

УДК 621.315.592

Анализ диффузионных профилей фосфора в легированном галлием германии методом координатно-зависимой диффузии

© 2018 г. С. П. Кобелева[§], И. М. Анфимов, А. В. Турутин, С. Ю. Юрчук, В. М. Фомин*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

Аннотация. 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 $A^{III}B^V$. 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. Дан анализ профилей распределения фосфора в германии в структуре $In_{0,01}Ga_{0,99}As/In_{0,56}Ga_{0,44}P/Ge$ в условиях содиффузии с галлием, полученные при формировании первого каскада МК СЭ. Диффузия фосфора проходила из слоя $In_{0,56}Ga_{0,44}P$ вместе с диффузией галлия в сильно легированную галлием подложку германия, что определило особенности процесса диффузии. В первую очередь совместная диффузия галлия и фосфора приводит к формированию не одного, а двух $p-n$ -переходов. Диффузионные профили фосфора не могут быть описаны законами Фика. Распределение коэффициента диффузии фосфора D_p по глубине образца определяли двумя методами: Больцмана—Матано в варианте Зауэра—Фрейзе и методом координатно-зависимой диффузии. Показано, что учет дрейфовой компоненты в методе координатно-зависимой диффузии дает значения D_p более соответствующие известным литературным данным. Тенденция увеличения D_p у границы гетероструктуры и уменьшения при приближении к основному переходу наблюдается для обоих методов расчета. Поле приповерхностного $p-n$ -перехода, направлено к границе раздела гетероструктуры, а поле основного $p-n$ -перехода — в противоположную сторону, также, как и наблюдаемый рост D_p с концентрацией электронов. Увеличение D_p в области приповерхностного $p-n$ -перехода и уменьшение в области основного $p-n$ -перехода позволяют сделать вывод, что диффузия в гетероструктуре идет в составе отрицательно заряженных комплексов $V_{Ge}P$, как и в случае диффузии одного компонента.

Ключевые слова: коэффициент диффузии фосфора и галлия в германии, координатно-зависимая диффузия, вакансионная модель диффузии

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 основывалось на измерении глубины залегания $p-n$ -перехода сопротивления растекания и описании диффузионных профилей на основе законов Фика, выведенных в предположении, что коэффициент диффузии определенной примеси зависит только от температуры [1—5]. 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. Представление об этом процессе развивалось параллельно с изучением кристаллической структуры материала, типов и характеристик в первую очередь собственных точечных дефектов, совершенствованием технологии выращивания бездислокационных монокристаллов, развитием экспериментальной измерительной техники и математических методов описания диффузионных процессов. Однако до сих пор не существует универсальных моделей диффузии

Кобелева Светлана Петровна[§] — доцент каф. «ППЭ и ФПП», e-mail: kob@misis.ru, Анфимов Илья Михайлович — инженер каф. «ППЭ и ФПП», e-mail: ilan@mednm.ru, Турутин Андрей Владимирович — аспирант каф. «ППЭ и ФПП» (<http://orcid.org/0000-0003-1090-3441>), e-mail: aturutin92@gmail.com, Юрчук Сергей Юрьевич — доцент каф. «ППЭиФПП», e-mail: yurchuk60@mail.ru, Фомин Владимир Михайлович — аспирант каф. «ППЭиФПП» e-mail: vlifom@yandex.ru

[§] Автор для переписки

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 работе [6] впервые было отмечено, что коэффициент диффузии фосфора в чистом германии D_P зависит от концентрации фосфора. Это нашло подтверждение в работе [7]. Авторы анализировали диффузионные профили, измеренные методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Коэффициент диффузии рассчитывали 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 практически 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 — фосфор» ($V_{Ge}P$) в различном зарядовом состоянии. В этом случае зависимость D_P от C_P связывали с зависимостью концентрации заряженных вакансий от концентрации электронов [8—16]. Из последних работ, на наш взгляд, с практической точки зрения можно выделить работы [8, 9] 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 составом дефектов в германии.

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 $A^{III}B^V$ [17—20]. При формировании первого каскада МК СЭ диффузия фосфора идет из буферного слоя InGaP в сильно легированный галлием германий. Как было показано в работе [20], растворимость Ga на интерфейсе InGaP/Ge выше, чем P, что приводит к образованию двух p — n -переходов, и на профиле фосфора выделяются три участка, границы которых определяются формирующимися p — n -переходами [20—22].

Цель работы — анализ диффузионных профилей и расчет коэффициентов диффузии фосфора в германии в условиях формирования p — n -перехода первого каскада МК СЭ.

Образцы и методы исследования

Образцы для исследования получали методом МОС-гидридной эпитаксии на реакторе Veeco E450 LDM. Образец представлял германиевую подложку с ориентацией (100), легированную галлием ($N_{Ga} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$), 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 проводили методом ВИМС на установке РНИ-6600. В работе [20] было показано, что на этапе обработки фосфином вводится незначительное количество фосфора, а основное его количество вводится в процессе выращивания последующих слоев, поэтому время проведения процесса диффузии составляло 2,6 мин. Элементы III и V групп Периодической таблицы Д. И. Менделеева образуют известные соединения, поэтому при анализе совместной диффузии Ga и P необходимо учитывать возможность такого комплексообразования. Однако невысокие коэффициенты диффузии и сравнительно большие расстояния между примесными атомами (больше 10 нм) позволяют предположить, что процессом образования соединения GaP в рассматриваемом случае можно пренебречь.

Методика расчета коэффициента диффузии фосфора

Для расчета коэффициентов диффузии фосфора использовали два метода: метод Больцмана—Матано в варианте Зауэра—Фрейзе [3] и метод координатно-зависимой диффузии (**КЗД**) [23]. Для расчетов $D(C)$ в методе Зауэра—Фрейзе экспериментальное распределение фосфора аппроксимировали полиномом четвертой степени (рис. 1), расчеты

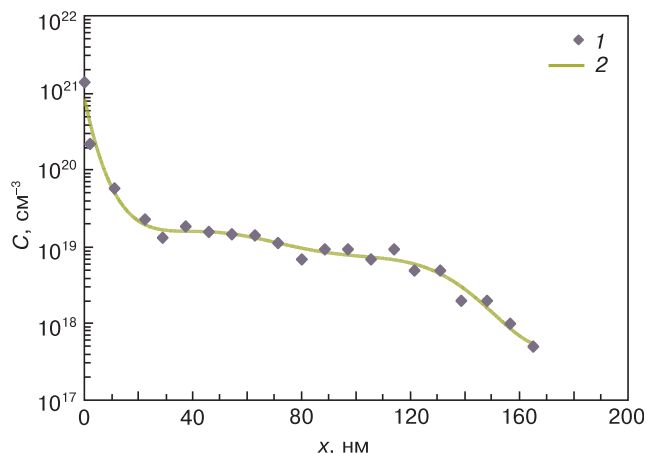


Рис. 1. Экспериментальный профиль распределения фосфора в германии (1) и аппроксимация профиля полиномом четвертой степени (2)

Fig. 1. (1) experimental phosphorus profile in germanium and (2) fourth power polynomial approximation

проводили для интервала расстояний от границы раздела InGaP/Ge $x = 0$ –165 нм, предельных значений

концентрации $Y = \frac{C - C_R}{C_L - C_R}$; начальной концен-

трации фосфора $C_L = 1,41 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$; конечной концентрации фосфора $C_R = 4,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ по формуле

$$D = \frac{1}{2t \left(\frac{dC}{dx} \right)_x} \times \left[(1-Y) \int_x^{165} (C - C_R) dx + Y \int_0^x (C_L - C) dx \right], \quad (1)$$

где C — концентрация фосфора в зависимости от глубины (x).

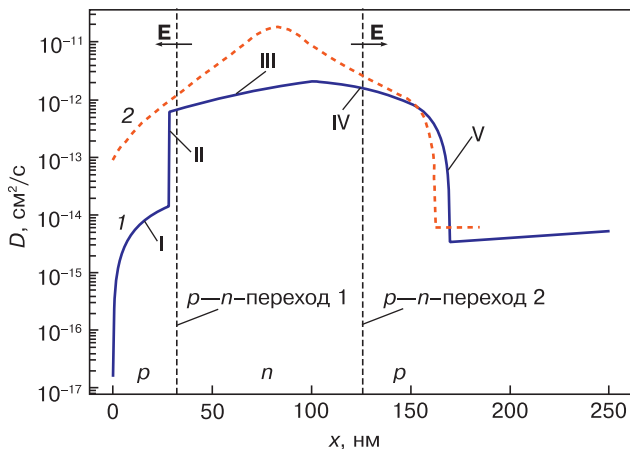


Рис. 2. Распределение коэффициента диффузии фосфора по глубине образца:

1 — метод Зауэра—Фрейзе; 2 — метод координатно-зависимой диффузии.

Стрелки — направление вектора напряженности электрического поля p – n -переходов

Fig. 2. Phosphorus diffusion coefficient distribution in depth: (1) Sauer–Freise method; (2) coordinate dependent diffusion method. Arrows are the direction of the electric field vector of the p – n junctions

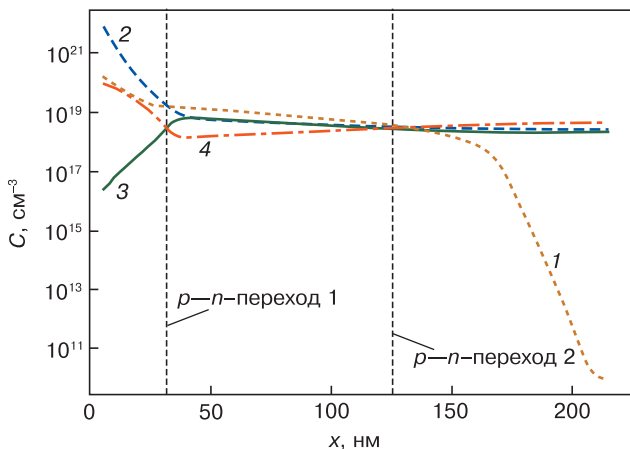


Рис. 3. Профили фосфора (1), галлия (2) и концентрация свободных носителей заряда — электронов (3) и дырок (4) в германии

Fig. 3. Phosphorus, gallium and free carrier concentration profiles in germanium: (1) C_P ; (2) C_{Ga} ; (3) n ; (4) p

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

В методе КЗД рассматривают 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:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} - V(x) C \right). \quad (2)$$

Коэффициент диффузии и дрейфовую скорость определяют через один параметр — среднее расстояние между соседними местами λ — и две переменные: вероятность наличия вакантного места для перескока $\phi(x)$ и частоту прыжков в единицу времени $\gamma(x)$:

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

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

Для расчетов принимали λ равным параметру решетки германия $a = 0,566$ нм. Функции $\phi(x)$ и $\gamma(x)$ определяли методом подбора для трех областей профиля: 0—28, 28—165 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 Зауэра—Фрейзе, так как 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 проводили расчет концентрации свободных носителей заряда (СНЗ) при температуре диффузии.

Концентрации свободных электронов n и дырок p при температуре диффузии T рассчитывали с помощью уравнения электронейтральности (3):

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

На рис. 3 приведены измеренные профили фосфора, галлия и расчетные концентрации n и p .

При проведении расчетов не учитывали концентрацию вакансий германия (V_{Ge}) и возможных комплексов $P-V_{Ge}$ в силу их малости по сравнению с концентрацией легирующих примесей [11].

На границе гетероструктуры концентрации элементов превышают значения плотности состояний в зоне проводимости N_C и в валентной зо-

не N_V при температуре диффузии, т. е. германий в этой области вырожден. Поэтому концентрацию электронов и дырок определяли по распределению Ферми—Дирака [24]:

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

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

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{\epsilon^{\eta} + 1};$$

$$\epsilon = \frac{E - E_C}{kT};$$

$$\eta = \frac{F - E_C}{kT};$$

$$\epsilon_i = \frac{E_C - E_V}{kT};$$

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 на рис. 3 соответствует границе гетероструктуры $\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{P}/\text{Ge}$. 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.

Электрическое поле первого p — n -перехода направлено к границе гетероструктуры, а второго p — n -перехода — от границы. Можно ожидать, что поле первого p — n -перехода будет ускорять диффузию отрицательно заряженных атомов или комплексов (Ga и комплексы $(V_{\text{Ge}}\text{P})$) и замедлять диффузию положительно заряженных атомов (P^+). Поле второго, более глубокого p — n -перехода, будет действовать в обратную сторону. Оба метода дают следующую тенденцию поведения коэффициента диффузии фосфора: рост D_P в области первого p — n -перехода и уменьшение в области второго. Такое может наблюдаться, если диффузия фосфора проходит в составе отрицательно заряженных комплексов, какими и являются комплексы $(V_{\text{Ge}}\text{P})$. Последняя является акцептором с зарядовыми состояниями от одного до трех, в результате чего комплекс $(V_{\text{Ge}}\text{P})$ может быть нейтральным, одно- или двукратно отрицательно заряженным [11]. Таким образом, подтверждено, что и в случае совместной с галлием диффузии фосфора его диффузия происходит в составе отрицательно заряженных комплексов $(V_{\text{Ge}}\text{P})$.

Для анализа зависимости коэффициента диффузии от параметров материала были построены зависимости D_P от n (рис. 4). Кроме того, на рис. 4 приведены литературные данные для так называемого 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 $T = 908 \text{ К}$) зависимость имеет следующий вид:

— для кубического механизма

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

$$D^{2-} = 11,1 \exp \left(-\frac{2,93}{kT} \right); \quad (5)$$

$$D^{3-} = 5,7 \exp \left(-\frac{2,92}{kT} \right);$$

— для квадратичного механизма

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

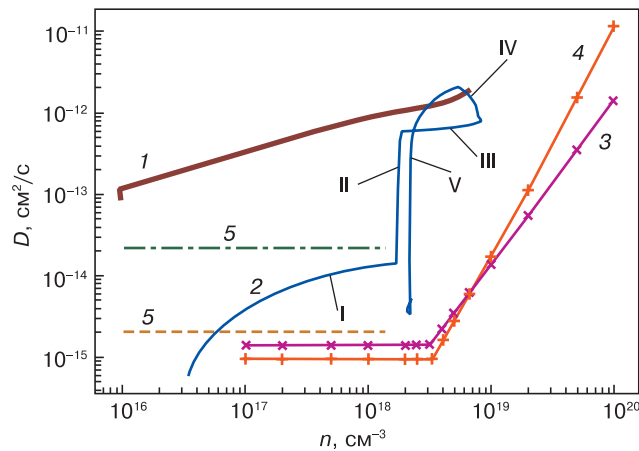


Рис. 4. Зависимость D_P от концентрации электронов: 1 — расчет по методу Зауэра—Фрейзе; 2 — метод координатно-зависимой диффузии (I — $0 < x < 25$ нм; II — $25 < x < 33$ нм; III — $33 < x < 60$ нм; IV — $60 < x < 100$ нм; V — $x > 100$ нм); 3—5 — расчет по данным работ [8], [9] и [6] соответственно

Fig. 4. D_P as a function of electron concentration: (1) Sauer—Freise method calculation; (2) coordinate dependent diffusion method (I) $0 < x < 25$ nm; (II) $25 < x < 33$ nm; (III) $33 < x < 60$ nm; (IV) $60 < x < 100$ nm; (V) $x > 100$ nm); (3—5) calculation according to Ref. [8], [9] and [6], respectively

Нумерация областей на рис. 2 и 4 начинается от границы гетероструктуры. Область I соответствует p -типу проводимости на границе гетероструктуры, II, V — области первого и второго p — n -переходов соответственно, III, IV — электронная область между двумя p — n -переходами.

Как видно из рис. 4, полученные значения D_P превышают литературные данные. Однако в обла-

сти, 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 ($V_{Ge}P$).

В целом тенденция роста D 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 ростом n . Одновременно с ростом концентрации электронов по мере приближения к первому p — n -переходу растет и коэффициент диффузии. Поскольку при этом уровень Ферми 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, так как формулы (5) и (6) выведены в предположении постоянной полной концентрации вакансий. Следует отметить, что исследование коэффициента диффузии фосфора в дырочной области германия 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 ($V_{Ge}P$) полями p — n -переходов.

Заключение

Рассчитаны коэффициенты диффузии фосфора в зависимости от расстояния от границы гетероструктуры двумя методами: Больцмана—Матано в варианте Зауэра—Фрейзе и методом координатно-зависимой диффузии. Показано, что при образовании двух p — n -переходов наблюдается тенденция роста D_p по мере приближения к первому переходу, поле которого должно ускорять отрицательно заряженные центры, и уменьшение D_p по мере удаления от второго перехода, поле которого должно тормозить отрицательно заряженные центры. Следовательно, диффузия фосфора в данной структуре происходит в составе отрицательно заряженных центров, т. е. комплексов ($V_{Ge}P$), которые могут иметь заряд -1 или -2 .

Метод Зауэра—Фрейзе 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.

Тенденция роста D_p с ростом концентрации электронов также подтверждает предположение о вакансионном механизме диффузии фосфора в германии. По-видимому, при одновременной диффузии P и Ga механизм диффузии фосфора остается вакансионным, так же как и при диффузии фосфора в отсутствии других типов диффузии.

Полученные значения D_p в дырочной области подтверждают тенденцию увеличения с ростом n , хотя по предлагаемым моделям диффузии фосфора при концентрациях фосфора меньше n_i D_p должен быть постоянным. По-видимому, это связано с тем, что полученные ранее формулы, описывающие диффузию фосфора, предполагали, что $n = C_p$, что не применимо в сильно компенсированной p -области, в которой с ростом уровня Ферми можно ожидать изменения зарядового состояния вакансий и смене вместе с этим степени зависимости D_p от n .

Библиографический список

1. Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 384 с.
2. Dunlap W. C. Diffusion of impurities in germanium // *Phys. Rev.* 1954. V. 94, Iss. 6. P. 1531—1540. DOI: 10.1103/PhysRev.94.1531
3. Мереп X. Диффузия в твердых телах. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 535 с.
4. Bracht H., Stolwijk N. A. Diffusion in Si, Ge, and their alloys. In: *Diffusion in Semiconductors and Non-Metallic Solids*. Subvolume A. Diffusion in Semiconductors / Ed. D. Beke. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. P. 2—228. DOI: 10.1007/b53031
5. Seeger A., Chik K. P. Diffusion mechanism and point defects in silicon and germanium // *Phys. stat. sol. (b)*. 1968. V. 29, Iss. 2. P. 455—542. DOI: 10.1002/pssb.19680290202
6. Matsumoto S., Niimi T. Concentration dependence of a diffusion coefficient at phosphorus diffusion in germanium // *J. Electrochem. Soc.* 1978. V. 125, Iss. 8. P. 1307—1309. DOI: 10.1149/1.2131668
7. Södervall U., Friesel M. Diffusion of silicon and phosphorus into germanium as studied by secondary ion mass spectrometry // *Defect Diff. Forum.* 1997. V. 143—147. P. 1053—1058. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.143-147.1053
8. Brotzmann S., Bracht H. Intrinsic and extrinsic diffusion of phosphorus, arsenic, and antimony in germanium // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103, Iss. 3. P. 033508. DOI: 10.1063/1.2837103
9. Canneau 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*. 2010. V. 518, Iss. 9. P. 2394—2397. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.09.171
10. Bracht H., Schneider S., Kube R. Diffusion and doping issues in germanium // *Microelectronic Engineering*. 2011. V. 88, Iss. 4. P. 452—457. DOI: 10.1016/j.mee.2010.10.013
11. Claey S., Simoen E. Germanium-based technologies. From materials to devices. Elsevier, 2007. 480 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-044953-1.X5000-5
12. Cai Y., Camacho-Aguilera R., Bessette J. T., Kimerling L. C., Michel J. High phosphorous doped germanium: Dopant diffusion and modeling // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112, Iss. 3. P. 034509. DOI: 10.1063/1.4745020
13. Tahini H. A., Chronos A., Grimes R. W., Schwingenschlögl U., Bracht H. Point defect engineering strategies to retard phosphorous diffusion in germanium // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15, Iss. 1. P. 367—371. DOI: 10.1039/c2cp42973j
14. Chen Wang, Cheng Li, Shihao Huang, Weifang Lu, Guangming Yan, Maotian Zhang, Huanda Wu, Guangyang Lin, Jiangbin Wei, Wei Huang, Hongkai Lai, Songyan Chen. Phosphorus diffusion in germanium following implantation and excimer laser annealing // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 300. P. 208—212. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.02.041

15. Chroneos A., Bracht H. Diffusion of n-type dopants in germanium // *Appl. Phys. Rev.* 2014. V. 1, Iss. 1. P. 011301. DOI: 10.1063/1.4838215
16. Souigat A., Aiadi K. E., Daoudi B. The ratio of the contributions and activation energies to phosphorus diffusion from doubly negatively charged and triply negatively charged vacancies in germanium // *J. Optoelectronics and Advanced Materials.* 2015. V. 17, N 7–8. P. 1070–1074.
17. Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E. D. Solar cell efficiency tables (Version 45) // *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2015. V. 21, Iss. 1. P. 1–9. DOI: 10.1002/ppa.2573
18. King R. R., Bhusari D., Larrabee D., Liu X.-Q., Rehder E., Edmondson K., Cotal H., Jones R. K., Ermer J. H., Fetzer C. M., Law D. C., Karam N. H. Solar cell generations over 40 % efficiency // *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2012. V. 20, Iss. 6. P. 801–815. DOI: 10.1002/ppa.1255
19. Kalyuzhnyy N. A., Gudovskikh A. S., Evstropov V. V., Lantratov V. M., Mintairov S. A., Timoshina N. Kh., Shvarts M. Z., Andreev V. M. Germanium subcells for multijunction GaInP/GaInAs/Ge solar cells // *Semiconductors.* 2010. V. 44, Iss. 11. P. 1520–1528. DOI: 10.1134/S106378261011028X
20. Kobeleva S. P., Anfimov I. M., Yurchuk S. Yu., Vygovskaya E. A., Zhaltin B. V. Influence of $\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{P}/\text{Ge}$ heterostructure on diffusion of phosphorus in germanium within the formation of multiple solar cells // *Tech. Phys. Lett.* 2013. V. 39, Iss. 1. P. 27–29. DOI: 10.1134/S1063785013010173
21. Kobeleva S. P., Anfimov I. M., Yurchuk S. Y., Turutin A. V. Some aspects of phosphorus diffusion in germanium in $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}/\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{P}/\text{Ge}$ heterostructures // *J. Nano-Electron. Phys.* 2013. V. 5, N 4. P. 04021–1–04021–3. URL: https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2013/4/articles/jnep_2013_V5_04021.pdf
22. Кобелева С. П., Кузьмин Д. А., Юрчук С. Ю., Мурашев В. Н., Анфимов И. М., Щемеров И. В., Жалнин Б. В. Диффузия фосфора в германии на границе наногетероструктуры InGaP/Ge // *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2011. № 2. С. 56–60.
23. Малкович Р. III. К анализу координатно-зависимой диффузии // *ЖТФ.* 2006. Т. 76, № 2. С. 137–140.
24. Zeeger K. *Semiconductor physics.* Berlin; Heidelberg: Springer, 2004. 548 p. DOI: 10.1007/978-3-662-09855-4

Статья поступила в редакцию 10 ноября 2018 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2018, vol. 21, no. 2, pp. 122–128. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-2-122-128

Analysis of diffusion profiles of phosphorus in gallium-doped germanium using method of coordinate-dependent diffusion

S. P. Kobeleva^{1,*}, I. M. Anfimov¹, A. V. Turutin¹, S. Yu. Yurchuk¹, V. M. Fomin¹

¹ *National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

Annotation. The phosphorus concentration profiles in germanium in $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}/\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{P}/\text{Ge}$ heterostructures with gallium co-diffusion, that were obtained during first cascade of a multicascade solar cell formation were analyzed. The diffusion of phosphorus took place from the layer $\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{P}$ together with the diffusion of gallium in a strongly gallium-doped germanium substrate, which determined the features of the diffusion process. First of all, co-diffusion of gallium and phosphorus leads to formation of two p – n junctions. Fick's laws cannot be used for diffusion description. Distribution of the P diffusivity (D_p) in the depth of the sample was determined by two methods — Boltzmann–Matano (version of Sauer–Freise) and the coordinate-dependent diffusion method. It is shown that when we have used the coordinate-dependent diffusion method, the D_p values are more consistent with the known literature data due to taking into account the drift component of diffusion. The tendency of D_p to increase at the heterostructure boundary and to decrease at approaching to the main p – n junction is observed for both calculation methods. D_p increase in the near-surface region of the p – n junction, whose field is directed to the interface of the heterostructure, and the decrease in the region of the main p – n junction, whose field is directed in the opposite direction, as well as the observed growth of D_p with the electron concentration, leads to the conclusion that diffusion in this case takes place as the part of negatively charged $V_{\text{Ge}}\text{P}$ complexes, as in the case of P diffusion alone.

Keywords: diffusivity of phosphorus and gallium in germanium, coordinate-dependent diffusion, vacancy diffusion model

References

1. Boltaks B. I. *Diffusion in Semiconductors.* New York: Academic Press, 1963. 378 p.
2. Dunlap W. C. Diffusion of impurities in germanium. *Phys. Rev.*, 1954, vol. 94, no. 6, pp. 1531–1540. DOI: 10.1103/PhysRev.94.1531
3. Mehrer H. *Diffusion in Solids. Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes.* Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007, 654 p. DOI: 10.1007/978-3-540-71488-0
4. Bracht H., Stolwijk N. A. Diffusion in Si, Ge, and their alloys. In: *Diffusion in Semiconductors and Non-Metallic Solids. Subvolume A. Diffusion in Semiconductors.* Ed. D. Beke. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1998, pp. 2–228. DOI: 10.1007/b53031
5. Seeger A., Chik K. P. Diffusion mechanism and point defects in silicon and germanium. *Phys. stat. sol. (b)*, 1968, vol. 29, no. 2, pp. 455–542. DOI: 10.1002/pssb.19680290202
6. Matsumoto S., Niimi T. Concentration dependence of a diffusion coefficient at phosphorus diffusion in germanium. *J. Electrochem. Soc.*, 1978, vol. 125, no. 8, pp. 1307–1309. DOI: 10.1149/1.2131668
7. Södervall U., Friesel M. Diffusion of silicon and phosphorus into germanium as studied by secondary ion mass spectrometry. *Defect Diff. Forum*, 1997, vol. 143–147, pp. 1053–1058. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.143-147.1053

Information about authors:

Svetlana P. Kobeleva^{1,*}: Associate Professor (kob@misis.ru); **Ilya M. Anfimov¹**: Engineer (ilan@mednm.ru); **Anderi V. Turutin¹**: Postgraduate Student (aturutin92@gmail.com); **Sergey Yu. Yurchuk¹**: Associate Professor (yurchuk60@mail.ru); **Vladimir M. Fomin¹**: Postgraduate Student (vlifom@yandex.ru)

* Corresponding author

8. Brotzmann S., Bracht H. Intrinsic and extrinsic diffusion of phosphorus, arsenic, and antimony in germanium. *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 103, no. 3, p. 033508. DOI: 10.1063/1.2837103
9. 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*, 2010, vol. 518, no. 9, pp. 2394—2397. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.09.171
10. Bracht H., Schneider S., Kube R. Diffusion and doping issues in germanium. *Microelectronic Engineering*, 2011, vol. 88, no. 4, pp. 452—457. DOI: 10.1016/j.mee.2010.10.013
11. Claeys C., Simoen E. *Germanium-based technologies. From materials to devices*. Elsevier, 2007, 480 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-044953-1.X5000-5
12. Cai Y., Camacho-Aguilera R., Bessette J. T., Kimerling L. C., Michel J. High phosphorous doped germanium: Dopant diffusion and modeling. *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 112, no. 3, p. 034509. DOI: 10.1063/1.4745020
13. Tahini H. A., Chroneos A., Grimes R. W., Schwingenschlög U., Bracht H. Point defect engineering strategies to retard phosphorous diffusion in germanium. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, vol. 15, no. 1, pp. 367—371. DOI: 10.1039/c2cp42973j
14. Chen Wang, Cheng Li, Shihao Huang, Weifang Lu, Guangming Yan, Maotian Zhang, Huanda Wu, Guangyang Lin, Jiangbin Wei, Wei Huang, Hongkai Lai, Songyan Chen. Phosphorus diffusion in germanium following implantation and excimer laser annealing. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, vol. 300, pp. 208—212. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.02.041
15. Chroneos A., Bracht H. Diffusion of n-type dopants in germanium. *Appl. Phys. Rev.*, 2014, vol. 1, no. 1, p. 011301. DOI: 10.1063/1.4838215
16. Souigat A., Aiadi K. E., Daoudi B. The ratio of the contributions and activation energies to phosphorus diffusion from doubly negatively charged and triply negatively charged vacancies in germanium. *J. Optoelectron. Adv. M.*, 2015, vol. 17, nos. 7–8, pp. 1070—1074.
17. Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E. D. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2015, vol. 21, no. 1, pp. 1—9. DOI: 10.1002/pp.2573
18. King R. R., Bhusari D., Larrabee D., Liu X.-Q., Rehder E., Edmondson K., Cotal H., Jones R. K., Ermer J. H., Fetzer C. M., Law D. C., Karam N. H. Solar cell generations over 40 % efficiency. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2012, vol. 20, no. 6, pp. 801—815. DOI: 10.1002/pp.1255
19. Kalyuzhnyy N. A., Gudovskikh A. S., Evstropov V. V., Lantratov V. M., Mintairov S. A., Timoshina N. Kh., Shvarts M. Z., Andreev V. M. Germanium subcells for multijunction GaInP/GaInAs/Ge solar cells. *Semiconductors*, 2010, vol. 44, no. 11, pp. 1520—1528. DOI: 10.1134/S106378261011028X
20. Kobeleva S. P., Anfimov I. M., Yurchuk S. Yu., Vygovskaya E. A., Zhaltin B. V. Influence of $\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{P}/\text{Ge}$ heterostructure on diffusion of phosphor in germanium within the formation of multiple solar cells. *Tech. Phys. Lett.*, 2013, vol. 39, no. 1, pp. 27—29. DOI: 10.1134/S1063785013010173
21. Kobeleva S. P., Anfimov I. M., Yurchuk S. Y., Turutin A. V. Some aspects of phosphorus diffusion in germanium in $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}/\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{P}/\text{Ge}$ heterostructures. *J. Nano-Electron. Phys.*, 2013, vol. 5, no. 4, pp. 04021-1—04021-3. URL: https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2013/4/articles/jnep_2013_V5_04021.pdf
22. Kobeleva S. P., Kuzmin D. A., Yurchuk S. Yu., Murahev V. N., Anfimov I. M., Schemerov I. V., Zhaltin V. B. Phosphorus diffusion in germanium at the InGaP/Ge heterostructure boundary. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2011, no. 2, pp. 56—60. (In Russ.)
23. Malkovich R. Sh. On the analysis of coordinate-dependent diffusion. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2006, vol. 51, no. 2, pp. 283—286. (In Russ.). DOI: 10.1134/S106378420602023X
24. Zeeger K. *Semiconductor physics*. Berlin; Heidelberg: Springer, 2004, 548 p. DOI: 10.1007/978-3-662-09855-4

Received November 10, 2018