

## О ПАССИВАЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ НЕЙТРАЛЬНЫМ АТОМАРНЫМ ВОДОРОДОМ

Рытова Н. С.

Методом химических реакций получена система уравнений, описывающих кинетику пассивации доноров и акцепторов нейтральным атомарным водородом с учетом участия в реакциях пассивации свободных электронов и дырок. Вычислена степень пассивации, которая на начальной стадии кинетики одинакова для всех центров в материале любого типа, а в равновесии тем выше, чем больше энергия связи водородного комплекса и глубина залегания пассивируемого уровня, и становится резко асимметричной в примесном материале (для легирующей примеси она выше, чем для компенсирующей). Результаты расчета сопоставлены с экспериментом.

В последние годы интенсивно изучается явление пассивации электрически активных центров в полупроводниках атомарным водородом. Поскольку это явление носит весьма общий характер и имеет заманчивые практические перспективы, число работ, посвященных его изучению, неуклонно растет. В основном это экспериментальные работы, в которых с помощью электрических или оптических измерений получены профили пассивации или определены масс-спектральные профили водорода (или дейтерия) в гидрированных кристаллах. Теория явления не имеет столь обширной литературы, микроскопическая структура водородных комплексов с электрически активными дефектами еще обсуждается. Подробная библиография по этой тематике содержится в обзоре [1].

В этой ситуации чрезвычайно полезным оказывается чисто феноменологический подход метода химических реакций, оперирующий с такими величинами, как коэффициент диффузии, энергии связи, радиусы захвата и т. п.

Попытки численного или приближенного решения системы феноменологических уравнений, описывающих диффузию атомарного водорода в глубь кристалла и его одновременное связывание в молекулы и в комплексы с дефектами, предпринимались уже неоднократно [1, 2]. При этом, однако, не учитывалось участие в образовании водородных комплексов свободных электронов и дырок. Между тем такой учет необходим даже в том случае, когда водород находится только в нейтральном состоянии.

В данной работе рассмотрена кинетика связывания нейтральных атомов водорода  $H$  с электрически активными донорами  $D$  и акцепторами  $A$  в нейтральные комплексы  $Z_D$  и  $Z_A$  с учетом участия в этих реакциях электронов и дырок. Анализируются только реакции комплексообразования в пренебрежении диффузией водорода.

То обстоятельство, что комплексы  $Z_D$  и  $Z_A$  существуют в кристалле только в нейтральном состоянии, можно трактовать как следствие очень больших энергий их ионизации, т. е. энергетические уровни, соответствующие ионизации, расположены далеко от уровня Ферми. Например, донорный уровень  $E_{ZD}$ , отвечающий переходу  $Z_D^0 \rightleftharpoons Z_D^+$ , лежит гораздо ниже, а акцепторный уровень  $E_{ZA}$ , соответствующий переходу  $Z_A^0 \rightleftharpoons Z_A^-$ , — гораздо выше положения уровня Ферми в изучаемых кристаллах.

Реакция образования нейтрального комплекса



позволяет правильно определить только равновесную концентрацию комплексов  $Z_D^0$ , но не дает ответа на вопрос о кинетике его образования.

Действительно, под левой частью (1) подразумеваются два процесса — диффузионное приближение атома водорода к донору и захват электрона. Вид кинетики зависит от того, в какой последовательности будут происходить эти два процесса.

Записывая кинетическое уравнение в виде

$$dZ^0/dt = k'_1 D^+ Hn - k_2 Z^0, \quad (2)$$

мы предполагаем, что сначала происходит захват электрона заряженным донором, а затем — соединение нейтрального донора в комплекс с атомом водорода. Здесь и далее символы центров  $H$ ,  $Z^0$ ,  $D^+$  одновременно обозначают их концентрации. Первое слагаемое в правой части (2) представляет собой частоту встреч атомов водорода с нейтральными донорами, поскольку  $D^+ Hn \sim D^0 H$ .

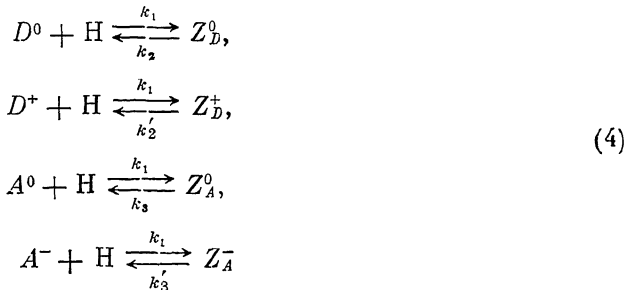
Возможна и другая последовательность событий: нейтральный атом водорода может сначала оказаться рядом с ионизованным донором, образуя заряженный комплекс  $Z_D^+$ , который затем захватывает электрон и становится нейтральным. В этом случае

$$dZ^+/dt = k_1 D^+ H - k'_2 Z_D^+. \quad (3)$$

В материале, в котором практически все доноры ионизованы, именно этот процесс должен доминировать. Мы учтем обе возможности образования нейтральных комплексов.

## 1. Исходная система уравнений

Процесс пассивации электрически активных донорных и акцепторных центров может быть представлен реакциями комплексообразования



и ионизации



Этим реакциям соответствует система уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (Z_D^0 + Z_D^+) &= k_1 D^0 H - k_2 Z_D^0 + k_1 D^+ H - k'_2 Z_D^+, \\ \frac{d}{dt} (Z_A^0 + Z_A^-) &= k_1 A^0 H - k_3 Z_A^0 + k_1 A^- H - k'_3 Z_A^-. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь

$$k_1 = 4\pi r_0 D_H, \quad k_{2,3} = \nu e^{-E_{2,3}/kT}, \quad k'_{2,3} = \nu e^{-E'_{2,3}/kT},$$

$r_0$  — радиус захвата атома водорода примесным центром,  $D_H$  — коэффициент диффузии атома водорода,  $\nu$  — характерная частота, имеющая порядок  $10^{14} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_i$  и  $E'_i$  — энергии диссоциации соответствующих комплексов.

Пользуясь во всех четырех реакциях (4) одной и той же константой  $k_1$ , мы пренебрегли различием в радиусах захвата водорода нейтральным и заряженным центрами. В этом приближении выполнен весь последующий расчет.

Предположив, что скорости реакций ионизации гораздо выше диффузионных скоростей комплексообразования, будем считать реакции (5) равновесными. Тогда

$$\frac{D^+}{D^0} = \frac{n_D}{n}, \quad \frac{A^-}{A^0} = \frac{p_A}{p}, \quad (7)$$

$$k'_2 Z_D^+ = k_2 Z_D^0 \frac{n_D}{n}, \quad k'_3 Z_A^- = k_3 Z_A^0 \frac{p_A}{p}, \quad (8)$$

где  $n_D$  и  $p_A$  — введенные величины Шокли, равные концентрациям электронов и дырок при совпадении уровня Ферми с уровнем донора ( $E_D = E_c - \Delta E_D$ ) или уровнем акцептора ( $E_A = E_v + \Delta E_A$ ). С учетом этих соотношений уравнения (6), дополненные условиями постоянства полной химической концентрации доноров  $N_D$  и акцепторов  $N_A$

$$N_D = D + Z_D, \quad N_A = A + Z_A, \quad (9)$$

могут быть записаны в виде

$$\frac{dD}{dt} = -k_1 HD + k_2 (N_D - D) \left(1 + \frac{n_D}{n}\right), \quad (10)$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 HA + k_3 (N_A - A) \left(1 + \frac{p_A}{p}\right).$$

Вместе с уравнением нейтральности

$$n + A \frac{p_A}{p_A + p} = \frac{n_i^2}{n} + D \frac{n_D}{n + n_D} \quad (11)$$

уравнения (10) составляют систему трех уравнений для трех неизвестных  $D$ ,  $A$  и  $n$ , которую следует решить с начальным условием при  $t=0$ :

$$D = N_D, \quad A = N_A. \quad (12)$$

Не нарушая общности, рассмотрим только исходный материал  $n$ -типа, для которого уравнение нейтральности при комнатной температуре  $T_0$  имеет вид

$$n_0 + N_A = N_D \frac{n_D(T_0)}{n_0 + n_D(T_0)}. \quad (13)$$

Два предельных случая исходного материала можно охарактеризовать величиной отношения  $n_D(T_0)/N_D$ : низкоомному материалу соответствует

$$\frac{n_D(T_0)}{N_D} \gg 1, \quad n_0 = (N_D - N_A) \left(1 - \frac{N_D}{n_D(T_0)}\right), \quad (14)$$

а полужолирующему —

$$\frac{n_D(T_0)}{N_D} \ll k_0^2, \quad n_0 = \frac{1 - k_0}{k_0} n_D(T_0), \quad (15)$$

где  $k_0 = N_A/N_D$  — степень компенсации исходного материала.

## 2. Начальная стадия пассивации

На начальной стадии ( $k_1 H t \ll 1$ ) уравнения (10) имеют вид

$$\begin{aligned} dD/dt &= -k_1 HD, \\ dA/dt &= -k_1 HA, \end{aligned} \quad (16)$$

откуда

$$\begin{aligned} D &= N_D (1 - k_1 Ht), \\ A &= N_A (1 - k_1 Ht). \end{aligned} \quad (17)$$

Таким образом, если в результате гидрогенизации материал остался низкоомным, то концентрация электронов в нем (измеренная при комнатной температуре) есть

$$n(T_0) = D - A = n_0 (1 - k_1 Ht). \quad (18)$$

Если исходный материал до гидрогенизации был при температуре  $T_0$  полупроводящим, то на начальной стадии концентрация электронов в нем не изменится:

$$n(T_0) = \frac{D - A}{A} n_D(T_0) \equiv n_0. \quad (19)$$

Из формулы (18) вытекает важное следствие: на начальной стадии пассивации относительное изменение концентрации носителей  $\frac{n - n(T_0)}{n_0} = k_1 Ht$  не зависит от характеристик материала (его типа, концентрации носителей в нем, степени компенсации). Этим объясняется, как мы увидим далее, симметрия эффективности пассивации основной легирующей примеси в материале  $n$ - и  $p$ -типа, наблюдавшаяся в ряде работ.

### 3. Равновесные концентрации носителей и комплексов при пассивации

Равновесные концентрации центров, которые устанавливаются для достаточно больших времен ( $k_1 Ht \gg 1$ ), представляют собой стационарные решения системы (10). В стационарном состоянии

$$\begin{aligned} D &= N_D \frac{1 + \frac{n_D}{n}}{1 + \frac{n_D}{n} + \frac{H}{\alpha}}, \\ A &= N_A \frac{1 + \frac{P_A}{P}}{1 + \frac{P_A}{P} + \frac{H}{\beta}}, \end{aligned} \quad (20)$$

где  $\alpha = k_2/k_1$ ,  $\beta = k_3/k_1$ .

Концентрации центров, ионизованных при температуре  $T$ , равны

$$\begin{aligned} D^+ &= N_D \frac{\frac{n_D}{n_D + n}}{1 + \left(1 + \frac{H}{\alpha}\right) \frac{n}{n_D}}, \\ A^- &= N_A \frac{\frac{P_A}{P_A + P}}{1 + \left(1 + \frac{H}{\beta}\right) \frac{P}{P_A}}. \end{aligned} \quad (21)$$

Уравнение нейтральности для пассивированного материала при температуре  $T$ , согласно (21), имеет вид

$$n - p = \frac{N_D}{1 + \frac{n}{n_D}} - \frac{N_A}{1 + \frac{P}{P_A}}, \quad (22)$$

где

$$n'_D = \frac{n_D}{1 + \frac{H}{\alpha}}, \quad p'_A = \frac{P_A}{1 + \frac{H}{\beta}}. \quad (23)$$

Формально (22) совпадает с уравнением нейтральности для материала, имеющего то же число доноров  $N_D$  и акцепторов  $N_A$ , что и исходный материал, но с заглубленными значениями уровней тех и других. Уравнения (20) и (22) позволяют вычислить степень пассивации различных примесных центров и выяснить условие конверсии типа проводимости, неоднократно наблюдавшейся экспериментально [2, 3].

Определим степень пассивации центра как отношение

$$\gamma = Z/N.$$

Тогда для доноров и акцепторов, согласно (20),

$$\begin{aligned} \gamma_D &= \frac{H}{\alpha + H} \frac{1}{1 + \frac{n'_D}{n}}, \\ \gamma_A &= \frac{H}{\beta + H} \frac{1}{1 + \frac{p'_A}{p}}. \end{aligned} \quad (24)$$

Из этих формул следует, что при прочих равных условиях ( $\alpha = \beta$ ,  $n_D = p_A$ ) степень пассивации легирующей примеси всегда выше, чем компенсирующей. Степень пассивации доноров падает с убылью электронов, а степень пассивации акцепторов — с убылью дырок. Они становятся равными в собственном материале.

Если параллельно происходит пассивация нескольких центров одного типа, то при одинаковой энергии связи их комплексов с водородом степень пассивации тем выше, чем глубже уровень центра.

Дифференцируя (24) по температуре, можно убедиться в том, что во всем температурном интервале

$$d\gamma_{D_i}/dT < 0, \quad d\gamma_{A_i}/dT < 0,$$

т. е. равновесная степень пассивации монотонно растет с понижением температуры. Чтобы получить эти неравенства, следует подставить в (24) решение уравнения нейтральности (22) для материала  $n$ -типа

$$n(n'_D) = \frac{1}{2} \left( \sqrt{(N_A + n'_D)^2 + 4(N_D - N_A)n'_D} - N_A - n'_D \right).$$

Как сказано выше, пассивация может привести к конверсии типа проводимости. Если уровни донора и акцептора расположены не глубже собственного уровня Ферми [ $n_i(T) \ll n_D(T)$ ,  $p_A(T)$ ], то условие перехода материала в собственный в результате пассивации имеет вид

$$D = A,$$

или, согласно (20),

$$\frac{N_A}{N_D} = k_i \equiv \frac{1 + \frac{Hn_i}{\beta p_A}}{1 + \frac{Hn_i}{\alpha n_D}}. \quad (25)$$

Конверсия электронного материала в дырочный происходит, если

$$k_0 > k_i. \quad (26)$$

Поскольку  $k_0 < 1$ , ясно, что это неравенство может быть реализовано только при условии

$$\alpha n_D / \beta p_A < 1. \quad (27)$$

Необходимая для конверсии степень компенсации  $k_0$  тем меньше, чем больше  $H$ . Конверсии также способствуют большая энергия связи донорного комплекса и большая энергия ионизации донорного уровня по сравнению с соответствующими величинами для компенсирующего акцептора.

Пассивация мелких донорных уровней в GaAs *n*- и *p*-типа была исследована экспериментально в работе [3]. Для эпитаксиальных слоев *n*- и *p*-типа, подвергнутых гидрогенизации в интервале температур 250—500 °С, авторы получили зависимости изменения комнатной концентрации свободных носителей  $n_0 - n$  и  $p_0 - p$  от их исходной концентрации  $n_0$  или  $p_0$ . Для образцов *n*- и *p*-типа эти зависимости оказались одинаковыми и имели вид

$$n_0 - n = A(T)n_0^m, \quad (m = 0.4). \quad (28)$$

Факт совпадения кривых для материала *n*- и *p*-типа сразу заставляет думать о том, что мы имеем дело с начальной стадией кинетики, когда равновесные концентрации еще не установились.

Действительно, если бы полученная после пассивации концентрация носителей соответствовала равновесию, то для материала, при температуре  $T_0$  оставшегося после пассивации «низкоомным», она была бы равна решению уравнения нейтральности (22) для  $n'_D/N_D \gg 1$ :

$$n = (N_D - N_A) \left( 1 - \frac{N_D}{n'_D} \right).$$

Тогда для слабо компенсированного материала изменение комнатной концентрации носителей было бы равно

$$\begin{aligned} n_0 - n &= N_D^2 H / n_D \alpha \quad (n\text{-тип}), \\ p_0 - p &= N_A^2 H / p_A \beta \quad (p\text{-тип}). \end{aligned} \quad (29)$$

Точное совпадение величин  $n_D \alpha$  и  $p_A \beta$  крайне маловероятно.

Кроме того, зависимости (29) квадратичны по  $N_D$  и  $N_A$ , в то время как на экспериментальных кривых (28)  $m < 1$ .

То обстоятельство, что в реальных образцах, подвергнутых гидрогенизации, величина  $H$  — не константа, а функция координаты  $x$  и времени  $t$ , может уменьшить показатель степени  $m$ . Холловская концентрация носителей, измеряемая на образце толщиной  $d$  с неоднородным распределением  $n(x)$  по толщине образца, представляет собой (в пренебрежении изменениями подвижности) среднее значение

$$n = \frac{1}{d} \int_0^d n(x) dx. \quad (30)$$

Максимальное снижение величины  $m$  происходит, если вблизи поверхности процессом, определяющим формирование профиля  $H(x, t)$ , служит комплексобразование и профиль стационарен. Тогда

$$H(x) = H_0 e^{-\sqrt{4\pi r_0 N_D} x}, \quad (31)$$

где  $H_0$  — концентрация атомарного водорода в кристалле у его поверхности. Подставляя (31) в (29) и усредняя  $n(x)$  по формуле (30), для достаточно толстых образцов ( $d \sqrt{4\pi r_0 N_D} \gg 1$ ) получаем

$$n_0 - n = \frac{N_D^2 H_0}{\alpha n_D d \sqrt{4\pi r_0}}. \quad (32)$$

Степень зависимости  $n_0 - n$  от  $N_D$  действительно понижается, но соответствовать экспериментальной эта зависимость все равно не может.

Согласие с экспериментом получается, если предположить, что экспериментальная кривая соответствует начальной стадии кинетики (18). Тогда

$$n(x, t) = n_0 [1 - k_1 H(x) t]. \quad (33)$$

Подставляя (31) в (33) и производя усреднение (30), находим

$$n_0 - n = \frac{N_0 D_H t \sqrt{4\pi r_0 N_D}}{d}. \quad (34)$$

Полученная зависимость действительно совпадает с экспериментальной и с точностью до  $r_0$  идентична в материале  $n$ - и  $p$ -типа. В пределах разброса экспериментальных точек полученные в [3] зависимости (28) можно описывать формулой

$$n_0 - n = A(T) \sqrt{N_D}. \quad (35)$$

Таким образом, активационная зависимость  $A(T) = N_0 D_H t \sqrt{4\pi r_0 d}$  может быть приписана коэффициенту диффузии  $D_H$ . Исправив ошибку авторов [3], забывших перевести градусы Цельсия в градусы Кельвина, находим из их результатов энергию активации для  $A(T)$  0.6–0.7 эВ, что вполне согласуется с результатами других исследователей [4, 5].

Как видим, результаты работы [3], хотя и получают объяснение в рамках нашего анализа, эффектов «донорно-акцепторного взаимодействия» (зависимости от положения уровня Ферми) не обнаруживают, поскольку они относятся к начальной стадии кинетики. Возможно, именно неучет этих эффектов моделью, использованной в работе [2], был причиной появления фиктивных систематических зависимостей коэффициента диффузии  $D_H$  и энергий диссоциации комплексов  $E_2$  и  $E_3$  от концентрации примеси.

#### Список литературы

- [1] Pearson S. J., Corbett J. W., Shi T. S. // Appl. Phys. 1987. V. A43. P. 153–195.
- [2] Morrow R. A. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. N 7. P. 2973–2979.
- [3] Омеляновский Э. М., Пахомов А. В., Поляков А. Я., Куликова Л. В. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 10. С. 1762–1764.
- [4] Zavada J. M., Jenkinson H. A., Sarkis R. G., Wilson R. G. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. N 10. P. 3731–3738.
- [5] Pearson S. J., Dauteront-Smith W. C., Chevallier J., Tu C. W., Cummings K. D. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. N 8. P. 2821–2827.

Государственный  
научно-исследовательский  
и проектный институт  
редкометаллической промышленности  
Москва

Получена 2.08.1990  
Принята к печати 24.10.1990