

ПОЛУПРОВОДНИКОВОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

SEMICONDUCTOR MATERIALS SCIENCE

УДК 621.315.592

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ С ПРИМЕСЬЮ
МОЛИБДЕНА

*Далиев Шахрух Хожакбарович**, доктор философии (PhD), старший научный сотрудник, руководитель проекта Научно-исследовательского института физики полупроводников и микроэлектроники при Национальном университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека Ташкент, Узбекистан. e-mail: shakhrukhd@mail.ru.

Палуанова Анифа Дарибаевна, базовый докторант Научно-исследовательского института физики полупроводников и микроэлектроники при Национальном университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан. e-mail: anifa_84@mail.ru

Файзуллаев Кахрамон Махмуджанович, базовый докторант Научно-исследовательского института физики полупроводников и микроэлектроники при Национальном университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан. e-mail: qahramon_fayz@mail.ru

Кайниязаров Сражатдин Гайратдинович, базовый докторант Научно-исследовательского института физики полупроводников и микроэлектроники при Национальном университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан. e-mail: srajatdin86@mail.ru

Аннотация. Методами DLTS и ФЭ изучен энергетический спектр дефектов в кремнии, легированном атомами молибдена. Обнаружено, что диффузионное введение Mo в Si приводит к образованию трех глубоких уровней с энергиями ионизации $E_c - 0,20$ эВ и $E_c - 0,29$ эВ и $E_v + 0,36$ эВ. Показано, что термическая и оптическая энергии активации уровней в n-Si<Mo> практически совпадают.

Ключевые слова: кремний, тугоплавкий элемент, примесь, диффузия, легирование, энергетический спектр.

ENERGY SPECTRUM OF DEFECTS IN SILICON WITH MOLYBDENUM
ADMIXTURE

*Daliev Shakhrukh Khozhakbarovich**, Doctor of Philosophy (PhD), Senior Researcher, Project Manager of the Research Institute of Semiconductor Physics and Microelectronics at Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan Tashkent, Uzbekistan. e-mail: shakhrukhd@mail.ru.

Paluanova Anifa Daribaevna, Basic Doctoral Student at the Institute of Semiconductor Physics and Microelectronics at the National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan. e-mail: anifa_84@mail.ru

Fayzullaev Kakhramon Makhmudjanovich, Basic Doctoral Student at the Institute of Semiconductor Physics and Microelectronics at the National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan. e-mail: qahramon_fayz@mail.ru

Kaypnazarov Srajatdin Gayratdinovich, Basic Doctoral Student at the Institute of Semiconductor Physics and Microelectronics at the National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan. e-mail: srajatdin86@mail.ru

Annotation. The DLTS and PC methods were used to study the energy spectrum of defects in silicon doped with molybdenum atoms. It was found that the diffusion introduction of Mo into Si leads to the formation of three deep levels with ionization energies $E_c - 0,20$ eV and $E_c - 0,29$ eV and $E_v + 0,36$ eV. It is shown that the thermal and optical activation energies of the levels in n-Si <Mo> practically coincide.

Key words: silicon, refractory element, impurity, diffusion, alloying, energy spectrum.

1. Введение

В связи с поиском полупроводниковых материалов с особыми свойствами (повышенной термостабильностью, радиационной стойкостью и др.), в последнее время возрос интерес к кремнию, легированному тугоплавкими элементами [1-5]. Этот интерес обусловлен значительной ролью тугоплавких примесей в формировании свойств кремния, при этом специально введенные примеси вступают в различные взаимодействия со структурными дефектами и различными неконтролируемыми примесями в процессе технологической обработки, которой сопровождается практически любой способ изготовления полупроводниковых приборов [6-8]. Среди всех тугоплавких элементов в кремнии молибден является наименее изученным.

Известно, что легирование кремния тугоплавкими элементами существенно влияет на работоспособность полупроводниковых приборов [9-11], но данные о глубоких центрах, создаваемых ими в запрещенной зоне кремния, носят противоречивый характер.

Целью данной работы является изучение энергетического спектра глубоких центров в кремнии с примесью молибдена.

2. Методика эксперимента

Исследования проводились методами DLTS (deep level transient spectroscopy) и фотоемкости (ФЕ).

Легирование кремния атомами молибдена проводилось методом высокотемпературной диффузии при температурах $1000 \div 1200^\circ\text{C}$ в течение $2 \div 50$ часов. Источником диффузанта являлся слой металлического Mo, нанесенный на поверхность кремниевых пластин в высоком вакууме. Исследовались также образцы Si, легированные молибденом в процессе выращивания кристалла кремния. В качестве контрольных образцов использовался кремний, термообработанный при тех же температурах, что и диффузия молибдена.

Затем на пластинах n-Si<Mo> с удельным сопротивлением $\rho = 5 \div 20$ Ом·см изготавливались диодные структуры [12,13].

3. Результаты и их обсуждение

Проведением измерений спектров DLTS образцов Si, диффузионно-легированных молибденом и контрольных образцов, определялся энергетический спектр образуемых ГУ.

Измерения спектров DLTS легированных (рис.1, кривые 2 и 3) и контрольных (рис.1, кривая 1) образцов n-Si<Mo> показали, что в спектрах легированных образцов наблюдаются 2 пика с максимумами при температурах $T_{\max} = 125$ К и $T_{\max} = 160$ К, причем их амплитуда растет с увеличением концентрации электроактивного Mo.

В спектрах DLTS контрольных образцов n-Si наблюдались пики при $T_{\max} = 125$ К и $T_{\max} = 160$ К. Численные расчеты параметров дефектов, обусловленных этими пиками, показали,

что пик с максимумом при $T=125\text{K}$ соответствует уровню с энергией ионизации $E_c - 0,20$ эВ, а пик при $T=160\text{K}$ - уровню с энергией ионизации $E_c - 0,29$ эВ.

Результаты проведенных измерений спектров DLTS образцов $n\text{-Si}\langle\text{Mo}\rangle$ и $p\text{-Si}\langle\text{Mo}\rangle$ показали, что диффузионное введение Mo в Si при 1200°C с последующим быстрым охлаждением приводит к образованию двух глубоких уровней с энергиями ионизации $E_c - 0,20$ эВ и $E_c - 0,29$ эВ. В нижней половине запрещенной зоны образцов $n\text{-Si}\langle\text{Mo}\rangle$ обнаружен один глубокий уровень с энергией ионизации $E_v + 0,36$ эВ.

Сравнение результатов DLTS для образцов $n\text{-Si}\langle\text{Mo}\rangle$ и $p\text{-Si}\langle\text{Mo}\rangle$, легированных молибденом при разных температурах, показывает, что эффективность образования глубоких уровней, связанных с молибденом, так же, как и в случае с вольфрамом, зависит от температуры диффузии $T_{\text{диф}}$ и скорости охлаждения $v_{\text{охл}}$. Концентрации ГУ увеличиваются с ростом $T_{\text{диф}}$ и $v_{\text{охл}}$.

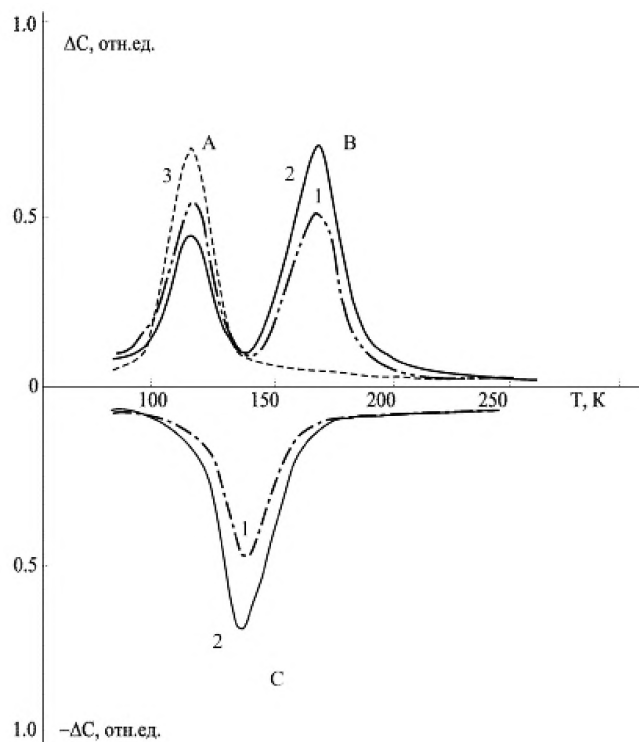


Рис.1. Спектры DLTS образцов $n\text{-Si}\langle\text{Mo}\rangle$ и $p\text{-Si}\langle\text{Mo}\rangle$, легированных молибденом при 1000°C и 1200°C (кривые 1 и 2) и контрольных термообработанных образцов $n\text{-Si}$ (кривая 3)

Для сравнения были проведены измерения спектров фотоемкости. Сканирование всей ширины запрещенной зоны на этих же образцах с помощью фотоемкости показали, что в спектрах фотоемкости наблюдается релаксация емкости вблизи $h\nu \approx 0,20$ эВ и $h\nu \approx 0,29$ эВ, а в спектрах индуцированной фотоемкости наблюдается перезарядка вблизи $h\nu \approx 0,35$ эВ (рис.2, кривые 1 и 2).

Анализ результатов показывает, что параметры этих ГУ не отличаются от параметров соответствующих ГУ, наблюдаемых в Si, легированном Mo и измеренных с помощью DLTS.

Из сравнения результатов следует, что термическая и оптическая энергии активации уровней в $n\text{-Si}\langle\text{Mo}\rangle$ совпадают в пределах ошибки измерений.

Отметим, что в образцах кремния, легированного атомами молибдена в процессе выращивания кристалла, глубокие уровни не наблюдались.

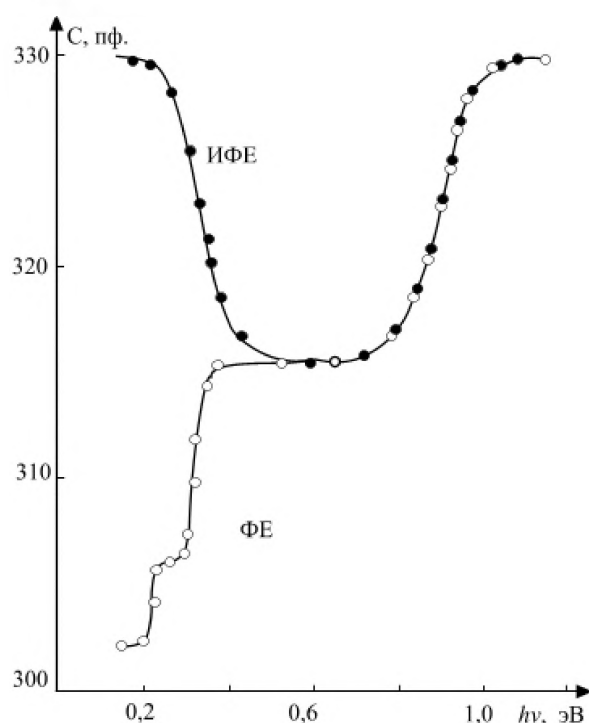


Рис.2. Спектры фотоемкости (кривая 1) и индуцированной фотоемкости (кривая 2), образцов $n\text{-Si}\langle\text{Mo}\rangle$, легированных молибденом при 1200°C

4. Заключение

Таким образом, обнаружено, что диффузионное введение Mo в Si приводит к образованию двух глубоких уровней в верхней половине запрещенной зоны с энергиями ионизации $E_c-0,20$ эВ и $E_c-0,29$ эВ и одного - в нижней половине запрещенной зоны с $E_v+0,36$ эВ, причем, с атомами молибдена связаны только два последних уровня, а уровень $E_c-0,20$ эВ, который наблюдается и в контрольных термообработанных образцах, по всей видимости, обусловлен дефектами термообработки.

Детальный анализ полученных результатов показывает, что с ростом концентрации уровней молибдена, резко уменьшается концентрация уровней термодиффектов. Отсюда следует, что атомы молибдена препятствуют образованию термических дефектов, то есть являются геттерами для них.

Литература

1. Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория: Монография, - М.: Мир, 1984. - 264 с.
2. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках: Монография. - М.: Мир, 1977. - 568 с.
3. Dominika Trefon-Radziejewska, Austin Fleming. Thermophysical properties of refractory W-50.4%Re and Mo -39.5%Re thin alloy layers deposited on silicon and silica substrates // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. Volume 87, February 2020, 105147. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2019.105147>.
4. Robert Beyers. Thermodynamic considerations in refractory metal systems // Journal of Applied Physics 56, 147 (1984); <https://doi.org/10.1063/1.333738>.

5. Vijaya B. Paudyal, Keith R. McIntosh, Daniel H. Macdonald. Temperature dependent carrier lifetime studies of Mo in crystalline silicon // *Journal of Applied Physics* 107, 054511 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3309833>.
6. Erwin Zoethout, Eric Louis, and Fred Bijkerk. In depth study of molybdenum silicon compound formation at buried interfaces // *Journal of Applied Physics* 120, 115303 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4962541>.
7. Далиев Х.С., Утамурадова Ш.Б., Бозорова О.А., Далиев Ш.Х. Изучение свойств кремния, легированного гафнием при диффузии // Доклады АН РУз, 2005, №5, С. 21-23.
8. Утамурадова Ш.Б., Далиев Х.С., Каландаров Э.К., Далиев Ш.Х. Об особенностях поведения атомов лантана и гафния в кремнии // Письма в Журнал технической физики. Санкт-Петербург, 2006, в.11(32), С.11-15.
9. Далиев Ш.Х., Палуанова А.Д. Влияние γ -облучения на свойства уровней вольфрама в кремнии // Наука и Мир. № 10(62), 2018, Vol. I, p. 28-31.
10. Далиев Ш.Х., Палуанова А.Д. Влияние вольфрама на характеристики кремниевых МДП-структур // Наука и Мир (№ 3(67), 2019, Vol. I, p. 11-14.
11. Daliev Sh. Kh., Vlasov S.I. Nonequilibrium processes in MIS-structures on the basis of silicon, doped with hafnium // *Journal of Scientific and Engineering Research (JSAER)*, 2017, 4(4), P.11-13.
12. Далиев Ш.Х. Автореф.докт.дисс. Ташкент, 2017, 47 с.
13. Daliev Kh.S. The characteristic parameters of silicon, doped with vanadium. *World Journal of Engineering Research and Technology*, 2017, Vol. 3, Issue 4, p. 289 -296.

References

1. Burgujen Zh., Lanno M.: *Tochechnye defekty v poluprovodnikah. Teorija* [Point defects in semiconductors. Theory] Moscow, Mir, 1984, p.264. (In Russ.).
2. Milns A.: *Primesi s glubokimi urovnjami v poluprovodnikah* [Impurities with deep levels in semiconductors] Moscow, Mir, 1977, p. 547. (In Russ.).
3. DominikaTrefon-Radziejewska, AustinFleming. Thermophysical properties of refractory W-50.4%Re and Mo-39.5%Re thin alloy layers deposited on silicon and silica substrates. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. Volume 87, February 2020, 105147. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105147>.
4. Robert Beyers. Thermodynamic considerations in refractory metal systems. *Journal of Applied Physics*. 56, 147 (1984); <https://doi.org/10.1063/1.333738>.
5. Vijaya B. Paudyal, Keith R. McIntosh, Daniel H. Macdonald. Temperature dependent carrier lifetime studies of Mo in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*. 107, 054511 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3309833>.
6. Erwin Zoethout, Eric Louis, and Fred Bijkerk. In depth study of molybdenum silicon compound formation at buried interfaces. *Journal of Applied Physics*. 120, 115303 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4962541>.
7. Daliev Kh.S., Utamuradova Sh.B., Bozorova O.A., Daliev Sh.H. *Izuchenie svojstv kremniya, legirovannogo gafniem pri diffuzii* [Study of the properties of silicon doped with hafnium in diffusion]. *Doklady AN RUz* [Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan], 2005, №5, p.21-23. (In Russ.).
8. Utamuradova Sh.B., Daliev Kh.S., Kalandarov J.K., Daliev Sh.Kh. *Ob osobennostjakh povedenija atomov lantana i gafnija v kremnii* [On the behavior of lanthanum and hafnium atoms in silicon]. *Pis'ma v Zhurnal tehnichekoj fiziki* [Letters to the Journal of Technical Physics]. *Sankt-Peterburg*, 2006, V.11(32), p.11-15. (In Russ.).

9. Daliev Sh.Kh., Paluanova A.D. *Vlijanie γ -obluchenija na svojstva urovnej vol'frama v kremnii* [The effect of γ -radiation on the properties of tungsten levels in silicon]. *Nauka i Mir*. [Science and world]. № 10(62), 2018, Vol. I, p. 28-31. (In Russ.).
 10. Daliev Sh.Kh., Paluanova A.D. *Vlijanie vol'frama na harakteristiki kremnievyh MDP-struktur* [The effect of γ -radiation on the properties of tungsten levels in silicon]. *Nauka i Mir* [Science and world]. № 3(67), 2019, Vol. I, p. 11-14. (In Russ.).
 11. Daliev Sh. Kh., Vlasov S.I. Nonequilibrium processes in MIS-structures on the basis of silicon, doped with hafnium. *Journal of Scientific and Engineering Research (JSAER)*, 2017, 4(4), P.11-13.
 12. Daliev Sh.Kh. *Avtoref.dokt.diss* [Cand.sci.diss.abstr.]. Tashkent, 2017, p. 47. (In Russ.).
 13. Daliev Kh.S. The characteristic parameters of silicon, doped with vanadium. *World Journal of Engineering Research and Technology*, 2017, Vol. 3, Issue 4, p. 289 -296.
-

1. Introduction

In connection with the search for semiconductor materials with special properties (increased thermal stability, radiation resistance, etc.), lately, interest in silicon doped with refractory elements has increased [1-5]. This interest is due to the significant role of refractory impurities in the formation of silicon properties, while specially introduced impurities enter into various interactions with structural defects and various uncontrolled impurities in the process of processing, which is accompanied by almost any method of manufacturing semiconductor devices [6-8]. Among all the refractory elements in silicon, molybdenum is the least studied.

It is known that doping of silicon with refractory elements significantly affects the performance of semiconductor devices [9–11], but the data on the deep centers created by them in the silicon band gap are contradictory.

The aim of this work is to study the energy spectrum of deep centers in silicon with an admixture of molybdenum.

2. The experimental technique

The studies were carried out using DLTS (deep level transient spectroscopy) and phot capacitance (PC) methods.

Doping of silicon with molybdenum atoms was carried out by high-temperature diffusion at temperatures of 1000–1200 °C for 2–50 hours. The diffusant source was a layer of metallic Mo deposited on the surface of silicon wafers in high vacuum. Si samples doped with molybdenum during the growth of a silicon crystal were also studied. As control samples, silicon was used, heat-treated at the same temperatures as the diffusion of molybdenum.

Then, diode structures were fabricated on n-Si <Mo> wafers with a resistivity of $\rho=5\div 20$ Ohm·cm [12,13].

3. Results and discussion

By measuring the DLTS spectra of Si samples diffusion-doped with molybdenum and control samples, the energy spectrum of the formed DLs was determined.

Measurements of the DLTS spectra of doped (Fig. 1, curves 2 and 3) and control (Fig. 1, curve 1) samples of n-Si<Mo> showed that in the spectra of doped samples there are 2 peaks with maxima at temperatures $T_{\max}=125$ K and $T_{\max}=160$ K, and their amplitude increases with increasing concentration of electroactive Mo.

In the DLTS spectra of control n-Si samples, peaks were observed at $T_{\max}=125$ K and $T_{\max}=160$ K. Numerical calculations of the parameters of defects caused by these peaks showed that a peak with a maximum at $T=125$ K corresponds to a level with an ionization energy of $E_c-0.20$ eV, and a peak at $T=160$ K corresponds to a level with an ionization energy of $E_c-0.29$ eV.

The results of measurements of the DLTS spectra of the n-Si <Mo> and p-Si <Mo> samples showed that the diffusion introduction of Mo into Si at 1200 °C followed by rapid cooling leads to the formation of two deep levels with ionization energies $E_c-0.20$ eV and $E_c-0.29$ eV. In the lower half of the band gap of n-Si<Mo> samples, one deep level with an ionization energy of $E_v+0.36$ eV was detected.

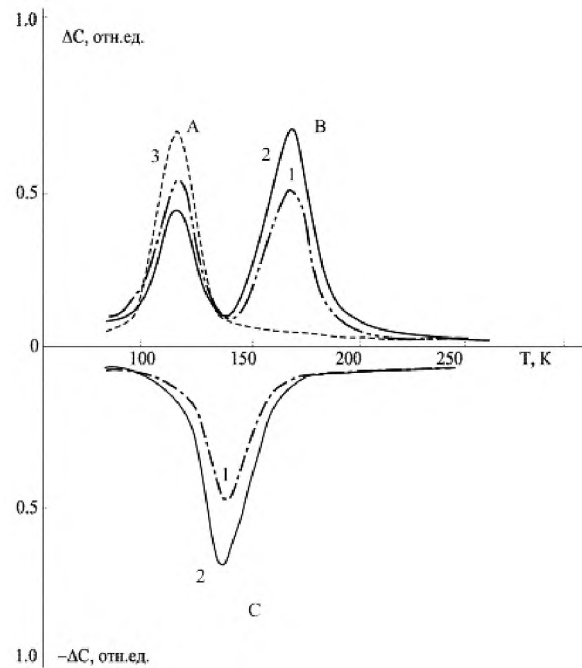


Fig. 1. DLTS spectra of n-Si<Mo> and p-Si<Mo> samples doped with molybdenum at 1000 °C and 1200 °C (curves 1 and 2) and control heat-treated n-Si samples (curve 3)

The results of measurements of the DLTS spectra of the n-Si <Mo> and p-Si <Mo> samples showed that the diffusion introduction of Mo into Si at 1200 °C followed by rapid cooling leads to the formation of two deep levels with ionization energies $E_c-0.20$ eV and $E_c-0.29$ eV. In the lower half of the band gap of n-Si<Mo> samples, one deep level with an ionization energy of $E_v+0.36$ eV was detected.

A comparison of the DLTS results for n-Si<Mo> and p-Si<Mo> samples doped with molybdenum at different temperatures shows that the efficiency of the formation of deep levels associated with molybdenum, like in the case of tungsten, depends on temperature T_{dif} and cooling rate v_{cool} . Concentrations of DL increase with the growth of T_{dif} and v_{cool} .

For comparison, measurements of the photocapacity spectra were performed. Scanning of the entire band gap on the same samples using photo capacitance showed that capacitance relaxation is observed near $h\nu \approx 0.20$ eV and $h\nu \approx 0.29$ eV in the photocapacity spectra, and recharging near $h\nu \approx 0.35$ is observed in the induced photocapacity spectra (Fig. 2, curves 1 and 2).

An analysis of the results shows that the parameters of these DL do not differ from the parameters of the corresponding DL observed in Si doped with Mo and measured using DLTS.

From a comparison of the results, it follows that the thermal and optical activation energies of the levels in n-Si <Mo> coincide within the measurement error.

Note that in the samples of silicon doped with molybdenum atoms during crystal growth, no deep levels were observed.

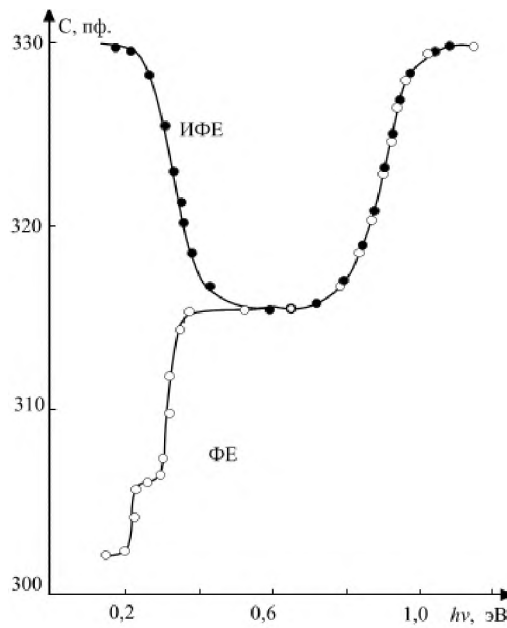


Fig. 2. Spectra of photocapacitance (curve 1) and induced photocapacitance (curve 2), *n*-Si<Mo> samples doped with molybdenum at 1200 °C

4. Conclusion

Thus, it was found that the diffusion introduction of Mo into Si leads to the formation of two deep levels in the upper half of the band gap with ionization energies $E_c-0.20$ eV and $E_c-0.29$ eV and one in the lower half of the band gap with $E_v+0.36$ eV. Moreover, only the last two levels are associated with molybdenum atoms, and the E_c level is 0.20 eV, which is also observed in control heat-treated samples, most likely due to defects in heat treatment.

A detailed analysis of the results shows that with an increase in the concentration of molybdenum levels, the concentration of levels of thermal defects decreases sharply. It follows that molybdenum atoms prevent the formation of thermal defects, that is, they are getters for them.