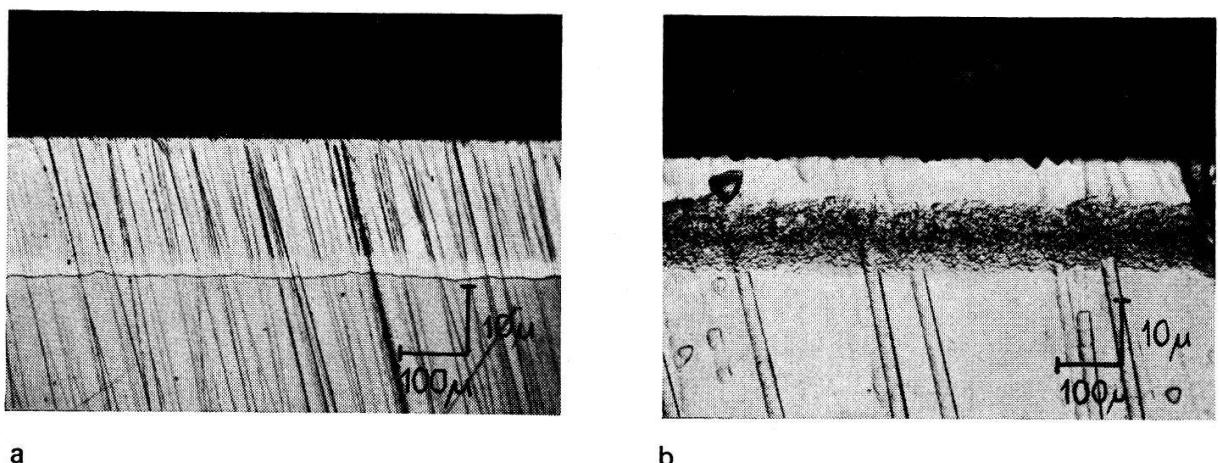
**a****b**

Figur 18

Einfluss der lokalen Kristallbeschaffenheit auf die Zn-Diffusion unter kleinem As-Druck in versetzungsfreiem GaAs.

a) Der Übergang von regulärer zu irregulärer Diffusion wird in undotierten Proben begünstigt, wenn viele submikroskopische Strukturfehler vorhanden sind (linker Teil des Schrägschliffes). Im Bereich grosser konstanter Dichte dieser Strukturfehler ist die Diffusionsfront auch bei irregulärer Diffusion ziemlich eben, liegt jedoch viel tiefer im Probeninneren als im rechten Probenteil, wo ursprünglich keine Strukturdefekte sichtbar waren und die Diffusion regulär geblieben ist.

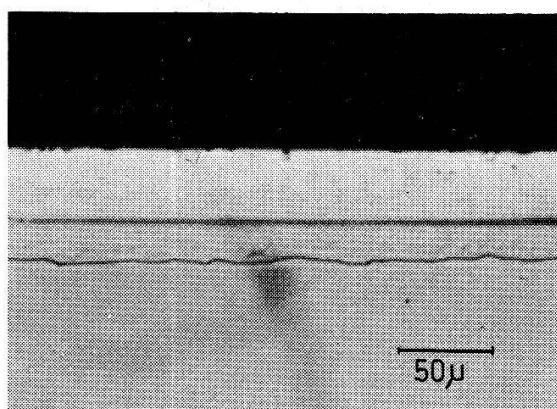
b)  $p^+ - p$ - und  $p - n$ -Übergang sind bei irregulär diffundierten Schichten im Vertikalschnitt sehr wellig, wenn nur wenig Strukturdefekte im Ausgangsmaterial vorhanden sind, oder deren Verteilung stark inhomogen ist, oder wenn die Proben stark  $n$ -leitend ( $n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) sind.

**a****b**

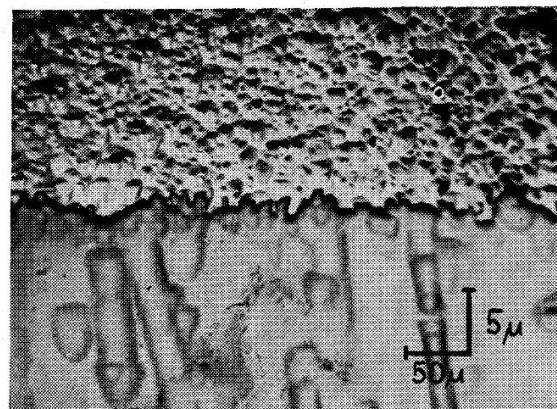
Figur 19

Bei der Zn-Diffusion mit As-Überdruck treten in versetzungsfreien Proben die induzierten Strukturfehler zuerst am  $p - n$ -Übergang auf. Die Ga-{111}-Schliffebenen sind a) auf Übergänge, b) auf Strukturfehler geätzt.

Aufgrund indirekter Messungen gelangten verschiedene Autoren [50-52] zum Schluss, dass in undotierten GaAs-Kristallen bis zu  $\approx 10^{19}$  Punktdefekte/cm<sup>3</sup> gelöst sein können. Da die besagten Strukturfehler bereits bei einer viel kleineren Te-Dotierung auftreten, und sich daraus beim Temvern im Kristallinneren geschlossene Versetzungsschleifen oder Stapelfehler bilden können, scheinen Löcher [53] wahrscheinlicher zu sein. Analoge Ätzstrukturen im Silizium wurden ebenfalls als Leerstellenagglomerationen identifiziert [54].



a



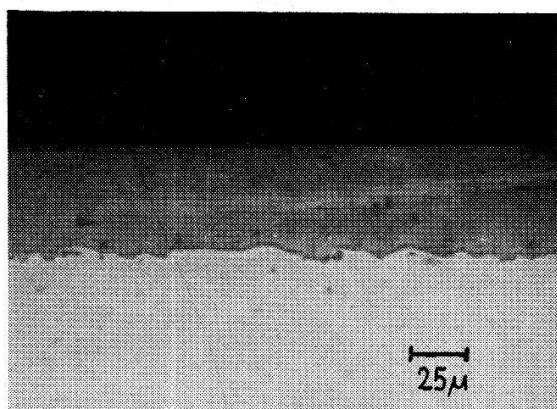
b

Figur 20

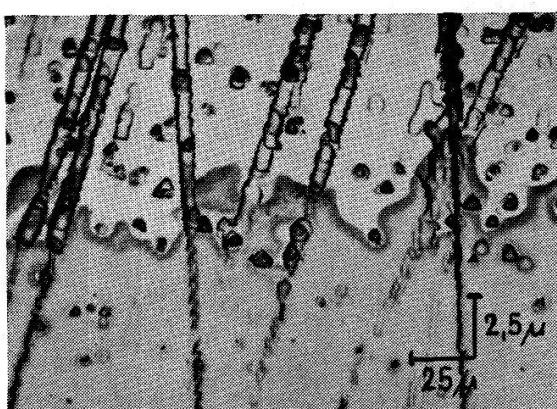
Irreguläre Zn-Diffusion bei As-Überdruck in fortgeschrittenem Stadium.

a) Ätzung eines Vertikalschnittes auf Übergänge. Der  $p-n$ -Übergang ist wellig, der  $p^+-p$ -Übergang (Ätzlinie zwischen Oberfläche und  $p-n$ -Übergang) hingegen eben.

b) Ätzung eines Schrägschliffes auf Übergänge und Strukturfehler. Die Diffusionszone ist voll induzierter Ausscheidungen ( $\approx 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ). Unterhalb der Diffusionsfront ist die Probe frei von Strukturfehlern geblieben.



a



b

Figur 21

Irreguläre Mn-Diffusionsschicht. Welliger Verlauf des  $p-n$ -Überganges im Vertikalschnitt (a) und induzierte Strukturdefekte (b), sichtbar auf einer etwas zur Oberfläche geneigten Ga-{111}-Ebene, sind sehr ähnlich zu den bei der Zn-Diffusion beobachteten Irregularitäten.

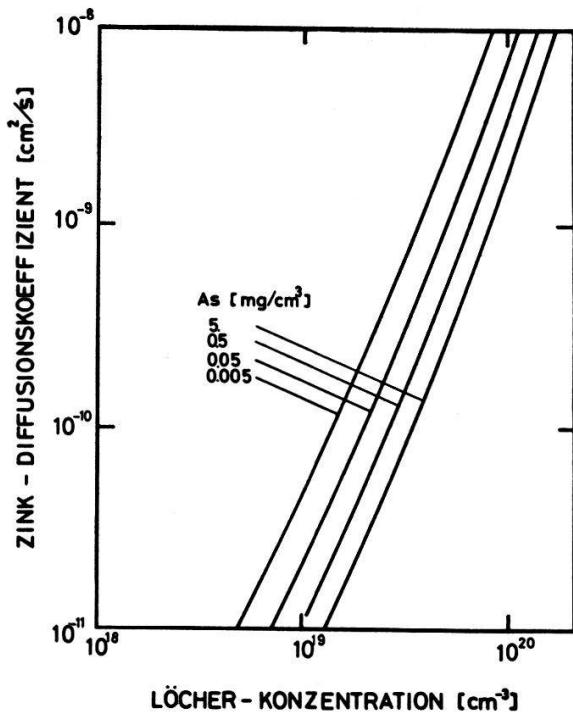
Eine grosse Konzentration solcher Defekte im Ausgangsmaterial begünstigt den Übergang zu irregulärer Diffusion (Fig. 18a). Im Rahmen des erweiterten Diffusionsmodells, welches im nächsten Kapitel behandelt wird, lässt sich diese Beobachtung leicht erklären. Die Mikrolöcher wirken als Fallen für das über das Zwischengitter diffundierende Zn und Ga. Nach einer gewissen Zeit bildet sich in diesen Nukleationszentren eine flüssige Zn-Ga-Legierung, welche das GaAs in der nächsten Umgebung aufzuschmelzen vermag.

Aufgrund der beschriebenen Phänomene ist es unmittelbar einleuchtend, dass Diffusionsprofile von Proben, die induzierte Strukturdefekte zeigen, also durch lokalisierte Verflüssigung beeinflusst worden sind, nicht für die Bestimmung des Diffusionsverhaltens von Zn in festem GaAs verwendet werden können. Unterschiede

der mittleren Eindringtiefe  $\bar{z}$  zwischen regulärer und irregulärer Diffusion von einem Faktor 2 in derselben Probe sind keine Seltenheit (Fig. 17a). Analoge Irregularitäten treten auch bei der Mn-Diffusion in GaAs (Fig. 21), der Zn-Diffusion in GaP [55] oder, ganz allgemein, bei der Diffusion rascher Akzeptoren in III-V-Verbindungen auf.

## 7. Die chemische Diffusion von Zn

Basierend auf den Resultaten von Figuren 13 und 14 wird in diesem Kapitel ein Modell für die chemische Diffusion von Zn in GaAs aufgestellt, welches die induzierte Ga-Ausdiffusion berücksichtigt und für beide beteiligten Elemente einen Diffusionsmechanismus über Zwischengitterplätze annimmt. Unter gewissen vereinfachenden Annahmen, die – wie aus den Resultaten zu schliessen ist – gut erfüllt zu sein scheinen, lässt sich der ganze Diffusionsvorgang durch zwei gekoppelte partielle Differentialgleichungen mathematisch formulieren. Anhand der gemessenen Konzentrationsprofile lassen sich die Gleichungen zunächst einzeln behandeln, wodurch die Diffusionsparameter von Zn und Ga mit den vorgegebenen Anfangs- und Randbedingungen festgelegt werden können. Anschliessend wird dann das gekoppelte Gleichungssystem mit den gefundenen bzw. angenommenen Diffusions- und Gleichgewichtskonstanten numerisch gelöst.



Figur 22  
Berechnete Abhängigkeit des Zn-Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{Zn}}^{\text{iso}}$  von der Löcherkonzentration bei 1100 °C. Parameter =  $[\text{As}]^{\text{Dampf}}$ .

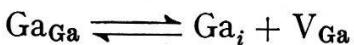
Zur Lösung mit einer IBM-1130 Rechenmaschine wurden die Diffusionszonen in  $N$ -Teile ( $N \approx 50$ ) unterteilt und alle Ableitungen durch endliche Differenzen ersetzt. Die Punkte liegen  $0,5 \mu$  auseinander, mit Ausnahme der unmittelbaren Umgebung des  $p-n$ -Überganges, wo die grosse Variation aller Konzentrationen und des elektrostatischen Potentials Schritte von  $0,1 \mu$  verlangt.

### 7.1 Das Diffusionsmodell

Bei der Zn-Eindiffusion über Zwischengitterplätze und der anschliessenden Reaktion



verschwinden im Innern der Diffusionsschicht Ga-Leerstellen, was bedingt, dass solche laufend neu gebildet oder von aussen her zugeführt werden müssen. Die oft gemachte Annahme [8], dass an Dislokationen genügend Ga-Leerstellen erzeugt werden, um deren Konzentration in der ganzen Probe auf dem Oberflächengleichgewichtswert zu halten, erweist sich wegen des unmessbar kleinen Einflusses der Versetzungsichte (im Bereich von  $0-10^5 \text{ cm}^{-2}$ ) auf die Diffusionsprofile als ungerechtfertigt. Von den anderen Möglichkeiten, die im nächsten Kapitel diskutiert werden, führt nur die Annahme, dass Ga-Leerstellen durch Frenkeldefektpaarbildung im Ga-Untergitter<sup>2)</sup>



entstehen, und dass das  $\text{Ga}_i$  über einen Zwischengittermechanismus aus der Zn-Diffusionszone wegdiffundiert, zur Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Profilen. Dieses Resultat ist wegen der Analogie zur Zn-Diffusion sehr einleuchtend. Gemäss diesem Modell ist die Eigenfehlordnung nur an der Oberfläche im Gleichgewicht mit der Dampfphase. Im Innern existiert eine diffusionsbedingte Verarmung an Ga-Leerstellen, welche, lokales Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Fehlstellen vorausgesetzt, den lokalen chemischen Zn-Diffusionskoeffizienten je nach der Zn-Oberflächenkonzentration sehr stark beeinflussen kann. Lokales Gleichgewicht herrscht dann, wenn die Bildungs- und Rekombinationsrate von Frenkeldefekten gross gegenüber den pro Zeiteinheit von Zwischengitterplätzen auf Gitterplätze umwechselnden Zn-Atomen ist.

Bei der nachfolgenden mathematischen Behandlung der Diffusionsvorgänge wird vorausgesetzt, dass die Zn- und Ga-Konzentration auf Zwischengitterplätzen  $[\text{Zn}_i^{+r}]$  und  $[\text{Ga}_i^{+s}]$ , die Konzentration von nicht ionisiertem, substitutionellem Zink  $[\text{Zn}_{\text{Ga}}^0]$  sowie die Ga-Leerstellenkonzentration  $[\text{V}_{\text{Ga}}]$  klein ist gegenüber derjenigen des Akzeptors  $\text{Zn}_{\text{Ga}}^-$  [32]. Dieselben Ungleichungen sollen auch für die örtlichen und zeitlichen Ableitungen gelten. Während die Voraussetzungen bezüglich der  $[\text{Zn}_i^{+r}]$  und  $[\text{Zn}_{\text{Ga}}^0]$  experimentell gut bestätigt sind (Kap. 5), basieren diejenigen, welche die Eigenfehlstellenkonzentrationen  $[\text{V}_{\text{Ga}}]$  und  $[\text{Ga}_i^{+s}]$  betreffen, auf Messungen der Stöchiometrie, der Dichte und der Gitterkonstanten [51, 52]. Im weiteren ist angenommen, dass die Diffusion ausschliesslich über Zwischengitterplätze erfolgt und dass die Fehlordnung im As-Untergitter ausser acht gelassen werden kann. Mit  $r$  und  $s$  ist der Ladungszustand von  $\text{Zn}_i$  bzw.  $\text{Ga}_i$  bezeichnet. Gemäss der Wertigkeit der beiden Elemente sind mögliche Werte für  $r = 0, 1, 2$  und  $s = 0, 1, 2, 3$ . Wie aus der Löslichkeit von Zn in GaAs (Fig. 12a) zu schliessen ist, können die Aktivitätskoeffizienten sämtlicher Fehlstellen bei 1100 °C und  $[\text{Zn}_{\text{Ga}}^-] \lesssim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  in guter Näherung gleich 1 gesetzt werden, weshalb sie in den Gleichungen nicht aufgeführt sind.

<sup>2)</sup> Die Zinkblende-Struktur besteht aus zwei indentischen, kubisch-flächenzentrierten Untergittern jeder Atomsorte, welche um ein Viertel des Raumdiagonalvektors eines Elementarwürfels gegeneinander verschoben sind. Die zwei verschiedenartigen Zwischengitterplätze, welche sich im Zentrum von As- bzw. Ga-Tetraedern befinden, bilden ebensolche, parallel verschobene Untergitter. Im Rahmen dieser Arbeit kann nicht ausgesagt werden, welche Art von Zwischengitterplätzen durch das  $\text{Zn}_i^{+r}$  und  $\text{Ga}_i^{+s}$  besetzt wird.

## 7.2 Die Diffusionsgleichungen

Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die chemische Diffusion von Zn in GaAs durch ein System von partiellen, gekoppelten Differentialgleichungen darstellen. Die Diffusionsgleichung für das Zn wurde bereits früher aufgestellt (Gl. (3-8)). Die Gleichung für die Ga-Diffusion (7-2) ist von derselben Form, da ihr derselbe Diffusionsmechanismus zugrunde liegt. Die Kopplung wird in guter Näherung durch Gleichung (7-3) hergestellt, welche aussagt, dass die Abnahme der Ga-Konzentration gleich der Zunahme der Zn-Konzentration ist.

$$\frac{\partial [\text{Zn}_\text{Ga}^-]}{\partial t} = \sum_{r=0}^2 \frac{\partial}{\partial z} \left\{ D_{\text{Zn}_i^{+r}} \cdot \left[ \frac{\partial [\text{Zn}_i^{+r}]}{\partial z} + \frac{r \cdot q}{k \cdot T} [\text{Zn}_i^{+r}] \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right] \right\} \quad (7-1)$$

$$\frac{\partial [\text{Ga}_\text{Ga}^+]}{\partial t} = \sum_{s=0}^3 \frac{\partial}{\partial z} \left\{ D_{\text{Ga}_i^{+s}} \cdot \left[ \frac{\partial [\text{Ga}_i^{+s}]}{\partial z} + \frac{s \cdot q}{k \cdot T} [\text{Ga}_i^{+s}] \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right] \right\} \quad (7-2)$$

$$\frac{\partial [\text{Ga}_\text{Ga}^+]}{\partial t} \approx - \frac{\partial [\text{Zn}_\text{Ga}^-]}{\partial t}. \quad (7-3)$$

Mit  $D$  sind die Diffusionskoeffizienten der im Index charakterisierten Partikel bezeichnet.  $q$ ,  $k$  und  $T$  sind Elementarladung, Boltzmann-Konstante und absolute (Diffusions-) Temperatur. Das elektrostatische Potential  $\Psi$ , dessen Ursprung bei der chemischen Diffusion im Dotierungsgradienten liegt, ist bestimmt durch die Poisson-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = - \frac{\varrho(z)}{\epsilon \epsilon_0} \quad (7-4)$$

mit dem Ausdruck für die Raumladung  $\varrho$

$$\varrho = q \cdot (N_D + p - [\text{Zn}_\text{Ga}^-] - n) \quad (7-5)$$

und durch die weiteren Gleichungen

$$p = p_0 \cdot \exp(-q \Psi/k T), \quad n = n_0 \cdot \exp(q \Psi/k T) \quad (7-6)$$

für einen nicht entarteten Halbleiter. Wird näherungsweise  $\varrho = 0$  gesetzt, ergibt sich aus Gleichungen (7-5) und (7-6)

$$\exp(q \Psi/k T) = \{- ([\text{Zn}_\text{Ga}^-] - N_D) + \sqrt{([\text{Zn}_\text{Ga}^-] - N_D)^2 + 4 n_0 p_0}\}/2 n_0. \quad (7-7)$$

Aus dieser Beziehung resultiert die Näherung für das elektrische Feld  $E$  (Gl. (3-9)), sofern  $[\text{Zn}_\text{Ga}^-] \gg N_D$ ,  $n_0$ ,  $p_0$  ist.  $n_0$  und  $p_0$  sind die Elektronen- bzw. Löcherkonzentration im Innern der Probe, wo  $[\text{Zn}_\text{Ga}^-]$  und  $\Psi = 0$  sind. Mit dem mittleren Wert der Eigenleitungskonzentration  $n_i = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bei  $1100^\circ\text{C}$  [56, 57] und  $N_D = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  wird gemäss Gleichung (7-7)

$$n_0 = \frac{N_D}{2} \left\{ 1 + \left( 1 + \frac{4 n_i^2}{N_D^2} \right)^{1/2} \right\} = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

und

$$p_0 = \frac{n_i^2}{n_0} = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}.$$

Die Funktion  $\Psi(z)$  der Diffusionsprofile kann nun gemäss Gleichung (7-7) berechnet werden. Durch Einsetzen in Gleichung (7-4) erhält man  $\varrho(z)$ . Es zeigt sich,

dass in sämtlichen Profilen von Figur 12  $\varrho/q < 0,001$ .  $c_{\text{Zn}}$  ist für  $c_{\text{Zn}} \geq 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , d.h. dass die Annahme  $\varrho = 0$  bis zu einer Tiefe  $z = \bar{z} - l_p$  mit  $l_p = 0,2 \mu$  gut erfüllt ist, was bei Zimmertemperatur aus den C-V-Kurven geschlossen wurde.

Die örtliche Variation von  $\Psi$  gibt nicht nur zu einem elektrischen Feld  $E = -\partial\Psi/\partial z$  Anlass, dessen Wirkung zum zweiten Term auf der rechten Seite der Diffusionsgleichungen (7-1) und (7-2) führt, sondern bewirkt auch, dass das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen geladenen Zn- bzw. Ga-Arten orts- und konzentrationsabhängig wird.

$$[\text{Zn}_i^{+r}] = A_r \cdot \exp(-r q \Psi/k T) \cdot [\text{Zn}_i^0] \quad (7-8)$$

$$[\text{Ga}_i^{+s}] = B_s \cdot \exp(-s q \Psi/k T) \cdot [\text{Ga}_i^0] \quad (7-9)$$

$$[\text{Zn}_{\text{Ga}}^-] = C \cdot \exp(+q \Psi/k T) \cdot [\text{Zn}_{\text{Ga}}^0]. \quad (7-10)$$

Bei der Diffusion aus der Dampfphase konstanter Zusammensetzung in Probenplättchen, welche das Diffusionselement nicht enthalten und deren Dimensionen gross gegenüber  $\bar{z}$  sind, gelten folgende Anfangs- und Randbedingungen, welche die beiden experimentellen Parameter  $p_{\text{Zn}}$  und  $p_{\text{As}_4}$  enthalten und, zusammen mit Gleichung (7-10) der gemessenen Löslichkeit von Zn in GaAs (Fig. 12a) Rechnung tragen.

$$t \geq 0, z = 0 \quad [\text{Zn}_i^0] = D \cdot p_{\text{Zn}}, \quad (7-11)$$

$$\begin{cases} t = 0, z > 0 \\ t > 0, z = \infty \end{cases} \quad [\text{Zn}_{\text{Ga}}^0] = [\text{Zn}_i^0] = 0 \quad (7-12)$$

$$\begin{cases} t = 0, z \geq 0 \\ t > 0, z = 0, \infty \end{cases} \quad [\text{Ga}_i^0] = E \cdot p_{\text{As}_4}^{-1/4} \quad (7-13)$$

$$\begin{cases} t = 0, z \geq 0 \\ t > 0, z = 0, \infty \end{cases} \quad [\text{V}_{\text{Ga}}] = F \cdot p_{\text{As}_4}^{-1/4} \quad (7-14)$$

Zusätzlich gelten für alle  $t$  und  $z$  die Gleichgewichtsbedingungen

$$[\text{Ga}_i^0] \cdot [\text{V}_{\text{Ga}}] = G \quad (7-15)$$

$$[\text{Zn}_i^0] = H \cdot [\text{Zn}_{\text{Ga}}^0]/[\text{V}_{\text{Ga}}]. \quad (7-16)$$

$A_r, B_s, C, D, E, F, G, H$  = Gleichgewichtskonstanten bei der gegebenen Diffusions temperatur  $T$ . In den Beziehungen (7-13) und (7-14) ist die Tatsache berücksichtigt, dass die Eigenfehlordnung im Ga-Untergitter nur an der Oberfläche und tief in der Probe ( $z \gg \bar{z}$ ) durch das Gleichgewicht mit der Dampfphase charakterisiert ist, während der Verlauf im Zwischengebiet durch die Gleichungen (7-1) bis (7-3) gegeben ist.

### 7.3 Die Zn-Diffusion

Mit Hilfe der gemessenen Profile und Gleichung (7-1) ist es möglich, die Diffusionskonstanten der verschiedenen  $\text{Zn}_i^{+r}$  und den relativen Verlauf von  $[\text{Ga}_i^0]$  und  $[\text{V}_{\text{Ga}}^0]$  zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird die zeitliche Ableitung in der Gleichung (7-1) durch die Boltzmann-Transformation  $\eta = z \sqrt{t_0/t}$  in eine örtliche Ableitung über geführt.

$$\frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\eta}{2 t_0} \cdot \frac{\partial}{\partial \eta}.$$

Zur Zeit  $t = t_0$  (Diffusionszeit) sind  $\eta$  und  $z$  identisch, so dass der Einfachheit halber auch nach der Transformation die Ortskoordinate  $z$  beibehalten wird. Die erste

Integration der Gleichung (7-1) wird somit analytisch durchführbar und liefert für den Zn-Diffusionsstrom  $J_{\text{Zn}}$  einerseits

$$\begin{aligned} J_{\text{Zn}}(z, t_0) &= \int_z^{\infty} \frac{\partial [\text{Zn}_{\text{Ga}}^-]}{\partial t} dz = -\frac{1}{2 t_0} \int_z^{\infty} z \cdot \frac{\partial [\text{Zn}_{\text{Ga}}^-]}{\partial z} \cdot dz \\ &= \frac{1}{2 t_0} \left\{ \int_z^{\infty} [\text{Zn}_{\text{Ga}}^-] dz + z [\text{Zn}_{\text{Ga}}^-]_z \right\} \end{aligned} \quad (7-17)$$

einen Wert, der aus den gemessenen Profilen bestimmt werden kann und andererseits

$$J_{\text{Zn}}(z, t_0) = \sum_{r=u}^{u+1} D_{\text{Zn}_i^{+r}} \cdot \left\{ \frac{\partial [\text{Zn}_i^{+r}]}{\partial z} + \frac{r q}{k T} [\text{Zn}_i^{+r}] \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right\} \quad (7-18)$$

einen Ausdruck, der die unbekannten Diffusionskonstanten und Konzentrationen enthält. Um die Zahl der Unbekannten zu reduzieren, nehmen wir an, dass maximal zwei Arten von  $\text{Zn}_i$  am Diffusionsvorgang teilnehmen, welche sich um eine Elementarladung unterscheiden. Daher erstreckt sich die  $\Sigma$  in Gleichung (7-18) von  $u$  bis  $u+1$  mit  $u = 0, 1$ .

Zur numerischen Lösung von Gleichung (7-18) ersetzt man die Größen  $[\text{Zn}_i^{+r}]$  gemäss Gleichungen (7-8) bis (7-10) durch  $[\text{Zn}_i^0]$  und nimmt für  $D_{\text{Zn}_i^{+1}} \cdot A_1$  einen beliebigen Wert an. Bei nur zwei Arten von diffundierendem Zn bleibt somit als einziger ajustierbarer Parameter  $D_{\text{Zn}_i^0}$  oder  $D_{\text{Zn}_i^{+2}} \cdot A_2$  übrig. Die Integration wird im Innern der Probe begonnen, da dort die einfachen Randbedingungen (7-12)

$$\text{Zn}_i^0 = \frac{\partial [\text{Zn}_i^0]}{\partial z} = 0$$

gelten, in denen keine unbekannten Gleichgewichtskonstanten enthalten sind. Der richtige Wert des Parameters ist gefunden, wenn die Größe von  $[\text{Zn}_i^0]$  an der Oberfläche von allen Profilen, unabhängig vom As-Druck, die Randbedingung (7-11) ( $[\text{Zn}_i^0]_{z=0} = D \cdot p_{\text{Zn}}$ ) erfüllt, wobei der Wert der Konstanten  $D$  von der willkürlichen Wahl von  $D_{\text{Zn}_i^{+1}} \cdot A_1$  abhängt. Am besten ist diese Beziehung (unter den erwähnten Diffusionsbedingungen) erfüllt, wenn als diffundierende Partikel einfach und doppelt ionisiertes Zwischengitter-Zink angenommen wird. Anhand von Gleichung (3-7) und den gefundenen Parameterwerten wird der Isokonzentrations-Diffusionskoeffizient

$$D_{\text{Zn}}^{\text{iso}}(1100^\circ\text{C}) = \{5,1 \cdot 10^{-50} [\text{Zn}_{\text{Ga}}^-]^2 + 1,66 \cdot 10^{-69} [\text{Zn}_{\text{Ga}}^-]^3\} p_{\text{As}}^{-1/4}$$

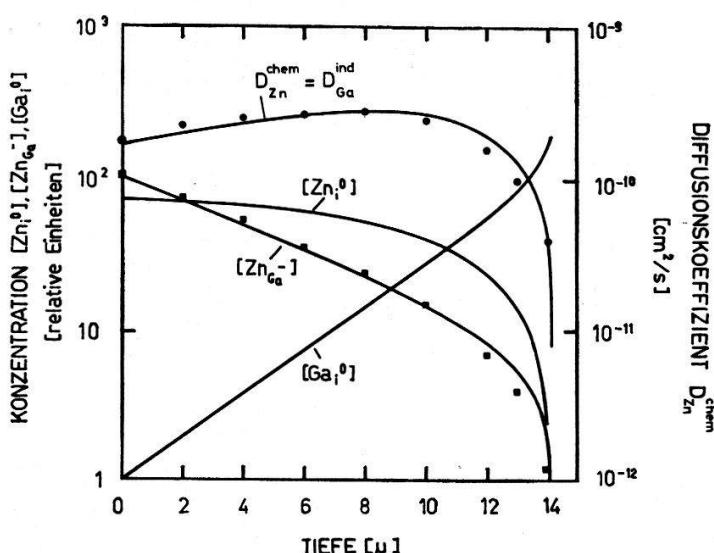
$$\text{für } 2 \cdot 10^{20} \geq [\text{Zn}_{\text{Ga}}^-] \geq 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \gg N_D; p_{\text{As}} \text{ in atm.}$$

Dessen Verlauf ist als Funktion der Löcherkonzentration und mit dem As-Partialdruck als Parameter in Figur 17 dargestellt. Ein direkter Vergleich von  $D_{\text{Zn}}^{\text{iso}}$  mit Literaturwerten ist nicht möglich, da alle publizierten Isokonzentrations-Diffusionsversuche bei tieferen Temperaturen durchgeführt worden sind. Gemäss Ref. [58, 59] kann die Konzentrationsabhängigkeit von  $D_{\text{Zn}}^{\text{iso}}$  bei  $900^\circ\text{C}$  als Polynom dritten Grades dargestellt werden, was qualitativ mit dem vorliegenden Resultat übereinstimmt. Die wenigen, im Widerspruch dazu stehenden Arbeiten über die Zn-Diffusion in GaAs werden im nächsten Kapitel diskutiert.

Setzt man die berechneten bzw. gemessenen Werte  $[Zn_i^0]$ ,  $[Zn_{Ga}^-]$  und  $\exp(-q\Psi/kT)$  von verschiedenen Orten  $z$  in die Gleichungen (7-10) und (7-16) ein, erhält man den relativen Verlauf von  $[V_{Ga}]$

$$[V_{Ga}] = \frac{H}{C} \cdot \frac{\exp(-q\Psi/kT) \cdot [Zn_{Ga}^-]}{[Zn_i^0]} \quad (7-19)$$

und zusammen mit (7-15) denjenigen von  $[Ga_i^0]$ . Figur 23 zeigt, dass diese Konzentrationen nicht konstant sind, wie vielfach angenommen wird, sondern von der Oberfläche zum  $p-n$ -Übergang hin sehr stark ab- bzw. zunehmen. Wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, kann das  $[Ga_i^0]$ -Profil bei bekannter Oberflächentangente separat, auf ähnliche Weise wie das  $[Zn_i^0]$ -Profil, anhand der Gleichung (7-2) und den gemessenen  $[Zn_{Ga}^-]$ -Profilen berechnet werden. Nur wenn die beiden, auf verschiedenen Wegen bestimmten  $[Ga_i^0]$ -Profile übereinstimmen, ist die Parameterbestimmung und die Lösung der Differentialgleichungen korrekt.



Figur 23

Relativer Verlauf von  $[Ga_i^0]$  und  $[Zn_i^0]$ , berechnet anhand des gemessenen Verlaufes von  $[Zn_{Ga}^-]$  und der daraus abgeleiteten Ortsabhängigkeit von  $D_{Zn}^{\text{chem}}$  in einer Diffusionsschicht, erhalten unter den Bedingungen:  $T = 1100^\circ\text{C}$ ,  $t = 15 \text{ min}$ ,  $[Zn]^{\text{Dampf}} = 0,03 \text{ mg/cm}^3$ ,  $[As]^{\text{Dampf}} = 5 \text{ mg/cm}^3$ .

#### 7.4 Die induzierte Ga-Diffusion

Die Gleichung (7-2) für die Ga-Diffusion hat dieselbe Form wie Gleichung (7-1) und lässt sich einmal geschlossen integrieren. Für den Ga-Fluss  $J_{Ga}$  findet man

$$J_{Ga}(z, t_0) = -J_{Zn}(z, t_0) + K = \sum_{s=v}^{v+1} D_{Ga_i}^{+s} \left\{ \frac{\partial [Ga_i^{+s}]}{\partial z} + \frac{s q}{k T} [Ga_i^{+s}] \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right\} \quad (7-20)$$

mit einer zu bestimmenden Integrationskonstanten  $K$ . Wiederum wird angenommen, dass höchstens zwei  $Ga_i$ -Arten an der Diffusion beteiligt sind, welche sich um eine Elementarladung unterscheiden ( $v = 0, 1$  oder  $2$ ). Damit bleibt ebenfalls nur ein Parameter zu bestimmen. Da von der Konzentration der verschiedenen  $Ga_i$ -Arten an der Oberfläche und tief in der Probe nur die relative Abhängigkeit vom As-Druck und elektrischen Potential, nicht jedoch der absolute Wert bekannt ist, werden die Konstanten  $E$  in der Gleichung (7-13) und  $B_s$  in Gleichung (7-9) willkürlich angenommen und der zu bestimmende Parameter als Verhältnis

$$D_{Ga_i}^{+s} / D_{Ga_i}^{+s+1}$$

in die Rechnung aufgenommen. Die spezielle Wahl der Konstanten  $E$  und  $B_s$  hat keinen Einfluss auf den Wert des effektiven Ga-Diffusionskoeffizienten, da nur die Produkte  $E \cdot B_s \cdot D_{\text{Ga}_i}^{+s}$  in die Rechnung eingehen, und die gefundenen  $D_{\text{Ga}_i}^{+s+1}$  umgekehrt proportional zu  $E$  und  $B_s$  sind.

Wird in erster Näherung  $K = 0$  gesetzt, lassen sich mit Hilfe der bekannten Funktionen  $\Psi(z, t_0)$  und  $J_{\text{Zn}}(z, t_0)$  sowie des gemäss Abschnitt 7.3 bestimmten Oberflächenwertes von  $\partial[\text{Ga}_i^0]/\partial z$ , die Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{Ga}_i}^{+s}$  und  $D_{\text{Ga}_i}^{+s+1}$  festlegen. Gleichung (7-20) kann somit numerisch von  $z = 0$  an integriert werden. Die Integration erstreckt sich bis zu der Tiefe  $\zeta$ , bei welcher  $J_{\text{Zn}}(\zeta, t_0) = 0$  ist. Die Randbedingung an dieser Stelle

$$\frac{\partial J_{\text{Ga}}(z, t_0)}{\partial z} \Big|_{z=\zeta} = 0 \quad (7-21)$$

dient als Kriterium bei der Bestimmung von  $K$ . Je nachdem, ob der errechnete Wert von  $\partial J_{\text{Ga}}(z, t_0)/\partial z$  grösser oder kleiner als der vorgegebene Randwert ist, wird  $K$  vergrössert oder verkleinert und die ganze Rechnung wiederholt, bis die Randbedingung mit der gewünschten Genauigkeit erfüllt ist. Für alle Diffusionsbedingungen ist die Übereinstimmung der durch separate Integration der Gleichungen (7-1) bzw. (7-2) erhaltenen  $\text{Ga}_i^0$ -Profile von der Oberfläche bis nahe an den  $p-n$ -Übergang gut, wenn  $\text{Ga}_i^{+2}$  und  $\text{Ga}_i^{+3}$  als die für die Diffusion verantwortlichen Ga-Arten angenommen und geeignete Werte für die Diffusions- und Gleichgewichts-Konstanten gewählt werden.

Es zeigt sich, dass für sämtliche Profile in guter Näherung

$$K = 0,05 \cdot J_{\text{Zn}}(0, t_0) \quad (7-22)$$

gilt. Diese Gleichung werden wir im nächsten Abschnitt zur simultanen, numerischen Lösung des Gleichungssystems (7-1) bis (7-3) benötigen.

In Analogie zur Zn-Diffusion können auch für die Ga-Diffusion verschiedene, von der Art des Versuches abhängige Diffusionskoeffizienten definiert werden. Die Umwandlung der Gleichung (7-2) auf die Form der Gleichung (2-1) ergibt den mit  $D_{\text{Ga}}^{\text{ind}}$  bezeichneten Diffusionskoeffizienten, welcher die durch die Zn-Diffusion induzierte Ga-Diffusion charakterisiert

$$D_{\text{Ga}}^{\text{ind}} = \sum_{s=v}^{v+1} D_{\text{Ga}_i}^{+s} \cdot \left\{ \frac{\partial[\text{Ga}_i^{+s}]}{\partial[\text{Ga}_{\text{Ga}}]} + \frac{s q}{k T} [\text{Ga}_i^{+s}] \frac{\partial \Psi}{\partial[\text{Ga}_{\text{Ga}}]} \right\} \quad (7-23)$$

mit

$$\partial/\partial[\text{Ga}_{\text{Ga}}] = - \partial/\partial[\text{Zn}_{\text{Ga}}]$$

und in guter Näherung in der ganzen Diffusionszone gleich  $D_{\text{Zn}}^{\text{chem}}$  ist (Fig. 23).  $D_{\text{Ga}}^{\text{iso}}$  kann leicht aus Gleichung (7-23) hergeleitet werden, da  $[\text{Ga}_i^{+s}]$ ,  $[\text{Ga}_{\text{Ga}}]$  und  $\Psi$  in der ganzen Probe konstant sind.

$$D_{\text{Ga}}^{\text{iso}} = \sum_{s=v}^{v+1} D_{\text{Ga}_i}^{+s} \frac{[\text{Ga}_i^{+s}]}{[\text{Ga}_{\text{Ga}}]} = \sum_{s=v}^{v+1} D_{\text{Ga}_i}^{+s} \cdot B_s \cdot \exp(-s q \Psi/k T) \frac{[\text{Ga}_i^0]}{[\text{Ga}_{\text{Ga}}]} \quad (7-24)$$

Setzt man die auf die oben angegebene Weise festgelegten Parameterwerte in diesen Ausdruck ein, so ergibt sich

$$D_{\text{Ga}}^{\text{iso}}(1100^\circ\text{C}) = \{2,5 \cdot 10^{-52} \cdot p^2 + 1,72 \cdot 10^{-72} \cdot p^3\} p_{\text{As}_4}^{-1/4}$$

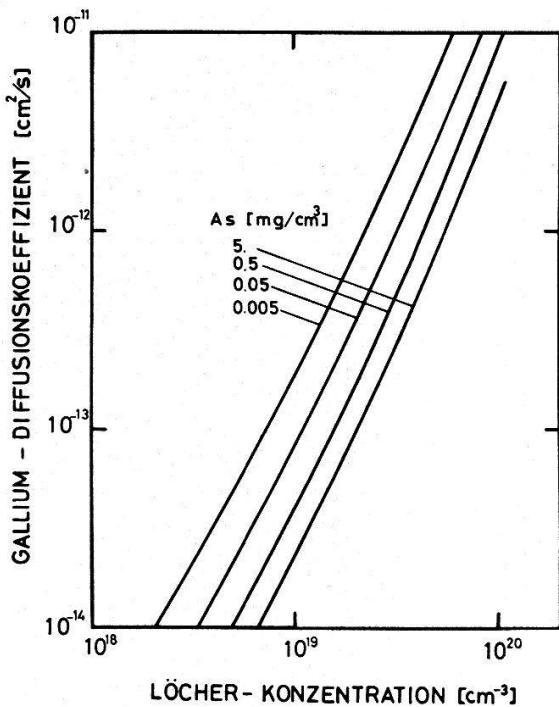
für  $2 \cdot 10^{20} > p \geq 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ;  $p_{\text{As}}$  in atm.,

eine Beziehung, die in Figur 24 dargestellt ist.  $D_{\text{Ga}}^{\text{iso}}$  nimmt mit der Löcherkonzentration stark zu, was unter anderem erklärt, dass nur ein kleiner Teil  $K$  des durch Zn substituierten Ga ins Probeninnere diffundiert.

Der chemische Diffusionskoeffizient  $D_{\text{Ga}}^{\text{chem}}$  schliesslich ist gegeben durch

$$D_{\text{Ga}}^{\text{chem}} = \sum_{s=v}^{v+1} D_{\text{Ga}_i^{+s}} \frac{\partial [\text{Ga}_i^{+s}]}{\partial [\text{Ga}_{\text{Ga}}]} . \quad (7-25)$$

Um einen numerischen Ausdruck für  $D_{\text{Ga}}^{\text{chem}}$  zu erhalten, müsste man den Wert der Gleichgewichtskonstanten  $G$  in Gleichung (7-15) kennen, welcher in die Grösse  $\partial [\text{Ga}_i^{+s}] / \partial [\text{Ga}_{\text{Ga}}]$  eingeht. Da dieser Wert in der Modellrechnung nicht ermittelt werden kann, ist ein Vergleich der vorliegenden Resultate mit Literaturwerten nur in beschränktem Masse möglich. Goldstein [30] fand bei 1100°C den Wert  $D_{\text{Ga}}^{\text{chem}} = 3,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ . In seiner Arbeit sind jedoch weder Probendotierung und As-Druck während des Diffusionsexperimentes definiert, noch wird der Einfluss dieser Parameter auf  $D_{\text{Ga}}^{\text{chem}}$  erwähnt. Angesichts der grossen experimentellen Schwierigkeiten bei der direkten Bestimmung der Selbstdiffusion in III-V-Verbindungen [60] und der Verfälschung der Diffusionsprofile durch das Vorhandensein einer flüssigen Phase während der Diffusionsexperimente kann diese Arbeit nicht als Widerlegung des hier vorgeschlagenen Ga-Diffusionsmodells gewertet werden.



Figur 24  
Berechneter Ga-Diffusionskoeffizient  $D_{\text{Ga}}^{\text{iso}}$  in Abhängigkeit der Löcherkonzentration und mit  $[\text{As}]^{\text{Dampf}}$  als Parameter in GaAs bei 1100°C. Der von Goldstein [30] gefundene Wert bei derselben Temperatur, jedoch undefiniertem As-Druck und undefinierter Substratleitfähigkeit, beträgt  $D_{\text{Ga}} = 3,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

## 7.5 Numerische Lösung der gekoppelten Diffusionsgleichungen

Zuerst werden die Gleichgewichtskonzentrationen sämtlicher Fehlstellen und das elektrostatische Potential  $\Psi$  an der Probenoberfläche berechnet, wo mit der numerischen Integration begonnen wird. Dabei werden die willkürlich festgesetzten Kon-

stanten in den Gleichungen (7-8) bis (7-16) beibehalten, so dass auch die gefundenen Werte für  $D_{\text{Zn}_i}^{+r}$  und  $D_{\text{Ga}_i}^{+s}$  direkt übernommen werden können. Bei der Integration der Gleichungen (7-18) und (7-20) mit Hilfe der Beziehung (7-23) sowie der lokalen Gleichgewichtsbedingungen (7-15) und (7-19) lässt sich vorerst die willkürlich angenommene Grösse von

$$\left. \frac{\partial [\text{Zn}\bar{\text{Ga}}]}{\partial z} \right|_{z=0}$$

aus den Randbedingungen bei der Tiefe  $z = \zeta$  festlegen. Wegen der Verwendung der Näherung (7-23) und den Fehlern, die sich aus der numerischen Integration ergeben, sind die Randbedingungen für die Zn- und Ga-Diffusion nicht gleichzeitig ideal erfüllt. Das gesuchte  $[\text{Zn}\bar{\text{Ga}}]$ -Profil variiert jedoch bis hinunter zu einer Konzentration  $\approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  um weniger als  $\pm 5\%$ , wenn einmal die Randbedingung für die Ga-Diffusion und ein andermal diejenige für die Zn-Diffusion erfüllt ist. Unterhalb der angegebenen Grenzkonzentration beginnt ebenfalls die Näherung (7-7) schlecht zu werden. Da jedoch die Profilmessung auf ungefähr denselben Konzentrationsbereich beschränkt ist, ergibt sich anhand der Figuren 13 - 14 trotzdem eine gute Vergleichsmöglichkeit zwischen den berechneten Kurven und den experimentellen Messpunkten.

## 8. Diskussion

Zusätzlich zu den quantitativen Resultaten von Kapitel 7 lassen sich anhand des vorgeschlagenen Diffusionsmodells qualitative Erklärungen für bisher ungeklärte Phänomene finden, welche durch die Diffusion von Akzeptoren induziert werden. Davon sei in diesem Kapitel die Rede. Offen bleibt hingegen, wie gross die Konzentration der diffundierenden Zn- bzw. Ga-Atome ist, und welche Art von Zwischengitterplätzen sie besetzen.

### 8.1. Qualitative Bestätigungen des Modelles

Der in der Modellrechnung ermittelte positive Ladungszustand der für die Diffusion verantwortlichen Zn- bzw. Ga-Atome ist nur mit einem Zwischengitter-Diffusionsmechanismus vereinbar. Das als Alternative hiezu vorgeschlagene Modell der Zn-Diffusion [61] über positiv geladene Doppel-As-Leerstellenkomplexe ( $\text{V}_{\text{As}}\text{Zn}\bar{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}^+$ ) kann aus verschiedenen Gründen ausgeschlossen werden: Die As-Leerstellen sind eher Akzeptoren [62], wenn sie überhaupt elektrisch aktiv sind, und nicht Donatoren, wie vorausgesetzt. Im Gegensatz zu den vorliegenden Resultaten müsste nach diesem Modell  $D_{\text{Zn}}^{\text{chem}}$  stark vom As-Druck abhängen, und die induzierte Ga-Diffusion könnte ausser acht gelassen werden, da alles Zn substitutionell an Ga-Plätzen aufgebaut wäre.

Da bei der Zn-Zwischengitterdiffusion die Besetzung von Ga-Plätzen nicht an der Probenoberfläche, sondern in der ganzen Diffusionszone, vorwiegend in der Nähe des  $p-n$ -Überganges stattfindet, verschwinden dort laufend Ga-Leerstellen. Die notwendige rasche Nachlieferung dieser Fehlstellen könnte grundsätzlich entweder durch die Eindiffusion von  $\text{V}_{\text{Ga}}$  oder durch die Bildung von Frenkeldefekten im Innern der Probe und Ausdiffusion von  $\text{Ga}_i$  erfolgen. Die Entscheidung für die letztgenannte

Möglichkeit erfolgte vor allem aufgrund des in der Modellrechnung ermittelten Ladungszustandes der diffundierenden Partikel. Denn einerseits kann für Ga-Leerstellen ein zwei- bzw. dreifach positiver Ladungszustand mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Andererseits würde sich das durch die Zn-Diffusion induzierte, elektrische Feld auch hemmend auf die Eindiffusion der positiven  $V_{Ga}$  auswirken und von diesen Fehlstellen eine grössere Beweglichkeit als von Ga<sub>i</sub> erfordern, was ebenso unwahrscheinlich ist.

Die in 6.2 geschilderten Phänomene bei der irregulären Diffusion lassen sich im Rahmen des für die Ausdiffusion von Ga vorgeschlagenen Modelles zwanglos verstehen. Zudem wird oft nach der chemischen Zn- und Cd-Diffusion in *n*-Proben eine tiefe, komensierte [27] oder Ausscheidungen (kleiner Dichte) enthaltende [63] Zone festgestellt. Da nicht alles durch das Zn substituierte Ga gegen die Probenoberfläche fliesst, könnten diese Erscheinungen mit dem ins Probeninnere diffundierenden Ga zusammenhängen. Gestützt auf die Dicke der betroffenen Zone kann dann geschlossen werden, dass die Diffusion so rasch sein muss, dass nur ein Zwischengittermechanismus in Frage kommt.

Experimentelle Hinweise für den diffusionsinduzierten Ungleichgewichtszustand der Eigenfehlordnung im Ga-Untergitter ergeben sich nicht nur aus der speziellen Form von  $D_{Zn}^{chem}$ , sondern auch beim Nachtempern Zn-diffundierter Proben. Während des Temperprozesses relaxiert die Eigenfehlordnung gegen das thermodynamische Gleichgewicht. Dies hat zur Folge, dass die Schichtdicke  $\bar{z}$  viel langsamer zunimmt, als man aufgrund des experimentell bestimmten  $D_{Zn}^{chem}$  annehmen würde, und dass z.B. der Wirkungsgrad [29] und die Lebensdauer von Laserdioden zunimmt. Bei solchen Bauelementen kann jedoch eine ständige Abweichung der Eigenfehlordnung vom Gleichgewichtszustand vorhanden sein, welche auf die Bildung von Frenkeldefekten durch die eingespritzten Ladungsträger [28] zurückzuführen ist.

## 8.2 Die Diffusion anderer Elemente in GaAs

Für den Rückschluss auf die Selbstdiffusion einer Komponente des GaAs eignete sich die Untersuchung der Zn-Diffusion am besten, da diese sehr rasch ist und der Zn-Dampfdruck in weiten Grenzen variiert werden kann. Da im Dampf keine Zn-Ga-Verbindung existiert, werden keinerlei Transportreaktionen an den Probenoberflächen beobachtet.

Andere Akzeptoren reagieren mit den Quarz-Diffusionsampullen (Be, Mg), diffundieren viel langsamer (Cd), haben einen kleinen Dampfdruck (Mn), so dass die Randbedingungen bei der Diffusion schwer variierbar sind, oder sind in GaAs schlecht löslich (Cu). Die experimentelle Untersuchung des Diffusionsvorganges dieser Elemente bereitet daher Schwierigkeiten, weshalb darüber relativ wenig Resultate bekannt sind. Trotzdem kann qualitativ aus den anomalen chemischen Diffusionsprofilen von Mg [63], Be [64], Cd [65] und Mn [66], aus der assoziierten Bildung von Strukturfehlern bei der Mn-Diffusion (Fig. 21) oder dem Einfluss der chemischen Zn-Diffusion auf die Cu- [24] bzw. Mn- [25] Dotierung des Substrates geschlossen werden, dass alle diese zweiwertigen Akzeptoren, welche auf Ga-Plätzen eingebaut sind, über denselben Zwischengittermechanismus diffundieren.

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<sub>i</sub> und verarmt an V<sub>Ga</sub>. 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 aufgeföhrten 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 durchgeföhrten 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 varierten 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 ermöglichen und mir dabei behilflich waren. Diese Arbeit schliesst an publizierte Resultate an, welche während eines Forschungsauftrages für die Research Laboratories N. V. Philips' Gloeilampenfabriken, Eindhoven, Holland, erhalten wurden.

#### LITERATURNACHWEIS

- [1] D. W. YARBROUGH, Solid State Technology 23 (Nov. 1968).
- [2] F. A. CUNNELL and C. H. GOOCHE, 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. WINTELIER 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. WINTELIER und U. ZIMMERLI, Helv. phys. Acta 41, 1210 (1968).
- [19] H. R. WINTELIER 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).

- [24] G. B. LARRABEE and J. F. OSBORNE, J. Electrochem. Soc. *113*, 564 (1966).
- [25] R. F. PEART, K. WEISER, J. WOODALL and R. FERN, Appl. Phys. Lett. *9*, 200 (1966).
- [26] D. L. KENDALL, Appl. Phys. Lett. *4*, 67 (1964).
- [27] L. M. KOGAN, S. S. MESKIN and A. Y. GOIKHMAN, Soviet Physics-Solid State *6*, 882 (1964).
- [28] S. A. STEINER and R. L. ANDERSON, Solid-St. Electron. *11*, 65 (1968).
- [29] K. M. HERGENROTHER and J. E. LUDMAN, Proc. IEEE *55*, 592 (1967).
- [30] B. GOLDSTEIN, Phys. Rev. *121*, 1305 (1961).
- [31] J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion* (Clarendon Press, Oxford 1956).
- [32] F. ERMANIS and K. WOLFSTIRN, J. appl. Phys. *37*, 1963 (1966).
- [33] D. SHAW and A. L. J. WELLS, Brit. J. appl. Phys. *17*, 999 (1966).
- [34] H. C. CASEY, M. B. PANISH and L. L. CHANG, Phys. Rev. *162*, 660 (1967).
- [35] B. I. BOLTAKS and T. D. DZHAFAROV, Phys. Stat. Sol. *19*, 705 (1967).
- [36] J. R. ARTHUR, J. Phys. Chem. Solids *28*, 2257 (1967).
- [37] F. E. ROBERTS, Phys. Stat. Sol. *22*, 373 (1967).
- [38] B. I. BOLTAKS and F. S. SHISHIYANU, Soviet Physics-Solid State *7*, 822 (1965).
- [39] K. K. SHIH, J. W. ALLEN and G. L. PEARSON, J. Phys. Chem. Solids *29*, 367 (1968).
- [40] U. ZIMMERLI, Dissertation No. 4072, ETH Zürich (1968).
- [41] U. ZIMMERLI and A. STEINEMANN, Solid State Comm. *5*, 447 (1967).
- [42] O. N. TUFTE, J. Electrochem. Soc. *109*, 235 (1962).
- [43] C. VAN OPDORP, Solid-St. Electron. *11*, 397 (1968).
- [44] P. E. GRAY and R. B. ADLER, IEEE ED-12, 475 (1965).
- [45] R. A. EVANS and R. P. DONOVAN, Solid-St. Electron. *10*, 155 (1967).
- [46] L. W. AUKERMAN, D. F. KYSER and M. F. MILLEA, Solid-St. Electron. *8*, 119 (1965).
- [47] M. B. PANISH, J. Phys. Chem. Solids *27*, 291 (1966); J. Electrochem. Soc. *113*, 861 (1966).
- [48] M. B. PANISH and H. C. CASEY, J. Phys. Chem. Solids *28*, 1673 (1967).
- [49] H. C. CASEY and M. B. PANISH, Trans. TMS-AIME *242*, 406 (1968).
- [50] J. BLANC, R. H. BUBE and L. R. WEISBERG, J. Phys. Chem. Solids *25*, 225 (1964).
- [51] H. R. POTTS and G. L. PEARSON, J. appl. Phys. *37*, 2098 (1966).
- [52] S. A. SEMILETOV, Soviet Physics-Crystallography *12*, 277 (1967).
- [53] E. N. ZHELIKHOVSKAYA and L. A. BORISOVA, Inorg. Mat. *5*, 199 (1969).
- [54] A. J. R. DE KOCK, Appl. Phys. Lett. *16*, 100 (1970).
- [55] S. F. NYGREN and G. L. PEARSON, J. Electrochem. Soc. *116*, 648 (1969).
- [56] C. H. GOOCH, C. HILSUM and B. R. HOLEMAN, J. appl. Phys. Suppl. *32*, 2069 (1961).
- [57] L. L. CHANG and G. L. PEARSON, J. Phys. Chem. Solids *25*, 23 (1964).
- [58] L. L. CHANG, Rept. SEL-63-104 (TR 5104-1), Stanford Electronics Laboratories, Stanford, Calif., Oct. 1963.
- [59] R. METHA, Rept. SEL-64-062 (TR 5103-1), Stanford Electronics Laboratories, Stanford, Calif., June 1964.
- [60] D. L. KENDALL, SU-DMS Rept. 65-29, Department of Materials Science, Stanford University, Stanford, Calif., Aug. 1965.
- [61] M. FUJIMOTO, Y. SATO and K. KUDO, Japan. J. appl. Phys. *6*, 848 (1967).
- [62] S. P. FEDOTOV, V. A. PRESNOV and V. K. BASHENOV, Japan. J. appl. Phys. *7*, 436 (1968).
- [63] H. R. WINTELER, nicht veröffentlicht.
- [64] E. A. POLTORATSKII and V. M. STUCHEBNIKOV, Soviet Physics-Solid State *8*, 770 (1966).
- [65] M. FUJIMOTO, K. KUDO and N. HISHINUMA, Japan. J. appl. Phys. *8*, 725 (1969).
- [66] M. S. SELTZER, J. Phys. Chem. Solids *26*, 243 (1965).
- [67] H. R. WINTELER, Helv. phys. Acta *43*, 496 (1970).
- [68] B. GOLDSTEIN, Phys. Rev. *118*, 1024 (1960).
- [69] W. G. SPITZER and W. ALLRED, Appl. Phys. Lett. *12*, 5 (1968).
- [70] J. RACHMANN and R. BIERMANN, Solid State Comm. *7*, 1771 (1969).
- [71] R. G. FRIESER, J. Electrochem. Soc. *112*, 697 (1965).
- [72] A. B. YOUNG and G. L. PEARSON, J. Phys. Chem. Solids *31*, 517 (1970).
- [73] R. W. FANE and A. J. GOSS, Solid-St. Electron. *6*, 383 (1963).
- [74] N. N. SIROTA et al., Kristall & Technik *7*, 545 (1966).