

Анализ диффузионных профилей фосфора в германии в гетероструктуре  $\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{P}/\text{Ge}$  методом координатно-зависимой диффузии.

И.М. Анфимов, С.П. Кобелева, А.В. Турутин, С.Ю. Юрчук, В.М. Фомин.

#### Аннотация

В работе анализируют профили распределения фосфора в германии в гетероструктуре  $\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{P}/\text{Ge}$ , полученные при формировании мультикаскадного солнечного элемента. Диффузия фосфора проходила вместе с диффузией галлия в сильно легированную подложку германия, что наложило особенности на процесс диффузии. В первую очередь совместная диффузия галлия и фосфора приводит к формированию не одного, а двух p-n переходов. Распределение коэффициента диффузии фосфора по глубине образца проводили двумя методами - Больцмана-Матано в варианте Зауэра-Фрейзе и методом координатно-зависимой диффузии. Показано, что учет дрейфовой компоненты в методе координатно-зависимой диффузии при анализе диффузионных профилей дает значения, более соответствующие известным литературным данным. Тенденция увеличения  $D_p$  у границы гетероструктуры и уменьшения при приближении к основному переходу наблюдается для обоих методов расчета. Увеличение  $D_p$  в области приповерхностного p-n перехода, поле которого направлено к границе раздела гетероструктуры, и уменьшение в области основного p-n перехода, поле которого направлено в противоположную сторону, так же как и наблюдаемый рост  $D_p$  с концентрацией электронов, позволяет сделать вывод, что диффузия в гетероструктуре идет в составе отрицательно заряженных комплексов  $PV$ , как и в случае диффузии одного компонента.

Ключевые слова: диффузия фосфора в германии, координатно-зависимая диффузия, гетероструктура  $\text{InGaP}/\text{Ge}$ .

#### Введение

Фосфор и галлий являются основными легирующими элементами в германии, поэтому интерес к процессам их диффузии проявлялся с момента начала разработок технологии

изготовления p-n переходов в германии. Изучение диффузии в 50-е — 60-е годы двадцатого столетия основывались на измерении глубины залегания p-n перехода сопротивления растекания и описания диффузионных профилей на основе законов Фика, которые выведены в предположении, что коэффициент диффузии определенной примеси зависит только от температуры [1-7]. С тех пор научная проработка процесса диффузии различных примесей продвинулась далеко, проведено огромное число теоретических и экспериментальных исследований, описывающих влияние различных факторов (температура, давление, концентрация, наличие дефектов и сопутствующих примесей), влияющих на коэффициент диффузии [8]. Представление об этом процессе развивалось параллельно с изучением кристаллической структуры материала, типов и характеристик собственных дефектов (в основном используется информация о собственных точечных дефектах), совершенствованием технологии выращивания бездислокационных монокристаллов, развитием экспериментальной измерительной техники и математических методов описания диффузионных процессов. Однако до сих пор не существует универсальных моделей диффузии примесей даже в элементарных полупроводниках, в том числе и в Ge. Связано это в первую очередь с тем, что сами объекты исследования, а именно, характеристики полупроводниковых подложек, сопутствующие примеси и условия проведения процесса диффузии в той или иной степени различны и не всегда описываются авторами многочисленных работ подробно.

За последнее время появилось достаточно много работ по исследованию процесса диффузии фосфора в германии. В [3] впервые было отмечено, что коэффициент диффузии фосфора в чистом германии  $D_P$  зависит от концентрации фосфора ( $C_P$ ). Авторы анализировали диффузионные профили, измеренные методом вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS). Расчеты коэффициента диффузии были проведены методом Больцмана - Матано. Было показано, что при концентрациях фосфора, превышающих собственную концентрацию

электронов при температуре диффузии ( $n_i$ ) профили имеют затянутый вид (box-shape) и  $D_p$  линейно растет с концентрацией фосфора. В последующих работах диффузионные профили типа box-shape анализировали исходя из предположения, что диффузия фосфора в германии протекает через вакансионный механизм с образованием комплексов вакансия германия (V) - P в различном зарядовом состоянии и зависимость  $D_p$  от  $C_p$  связывали с зависимостью концентрации заряженных вакансий от концентрации электронов [6,7, 9-17]. Из последних работ на наш взгляд с практической точки зрения можно выделить работы [6,7] в первую очередь потому, что в них предлагаются численные модели, позволяющие оценить их применимость для моделирования диффузионных процессов в германии. Однако численные значения коэффициентов диффузии у различных авторов заметно отличаются, что может быть связано в первую очередь с различным дефектным составом германия.

В связи с развитием технологии многокаскадных солнечных элементов (МК СЭ) возрос интерес к германию как к подложке и материалу первого каскада МК СЭ на основе соединений  $A^3B^5$  [18-19]. При формировании первого каскада МК СЭ диффузия фосфора идет из буферного слоя InGaP в сильно легированный галлием германий. Растворимость Ga на интерфейсе InGaP/Ge выше, чем P, что приводит к образованию двух p-n переходов, и на профиле фосфора выделяются 3 участка, границы которых определяются формирующимися p-n переходами [20-22]. Целью данной работы является анализ диффузионных профилей и расчет коэффициентов диффузии фосфора в германии в условиях формирования p-n перехода первого каскада МК СЭ.

#### Изготовление образцов

Образцы для исследования получены методом МОС-гидридной эпитаксии на реакторе Veeco E450 LDM. Образец представлял германиевую подложку ориентацией (100), легированную галлием ( $N_{Ga} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), обработанную потоком фосфина при температуре 635°C в течение 2.5 мин. Затем был нанесен буферный слой  $\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{P}$  (1 мин.  $T = 635^\circ\text{C}$ ) и

сильнолегированный слой  $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$  (1.6 мин при той же температуре). Измерения профилей распределения галлия, фосфора и германия проведены методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке РНИ-6600. В [21] было показано, что на этапе обработки фосфином вводится незначительное количество фосфора, основное его количество вводится в процессе выращивания последующих слоев, поэтому время проведения процесса диффузии равно 2,6 мин.

#### Методика расчета коэффициента диффузии фосфора

Для расчета коэффициентов диффузии фосфора использовали два метода - метод Больцмана-Маттано в варианте Зауэра - Фрейзе [8] и метод координатно - зависимой диффузии (КЗД) [24]. Для расчетов  $D(C)$  в методе Зауэра - Фрейзе экспериментальное распределение фосфора аппроксимировали полиномом четвертой степени (см. рис. 1), расчеты проводили для интервала расстояний от границы раздела  $\text{InGaP}/\text{Ge}$   $x = 0$  - 165 нм, предельных значений концентрации  $Y = \frac{C - C_R}{C_L - C_R}$ ;  $C_L = 1,41 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ;  $C_R = 4,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  по формуле:

$$D(C^*) = \frac{1}{2t \left( \frac{dC}{dx} \right)_{x^*}} \left[ (1 - Y) \int_{x^*}^{165} (C - C_R) dx + Y \int_0^{x^*} (C_L - C^*) dx \right]. \quad (1)$$

Результаты расчетов  $D_P(x)$  представлены на рис. 2.

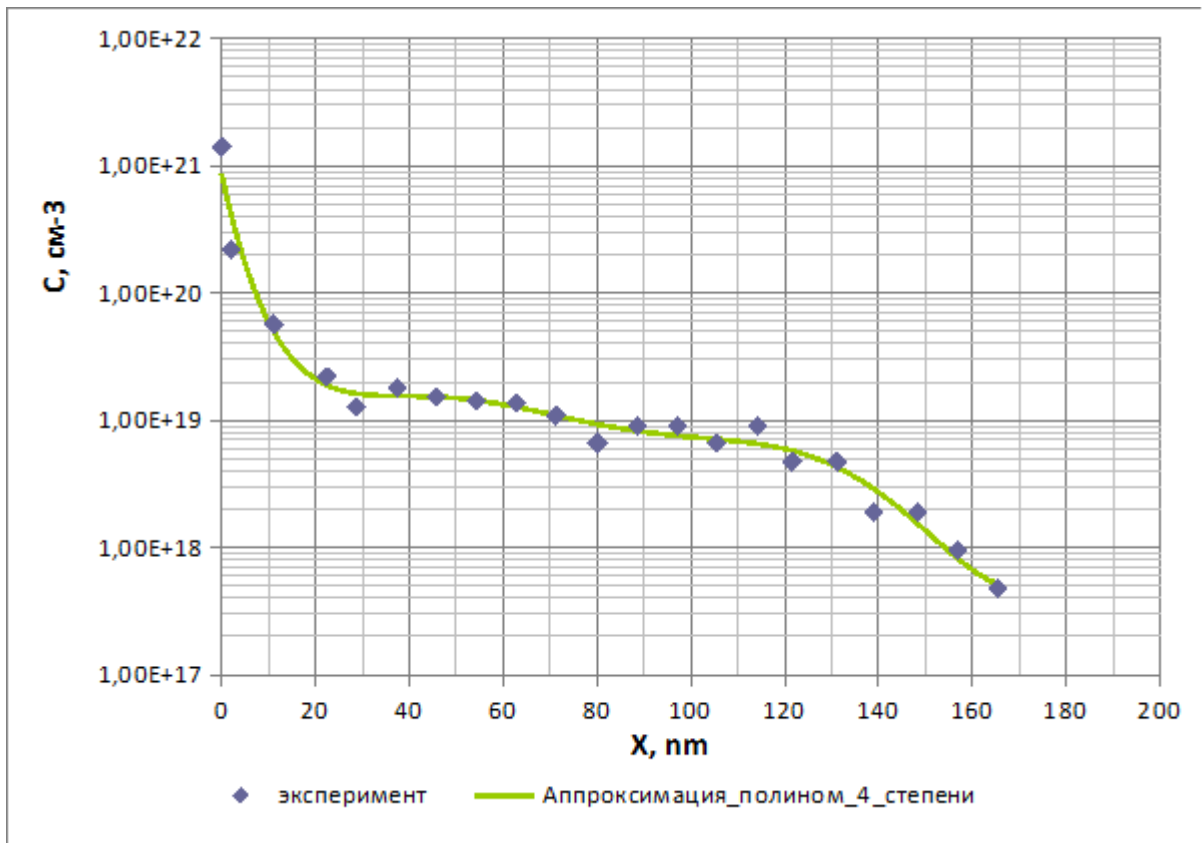


Рис. 1 Экспериментальный профиль распределения фосфора в германии и аппроксимация профиля полиномом четвертой степени

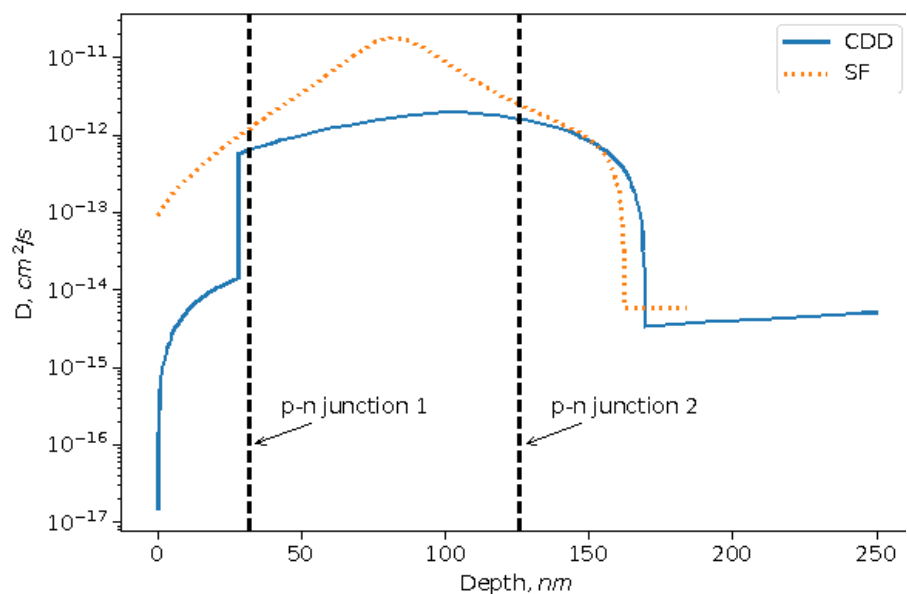


Figure 5. Diffusivity dependence on depth for  $T = 635\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Рис.2. Распределение коэффициента диффузии фосфора по глубине образца.

В методе КЗД рассматривается два механизма перемещения атомов - за счет градиента концентрации (собственно диффузия) и за счет дрейфа со скоростью  $V(x)$  под действием полей (электрических или полей упругих напряжений). Уравнение непрерывности записывается в виде:

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left( D_x \frac{\partial C_x}{\partial x} - V(x) C_x \right) = 0 \quad (2)$$

Коэффициент диффузии и дрейфовая скорость определяются через один параметр - среднее расстояние между соседними местами  $\lambda$  и две переменные: вероятность скачкообразного процесса  $\phi(x)$  и вероятность того, что ближайшее свободное место для диффузии будет пустым  $\gamma(x)$ .

$$D(x) = \phi(x) \gamma(x) \lambda^2$$

$$V(x) = \left( \gamma(x) \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} - \phi(x) \frac{\partial \gamma(x)}{\partial x} \right) \lambda^2$$

Для расчетов принимали  $\lambda$  равным параметру решетки германия  $a = 0,566$  нм. Функции  $\phi(x)$  и  $\gamma(x)$  определяли методом подбора для трех областей профиля: 0 - 28 нм, 28 - 165 нм и 165 - 200 нм от границы гетероструктуры. Результаты расчетов также представлены на рис.2.

Результаты расчета методом КЗД дают ожидаемо меньшие значения  $D_p$  по сравнению с методом 3-Ф, т.к. при их получении учитывали дрейфовую компоненту перемещения атомов фосфора. Исключением является небольшой участок в области дырочной проводимости на "хвосте" распределения фосфора, однако с учетом погрешностей расчетов в этой области эти значения можно считать примерно одинаковыми, т.е. за пределами второго p-n перехода дрейфовая компонента пренебрежимо мала. Для последующего анализа проведен расчет концентрации свободных носителей заряда (СНЗ) при температуре диффузии.

На рис. 3 приведены измеренные профили фосфора, галлия и рассчитанные с помощью уравнения электронейтральности (3) концентрации свободных электронов (n) и дырок (p) при температуре диффузии (T).

$$C_p^+(x) + p(x) - n(x) - C_{Ga}^-(x) = 0 \quad (3)$$

При проведении расчетов мы не учитывали концентрацию вакансий германия ( $V_{Ge}$ ) и возможных комплексов P -  $V_{Ge}$  в силу их малости по сравнению с концентрацией легирующих примесей [10]

На границе гетероструктуры концентрации элементов превышают значения плотности состояний в зоне проводимости ( $N_C$ ) и в валентной зоне ( $N_V$ ) при температуре диффузии, т.е. германий в этой области вырожден, поэтому концентрацию электронов и дырок определяли по распределению Ферми-Дирака [23]:

$$n = N_C F_{1/2}(\eta), p = N_V F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i) \quad (4)$$

где  $F_{1/2}(\eta)$ -интеграл Ферми порядка 1/2:

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\varepsilon^{\varepsilon - \eta} + 1}; \quad \varepsilon = \frac{E - E_C}{kT}; \eta = \frac{F - E_C}{kT}; \varepsilon_i = \frac{E_C - E_V}{kT}$$

F - уровень Ферми,  $E_C$  и  $E_V$  - дно зоны проводимости и потолок валентной зоны, k - константа Больцмана.

Численные расчеты уравнения (3) проводили методом Ньютона. Начало координат рис.3 соответствует границе гетероструктуры  $In_{0,56}Ga_{0,44}P/Ge$ . Первый p-n переход лежит на глубине 28 -30 нм, второй - 120 - 125 нм, что совпадает с оценками глубины переходов методом электрохимического травления [22]. В области пространственного заряда (ОПЗ) p-n переходов уравнение электронейтральности не выполняется и концентрации снз рассчитывают решая уравнение Пуассона, но при большой концентрации примеси размеры первого ОПЗ не

превышают 5 - 6 нм и мы сочли возможным пренебречь этой областью и ограничиться определением  $n$  и  $p$  из уравнения электронейтральности.

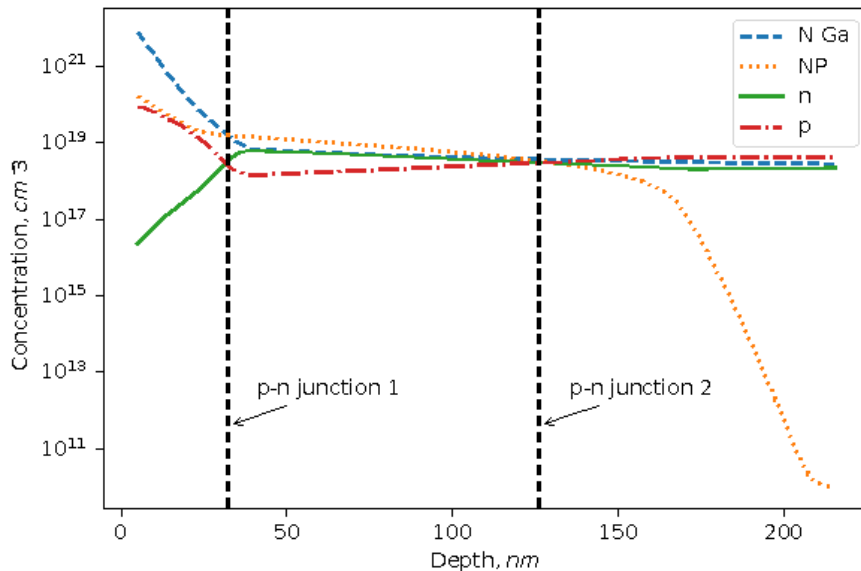


Figure 4. Profiles of P, Ga, n and p in Ge

*Рис.3. Профили фосфора, галлия и концентрация свободных носителей заряда в германии.*

Электрическое поле первого р-п перехода направлено к границе гетероструктуры, второго р-п перехода - от границы. Можно ожидать, что поле первого р-п перехода будет ускорять диффузию отрицательно заряженных атомов или комплексов (Ga и комплексы (PV)) и замедлять диффузию положительно заряженных атомов ( $P^+$ ). Поле второго, более глубокого р-п перехода, будет действовать в обратную сторону. Оба метода дают следующую тенденцию поведения коэффициента диффузии фосфора : рост  $D_p$  в области первого р-п перехода и уменьшение в области второго. Такое может наблюдаться, если диффузия фосфора проходит в составе отрицательно заряженных комплексов, каковыми являются комплексы фосфор-вакансия германия. Последняя является акцептором с зарядовыми состояниями от одного до трех, в результате чего комплекс PV может быть нейтральным, одно- или двукратно



отрицательно заряженным [10]. Таким образом подтверждено, что и в случае совместной с галлием диффузии фосфора его диффузия происходит в составе отрицательно заряженных комплексов PV.

Для анализа зависимости коэффициента диффузии от параметров материала были построены зависимости  $D_p$  от  $n$  (см. рис. 4). Там же приведены литературные данные для т.н. кубического ( $D_p \sim n^3$  [7]) и квадратичного ( $D_p \sim n^2$ [6]) механизмов диффузии. При превышении  $n_i$  ( $n_i = 3,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для  $T = 908 \text{ K}$ ) зависимость имеет вид: Для кубического механизма

$$D_{eff} = D^{2-} \left( \frac{n}{n_i} \right)^2 + D^{3-} \left( \frac{n}{n_i} \right)^3 \quad (5)$$

$$D^{2-} = 11,1 \exp(-2,93/kT); \quad D^{3-} = 5,7 \exp(-2,92/kT)$$

Для квадратичного механизма

$$D_p = 9,1_{-3,4}^{+5,3} \cdot \exp \left[ \frac{-2,85_{-0,04}^{+0,04}}{kT} \right] \cdot \left( \frac{n}{n_i} \right)^2 \quad (6)$$

Нумерация областей на рис.4 начинается от границы гетероструктуры. Область 1 соответствует р-типу проводимости на границе гетероструктуры, 2,5 - области первого и второго р-п переходов соответственно, 3,4 - электронная область между двумя р-п переходами.

Как видно из рисунка, полученные в данной работе  $D_p$  превышают литературные данные, однако в области, близкой к собственной, результаты, полученные методом КЗД, хорошо согласуются с данными работы [3], и наблюдается также общая тенденция роста  $D_p$  с увеличением  $n$ , характерная для диффузии в составе отрицательно заряженных комплексов PV.

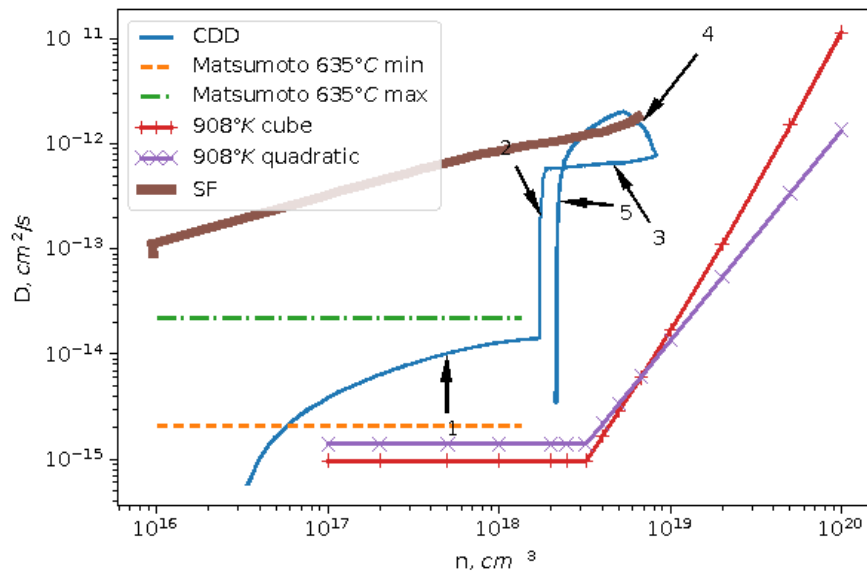


Figure 6. Diffusivity dependence on electron concentration for  $T = 635^\circ\text{C}$   
 1:  $0 < x < 25\text{nm}$ , 2:  $25 < x < 33\text{nm}$ ,  
 3:  $33 < x < 60\text{nm}$ , 4:  $60 < x < 100\text{nm}$ , 5:  $x > 100\text{nm}$ .

Рис.4. Зависимость  $D_p$  от концентрации электронов.

В целом тенденция роста  $D_p$  с концентрацией  $n$  подтверждается, хотя имеется ряд особенностей, связанных вероятнее всего как с участием галлия в процессе диффузии, так и с влиянием электрических полей p-n переходов на процесс диффузии.

В дырочной области у границы гетероструктуры  $D_p$  растет с  $n$ . Одновременно с ростом концентрации электронов по мере приближения к первому p-n переходу растет и коэффициент диффузии. Поскольку при этом уровень Ферми растет приближается к середине зоны, можно ожидать, что увеличивается доля вакансий в максимальном зарядовом состоянии и возможен переход от квадратичной к кубической диффузии. Замедление темпов роста  $D_p$  может быть связано с уменьшением полной концентрации вакансий, т.к. формулы (56) выведены в предположении постоянной полной концентрации вакансий. Следует отметить, что исследование коэффициента диффузии фосфора в дырочной области германия в данной работе проведено впервые.

В электронной области структуры между двумя переходами  $D_p$  слабо зависит от  $n$ . Это может быть связано с рядом причин, в первую очередь с торможением комплексов  $PV$  полями  $p$ - $n$  переходов.

### Выводы

Для диффузионного профиля фосфора в германии в гетероструктуре  $In_{0.56}Ga_{0.44}P/Ge$  проведены расчеты коэффициента диффузии фосфора в зависимости от расстояния от границы гетероструктуры двумя методами - Больцмана - Матано в варианте Зауэра - Фрейзе и методом координатно зависимой диффузии. Показано, что метод З -Ф дает завышенные значения  $D_p$ , в то время как методом КЗД получены значения  $D_p$  лучше коррелирующие с известными литературными данными. Последнее обстоятельство связано с тем, что в методе КЗД учитывается как диффузионная, так и дрейфовая компонента перемещения атомов фосфора в решетке германия. При наличии двух  $p$ - $n$  переходов дрейфовая компонента может быть связана с движением заряженных частиц под действием электрических полей переходов.

Показано, что  $D_p$  растет с ростом  $n$ , что указывает на вакансионный механизм диффузии фосфора в германии, также, как и при диффузии фосфора в отсутствии других типов примеси.

Показано, что в дырочной области германия  $D_p$  растет с концентрацией электронов, что можно объяснить также вакансионным механизмом диффузии, причем в связи с ростом уровня Ферми возможен переход от квадратичной к кубической диффузии.

1. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. -Л.: Наука,1972.-384с.  
Boltaks B. Diffusion in Semiconductors: Academic Press; 1963. 462 p.
2. Dunlap W. Diffusion of Impurities in Germanium. PhysRev. 1954; 94: 1531. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.1531>.

3. Matsumoto S, Niimi T. Concentration dependence of a diffusion coefficient at phosphorus diffusion in germanium. J. Electrochem. Soc. 1978;125: 1307-1309.
4. Södervall U, Friesel M. Diffusion of Silicon and Phosphorus into Germanium as Studied by Secondary Ion Mass Spectrometry. Defect Diff. Forum. 1997; 143–147: 1053-1058. DOI:10.4028/www.scientific.net/DDF.143-147.1053.
5. Seeger A, Chik K. Diffusion Mechanism and Point Defects in Silicon and Germanium Phys. Stat. Sol.(B). 1968; **29**: 455-39. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.19680290202>.
6. Brotzmann S, Bracht H. Intrinsic and extrinsic diffusion of phosphorus, arsenic, and antimony in germanium. J. Appl. Phys. 2008; 103: 033508. DOI:<https://doi.org/10.1063/1.2837103>.
7. Canneaux T., Mathiot D., Ponpon J.-P., Leroy Y. Modeling of phosphorus diffusion in Ge accounting for a cubic dependence of the diffusivity with the electron concentration// Thin Solid Films 518 (2010) p.2394–2397.
8. Мерер Х. Диффузия в твердых телах. ИД «Интеллект», 2011 г. 535 стр.  
Mehrer H. Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes: Springer; 2007. 535 p.
9. N. A. Stolwijk and H. Bracht, *Diffusion in Silicon, Germanium and Their Alloys*, Landolt-Börnstein New Series Vol. III/33, Subvol. A\_Springer, New York, 1998.
10. C. Claeys, E. Simoen Germanium-based technologies. From Materials to Devices. Elsevier.– 2007, 476p.
11. S. Brotzmann, H. Bracht 2007 J. Appl. Phys. 103, 033508
12. A. Chronos, R.W. Grimes, B.P. Uberuaga, S. Brotzmann, H. Bracht Diffusion and defect reactions between donors, C, and vacancies in Ge..Atomistic calculations of related complexesII. 2007 Appl. Phys. Lett. 91 192106.
13. H. Bracht, S. Schneider, R. Kube. 2011. Diffusion, doping issues in germanium. Microelectronic Engineering 88, 452–457.
14. H. Bracht, 2013. Point defect engineering strategies to retard phosphorous diffusion in germanium
15. Wang, C ; Li, C ; Huang, SH ; Lu, WF ; Yan, GM ; Zhang, MT ; Wu, HD; Lin, GY ; Wei, JB ; Huang, W. Appl. Surf. Sc. Том: 300 Сmp.: 208-212 DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.02.041
16. Chronos, ; Bracht, H. Diffusion of n-type dopants in germanium. Appl. Phys. Rev. 2014. V 1 Is. 1, 011301 DOI: 10.1063/1.4838215

17. Souigat, A; Aiadi, KE ; Daoudi, B *The ratio of the contributions and activation energies to phosphorus diffusion from doubly negatively charged and triply negatively charged vacancies in germanium. IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES. 2015, Том: 61 Выпуск: 12 Cmp.: 4047-4055 DOI: 10.1109/TED.2014.2364957*
18. Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E. D. *//Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2013. V 21. No 1. P 1.*
19. King R. R., D. Bhusari, D. Larrabee, X.-Q. Liu, E. Rehder, K. Edmondson, H. Cotal, R. K. Jones, J. H. Ermer, C. M. Fetzer, D. C. Law, N. H. Karam *Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 20, no. 6, pp. 801–815, 2012.*
20. Kalyuzhnyy N. A., Gudovskikh A. S., Evstropov V. V., Lantratov V. M., Mintairov S. A., Timoshina N. Kh., Shvarts M. Z., Andreev V. M. *// Semiconductors, 2010, V. 44. P 1520.*
21. Kobeleva S.P., Anfimov I.M., Yurchuk S.Yu., Vygovskaya E.A., Zhalnin B.V. *Influence of In<sub>0.56</sub>Ga<sub>0.44</sub>P/Ge Heterostructure on Diffusion of Phosphor in Germanium within the Formation of Multiple Solar Cells. // Technical Physics Letters. 2013. V.39. N.1. P.27.*
22. S.P. Kobeleva, I.M. Anfimov, S.Y. Yurchuk, A.V. Turutin. *Some aspects of phosphorus diffusion in germanium in nanostructure In<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>As/In<sub>0.56</sub>Ga<sub>0.44</sub>P/Ge. Journal of Nano- and Electronic Physics v. 4 No 4 04001 2013.*
23. Zeeger K. *Semiconductor Physics. Springer Berlin Heidelberg 2004 . DOI: 10.1007/978-3-662-09855-4 . 548 p.*
24. Малкович Р.Ш. *К анализу координатно-зависимой диффузии. ЖТФ т. 76, вып. 2 вып. (2006) с. 137-140.*

Подписи к рисункам

Рис.1. Экспериментальный профиль распределения фосфора в германии и аппроксимация профиля полиномом четвертой степени

Рис.2. Распределение коэффициента диффузии фосфора по глубине образца.

Рис.3. Профили фосфора, галлия и концентрация свободных носителей заряда в германии.

Рис.4. Зависимость  $D_p$  от концентрации электронов.

Сведения об авторах.

1. И.М. Анфимов, инженер каф. "ППЭ и ФПП" НИТУ "МИСиС".

e-mail: ilan@mednm.ru

телефон раб.: +7 495 955 01 50.

адрес: Москва, Ленинский пр-т, д.4.

2. С.П. Кобелева, доцент каф. "ППЭ и ФПП" НИТУ "МИСиС".

e-mail: kob@misis.ru

телефон раб.: +7 495 955 01 50.

адрес: Москва, Ленинский пр-т, д.4.

3. А.В. Турутин, аспирант каф. "ППЭ и ФПП" НИТУ "МИСиС".

e-mail: aturutin92@gmail.com

телефон раб.: +7 495 955 01 50.

адрес: Москва, Ленинский пр-т, д.4.

4. С.Ю. Юрчук, доцент каф. "ППЭ и ФПП" НИТУ "МИСиС".

e-mail: yurchuk60@mail.ru

телефон раб.: +7 495 955 01 50.

адрес: Москва, Ленинский пр-т, д.4.

5. В.М. Фомин, аспирант каф. "ППЭ и ФПП" НИТУ "МИСиС".

e-mail: [vlifom@yandex.ru](mailto:vlifom@yandex.ru)

телефон раб.: +7 495 955 01 50.

адрес: Москва, Ленинский пр-т, д.4.