

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ**SEMICONDUCTOR PHYSICS**

УДК 621.315.592

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ РОДИЯ И ИРИДИЯ НА
ЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ SI-SiO₂ СТРУКТУР**

Далиев Хожакбар Султанович, д.ф.-м.н., профессор, декан Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан.

*Йулчиев Шахриёр Хусанович**, к.ф.-м.н., доцент Андижанского государственного университета, Андижан, Узбекистан. e-mail: shyulchiyev1970@mail.ru.

Мансуров Хотамжон Жўраевич, к.ф.-м.н., доцент Андижанского государственного университета, Андижан, Узбекистан.

Аннотация. Обнаружено, что легирование полупроводниковой подложки атомами Rh и Ir ведет к увеличению значений плотности поверхностных состояний на границе раздела Si-SiO₂. Определено, что поверхностные состояния, обусловленные наличием примесей Rh и Ir, являются эффективными генерационными центрами.

Ключевые слова: полупроводник, кремний, кремний-диоксид, подложка, амфотерная примесь, родий, иридий, граница раздела.

**INFLUENCE OF RHODIUM AND IRIDIUM IMPURITY ATOMS ON THE
CAPACITIVE CHARACTERISTICS OF SI-SiO₂ STRUCTURES**

Daliev Khojakbar Sultanovich, Dr. of Phys. and Math. Sc., Professor, Dean of National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan.

*Yulchiev Shakhriyor Khusanovich**, Cand. of Phys. and Math. Sc., Ass. Professor of Andijan State University, Andijan, Uzbekistan. e-mail: shyulchiyev1970@mail.ru.

Mansurov Xotamjon Juraevich, Cand. of Phys. and Math. Sc., Ass. Professor of Andijan State University, Andijan, Uzbekistan.

Abstract. It was found that the doping of the semiconductor substrate with Rh and Ir atoms leads to the increase in the density of surface states at the Si – SiO₂ interface. It is determined that the surface states, due to the presence of the impurities Rh and Ir are effective generation centers.

Keywords: semiconductor, silicon, silicon dioxide, substrate, amphoteric impurity, rhodium, iridium, interface.

1. Введение

Известно, что взаимодействие атомов примеси, введенной в полупроводниковую подложку с собственными дефектами переходного слоя на границе раздела полупроводник – диэлектрик, может существенным образом влиять на её

электрофизические характеристики [1]. Исследования влияния амфотерных примесей родия (Rh) и иридия (Ir) на характеристики границы раздела кремний-диоксид кремния, получаемой термическим окислением поверхности Si, показывают, что легирование полупроводниковой подложки атомами этих элементов позволяет управлять свойствами границы раздела Si-SiO₂ [2,3].

Поскольку атомы Rh и Ir имеют сходную конфигурацию внешних электронных оболочек (4d⁸ и 5s¹ для Rh и 5d⁷ 6s² для Ir) и близкие значения ионных радиусов (порядка 0,65 Å) [4] можно предположить, что взаимодействие этих примесей с дефектами полупроводниковой подложки и переходного слоя МДП-структур должны определяться одними и теми же механизмами.

В связи с этим в данной работе приводятся результаты исследований влияния Rh и Ir на ёмкостные характеристики МДП-структур.

2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы формировались при термическом окислении кремниевой подложки, предварительно легированной примесями Rh и Ir. Окисление проводилось в хлорсодержащей среде при температуре 900°C. Толщина полученного слоя SiO₂ составляла 900÷1000 Å. Управляющий электрод площадью 2 мкм² наносился на поверхность SiO₂ путем вакуумного напыления алюминия. На противоположной стороне структуры формировались омические контакты к кремниевой подложке. В качестве подложки использовались пластины *n*-Si марки КЭФ-15 с кристаллографической ориентацией (100).

Измерение электрофизических характеристик границ раздела исследуемых образцов проводилось при помощи методов высокочастотных *C-V* характеристик и изотермической релаксации ёмкости. Для выявления эффектов, связанных с влиянием примеси Rh и Ir, те же измерения проводились и для контрольных структур, изготовленных путем аналогичных термообработок и окисления на основе нелегированного кремния.

3. Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что в легированных структурах темновые *C-V* характеристики сдвинуты по сравнению с контрольными в сторону отрицательных напряжений (рис. 1), что свидетельствует об увеличении положительного заряда на границе раздела Si- SiO₂.

На рис. 2 приведены спектры распределения плотности поверхностных состояний по ширине запрещенной зоны кремния, легированного Rh и Ir и контрольных структур. Из представленных зависимостей видно, что введение примесей Rh и Ir в кремниевую подложку ведет к увеличению значений плотности поверхностных состояний и усложнению спектра их распределения. Так, в структурах с примесью родия наблюдаются локальные пики в распределении плотности поверхностных состояний при энергиях $E_c - 0.16$ эВ, $E_c - 0.34$ эВ и $E_c - 0.55$ эВ, а в структурах с примесью иридия аналогичные пики наблюдаются при энергиях $E_c - 0.33$ эВ и $E_c - 0.55$ эВ.

Следует заметить, что высота пиков в легированных структурах меняется от образца к образцу в пределах 40÷50%, что указывает на неоднородность параметров приповерхностного слоя у границы раздела Si-SiO₂.

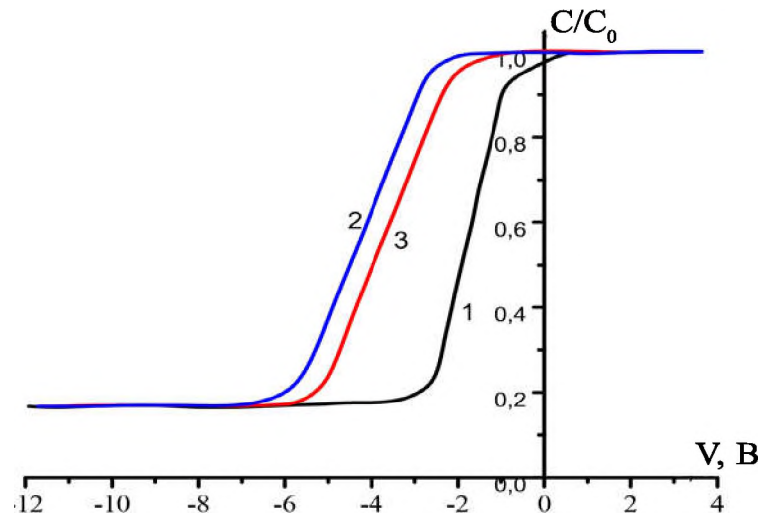


Рис. 1. C-V характеристики контрольных МОП-структур (кривая 1) и структур, легированных родием (кривая 2) и иридием (кривая 3)

Также обращает на себя внимание совпадение значений энергий, при которых наблюдаются максимумы в распределении плотности состояний и близкие по абсолютным значениям изменения величины поверхностного заряда в структурах, легированных Rh и Ir, что подтверждает высказанное ранее предположение о сходных механизмах, определяющих поведение указанных примесей в переходном слое у границы раздела.

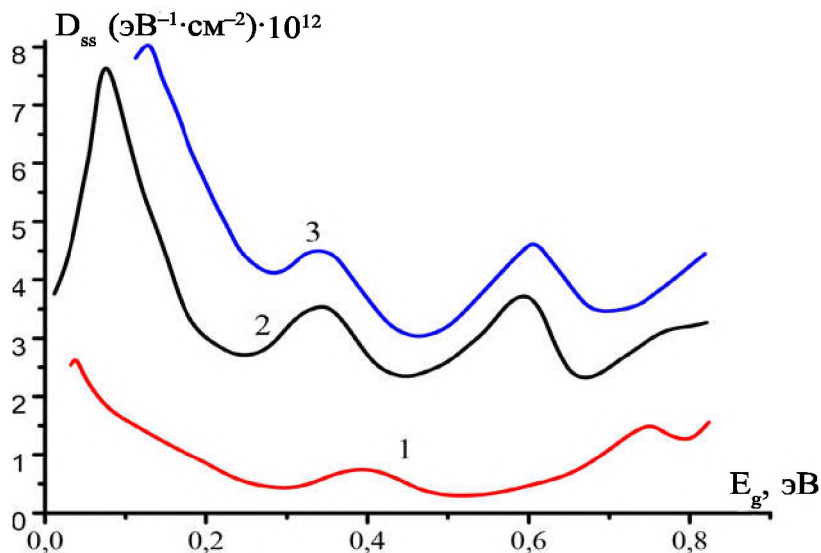


Рис. 2. Спектры распределения плотности поверхностных состояний по ширине запрещенной зоны кремния для нелегированных структур (кривая 1), структур, легированных родием (кривая 2) и иридием (кривая 3)

Кроме того, энергетическое положение максимумов плотности поверхностных состояний в легированных структурах совпадает с приведенными в работе [5–7] значениями энергии ионизации примесных центров, создаваемых родием и иридием в запрещенной зоне Si ($E_c - 0,33$ эВ и $E_c - 0,55$ эВ для Rh и $E_c - 0,32$ эВ и $E_c - 0,58$ эВ для Ir). Это указывает на примесный характер данных пиков, обусловленных наличием атомов Rh и Ir на границе раздела Si-SiO₂. Наличие же

максимума плотности поверхностных состояний при энергиях $E_c - 0,16$ эВ может быть обусловлено собственными дефектами кремниевой подложки и переходного слоя у границы раздела (например, А-центрами), возникающими в процессе термообработки, связанными с диффузией примеси и термическим окислением. Более высокая температура диффузии Rh приводит к увеличению концентрации таких дефектов. Поэтому в структурах, легированных Rh, этот локальный максимум ярко выражен, а в структурах, легированных иридием, практически отсутствует. Отметим также, что атомы примеси Rh и Ir могут создавать энергетические уровни и в нижней половине запрещенной зоны Si, однако их возникновение сильно зависит от условий диффузионного легирования, последующего охлаждения и термообработки [7]. Поэтому в спектре поверхностных состояний исследованных структур однозначно установить их не удастся.

На рис. 3 представлены типичные кривые изотермической релаксации ёмкости для контрольных и легированных Rh и Ir структур, измеренные при температуре 0°C . Измерения проводились при подаче на структуру, находящуюся в состоянии инверсии при напряжении V_1 , импульса напряжения ΔV , переводящего её в состояние более глубокой инверсии. Значения V_1 определялись из экспериментальных $C-V$ зависимостей как значения напряжения, соответствующие абсолютному минимуму ёмкости, и составляли $V_1 = -6 \div -8$ В для контрольных структур и $V_1 = -10 \div -12$ В для структур, легированных примесями Rh и Ir.

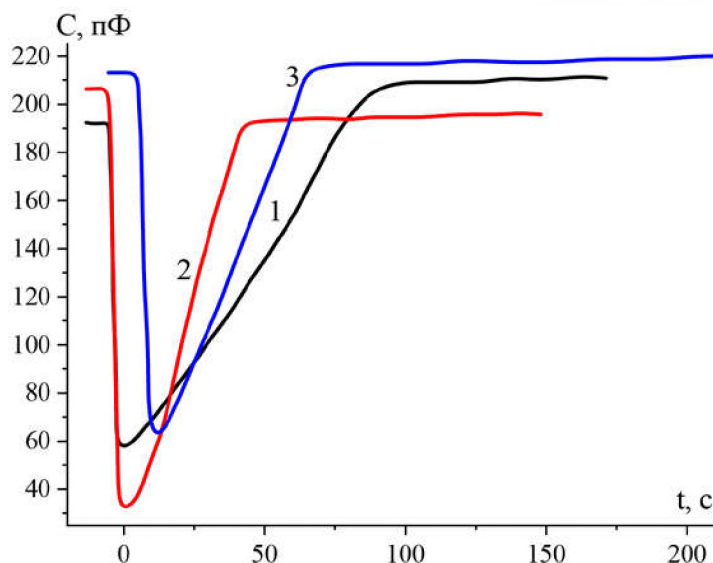


Рис. 3. Релаксация неравновесных емкостей исследуемых структур: нелегированные структуры-1, структуры, легированные родием-2 и структуры, легированные иридием -3

Как видно из рис. 3, скорость релаксации неравновесной ёмкости в легированных структурах больше, чем в контрольных.

На рис. 4 представлены те же зависимости, построенные в координатах

$$\frac{1}{C_\infty} \left(\frac{C_\infty}{C(t)} - 1 \right) \text{ и } \frac{1}{C^3} \cdot \frac{dC(t)}{(t)dt}.$$

Сравнение значений s_g и τ_g , определенных по формулам

$$s_g = \frac{C_0 N_D \epsilon_0 \epsilon}{n_i} \quad (1)$$

$$\tau_g = \frac{n_i}{C_0 N_D \alpha} \quad (2)$$

показало, что в легированных структурах значения как поверхностных, так и объемных генерационных токов больше по сравнению с такими же токами в контрольных (нелегированных) образцах.

Здесь s_g – величина скорости поверхностной генерации, C_0 – постоянная емкости диэлектрика, N_D – концентрация ионизированных доноров, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая проницаемость полупроводника, η_1 – коэффициент термического выброса электронов, τ_g – генерационное время жизни, α – угловой коэффициент, $C(t)$ – мгновенное значение емкости, C_∞ – ёмкость структуры в равновесном состоянии после завершения процесса релаксации.

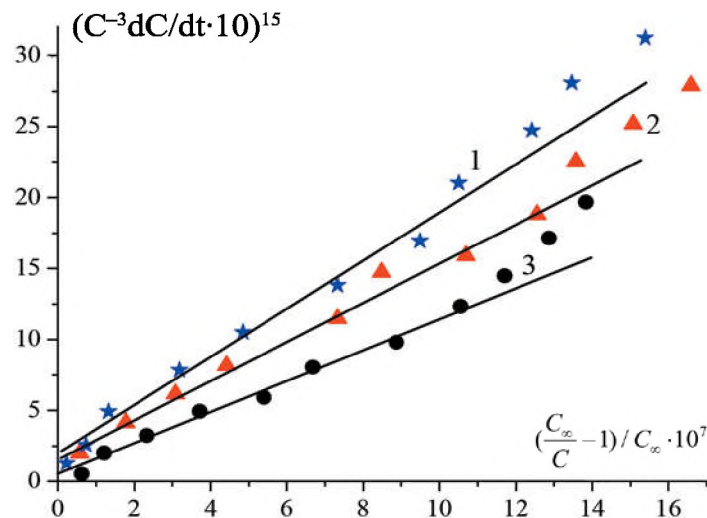


Рис. 4. Релаксационные зависимости неравновесной емкости, обработанные согласно [8,9], контрольных структур (1), структур, легированных родием (2) и иридием (3)

Так, значения скорости поверхностной генерации составляли 2–5 см/с и 7–15 см/с для контрольных и легированных структур, соответственно. При этом в легированных структурах наблюдается корреляция между значениями s_g и высотой максимумов в распределении плотности поверхностных состояний. Это свидетельствует о том, что поверхностные состояния, обусловленные наличием примесей Rh и Ir у границы раздела Si-SiO₂, являются эффективными центрами генерации неосновных носителей заряда.

Изменения значения генерационного времени жизни не столь значительны. Значения τ_g лежат в пределах $6 \cdot 10^{-7}$ – $1,3 \cdot 10^{-6}$ с и $\tau_g = (3 \div 4) \cdot 10^{-7}$ с для контрольных и легированных структур, соответственно. Наблюдаемое значительно слабое влияние примесей Rh и Ir на генерационное время жизни может быть обусловлено тем, что при термическом окислении Si происходит перераспределение примесей в полупроводниковой подложке [10,11]. При этом концентрация Rh и Ir у границы раздела Si-SiO₂ становится выше, чем в объеме полупроводника. Такое перераспределение может быть связано с различием коэффициентов диффузии примесей в полупроводниковой подложке и в растущем слое SiO₂. Поскольку коэффициент диффузии Rh и Ir в SiO₂ меньше, чем в Si, то в процессе термического окисления примесь выталкивается из растущего слоя SiO₂ и ее концентрация в приграничном слое Si возрастает по сравнению с концентрацией в объеме полупроводника. Поэтому число генерационных центров, создаваемых атомами примесей Rh и Ir на границе раздела Si-SiO₂, превышает их число в прилегающей к границе раздела ОПЗ полупроводника.

4. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружено, что легирование полупроводниковой подложки атомами Rh и Ir ведет к увеличению значений плотности поверхностных состояний на границе раздела Si-SiO₂. Совпадение энергетического положения максимумов плотности поверхностных состояний с энергиями ионизации глубоких центров, создаваемых атомами Rh и Ir в запрещенной зоне Si, свидетельствует о том, что наблюдаемое увеличение поверхностного заряда обусловлено присутствием атомов примеси Rh и Ir в переходном слое на границе раздела Si-SiO₂. Обнаруженная в кремнии разница между значениями локальных максимумов плотности поверхностных состояний и значениями скоростей поверхностной генерации свидетельствует о том, что поверхностные состояния, обусловленные наличием примеси Rh и Ir на границе раздела, являются эффективными генерационными центрами. Более значительное увеличение поверхностных генерационных токов по сравнению с объемными в легированных структурах объясняется процессами перераспределения примеси в полупроводниковой подложке при ее термическом окислении.

Литература

1. Berman L.S., Lebedev A.A. *Emkostnaja spektroskopiya glubokih centrov v poluprovodnikakh* [Capacitive spectroscopy of deep centers in semiconductors], 1981, Publ. Nauka, p. 176. (In Russ.)
2. Vlasov S.I., Zajnabidinov S.Z., Nasirov A.A. *Vliyanie irridiya na tenzochustvitel'nost' MDP-struktur* [The influence of irridium on the stress sensitivity of MIS-structures]. *Izvestiya AN UzSSR* [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR], 1988, no. 2, pp.58-60. (In Russ.)
3. Vlasov S.I., Nasirov A.A., Zajnabidinov S.Z., Parchinskij P.B., Abduazimov V. *Vliyanie protonnogo oblucheniya na plotnost' poverhnostnyh sostoyanii v MDP-strukturah s primes'yu Rh* [Influence of proton irradiation on the density of surface states in MIS-structures with Rh impurity] *Uzbekskii fizicheskii zhurnal* [Uzbek Physical Journal]. 1994, no. 2, pp. 31-33. (In Russ.)
4. Novikov I.I., Rozin K.M. *Kristallografiya i defekty kristallicheskoj reshetki* [Crystallography and lattice defects], 1990, Moscow, Publ. Metallurgiya, p. 336. (In Russ.)
5. Akchurin R.H., Andrianov D.G., Berman L.S. and others. *Fizika i materialovedenie poluprovodnikov s glubokimi urovnyami* [Physics and materials science of semiconductors with deep levels] edited by Fistul V.I. 1987, Moscow, Publ. Metallurgiya, p. 232. (In Russ.)
6. Junusov M.S. *Fizicheskie yavleniya v kremnii, legirovannom elementami platinovoi gruppy* [Physical phenomena in silicon doped with platinum-group elements], 1987, Tashkent, Publ. Fan, p. 232. (In Russ.)
7. Junusov M.S., Ahmadaliev A., Oksengendler B.L., Begmatov A. *O nekotoryh zakonornostyah elektronnoogo spektra primesnyh centrov d-elementov v kremnii* [On some of the regularities of the electronic spectrum of the impurity centers of d-elements in silicon]. *FTP* [Physics and Technology of Semiconductors], 1995, vol. 29, no. 4, pp.714-717. (In Russ.)
8. Zeabst M. Relaxation effekte on Halbleiter-Isolator -Crenzfachen. *Zs angew Physz.* 1966, vol. 22, no. 1, pp.3039-3096.
9. Kang J.S., Schroder D.K. The Pulsed MIS capasitor. *Phys St Sol fa.* 1985, vol.89, no. 13, pp.13-43.
10. Vlasov S.I., Zajnabidinov S.Z., Karimov I.N., Nasirov A.A. *Vliyanie Rh na parametry MDP-struktur* [The influence of Rh on the parameters of MDP-structures]. *FTP* [Physics and Technology of Semiconductors], 1987, vol. 21. no. 4, pp.762-764. (In Russ.)
11. Vlasov S.I. *Vliyanie primesei na parametry granicy razdela Si-SiCb* [Influence of impurities on the parameters of the Si-SiCb interface]. *Fizika poluprovodnikov i kristallov* [Physics of semiconductors and crystals], 1990, Tashkent, Publ. TashGU, pp. 67-71. (In Russ.)

1. Introduction

It is known that the interaction of impurity atoms introduced into a semiconductor substrate with intrinsic defects of the transition layer at the semiconductor - insulator interface can significantly affect its electrophysical characteristics [1]. Studies of the effect of amphoteric impurities of rhodium (Rh) and iridium (Ir) on the characteristics of the silicon-silicon dioxide interface obtained by thermal oxidation of the Si surface show that doping the semiconductor substrate with atoms of these elements allows one to control the properties of the Si-SiO₂ interface [2, 3].

Since the Rh and Ir atoms have a similar configuration of the outer electron shells (4d⁸ and 5s¹ for Rh and 5d⁷ 6s² for Ir) and close ionic radii (of the order of 0,65 Å) [4], we can assume that the interaction of these impurities with defects in the semiconductor substrate and the transition layer of MIS structures should be determined by the same mechanisms.

In this regard, this paper presents the results of studies of the effect of Rh and Ir on the capacitive characteristics of MIS structures.

2. Experiment

The samples under study were formed during the thermal oxidation of a silicon substrate preliminarily doped with Rh and Ir impurities. The oxidation was carried out in a chlorine-containing medium at a temperature of 900°C. The thickness of the obtained SiO₂ layer was 900–1000 Å. A control electrode with an area of 2 μm² was deposited on the surface of SiO₂ by vacuum deposition of aluminum. On the opposite side of the structure, ohmic contacts formed to the silicon substrate. SEP-15 (КЭФ-15) n-Si wafers with a crystallographic orientation of (100) were used as a substrate.

The electrophysical characteristics of the interfaces between the studied samples were measured using high-frequency C – V characteristics and isothermal capacitance relaxation methods. To identify effects associated with the influence of Rh and Ir impurities, the same measurements were performed for control structures made by similar heat treatments and oxidation based on undoped silicon.

3. Results and discussion

Studies have shown that dark C – V characteristics in doped structures are shifted towards negative voltages as compared with the control ones (Fig. 1), which indicates an increase in the positive charge at the Si – SiO₂ interface.

In fig. 2 shows the spectra of the density distribution of surface states over the band gap of silicon doped with Rh and Ir and control structures. It can be seen from the presented dependences that the introduction of Rh and Ir impurities into the silicon substrate leads to an increase in the density of surface states and a more complicated spectrum of their distribution. For example, localized peaks are observed in structures with a rhodium impurity in the distribution of the density of surface states at energies $E_c - 0.16$ eV, $E_c - 0.34$ eV, and $E_c - 0.55$ eV, while similar peaks are observed in structures with an iridium impurity at energies $E_c - 0.33$ eV and $E_c - 0.55$ eV.

It should be noted that the height of the peaks in the doped structures varies from 40 to 50% from sample to sample, which indicates the heterogeneity of the surface layer parameters at the Si – SiO₂ interface.

Also noteworthy is the coincidence of the energies at which there are maxima in the distribution of the states density and changes in the surface charge close in absolute values in the

structures doped with Rh and Ir, which confirms the earlier assumption about similar mechanisms that determine the behavior of these impurities in the transition layer at the interface.

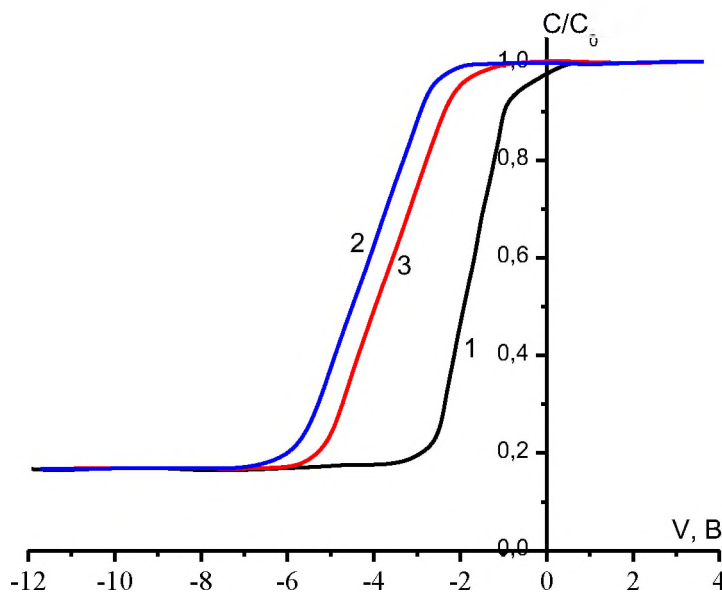


Fig. 1. *C – V characteristics of control MOS structures (curve 1) and structures doped with rhodium (curve 2) and iridium (curve 3)*

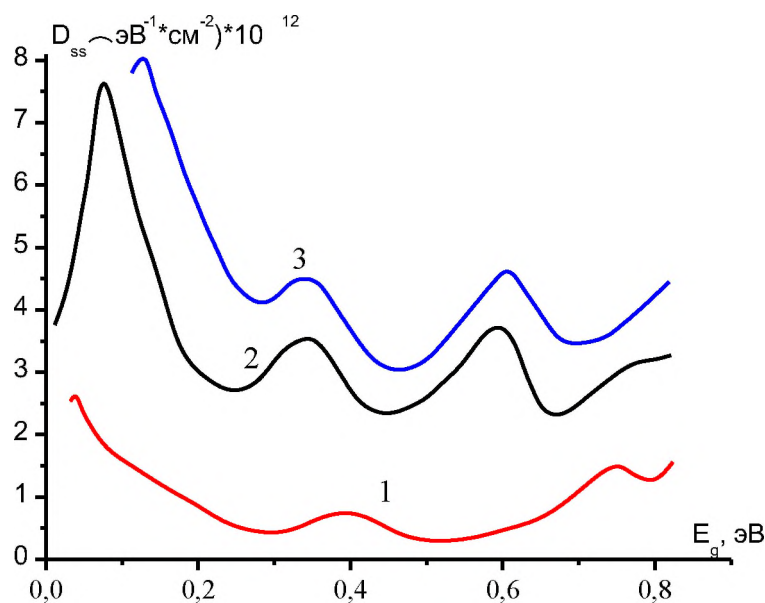


Fig. 2. *Spectra of the distribution of the density of surface states along the band gap of silicon for undoped structures (curve 1), structures doped with rhodium (curve 2) and iridium (curve 3)*

In addition, the energy position of the maxima of the density of surface states in doped structures coincides with the ionization energy of impurity centers given in [5–7] by rhodium and iridium in the Si band gap ($E_c - 0.33$ eV and $E_c - 0.55$ eV for Rh and $E_c - 0.32$ eV and $E_c - 0.58$ eV for Ir). This indicates the impurity character of these peaks due to the presence of Rh and Ir atoms at the Si – SiO₂ interface. The presence of a maximum density of surface states at $E_c - 0.16$ eV energies may be due to intrinsic defects of the silicon substrate and the transition layer at the interface (for example, A centers) arising during the heat treatment associated with impurity diffusion and thermal oxidation. A higher diffusion temperature Rh leads to an increase in the concentration of such defects. Therefore, in the structures doped with Rh, this local maximum is

pronounced, while in the structures doped with iridium it is practically absent. We also note that the Rh and Ir impurity atoms can also create energy levels in the lower half of the Si band gap; however, their appearance strongly depends on the conditions of diffusion doping, subsequent cooling, and heat treatment [7]. Therefore, it is not possible to unambiguously establish them in the spectrum of surface states of the structures studied.

In fig. 3 shows typical curves of isothermal relaxation of the capacitance for control and doped Rh and Ir structures, measured at a temperature of 0°C. The measurements were carried out when applying to the structure, which is in the state of inversion at voltage V_1 , a voltage pulse ΔV , translating it into a state of deeper inversion. The values of V_1 were determined from the experimental $C - V$ dependences as voltage values corresponding to the absolute minimum of the capacitance, and amounted to $V_1 = -6 \div -8$ V for control structures and $V_1 = -10 \div 12$ V for structures doped with Rh and Ir impurities.

As can be seen from fig. 3, the relaxation rate of the nonequilibrium capacitance in doped

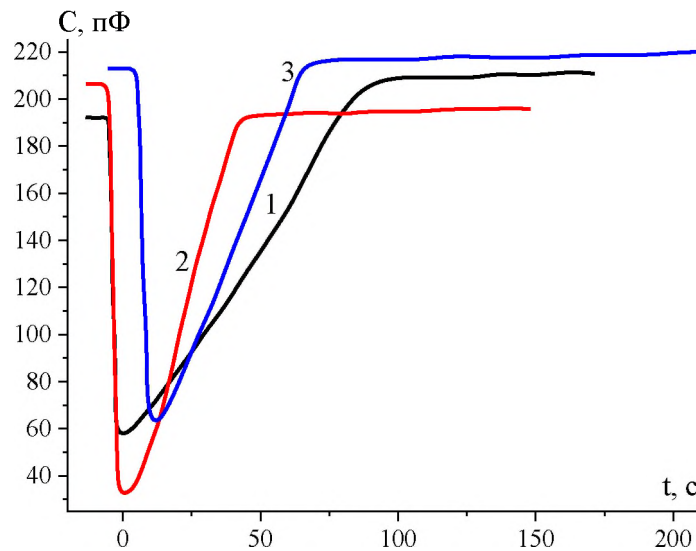


Fig. 3. Relaxation of nonequilibrium capacities of the studied structures: unalloyed structures-1, structures doped with rhodium-2 and structures doped with iridium -3

structures is greater than in the control ones.

In fig. 4 shows the same dependencies plotted in coordinates

$$\frac{1}{C_\infty} \left(\frac{C_\infty}{C(t)} - 1 \right) \text{ and } \frac{1}{C^3} \cdot \frac{dC(t)}{(t)dt}$$

Comparison of the values of s_g and τ_g determined by the formulas

$$s_g = \frac{C_0 N_D \varepsilon_0 \varepsilon}{n_i} \quad (1)$$

$$\tau_g = \frac{n_i}{C_0 N_D \alpha} \quad (2)$$

showed that in doped structures, the values of both surface and bulk generation currents are larger compared to the same currents in control (undoped) samples.

Here s_g is the value of the surface generation rate, C_0 is the constant of the dielectric capacitance, N_D is the concentration of ionized donors, ε_0 is the dielectric constant, ε is the dielectric constant of the semiconductor, n_i is the electron thermal emission coefficient, τ_g is the generation lifetime, α is the angular coefficient, $C(t)$ is the instantaneous value of the capacitance, C_∞ is the capacity of the structure in the equilibrium state after completion of the relaxation process.

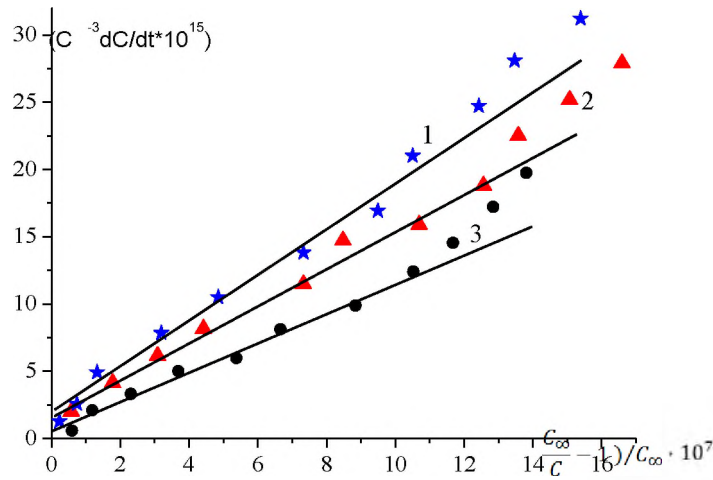


Fig. 4. Relaxation dependences of nonequilibrium capacitance processed according to [8.9], control structures (1), structures doped with rhodium (2) and iridium (3)

Thus, the surface generation rate was 2–5 cm/s and 7–15 cm/s for the control and doped structures, respectively. In the doped structures, a correlation is observed between the values of sg and the height of the maxima in the distribution of the density of surface states. This indicates that surface states caused by the presence of Rh and Ir impurities at the Si – SiO₂ interface are effective centers for the generation of minority charge carriers.

Changes in the value of the generation time of life are not so significant. The values of τ_g lie in the range of $6 \cdot 10^{-7} \div 1.3 \cdot 10^{-6}$ s and $\tau_g = (3 \div 4) \cdot 10^{-7}$ s for the control and doped structures, respectively. The observed significantly weak effect of Rh and Ir impurities on the generation lifetime can be due to the fact that during thermal oxidation of Si, impurities are redistributed in the semiconductor substrate [10, 11]. In this case, the concentration of Rh and Ir at the Si – SiO₂ interface becomes higher than in the semiconductor bulk. Such a redistribution may be due to the difference in the diffusion coefficients of impurities in the semiconductor substrate and in the growing SiO₂ layer. Since the diffusion coefficient of Rh and Ir in SiO₂ is lower than in Si, during the thermal oxidation, the impurity is pushed out of the growing SiO₂ layer, and its concentration in the boundary layer of Si increases compared with the concentration in the bulk of the semiconductor. Therefore, the number of generation centers created by Rh and Ir impurity atoms at the Si – SiO₂ interface exceeds their number in the semiconductor adjacent to the SCR interface.

4. Conclusion

Thus, as a result of the studies, it was found that doping of the semiconductor substrate with Rh and Ir atoms leads to an increase in the density of surface states at the Si – SiO₂ interface. The coincidence of the energy position of the maxima of the surface states density with the ionization energies of the deep centers created by the Rh and Ir atoms in the Si band gap indicates that the observed increase in the surface charge. It is due to the presence of Rh and Ir impurity atoms in the transition layer at the Si-SiO₂ interface. The difference found in silicon between the values of the local maximums of the density of surface states and the values of the surface generation rates indicates that the surface states caused by the presence of Rh and Ir impurities at the interface are efficient generation centers. A more significant increase in surface generation currents compared with bulk currents in doped structures is explained by the processes of impurity redistribution in a semiconductor substrate during its thermal oxidation.