

АНАЛИЗ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОФИЛЕЙ ВОДОРОДА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОБРАЗЦОВ

Рытова Н. С.

Для разных областей плоскости (x, t) получены приближенные решения системы уравнений, описывающей диффузию атомарного водорода в глубь кристалла, одновременное его связывание в комплексы с примесными атомами (их пассивацию) и рекомбинацию в молекулы. Показано, что сильное различие во временах установления равновесия для реакций связывания водорода в комплексы и в молекулы приводит к тому, что при низких температурах даже для больших концентраций примеси существует практически важный диапазон времен диффузии, для которых глубина пассивации определяется процессом образования молекул. Из сопоставления экспериментальных данных с полученным выражением для глубины пассивации определен коэффициент диффузии водорода в GaAs при 250 °C, равный $D=10^{-12}$ см²/с.

Метод химических реакций позволяет составить систему уравнений, описывающих диффузию атомарного водорода в глубь кристалла и его одновременное связывание в молекулы и комплексы с кристаллическими дефектами.

Уже неоднократно предпринимались попытки численного или приближенного решения этой системы, позволяющие рассчитать как профили пассивации электрически активных дефектов, так и профили полной химической концентрации водорода [1]. Наиболее основательный численный расчет такого рода был выполнен недавно в работе [2] для GaAs. При этом, как это обычно делается, предполагалось, что связывание атомов водорода в молекулы оказывает влияние только на узкую приповерхностную область профиля водорода и поэтому не учитывалось вовсе.

Мы покажем, что для практически важных ситуаций часто реализуются условия, когда процесс образования молекул оказывается определяющим для формирования водородного профиля. Для рассмотренных ситуаций будут получены приближенные аналитические решения, которым мы отдаем безусловное предпочтение перед численными в тех случаях, когда применимость модели однозначно не доказана.

Будем описывать одномерную диффузию водорода H , его связывание в комплексы Z с пассивируемой примесью C_0 и рекомбинацию в молекулы H_2 с помощью следующей системы уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 H}{\partial x^2} - \frac{\partial Z}{\partial t} - 2 \frac{\partial H_2}{\partial t}, \\ \frac{\partial Z}{\partial t} &= k_1 H (C_0 - Z) - k_2 Z, \\ \frac{\partial H_2}{\partial t} &= 2k_1 H^2 - k_3 H_2. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь перечисленные выше символы центров обозначают и их концентрации, $k_1=4\pi r_0 D$, где $D=D_0 \exp(-Q_M/kT)$ — коэффициент диффузии атомарного водорода в кристалле, r_0 — радиус захвата, который мы будем считать одинаковым для реакции комплексообразования и для объединения двух атомов водорода в молекулу.

$$\frac{k_2}{k_1} = N_L \exp(-Q_M/kT), \quad \frac{k_3}{2k_1} \sim N_L \exp(-Q_0/kT),$$

где Q, Q_0 — энергии связи комплекса Z и молекулы водорода в кристалле, N_L — число узлов в единице объема кристалла.

Уравнения (1) должны быть решены со следующими граничными и начальными условиями:

$$\text{при } x=0 \quad H=H_0, \quad \text{при } x \rightarrow \infty \quad H \rightarrow 0, \quad \frac{\partial H}{\partial x} \rightarrow 0; \quad (2)$$

$$\text{при } t=0 \quad H=0, \quad Z=0, \quad H_2=0. \quad (3)$$

Сделаем сразу важное предположение

$$k_3 t \ll 1, \quad (4)$$

которое позволяет пренебречь тепловым развалом молекул. Для экспериментально используемых времен гидрогенизации $t \sim 10^3$ с, температуры диффузии ≤ 450 °С при $N_L = 5 \cdot 10^{22}$ см⁻³ и $4\pi r_0 = 10^{-7}$ см это условие выполнено, если $(Q_0 + Q_M) > 2.7$ эВ. Учитывая, что $Q_M \sim 0.5 - 0.8$ эВ, а энергия связи молекулы водорода в вакууме ~ 4 эВ, можно надеяться, что и в кристалле неравенство (4) обеспечено с запасом.

Перейдем в (1) к безразмерным концентрациям

$$u = \frac{H}{H_0}, \quad v = \frac{Z}{H_0}, \quad w = \frac{H_2}{H_0} \quad (5)$$

и безразмерным переменным

$$x' = x/x_0, \quad t' = t/t_0, \quad (6)$$

введенным с помощью масштабов

$$t_0 = 1/k_1 H_0, \quad x_0 = \sqrt{Dt_0} = 1/\sqrt{4\pi r_0 H_0}. \quad (7)$$

(В дальнейшем для упрощения безразмерной записи мы опустим штрихи, сохранив за безразмерными переменными исходные обозначения x и t). Тогда система (1) и условия (2), (3) принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial v}{\partial t} - 2 \frac{\partial w}{\partial t}, \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= \beta u - (u + \alpha) v, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = 2\alpha^2.$$

$$\text{При } x=0 \quad u=1, \quad \text{при } x \rightarrow \infty \quad u \rightarrow 0, \quad \frac{\partial u}{\partial x} \rightarrow 0, \quad (9)$$

$$\text{при } t=0 \quad u=0, \quad v=0, \quad w=0, \quad (10)$$

где

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1 H_0}, \quad \beta = \frac{C_0}{H_0}. \quad (11)$$

Безразмерная концентрация примеси β определяет влияние комплексобразования на диффузию водорода, а параметр α характеризует тепловой развал комплексов, существенный при высоких температурах.

Второе уравнение (8) интегрируется в квадратурах

$$v(x, t) = e^{-R(x, t)} \int_0^t \beta u(x, \tau) e^{R(x, \tau)} d\tau, \quad (12)$$

$$R(x, t) = \int_0^t u(x, \tau) d\tau + \alpha t. \quad (13)$$

Подставляя в (12) $u = \frac{\partial R}{\partial t} - \alpha$, можем переписать (12) в виде

$$v(x, t) = \beta \left[1 - e^{-R} \left(1 + \alpha \int_0^t e^{R(\tau)} d\tau \right) \right]. \quad (14)$$

Выражение (14) принимает два предельных вида, определяемых величиной $R(x, t)$.

Для $R \ll 1$ (а следовательно, и $\alpha t \ll 1$), разлагая (14) в ряд по R и ограничиваясь первыми членами разложения, получаем

$$v = \beta \int_0^t u(\tau) d\tau \quad (R \ll 1). \quad (15)$$

Для $R \gg 1$ оценим интеграл $\int_0^t \exp R(\tau) d\tau$, разлагая монотонно возрастающую функцию $R(\tau)$ в ряд около верхнего предела: $R(\tau) = R(t) + R'(t)(\tau - t)$. Тогда

$$v = \beta \left(\frac{u}{u + \alpha} - e^{-R} \right) \quad (R \gg 1). \quad (16)$$

В соответствии с выражениями (15) и (16)

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \begin{cases} \beta u, & R \ll 1, \\ \beta(u + \alpha)e^{-R}, & R \gg 1. \end{cases} \quad (17)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \begin{cases} \beta u, & R \ll 1, \\ \beta(u + \alpha)e^{-R}, & R \gg 1. \end{cases} \quad (18)$$

Таким образом, в каждой точке x скорость образования комплексов линейно растет с u для малых времен и становится экспоненциально малой по большому параметру R для больших времен. Плоскость (x, t) распадается на две области: малых времен (1), включающую ось абсцисс, в которой уравнение для u имеет вид

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} - \beta u_1 - 4u_1^2, \quad (19)$$

и больших времен (2), для которой процесс образования молекул оказывается определяющим:

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} - 4u_2^2. \quad (20)$$

Граница между областями проходит там, где

$$R = \int_0^t u(x, \tau) d\tau + \alpha t \approx 1. \quad (21)$$

Мы положим $\alpha = 0$, т. е. ограничимся практически важной областью температур, достаточно низких, чтобы на значительной части профиля тепловым развалом комплексов можно было пренебречь. Будем также считать, что концентрация пассивируемой примеси C_0 велика по сравнению с «растворимостью» водорода H_0 :

$$\beta \gg 1. \quad (22)$$

Тогда в уравнении (19) для области малых времен (1) образованием молекул можно пренебречь и уравнение принимает вид

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} - \beta u_1. \quad (23)$$

Точное решение линейного уравнения (23) с граничными и начальными условиями (9), (10) может быть получено стандартными методами и имеет вид

$$u_1(x, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} dy e^{-y^2 - \frac{s^2}{y^2}} \equiv e^{-2s} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z dy e^{-y^2 - \frac{s^2}{y^2}}, \quad (24)$$

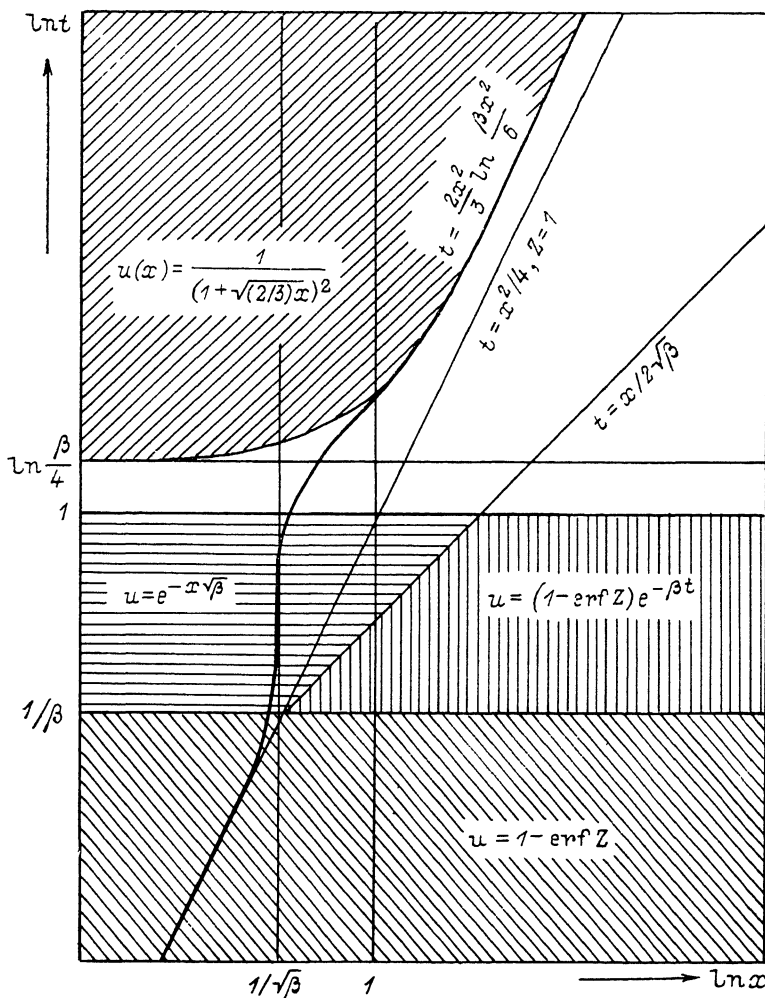


Рис. 1. Вид диффузионного профиля атомарного водорода $u(x, t)$ в различных областях плоскости (x, t) .

Жирной линией показана глубина пассивации примесных атомов.

где

$$z = \frac{x}{2\sqrt{t}}, \quad s = \frac{x\sqrt{\beta}}{2}. \quad (25)$$

Как легко убедиться, в отсутствие примеси, когда $\beta=0$ и $s=0$, решение принимает стандартный вид $u_1=1-\text{erf } z$.

Приведем асимптотические выражения для решения (24) в разных областях плоскости (x, t) (рис. 1): при $\beta t \ll 1$

$$u_1 = 1 - \text{erf } z, \quad (26)$$

при $\beta t \gg 1$

$$t \ll \frac{x}{2\sqrt{\beta}} : u_1 = (1 - \operatorname{erf} z) e^{-\beta t} \approx \frac{e^{-x^2 - \beta t}}{x\sqrt{\pi}}, \quad (27)$$

$$t \gg \frac{x}{2\sqrt{\beta}} : u_1 = e^{-2s} = e^{-x\sqrt{\beta}}. \quad (28)$$

Таким образом, пока время диффузии остается меньше времени связывания водорода в комплекс с примесью ($\beta t \ll 1$), диффузия идет так, как если бы примеси не было; для переходной области времен $1/\beta \ll t \ll x/2\sqrt{\beta}$ связывание в комплексы существенно замедляет диффузию, а затем устанавливается стационарный профиль.

Граница области малых времен, для которых справедливо решение (24), определяется условием (21)

$$R = \int_0^t u_1(x, \tau) d\tau = 1.$$

Для малых расстояний $x \ll 2/\sqrt{\beta}$ этот интеграл $\sim t$, т. е. граница соответствует $t=1$. Выше этой границы расположена область (2), где уравнение для u принимает вид (20), причем для достаточно больших времен ($t > 1$) устанавливается стационарный режим:

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} - 4u_2^3 = 0. \quad (29)$$

Интегрируя (29) с граничными условиями (9), получаем стационарный убывающий профиль для u_2 :

$$u_2(x) = \frac{1}{\left(1 + x\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^2}. \quad (30)$$

Для больших расстояний $x \gg 2/\sqrt{\beta}$ оценим положение границы между областями (1) и (2), двигаясь к ней из области (2). Стационарное решение (30) остается справедливым, пока скорость рекомбинации атомов водорода в молекулы $2\frac{\partial w}{\partial t} = 4u_2^3$ преобладает над скоростью их связывания в комплексы, равной, согласно (18), $\frac{\partial v}{\partial t} = \beta u_2 \exp(-R) \approx \beta u_2(x) \exp[-u_2(x)t]$. Уравнение границы определяется условием равенства этих скоростей:

$$t = \left(1 + x\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^2 \ln \left[\frac{\beta}{4} \left(1 + x\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^2 \right]. \quad (31)$$

Из (31) следует, что граница стационарного профиля приближенно определена выражениями

$$t = \ln \frac{\beta}{4} (x \ll 1), \quad (32)$$

$$t = \frac{2x^2}{3} \ln \frac{\beta x^2}{6} (x \gg 1). \quad (33)$$

Описанные области и их границы изображены на рис. 1 в двойном логарифмическом масштабе. Полученные решения верны лишь асимптотически, на достаточно большом удалении от границ, т. е. границы представляют собой не «линии», а достаточно широкие полосы, чем и определяется удобство выбранного масштаба.

Для приповерхностной части профиля мы теперь можем в широком диапазоне времен написать выражения для всех трех компонент, составляющих полную химическую концентрацию водорода в кристалле: u , v и w :

$$\beta t \ll 1, \quad u = 1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{t}), \quad v = \beta t [1 - (2x/\sqrt{\pi t})], \quad w = t [1 - (x/\sqrt{\pi t})]; \quad (34)$$

$$\frac{\beta}{t} \ll t \ll 1, \quad u = \exp(-x\sqrt{\beta}), \quad v = \beta t \exp(-x\sqrt{\beta}), \quad w = 2t \exp(-2x\sqrt{\beta}); \quad (35)$$

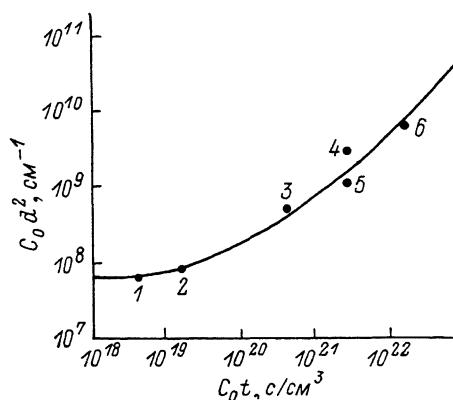
$$t \gg \ln \frac{\beta}{4}, \quad u = \left(1 + \sqrt{\frac{2}{3}} x\right)^{-2}, \quad v = \beta, \quad w = 2t \left(1 + x\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^{-4}. \quad (36)$$

Полная химическая концентрация водорода $H_{\text{хим}}$, распределение которой по глубине измеряется экспериментально масс-спектральными методами, представляет собой сумму всех трех компонент. Сохранив в этой сумме только главные члены, получим

$$\frac{H_{\text{хим}}}{H_0} = u + v + 2w = \begin{cases} 1 - (x/\sqrt{\pi t}), & \frac{x^2}{4} \ll t \ll \frac{1}{\beta}, \\ \beta t \exp(-x\sqrt{\beta}), & \frac{1}{\beta} \ll t \ll 1, \\ \beta + 4t \left(1 + x\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^{-4}, & t > t_{\text{rp}}(x), \end{cases} \quad (37)$$

где $t_{\text{rp}}(x)$ определено выражением (33).

Рис. 2. Совмещение в двойном логарифмическом масштабе экспериментальной зависимости $C_0 d^2$ от $C_0 t$ для GaAs (Si) при 250 °C с зависимостью $\eta(\xi)$, описываемой функцией $\xi = \eta \ln \eta$.



При малых временах основной вклад в $H_{\text{хим}}$ вносит атомарный водород, при промежуточных временах — комплексы, а при достаточно больших временах — молекулы и комплексы.

Сравнивая выражения для v в (34)—(36) с (37), убеждаемся, что в рассматриваемых условиях (низкие температуры, высокая концентрация примеси) глубина пассивации примесных центров d , определенная как расстояние от поверхности, на котором концентрация комплексов уменьшается в e раз [а концентрация свободной примеси составляет $(1-1/e)$ от ее значения в толще кристалла], совпадает с глубиной проникновения водорода в кристалл. В безразмерной записи

$$d = \begin{cases} 2/\sqrt{\pi t}, & \beta t \ll 1, \\ 1/\sqrt{\beta}, & 1/\beta \ll t \ll 1, \\ x_{\text{rp}}(t), & t \gg \ln \frac{\beta}{4}. \end{cases} \quad (38)$$

Плато на профиле комплексов (36) $v = \beta$, обусловленное полным связыванием примесных атомов, простирается до границы области (2), на которой изменяется характер решения. Поэтому за глубину пассивации для $t > \ln \frac{\beta}{4}$ мы приняли положение границы (33).

Для экспериментальной проверки формулы (33) воспользуемся тем, что в переменных

$$\xi = \frac{1}{4} \beta t, \quad \eta = \frac{1}{6} \beta d^2 \quad (39)$$

№ образца	t , ч	C_0 , см ⁻³	d , мкм	Литературный источник
1	0.5	$2.2 \cdot 10^{15}$	1.7	[4] Fig 1, [3] Fig 1, [1] Fig 21a
2	0.5	$9.0 \cdot 10^{15}$	0.9	[3] Fig 1
3	0.5	$2.3 \cdot 10^{17}$	0.5	[3] Fig 1, [1] Fig 21a
4	3.0	$2.3 \cdot 10^{17}$	1.25	[3] Fig 1
5	0.5	$1.4 \cdot 10^{18}$	0.3	[4] Fig 1, [3] Fig 1, [1] Fig 21a, [2] Fig 6
6	3.0	$1.4 \cdot 10^{18}$	0.65	[3] Fig 1, [2] Fig 6

эта зависимость принимает вид

$$\xi = \eta \ln \eta, \quad (40)$$

инвариантный для всех образцов с произвольными значениями C_0 и t , изготовленных из одного материала и гидрогенизированных при одной и той же температуре независимо от величины H_0 . В таблицу сведены литературные данные о глубине пассивации примеси Si в GaAs при 250 °C, полученные $C-V$ -методом как на объемном, так и на эпитаксиальном материале. Во всех случаях $C_0 \gg H_0$.

Из рис. 2 видно, что экспериментальную зависимость размерных величин $C_0 d^2$ от $C_0 t$, построенную в двойном логарифмическом масштабе, действительно удается совместить с кривой (40), положив

$$D = 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}, \quad r_0 = 0.7 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Подтвержденная экспериментально зависимость (40) справедлива для диапазона времен $1 \ll t \ll \frac{k_1 H_0}{k_3}$ и обусловлена сильным различием во временах установления равновесия по двум каналам связывания атомарного водорода. Для времен диффузии, попадающих при любых концентрациях примеси в указанный интервал, реакция образования молекул вблизи поверхности еще находится на начальной стадии и формирует профиль атомарного водорода, а реакция образования комплексов уже равновесна и не играет роли в кинетическом уравнении для $u(x, t)$.

Заметим, что в области, в которой доминирует связывание атомарного водорода в молекулы, концентрация молекулярного водорода не обязательно превышает концентрации остальных компонент. Как следует из формул (33) и (37), такая ситуация возможна только при $t > \beta/4$ на начальном участке профиля, гораздо более узком, чем вся ширина области.

Список литературы

- [1] Pearton 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] Pearton S. J., Dauteront-Smith W. C., Chevallier J., Tu C. W. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. N 8. P. 2821—2827.
- [4] Chevallier J., Dauteront-Smith W. C., Tu C. W., Pearton S. J. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. N 2. P. 108—110.

Государственный научно-исследовательский и
проектный институт
редкометаллической промышленности
Москва

Получена 3.10.1990
Принята к печати 31.01.1991