

Численное моделирование процесса гидрогенизации GaAs

© В.А. Кагадей, Е.В. Нефёдцев[†]

Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук,
634055 Томск, Россия

(Получена 10 декабря 2007 г. Принята к печати 21 апреля 2008 г.)

Проведено моделирование эволюции концентрационных профилей всех типов водородных частиц, носителей заряда и активной легирующей примеси в приповерхностной области GaAs *p*-типа в процессе гидрогенизации. Численный эксперимент выполнен на базе развернутой математической модели с минимальными упрощениями. Обсуждаются закономерности накопления и транспорта частиц водорода и роль в этих процессах электрического поля. Численными и аналитическими расчетами обосновывается малая эффективность образования комплексов водород–(легирующая примесь) при типичных температурах гидрогенизации GaAs ($T > 150^\circ\text{C}$).

PACS: 61.72.Cc, 66.30.Ma, 68.35.bg, 61.72.J_, 61.72.S_

1. Введение

Эксперименты с гидрогенизацией GaAs в водородной плазме или в потоке атомарного водорода (АВ) при изготовлении диодных или транзисторных структур с барьером Шоттки (БШ) показали, что улучшение параметров БШ имеет место в ограниченных диапазонах варьирования температуры подложки, времени гидрогенизации и плотности потока АВ [1–4]. Полной и ясной картины гидрогенизации к настоящему времени не создано. Одним из путей достижения более полного понимания механизмов влияния гидрогенизации на вольт-амперные характеристики, фактор неидеальности и другие параметры БШ является ее теоретическое моделирование.

Моделирование процесса гидрогенизации полупроводников проводилось чаще на примере кремния ([5–10] и др.), реже — на примере GaAs [11–14]. Рассматривались процессы диффузии водорода, образования и распада комплексов водород–(легирующая примесь) [5–13], образования и распада молекул водорода [7,12], учитывалась возможность нахождения водорода в ионизированном состоянии и дрейф ионов во внутреннем электрическом поле [5–10,13].

При расчете профилей концентрации частиц производились различные упрощения. Так, в работах [5,10,11,13] процессы образования и распада комплексов водород–(легирующая примесь) предполагались уравновешенными. Расчет внутреннего электрического поля осуществлялся в приближении локальной электронейтральности [5–7,10] или при более жестком предположении о совпадении профилей носителей заряда и активной примеси [8,9]. При этом в работе [10] предполагалась полная ионизация атомов водорода, а в работах [5–7] степень ионизации атомов водорода определялась положением акцепторного или донорного уровня водорода в запрещенной зоне кристалла, что в общем случае справедливо для однородно распределенной примеси в состоянии термодинамического равновесия.

Следует заметить, что в приповерхностной области кристалла, особенно в начале процесса, система частиц (за исключением носителей заряда) находится в крайне неравновесном состоянии, обусловленном конечной длительностью установления равновесия реакций, высокими градиентами концентраций и сильным электрическим полем, формируемым объемными зарядами большой плотности. Полная эволюция системы частиц в процессе гидрогенизации может оказаться зависимой от развития явлений в этой пространственно-временной области. Цель данной работы — детальное рассмотрение эволюции концентрационных профилей всех типов водородных частиц, носителей заряда, активной легирующей примеси, а также распределения электрического поля в приповерхностной области GaAs. Средством для достижения этой цели является численный эксперимент на базе развернутой математической модели с минимальными упрощениями, без привлечения условия равновесности процессов в системе атомов и ионов и условий локальной электронейтральности.

2. Математическая модель

2.1. Система уравнений

Для определенности рассматривается процесс проникновения водорода в полупроводник *p*-типа. В качестве неизвестных функций выступают концентрации N_i следующих частиц: H^0 (атом водорода), H^+ (положительно заряженный ион водорода), H^- (отрицательно заряженный ион водорода), L^- (отрицательно заряженный ион активной примеси, акцептор), h^+ (основной носитель — дырка), e^- (неосновной носитель заряда — электрон), HH^0 (двухатомный комплекс водорода), HL^0 (комплекс водород–мелкая примесь). Уравнения, описывающие изменение концентраций этих частиц, обусловленные их диффузионно-дрейфовым переносом и взаимодействием между собой, имеют следующий общий формальный

[†] E-mail: nev@lve.hcei.tsc.ru

вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_i}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial N_i}{\partial x} + q_i \mu_i N_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \\ & - \sum_{j=1}^n \sum_{m=1}^n P_{(i \leftarrow jm)} N_j + \sum_{j=1}^n \sum_{m=1}^n P_{(m \rightarrow ij)} N_m \\ & + \sum_{j=1}^n \sum_{m=1}^n R_{(i \leftarrow jm)} N_j N_m - \sum_{j=1}^n \sum_{m=1}^n R_{(m \leftarrow ij)} N_i N_j + G_i, \quad (1) \end{aligned}$$

где индексы i, j, l, m обозначают тип частицы; t — время, отсчитываемое от момента начала гидрогенизации; x — координата, отсчитываемая от поверхности кристалла, подвергаемой обработке потоком водорода; D_i, μ_i, q_i — коэффициент диффузии, подвижность и заряд частицы типа i ; φ — потенциал электрического поля.

Коэффициенты диффузии атомов и ионов водорода полагаются зависимыми от концентрации всех $n' = (H^0, H^+, H^-, L^-, HH^0, HL^0)$ частиц, способных занимать междоузлия кристалла и блокировать их для транспорта водорода (исключая носители заряда):

$$D_i = D_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \left(1 - \frac{1}{N_1} \sum_{j=1}^{n'} N_j\right), \quad (2)$$

где N_1 — концентрация всех междоузлий кристалла, которые могут быть заняты диффундирующими атомами; D_i^0 — предэкспоненциальный множитель; E_i — энергия активации диффузии i -й частицы; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Если суммарная концентрация частиц, перечисленных выше, остается на уровне, намного меньшем концентрации собственных атомов кристалла, то выражение (2) описывает классическую температурную зависимость коэффициента диффузии.

Коэффициенты, характеризующие интенсивность распада сложной частицы m на простые частицы i и j , определяются колебательной частотой комплекса ν_m и энергией активации распада $E_{m \rightarrow ij}$:

$$P_{m \rightarrow ij} = \nu_m \exp\left(-\frac{E_{m \rightarrow ij}}{kT}\right). \quad (3)$$

Как и в работах [5,7,8,11–13,15], будем предполагать, что процесс образования комплексов HH^0 и HL^0 лимитируется диффузией их элементов H^0, H^+, H^-, L^- . В этом случае коэффициенты $R_{m \rightarrow ij}$, характеризующие интенсивности синтеза комплексов m из простых частиц i и j , определяются по формуле [16]

$$R_{m \rightarrow ij} = 4\pi r_{m \rightarrow ij} D_{ij}, \quad (4)$$

где $r_{m \rightarrow ij}$ — характерный радиус взаимодействия частиц j и i при образовании частицы m в процессе их хаотического (диффузионного) движения; $D_{ij} = D_i + D_j$ —

эффективный коэффициент диффузии взаимодействующих частиц.

С учетом выражения (3) все коэффициенты $R_{m \rightarrow ij}$ также могут оказаться функциями концентраций частиц.

Член G_i описывает концентрационно-независимую генерацию частиц. Он отличен от нуля только для носителей заряда. Рождение электронов и дырок в процессе перехода зона–зона происходит парами, поэтому всегда $G_{e^-} = G_{h^+}$.

Полная система уравнений получается добавлением к уравнениям (1) уравнения Пуассона:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_{i=1}^n q_i N_i = 0, \quad (5)$$

где $\varepsilon \varepsilon_0$ — абсолютная диэлектрическая проницаемость полупроводника.

2.2. Граничные и начальные условия

В момент начала гидрогенизации $t = 0$ концентрации всех типов водородсодержащих частиц в объеме полупроводника полагались равными нулю:

$$\begin{aligned} N_{H^0}(x, 0) = N_{H^+}(x, 0) = N_{H^-}(x, 0) \\ = N_{HH^0}(x, 0) = N_{HL^0}(x, 0) = 0. \end{aligned}$$

Известно, что поверхностные состояния полупроводника должны приводить к формированию приповерхностной области изменения потенциала и концентрации носителей заряда (изгибу зон). В данной работе предполагалось, что при достаточно больших плотностях потока ($j_0 > 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$) атомарный водород, активный как химически (способный пассивировать активные поверхностные центры и оборванные связи), так и электрически (способный ионизоваться в полупроводнике), в итоге создаст „свое собственное“ распределение потенциала, на которое исходное распределение поля не окажет существенного влияния. В связи с этим выбранные начальные условия соответствовали состоянию плоских зон с начальным значением концентрации дырок и акцепторов

$$N_{h^+}(x, 0) = N_{L^-}(x, 0) = L_1 = \text{const}$$

и начальным значением потенциала

$$\varphi(x, 0) = -kT \ln(L_1/n_i),$$

где n_i — концентрация собственных носителей заряда.¹

Граница $x = 0$ считалась непроницаемой для всех видов частиц, за исключением нейтральных атомов во-

¹ В данной нормировке значение потенциала численно равно разности между уровнем Ферми легированного полупроводника и уровнем Ферми собственного полупроводника, выраженной в электрон-вольтах.

дорода. Расчеты проводились при условии в точке $x = 0$:

$$D_{\text{H}^0} \frac{\partial N_{\text{H}^0}}{\partial x(0, t)} = j_0 \left[1 - \frac{\sum N_i}{N_1} \right].$$

Здесь параметр j_0 — плотность потока водорода, проникающего в материал извне при условии, что все N_i междоузлий свободны.

Вдали от поверхности полупроводника концентрация частиц полагалась равной начальному значению концентрации, в частности

$$N_{h^+}(\infty, 0) = N_{L^-}(\infty, 0) = L_1,$$

а потенциал равным начальному значению потенциала

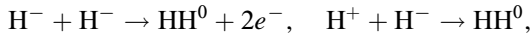
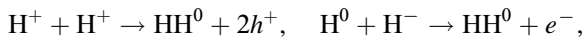
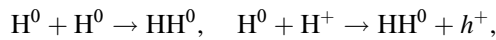
$$\varphi(x, \infty) = -kT \ln(L_1/n_i).$$

Предполагалось также условие полной экранировки электрического поля в объеме полупроводника, $\partial\varphi/\partial x(\infty, t) = 0$.

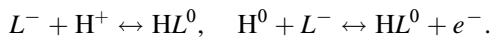
2.3. Параметры уравнений

В уравнениях, представленных в общей форме (1), большинство коэффициентов равны нулю в силу отсутствия соответствующих реакций между частицами. Часть параметров не оказывают существенного влияния на результат, допуская произвольный выбор значений в физически разумных пределах. Значения параметров, определяющие эволюцию профилей концентрации частиц, были взяты из различных литературных источников.

Допускалась возможность образования двухатомных комплексов² (молекул) водорода посредством реакций



а образование и распад комплексов водород–примесь — посредством реакций



Комплексы считались неподвижными:

$$D_{\text{HH}^0} = D_{\text{HL}^0} = 0.$$

Молекулы водорода считались также и термостабильными, т. е. не распадающимися [5,7,8,11–13,15]:

$$\nu_{\text{HH}^0} = 0 \quad \text{или} \quad E_{\text{HH}^0 \rightarrow \text{H}^0\text{H}^0} > 3 \text{ эВ.}$$

² В рамках данной работы для краткости все двухатомные комплексы водорода условно названы молекулами. Однако в GaAs наряду с собственно молекулами, занимающими одно междоузлие, обнаружены также другие стабильные комплексы, в которых ионы водорода занимают смежные междоузлия [17].

Расчет проводился для двух температурных зависимостей $D_{\text{H}}(T)$, представляющих собой нижнюю

$$D_{\text{inf}}(T) [\text{см}^2/\text{с}] = 1.41 \cdot 10^{-2} \exp(1.12/kT)$$

и верхнюю

$$D_{\text{sup}}(T) [\text{см}^2/\text{с}] = 1.54 \cdot 10^{-2} \exp(-0.62/kT)$$

оценки коэффициента диффузии водорода в GaAs [11]. Дрейфовая подвижность ионов водорода определялась из соотношения Эйнштейна $\mu_{\text{H}^+} = q_{\text{H}^+} D_{\text{H}^+} / kT$.

Характеристические радиусы взаимодействия частиц водорода, образующих молекулы, полагались равными $r_{\text{HH}^0 \leftarrow \text{H}^0\text{H}^+} = r_{\text{HH}^0 \leftarrow \text{H}^+\text{H}^+} = r_{\text{HH}^0 \leftarrow \text{H}^0\text{H}^0} = 10^{-8}$ см [12], что по порядку величины соответствует размеру атомов. В качестве характеристического радиуса взаимодействия разноименно заряженных частиц в процессах $\text{HH}^0 \leftarrow \text{H}^- + \text{H}^+$ и $\text{HL}^0 \leftarrow L^- + \text{H}^+$ выбрана его верхняя оценка, равная расстоянию, при котором энергия кулоновского взаимодействия равна средней тепловой энергии ионов [5,7]:

$$r_{\text{HL}^0 \leftarrow \text{H}^+L^-} = r_{\text{HH}^0 \leftarrow \text{H}^+\text{H}^-} = \frac{q_{\text{H}^+}^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT},$$

q_{H^+} — заряд иона H^+ . Параметр распада комплекса $P_{\text{HL}^0 \rightarrow \text{H}^+L^-}$ определялся для акцептора Zn_{Ga} из экспериментальных данных [18]: $\nu_{\text{ZnH}} = 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $E_{\text{ZnH}^0 \rightarrow \text{H}^+\text{Zn}^-} = 1.25$ эВ.

Несмотря на то что часть процессов, связанных с носителями заряда, вследствие большой подвижности электронов и дырок близка к состоянию динамического равновесия, в данной работе все без исключения процессы описывались по единой схеме (1). Это позволило произвести расчеты консервативно, т. е. с соблюдением условий сохранения частиц и зарядов. Однако в литературе чаще даются параметры равновесных процессов в системе носителей зарядов, которые определяются на основе сравнительно простых экспериментов. Поэтому перед проведением расчета требовались предварительные оценки некоторых кинетических коэффициентов уравнений (1).

Следуя работе [7], определим степени ионизации частиц водорода в равновесном состоянии как

$$\frac{N_{\text{H}^+}}{N_{\text{H}^0}} = \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right)$$

и

$$\frac{N_{\text{H}^-}}{N_{\text{H}^0}} = \exp\left(\frac{E_F - E_a}{kT}\right),$$

где E_F — уровень Ферми; E_d и E_a — донорный и акцепторный уровни водорода в GaAs соответственно.

Они соответствуют константам равновесия

$$\frac{P_{H^+ \rightarrow H^0 h^+}}{R_{H^+ \leftarrow h^+ H^0}} = n_i \exp \left[\frac{-(E_d - E_i)}{kT} \right],$$

$$\frac{P_{H^0 \rightarrow H^0 e^-}}{R_{H^+ \leftarrow e^- H^0}} = n_i \exp \left[\frac{-(E_i - E_a)}{kT} \right], \quad (6)$$

где E_i — уровень Ферми собственного полупроводника, приблизительно равный уровню середины запрещенной зоны; n_i — концентрация собственных носителей заряда.

Значения коэффициентов захвата $R_{H^+ \leftarrow h^+ H^0}$, $R_{H^+ \leftarrow e^- H^0}$, $R_{H^0 \leftarrow h^+ H^+}$, $R_{H^0 \leftarrow e^- H^+}$ можно определить как произведение сечения захвата нейтральным (первая пара коэффициентов) или притягивающим центром (вторая пара коэффициентов) на тепловую скорость носителя заряда. С учетом данных по сечениям захвата, приведенных в работе [19], эти значения оказываются на 8–10 порядков величины больше максимального коэффициента из всех коэффициентов захвата, описывающих взаимодействие атомных частиц $R_{HL^0 \leftarrow H^+ L^-} = 2.4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$. Это действительно указывает на высокую скорость реакций в системе носителей заряда. Таким образом, неопределенность в выборе значений коэффициентов R , описывающих захват носителей заряда, не должна влиять на решение уравнений, если коэффициенты P соответствующих обратных процессов определять на основе выражений (6).

Константа равновесия межзонной рекомбинации определялась выражением

$$\frac{G}{R_{0 \leftarrow h^+ e^-}} = n_i^2. \quad (7)$$

При расчетах коэффициент межзонной рекомбинации полагался равным $R_{0 \leftarrow h^+ e^-} = 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$, что соответствует порядку реальных значений в прямозонных полупроводниках при 300 К [20]. В силу того что это значение значительно больше коэффициентов захвата, описывающих взаимодействие атомных частиц, процессы межзонной генерации и рекомбинации также считались уравновешенными, и коэффициент G определялся из выражения (7).

Константы равновесия диффузионных и дрейфовых потоков определялись соотношениями Эйнштейна

$$\frac{D_{h^+}}{\mu_{h^+}} = \frac{kT}{q_{h^+}},$$

$$\frac{D_{e^-}}{\mu_{e^-}} = \frac{kT}{q_{e^-}}. \quad (8)$$

Проведенные в рамках данной работы расчеты показали, что совместное варьирование значений кинетических коэффициентов P и R , а также D и μ в пределах нескольких порядков не влияет на результат, если сохраняются значения отношений (6)–(8). Это характеризует соответствующие процессы как действительно равновесные. В частности, искусственное уменьшение значений D_{h^+} и D_{e^-} совместно с μ_{h^+} и μ_{e^-} в пределах 6–8 порядков

величины, вплоть до значений не менее $\sim 10^3 D_H$ и $\sim 10^3 \mu_{H^+}$, не влияло на картину эволюции концентрационных профилей всех частиц, включая сами носители заряда. Это свойство использовалось для сокращения времени и улучшения устойчивости численного расчета без ущерба точности.

3. Результаты численных расчетов и их обсуждение

На рис. 1 в едином координатном масштабе показаны графики профилей концентрации молекулярного, атомарного и ионизированного водорода в различные моменты времени ($t = 0–300 \text{ с}$) при температуре образца 200°C и плотности потока входящего в полупроводник атомарного водорода $j_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. На рис. 2 в линейном масштабе показаны соответствующие профили концентрации дырок и активной примеси. На рис. 3 даны распределения плотности заряда (в единицах элементарного заряда на единицу объема) и потенциала электрического поля. Результаты расчетов приведены для двух уровней легирования: $L_1 = 10^{16}$ и 10^{17} см^{-3} . В качестве температурной зависимости коэффициента диффузии атомарного и молекулярного водорода выбрана зависимость $D_H(T) = D_{\text{sup}}(T)$.

В первые моменты времени вошедшие в кристалл атомы водорода накапливаются в приповерхностной области. В результате захвата атомами водорода дырок происходит их превращение в ионы. Сформировавшийся плотный слой ионов способствует возникновению зоны обеднения дырками, имеющей избыточный отрицательный заряд. Таким образом, возникает двойной электрический слой с внутренним электрическим полем.

По истечении этапа накопления водорода ($t < 10 \text{ с}$ для $j_0 > 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$) в приповерхностной области профиль нейтральных атомов водорода становится стабильным, что объясняется установлением динамического равновесия между процессами вхождения атомов в материал через поверхность, их диффузионным переносом и реакциями их превращения в ионы и молекулы.

Дальнейшая эволюция системы связана с постепенной компенсацией объемных зарядов и снижением напряженности внутреннего электрического поля. Интенсивность этой стадии гидрогенизации определяется подвижностью ионов в поле двойного электрического слоя (т.е. фактически температурой) и концентрацией заряженных частиц (т.е. фактически уровнем легирования полупроводника).

Смещение границы профиля дрейфующих ионов $x = l_{H^+}$, соответствующей уровню $0.5L_1$, в этих условиях происходит по закону диффузии $l_{H^+} \propto t^{1/2}$, однако отношение $l_{H^+}^2/t$ оказывается более чем на порядок величины выше значения коэффициента диффузии водорода. Диффузионно-подобный характер распространения облака ионов в глубь материала согласуется со многими экспериментальными данными, а также с теоретическими выводами [10].

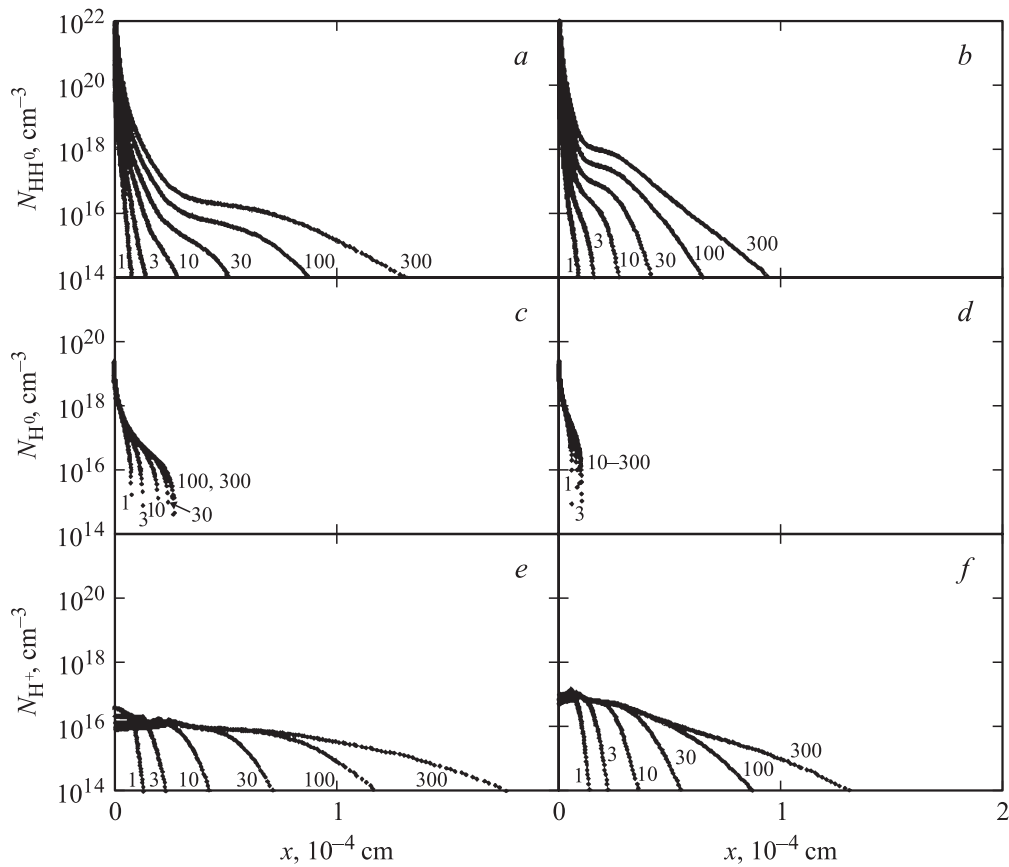


Рис. 1. Распределение концентрации водородных частиц: *a, b* — NH^0 , *c, d* — H^0 и *e, f* — H^+ по глубине для моментов времени $t = 1, 3, 10, 30, 100, 300$ с (соответствуют номерам кривых на рисунках). $T = 200^\circ\text{C}$, $j_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Уровень легирования GaAs: $L_1 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (*a, c, e*); $L_1 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (*b, d, f*).

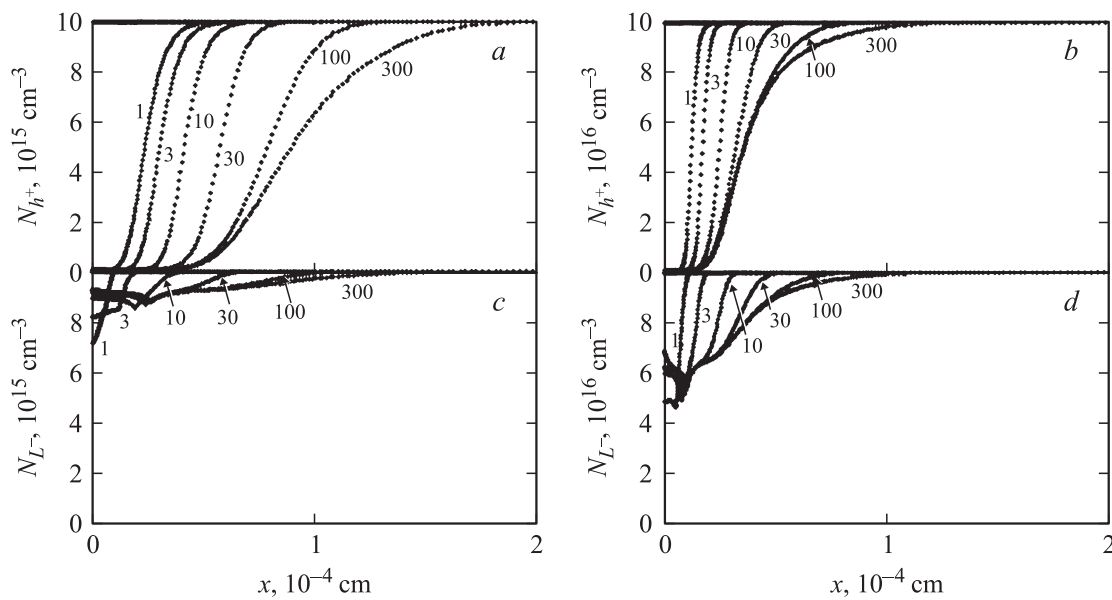


Рис. 2. Распределение концентрации дырок h^+ и активной легирующей примеси L^- по глубине для моментов времени $t = 1, 3, 10, 30, 100, 300$ с (соответствуют номерам кривых на рисунках). $T = 200^\circ\text{C}$, $j_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Уровень легирования GaAs: $L_1 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (*a, c*); $L_1 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (*b, d*).

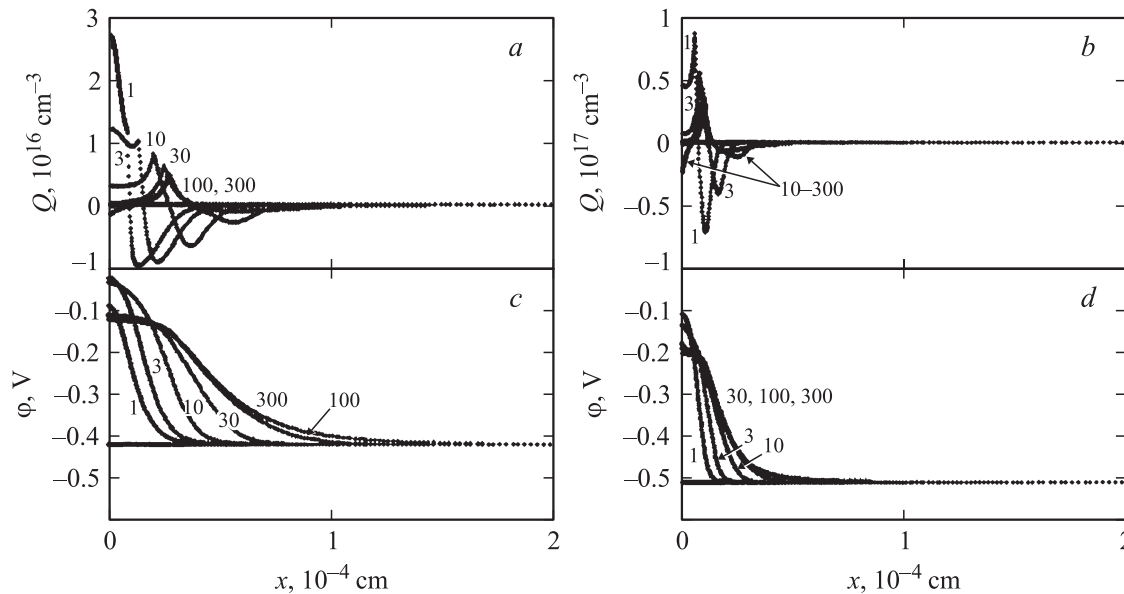


Рис. 3. Распределение концентрации частиц плотности заряда Q и потенциала ϕ по глубине для моментов времени $t = 1, 3, 10, 30, 100, 300$ с (соответствуют номерам кривых на рисунках). $T = 200^\circ\text{C}$, $j_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Уровень легирования GaAs: $L_1 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (a, c); $L_1 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (b, d).

Образование молекул водорода в приповерхностной области интенсифицируется после накопления достаточно большой концентрации атомов водорода на ранних этапах гидрогенизации. В итоге приповерхностная концентрация молекул становится преобладающей. Появление молекул в глубине материала обусловлено в основном их образованием из ионов.

Потенциал и концентрация носителей заряда хорошо соответствуют соотношению распределения Больцмана

$$N_h^+ = n_i \exp(-q_0\phi/kT),$$

где q_0 — элементарный заряд. Это указывает на то, что дырки находятся в состоянии статистического равновесия. Из рис. 3 следует, что на этапе возникновения и существования приповерхностного объемного заряда большой плотности процесс гидрогенизации полупроводника p -типа проводимости способствует приповерхностному изгибу зон вниз. При этом на поверхности уровень Ферми располагается близко к середине запрещенной зоны. В дальнейшем происходит небольшое уменьшение изгиба зон и закрепление уровня Ферми на $0.1\text{--}0.2$ эВ выше уровня середины зоны.

Расчеты показали, что в процессе гидрогенизации, при уровне легирования GaAs, равном $L_1 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, образование комплексов водород-акцептор либо не реализуется (при выборе $D_H(T) = D_{\text{inf}}(T)$), либо происходит слабо (при выборе $D_H(T) = D_{\text{sup}}(T)$) (рис. 2). Иными словами, на этапе гидрогенизации концентрация активной примеси остается всюду и всегда на уровне, близком к значению ее исходной концентрации L_1 .

Увеличение уровня легирования полупроводника L_1 приводит к возникновению более компактных профилей

всех частиц при прочих одинаковых условиях гидрогенизации (рис. 1, 2). Этот факт отмечается в литературе, например в работах [13,21,22]. К такому же выводу приводит простейшая теория диффузии компенсирующей примеси в полупроводниках [10]. Наряду с этим при увеличении уровня легирования повышается степень пассивации примеси (рис. 2, c, d). Количественное обоснование такой связи дано в разд. 4.

Расчеты показали, что гидрогенизация GaAs, описываемая уравнениями (1), не приводит к инверсии проводимости. Более того, при достаточно высоком уровне легирования, по крайней мере превышающем $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$, концентрации неосновных носителей заряда (электронов) и ионов водорода, имеющих одинаковый заряд с ионами легирующей примеси (отрицательно заряженные ионы), пренебрежимо малы по сравнению с концентрацией частиц противоположного знака и не оказывают существенного влияния на весь процесс. В самом деле, как показали расчеты, при $L_1 \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ картина эволюции не изменяется, если из системы уравнений (1) исключить уравнения, записанные относительно N_{e^-} и N_{H^-} , а из оставшихся уравнений — все члены, в которые входят величины N_{e^-} и N_{H^-} (из уравнения, записанного относительно N_{h^+} , следует исключить также G).

Интересно отметить, что при значении плотности внешнего потока АВ, превышающем некоторый порог значений ($j_0 \approx 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ для $T = 200^\circ\text{C}$), дальнейшее увеличение величины падающего потока j_0 на несколько порядков величины не влияет на эволюцию профилей всех частиц при прочих равных условиях. Это связано с тем, что поверхностные слои GaAs оказываются до предела насыщенными молекулами водорода практически с самого начала гидрогенизации. Весь

дальнейший процесс идет в условиях блокировки потока водорода через границу раздела молекулами водорода. Блокировка стабилизирует граничную концентрацию водородных частиц на уровне значения концентрации междоузлий кристалла N_I . Такой режим введения водорода рассматривался нами ранее в упрощенной модели гидrogenизации слабо легированного полупроводника [23].

4. Оценки степени пассивации примеси

Пассивация мелких доноров и акцепторов в GaAs в процессе гидrogenизации экспериментально изучалась в ряде работ [21,22,24–27]. Показано, что параллельно с уменьшением концентрации носителей заряда растет их подвижность и исчезает люминесценция, связанная с мелкими примесями. Это свидетельствует о том, что примеси теряют электрическую активность в основном вследствие их непосредственного связывания с ионами водорода.

Расчеты показали, что при выборе в качестве температурной зависимости коэффициента диффузии $D_{\text{inf}}(T)$ степень пассивации примеси для типичных уровней легирования $L_I \approx 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ оказывается ничтожно малой при любой температуре образца. При выборе $D_{\text{H}}(T) = D_{\text{sup}}(T)$ пассивация примеси для $L_I = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, хоть и имеет место, но она незначительна (рис. 2, *c*). Лишь для $L_I = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при введении водорода в GaAs некоторая значимая часть примеси оказывается пассивированной (рис. 2, *d*).

Для оценки условий эксперимента, при которых возможна существенная пассивация примеси, нет необходимости прибегать к сложным численным расчетам. Достаточно рассмотреть одно из уравнений системы (1), записанное относительно концентрации комплексов примесь–водород:

$$\frac{\partial N_{\text{HL}^0}}{\partial t} = R_{\text{HL}^0 \leftarrow \text{H}^+ \text{L}^-} N_{\text{H}^+} N_{\text{L}^-} - P_{\text{HL}^0 \rightarrow \text{H}^+ \text{L}^-} N_{\text{HL}^0}. \quad (9)$$

Это уравнение, как часть, входит практически во все математические модели, описывающие процесс гидrogenизации (см., например, [5–13]). Первый член в правой части уравнения описывает исчезновение активной примеси в процессе взаимодействия с подвижными ионами водорода, приводящего к образованию нейтральных комплексов HL^0 . Второй член описывает обратный процесс распада комплексов HL^0 .

Оценим равновесные условия, при которых имеет место существенная пассивация примеси, полагая $\partial N_{\text{HL}^0} / \partial t = 0$. Будем считать, что пассивация примеси существенна, если имеется такая область кристалла, где концентрация активной примеси в 10 раз меньше концентрации пассивированной примеси. Из уравнения (9) для условия равновесия имеем

$$\frac{P_{\text{HL}^0 \rightarrow \text{H}^+ \text{L}^-}}{R_{\text{HL}^0 \leftarrow \text{H}^+ \text{L}^-}} = \frac{N_{\text{H}^+} N_{\text{L}^-}}{N_{\text{HL}^0}}. \quad (10)$$

Оценка границ температурного диапазона существенной пассивации примеси для GaAs с различным уровнем легирования и для разных предполагаемых температурных зависимостей коэффициента диффузии атомов водорода

| Тип температурных зависимостей коэффициента диффузии | $L_I = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ | | $L_I = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ | |
|--|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| | T_{max}, K | T_{min}, K | T_{max}, K | T_{min}, K |
| $D_{\text{H}}(T) = D_{\text{sup}}(T)$ | 364 | 313 | 412 | 284 |
| $D_{\text{H}}(T) = D_{\text{inf}}(T)$ | 113 | 436 | 175 | 378 |

Если $N_{\text{L}^-} < 0.1 N_{\text{HL}^0}$, то условие для константы равновесия реакции имеет вид

$$\frac{P_{\text{HL}^0 \rightarrow \text{H}^+ \text{L}^-}}{R_{\text{HL}^0 \leftarrow \text{H}^+ \text{L}^-}} = 0.1 N_{\text{H}^+}. \quad (11)$$

Подставляя в (11) выражения (3) и (4), получим верхнюю границу температурного диапазона, при котором возможна существенная пассивация примеси:

$$T_{\text{max}} = \frac{E_{\text{HL}^0 \rightarrow \text{H}^+ \text{L}^-} - E_{D_{\text{H}}}}{k \ln \left(\frac{v_{\text{HL}^0}}{0.4 \pi r_{\text{HL}^0 \leftarrow \text{H}^+ \text{L}^-} D_{\text{H}} N_{\text{H}^+}} \right)}. \quad (12)$$

С практической точки зрения важно также знать, насколько быстро достигается равновесная концентрация пассивированной примеси. При чрезмерно низких температурах характеристическое время процесса пассивации τ может значительно превысить время эксперимента, что также не позволит добиться существенной пассивации. Характеристическое время τ оценим из уравнения (9), полагая второй член в правой части равным нулю. Из полученного уравнения

$$\frac{\partial N_{\text{L}^-}}{\partial t} = R_{\text{HL}^0 \leftarrow \text{H}^+ \text{L}^-} N_{\text{H}^+} N_{\text{L}^-} \quad (13)$$

следует

$$\tau = \frac{1}{R_{\text{HL}^0 \leftarrow \text{H}^+ \text{L}^-} N_{\text{H}^+}}. \quad (14)$$

Будем считать, что вторым необходимым условием существенной пассивации является условие $\tau < \tau_{\text{max}} = 10^4 \text{ с} = 2.8 \text{ ч}$. После подстановки выражения (4) в (14) это условие приводит к выражению для нижней границы температурного диапазона, в котором возможно достижение существенной пассивации за практически приемлемое время:

$$T_{\text{min}} = \frac{E_{D_{\text{H}}}}{k \ln (4 \pi r_{\text{HL}^0 \leftarrow \text{H}^+ \text{L}^-} D_{\text{H}^0} N_{\text{H}^+} \tau_{\text{max}})}. \quad (15)$$

Исходя из предложенных критериев, в таблице даны значения T_{max} и T_{min} , рассчитанные для двух температурных зависимостей коэффициента диффузии $D_{\text{H}}(T) = D_{\text{sup}}(T)$ и $D_{\text{H}}(T) = D_{\text{inf}}(T)$ и двух уровней легирования полупроводника $L_I = 10^{16}$ и 10^{17} см^{-3} (предполагается $N_{\text{H}^+} = L_I$). В таблице приведены два значения T_{max} и T_{min} для соответствующей комбинации параметров.

Из таблицы видно, что для зависимости $D_H(T) = D_{\text{sup}}(T)$ существует вполне определенный температурный диапазон, в котором возможна существенная пассивация примеси. Этого нельзя сказать для зависимости $D_H(T) = D_{\text{inf}}(T)$. При этом для $D_H(T) = D_{\text{sup}}(T)$ температурный диапазон существенной пассивации увеличивается с ростом уровня легирования.

5. Заключение

Анализ результатов проведенных расчетов показал, что входящий в кристалл атомарный водород образует слабо развитый вглубь стабильный приповерхностный профиль, из которого формируются профиль молекулярного водорода с высокой приповерхностной концентрацией и наиболее развитый вглубь кристалла профиль ионов водорода. В формировании профиля ионов большую роль играет электрическое поле, возникающее на первых этапах накопления и ионизации атомов в приповерхностной области. С течением времени, в связи с проникновением вглубь кристалла, напряженность поля уменьшается. Этот процесс самосогласован и практически не зависит от интенсивности внешнего потока атомов при условии, что эта интенсивность достаточна (избыточна) для пополнения приповерхностного резервуара атомов водорода. Тот избыток поступающих в кристалл атомов водорода, который не пополняет поток ионов, превращается в двухатомные стабильные комплексы (молекулы).

Численные расчеты и аналитические оценки свидетельствуют о том, что температурные условия, при которых реализуется на практике введение водорода в GaAs ($T > 150^\circ\text{C}$), неприемлемы для процесса интенсивного образования комплексов водород–примесь. Отсюда можно сделать вывод о том, что пассивация примеси в основном происходит не в процессе гидрогенизации, а после ее окончания, в ходе остывания образца.

В настоящее время нами ведутся работы по моделированию полного цикла „гидрогенизация–охлаждение“ образца. Первые результаты подтвердили наличие интенсивных процессов пассивации примеси в ходе снижения температуры образца.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 05-08 33555-а.

Список литературы

- [1] A. Paccagnella, A. Callegari, E. Latta, M. Gasser. Appl. Phys. Lett., **55**, 259 (1989).
- [2] В.Г. Божков, В.А. Кагадей, Н.А. Торхов. ФТП, **32**, 1343 (1998).
- [3] Н.А. Торхов. ФТП, **36**, 437 (2002).
- [4] В.А. Кагадей, Е.В. Нефёдцев, Д.И. Проскуровский, С.В. Романенко, Л.С. Широкова. Письма ЖТФ, **29**, 27 (2003).
- [5] О.В. Александров. ФТП, **36**, 24 (2002).

- [6] R. Rizk, P. de Mierry, D. Ballutaud, M. Aucouturier, D. Mathiot. Phys. Rev. B, **44**, 6141 (1991).
- [7] D. Mathiot. Phys. Rev. B, **40**, 5867 (1989).
- [8] J. Weber, S. Knack, O.V. Feklisova, N.A. Yarykin, E.B. Yakimov. Microelectronic Eng., **66**, 320 (2003).
- [9] O. Feklisova, S. Knack, E.B. Yakimov, N. Yarykin, J. Weber. Physica B, **308–310**, 213 (2001).
- [10] Е.Д. Горнушкина, Р.Ш. Малкович. Электрон. техн. Материалы, вып. 7 (261), 73 (1991).
- [11] R.A. Morrow. J. Appl. Phys., **66**, 2973 (1989).
- [12] Н.С. Рыгова. ФТП, **25**, 990 (1991).
- [13] M.C. Wagoner, J.R. Botha, A.W.R. Leitch. Phys. Rev., **60** (3), 1752 (1959).
- [14] J. Mimila-Arroyo, S.W. Bland. Modern Phys. Lett. B, **15** (17–19), 585 (2001).
- [15] T. Zundel, J. Weber. Phys. Rev. B, **43**, 4361 (1991).
- [16] П. Эткинс. *Физическая химия* (М., Мир, 1980) т. 2.
- [17] A. Bonapasta, M. Capizzi, P. Giannozzi. Phys. Rev. B, **59**, 4869 (1999).
- [18] S.J. Pearton, C.R. Albenathy, J. Lopata. Appl. Phys. Lett. **59** (27), 3571 (1991).
- [19] Ж. Бургун, М. Ланно. *Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты* (М., Мир, 1985).
- [20] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [21] S.J. Pearton, W.C. Dautremont-Smith, J. Chevallier, C.W. Tu, K.D. Cummings. J. Appl. Phys., **58** (8), 2821 (1986).
- [22] J. Chevallier, W.C. Dautremont-Smith, C.W. Tu, S.J. Pearton. Appl. Phys. Lett., **47** (2), 108 (1985).
- [23] V.A. Kagadei, E.V. Nefyodtsev, D.I. Proskurovsky. J. Vac. Sci. Technol. A, **19** (4), 1871 (2001).
- [24] J. Weber, S.J. Pearton, W.C. Dautremont-Smith. Appl. Phys. Lett., **49** (18), 1181 (1985).
- [25] А.А. Балмашнов, К.С. Головановский, Э.К. Кампс, Э.М. Омеляновский, А.Я. Поляков. Письма ЖТФ, **12**, 1486 (1986).
- [26] Э.М. Омеляновский, А.В. Пахомов, А.Я. Поляков. ФТП, **21**, 842 (1987).
- [27] B. Pajot. Inst. Phys. Ser., № 95, Chap. 7, 437 (1989).

Редактор Т.А. Полянская

Numerical modeling of GaAs hydrogenation process

V.A. Kagadei, E.V. Nefyodtsev

High Current Electronics Institute,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
634055 Tomsk, Russia

Abstract Simulation of the evolution of concentration profiles for all types of hydrogen particles, charge carriers and doping impurity in the nearsurface region of *p*-type GaAs during hydrogenation has been carried out. The numerical experiment was done on the basis of detailed mathematical model with the minimum simplifications. The regularities of accumulation and transport of hydrogen particles and the role of electric field in these processes are discussed. Numerical and analytical calculations demonstrate a small efficiency of formation of hydrogen complexes at typical hydrogenation temperatures GaAs ($T > 150^\circ\text{C}$).