

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Электронная структура нитрида кремния

В.А. Гриценко

Аморфные оксид (SiO_2), оксинитрид (SiO_xNy) и нитрид кремния (Si_3N_4) являются тремя ключевыми диэлектриками в кремниевых приборах. В настоящее время нитрид кремния находит многочисленные применения, в частности, в качестве запоминающей среды в приборах флеш-памяти нового поколения. Изменение химического состава нестехиометрического нитрида кремния SiN_x , обогащённого кремнием, позволяет в широком диапазоне управлять его оптическими и электрическими свойствами. Настоящий обзор посвящен анализу электронной структуры нитрида кремния переменного состава.

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.23.-k, 77.22.-d, 77.55.df, 77.84.Bw, 78.20.-e

DOI:

Содержание

1. Введение (000).
 2. Методика экспериментов по изучению электронной структуры нитрида кремния (000).
 3. Структура нитрида кремния (000).
 4. Электронная структура Si_3N_4 по данным зонных расчётов и эксперимента (000).
 5. Электронная структура валентной зоны по данным фотоэлектронной спектроскопии (000).
 6. Энергетическая схема электронных переходов в аморфном Si_3N_4 (000).
 7. Электронная структура нитрида кремния SiN_x , обогащённого кремнием (000).
 8. Оптические свойства нитрида кремния, обогащённого кремнием, и облучённого нитрида кремния (000).
 9. Заключение (000).
- Список литературы (000).

1. Введение

Аморфные оксид (SiO_2), оксинитрид SiO_xNy и нитрид Si_3N_4 кремния являются тремя основными диэлектриками в кремниевых интегральных схемах. Благодаря этим диэлектрикам стал возможен поразительный прогресс в полупроводниковой кремниевой электронике, которая пришла на смену вакуумной электронике. Оксид кремния имеет низкую плотность состояний на границе кремний – диэлектрик ($\approx 10^{10} \text{ см}^{-2}$), высокое пробивное поле ($> 10^7 \text{ В см}^{-1}$), сравнимое с внутриатомным полем, низкую концентрацию ловушек. Этот диэлектрик используется в качестве подзатворного изоля-

тора в транзисторах на основе структур металл – диэлектрик – полупроводник (МДП).

Нитрид кремния, по сравнению с оксидом кремния, имеет очень высокую концентрацию электронных и дырочных ловушек, $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [1, 2]. Ловушки в Si_3N_4 являются глубокими, с энергией $W \approx 1,5 \text{ эВ}$ [3]. Нитрид кремния обладает эффектом памяти, способностью локализовать (захватывать на ловушки) инжектированные в него электроны и дырки с гигантским временем жизни в локализованном состоянии, ≈ 10 лет при 85°C . Эффект памяти в нитриде кремния используется для разработки энергонезависимых (сохраняющих информацию при отключённом питании) приборов флеш-памяти [4, 5]. Кроме того, по сравнению с оксидом кремния ($\epsilon \approx 3,9$), нитрид имеет более высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon \approx 7$) и используется в качестве изолирующего слоя в запоминающих конденсаторах оперативных запоминающих устройств, для изоляции многоуровневой металлической разводки, в качестве блокирующего диэлектрика во флеш-элементах памяти с плавающим затвором. В кремниевых приборах используется аморфный нитрид кремния.

В кристаллическом состоянии нитрид кремния применяется в качестве керамики, которая имеет высокую твёрдость, износостойкость (используется в режущих инструментах), прочность, жаростойкость, радиационную стойкость (используется в атомной энергетике, космосе), низкий удельный вес (применяется при протезировании костей человека).

Механические, оптические, электрические свойства нитрида кремния определяются его электронной структурой. В последние годы благодаря прогрессу вычислительной техники, разработке сложных первопринципных (*ab initio*) квантово-химических методов моделирования электронной структуры твёрдых тел достигнут существенный прогресс в понимании электронной структуры нитрида кремния. Целью настоящего обзора является анализ современных представлений об электронной структуре важнейшего материала современной кремниевой электроники — нитрида кремния.

В.А. Гриценко. Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, СО РАН, пр. Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Российская Федерация
Тел. (383) 333-38-64. Факс (383) 333-27-71
E-mail: grits@isp.nsc.ru

Статья поступила 8 декабря 2011 г.

2. Методика экспериментов по изучению электронной структуры нитрида кремния

Схема электронных переходов, полученных по данным спектроскопии Si_3N_4 , представлена на рис. 1а. Информация о парциальной плотности состояний в валентной зоне получается с помощью рентгеновских спектров эмиссии. В основе эксперимента лежит регистрация спектра эмиссии, который возникает при заполнении электронами вакантных состояний (дырок) на основных атомных уровнях Si 1s, Si 2p, N 1s. Дырки на основных уровнях образуются при облучении образца электронным пучком или рентгеновским квантом. Интенсивность рентгеновского излучения пропорциональна плотности электронных состояний в валентной зоне. Ширина валентной зоны Si_3N_4 составляет около 13 эВ, что существенно меньше энергии рентгеновских переходов, наблюдаемых в спектрах эмиссии. В связи с этим предполагается, что матричный элемент перехода слабо зависит от энергии. В дипольном приближении разрешены рентгеновские переходы, в которых орбитальный момент изменяется на ± 1 . В соответствии с дипольными правилами отбора в спектрах эмиссии $\text{SiL}_{2,3}$ осуществляются переходы с Si 3s-, 3d-состояний валентной зоны на Si 2p-атомный уровень (уровень $L_{2,3}$ в обозначениях рентгеновской спектроскопии). В Si K-спектрах регистрируются переходы с Si 3p-состояний валентной зоны на Si 1s-атомные состояния. В K-спектрах эмиссии азота проявляются переходы с N 2p-состояний валентной зоны на N 1s-атомный уровень азота.

Плотность состояний в зоне проводимости исследуется с помощью спектров рентгеновского поглоще-

ния, или спектров квантового выхода. В спектрах квантового выхода регистрируются переходы с заполненных атомных Si 1s-, Si 2p-, N 1s-уровней на незаполненные вакантные состояния зоны проводимости. Спектры квантового выхода в первом приближении интерпретируются в соответствии с дипольными правилами отбора.

Рентгеновские (РФЭС) и ультрафиолетовые (УФЭС) фотоэлектронные спектры несут информацию об основных атомных уровнях и заполненных состояниях валентной зоны. В экспериментах по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образец облучается монохроматическим квантом с фиксированной энергией. Под действием этого кванта электроны с основных уровней и валентной зоны эммитируются в вакуум. В эксперименте регистрируется энергетическое распределение электронов в вакууме. Известная энергия кванта и измеренная кинетическая энергия электронов позволяют определить положение основных атомных уровней по отношению к уровню электрона в вакууме или плотность электронных состояний в валентной зоне. Следует отметить, что состояния в валентной зоне формируются из электронных состояний с разной симметрией волновых функций. Сечение фотоионизации электрона в вакуум зависит от симметрии волновых функций и энергии возбуждения. Таким образом, фотоэлектронный спектр валентной зоны не эквивалентен плотности состояний в валентной зоне, которую можно получить из квантово-химических расчётов.

3. Структура нитрида кремния

Нитрид кремния — полиморфное соединение, которое существует в четырёх аллотропных модификациях. В

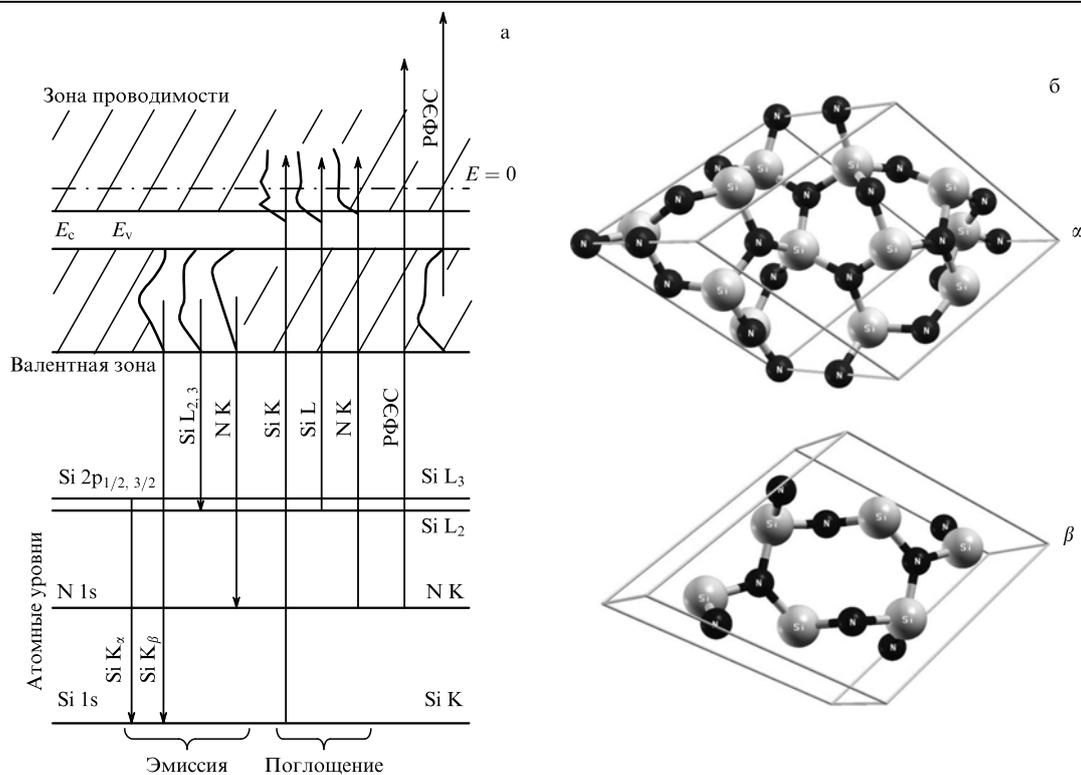


Рис. 1. Схема электронных переходов, наблюдаемых в экспериментах по рентгеновской эмиссионной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и в рентгеновских спектрах поглощения. Горизонтальными линиями обозначены атомные уровни, вертикальными стрелками — электронные переходы. (б) Элементарные ячейки $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

кристаллическом состоянии имеются две стабильные гексагональные фазы, α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4 , со структурой фенакита (рис. 16). При температуре ниже 1150°C стабильна β -фаза, при более высоких температурах стабильна α -фаза. Атомная плотность α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4 составляет величину $\rho = 3,1 \text{ г см}^{-3}$. Элементарная ячейка α -фазы содержит 28 атомов (12Si и 16N) и имеет постоянные решётки $a = 7,75 \text{ \AA}$, $c = 5,62 \text{ \AA}$. Ячейка β -фазы содержит 14 атомов (6Si и 8N); постоянные решётки $a = 7,71 \text{ \AA}$, $c = 2,91 \text{ \AA}$ [6]. Элементарная ячейка α - Si_3N_4 имеет симметрию $P31c$, β - Si_3N_4 — симметрию $P63/m$. Обе фазы имеют тетраэдрическую структуру, атом кремния координирован четырьмя атомами азота, атом азота координирован тремя атомами кремния. Тетраэдр имеет искажённую форму, длина связи Si–N находится в диапазоне $1,70$ – $1,74 \text{ \AA}$, тетраэдрический угол N–Si–N лежит в диапазоне $107,0^\circ$ – $112,3^\circ$, диэдрический угол Si–N–Si — в диапазоне $117,0^\circ$ – $122,5^\circ$. С точки зрения атомной структуры, α -фаза наиболее близка к аморфному нитриду α - Si_3N_4 [1]. Плотности веществ отличаются незначительно, $\tau \approx 3,0 \text{ г см}^{-3}$. Строение аморфного Si_3N_4 анализировалось в [6]. В последнее время открыта сверхплотная кубическая модификация c - Si_3N_4 [7–9]. Эта модификация состоит из тетраэдров SiN_4 и октаэдров SiN_6 , имеет плотность $\rho \approx 4,0 \text{ г см}^{-3}$ [8].

4. Электронная структура Si_3N_4 по данным зонных расчётов и эксперимента

В [10–13] из первых принципов была рассчитана электронная зонная структура α - и β -фаз нитрида кремния. В основе современных зонных расчётов электронной структуры нитрида кремния лежит теория функционала плотности (DFT), кратко рассмотренная в [14]. В качестве расчётного базиса используются плоские волны. Периодическая структура кристалла учитывается через условия на границе элементарной ячейки. В расчёте Si_3N_4 используются следующие электронные конфигурации: для Si: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2 3d^0$ и для N: $[\text{He}] 2s^2 2p^3$. Указанные состояния относятся к валентным оболочкам, $[\text{Ne}]$, $[\text{He}]$ — к остову. Остовные электроны учитываются через использование ультрамягких (ultrasoft Vanderbilt) псевдопотенциалов. Используется нелокальный обменно-корреляционный функционал в параметризации Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). Авторы отмечают, что зонные структуры α - и β -фаз близки и основные свойства электронной структуры практически полностью определяются ближним порядком. В работе [10] были получены anomalously большие значения для эффективной массы дырок в α - Si_3N_4 , $m_h^* \approx 2,5$ – $3,5m_e$. Экспериментальные значения туннельных эффективных масс как электронов, так и дырок в аморфном нитриде лежат в диапазоне $m_e^* \approx m_h^* \approx (0,4$ – $0,5)m_e$ [15–19].

В работе [10] рассчитанный перенос заряда на связи Si–N составил $\Delta = 0,70e$, что вдвое превышает экспериментальное значение $\Delta = 0,35e$ в аморфном Si_3N_4 [20]. В работе [11] в α - Si_3N_4 было получено значение эффективной массы дырок $m_h^* \approx 0,55m_0$, близкое к экспериментальной величине, однако эффективные массы электронов вдвое превышают экспериментальные значения для α - Si_3N_4 . Перенос заряда по связи Si–N составил $\Delta = 0,63e$, что существенно превышает экспериментальное значение ($0,35e$). Было обнаружено заметное отличие эффективных масс в α - и β -модификациях.

Следует отметить, что экспериментального изучения эффективных масс и эффективных зарядов в кристаллических модификациях Si_3N_4 не проводилось. В то же время известно, что аморфная фаза близка по структуре к кристаллической α -фазе. Трудность теоретического моделирования аморфной структуры из первых принципов приводит к тому, что в подавляющем большинстве работ вместо аморфной используется кристаллическая α -фаза. Как показывают расчёты, это приближение работает очень хорошо.

Зона Бриллюэна для α - Si_3N_4 представлена на рис. 2. Для β -фазы картина качественно сходная, обратная ячейка более вытянута вдоль оси шестиугольной призмы. На рисунке показаны уникальные точки симметрии и путь в обратном пространстве, вдоль которого строилась дисперсионная зависимость $E(k)$, приведённая на рис. 3 (α - Si_3N_4) и рис. 4 (β - Si_3N_4).

Рассчитаны и проанализированы пространственные распределения электронной плотности в зависимости от энергии в α - Si_3N_4 . На рисунке 5 представлены распреде-

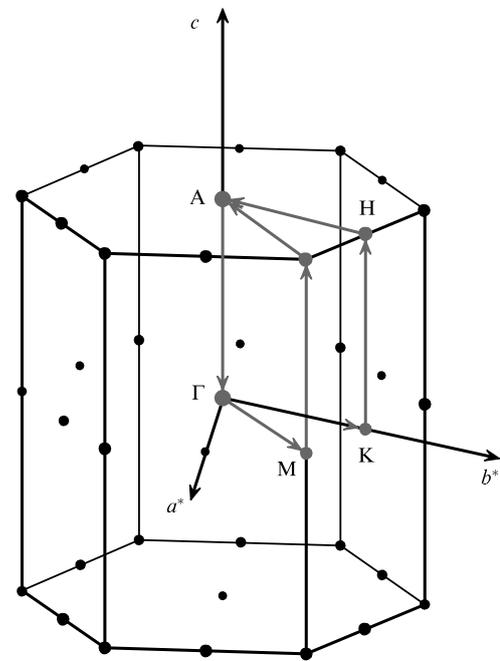


Рис. 2. Зона Бриллюэна для α - Si_3N_4 . Приведены уникальные точки симметрии.

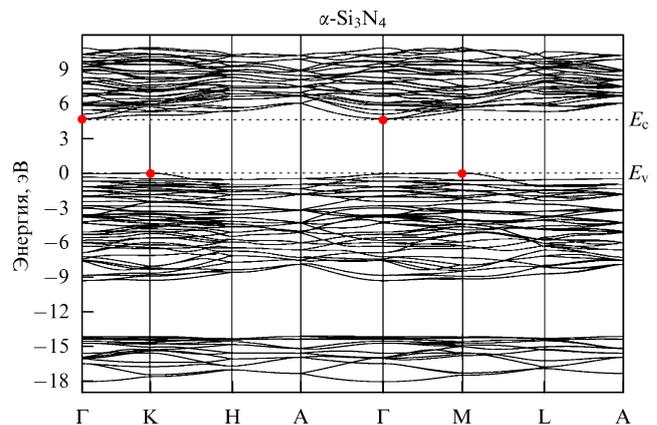


Рис. 3. Зонная структура α - Si_3N_4 .

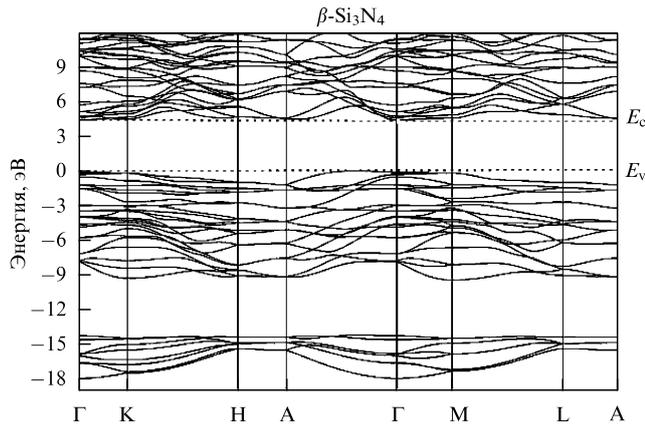


Рис. 4. Зонная структура $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

ления зарядовой плотности в валентной зоне при трёх различных энергиях [21]. Рисунок 5а показывает распределение зарядовой плотности в области энергии -17 эВ, соответствующей N 2s-орбитали. В соответствии с общими квантово-механическими представлениями, полученная картина распределения электронной плотности имеет симметрию близкую к сферической, что характерно для волновых функций s-электронов. На рисунке 5б изображено распределение заряда при энергии -4 эВ, соответствующей связующей N 2p-Si sp-орбитали. Из этого изображения видно, что $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ является полярным кристаллом, электронная плотность на Si-N связи в основном локализована вблизи атома азота в силу его большей электроотрицательности. Градиент зарядовой плотности направлен вдоль связей Si-N, что указывает

на связующий характер орбитали. На рисунке 5в показана поверхность постоянной электронной плотности для несвязующих N 2p-орбиталей (энергия $-0,1$ эВ), из которых сформирован верх (потолок) валентной зоны [12, 21]. В соответствии с ожиданиями, волновая функция несвязующей орбитали локализована вдоль оси, перпендикулярной плоскости, сформированной атомом азота и его ближайшим окружением из трёх атомов кремния.

Парциальная плотность состояний (ППС) для Si 3s, 3p и N 2p в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ изучалась в [13]. Расчётные ППС для обеих фаз очень близки и качественно совпадают. Анализ заселённости по Лоудину (Lowdin) позволил определить эффективные заряды на атомах кремния и азота в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$: Si ($q = 2,49e$), N ($q = 6,02e$). Поскольку атом кремния в Si_3N_4 координирован четырьмя атомами азота, а атом азота — тремя атомами кремния, то рассчитанный перенос заряда на связь Si-N составляет $\approx 0,37e$. Эта величина близка к экспериментальному значению $0,35e$. Эффективные заряды и перенос заряда на связь Si-N в $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ практически не отличаются от $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Значения эффективных масс для электронов и дырок в обеих модификациях Si_3N_4 приведены в таблице. Анализ зонной структуры $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ позволяет заключить, что он является непрямозонным диэлектриком. Потолок валентной зоны расположен в точке K зоны Бриллюэна. Во всей плоскости ГKM (плоскость, перпендикулярная оси призмы, см. рис. 2) значения энергии близки. Как следствие, получаем большие значения эффективных масс m_h^* для дырок в этой плоскости. Значение эффективной массы m_h^* в направлении, перпендикулярном плоскости ГKM, составляет $\approx 0,5m_0$, что близко к экспериментальным данным, $(0,4-0,5)m_0$ [15].

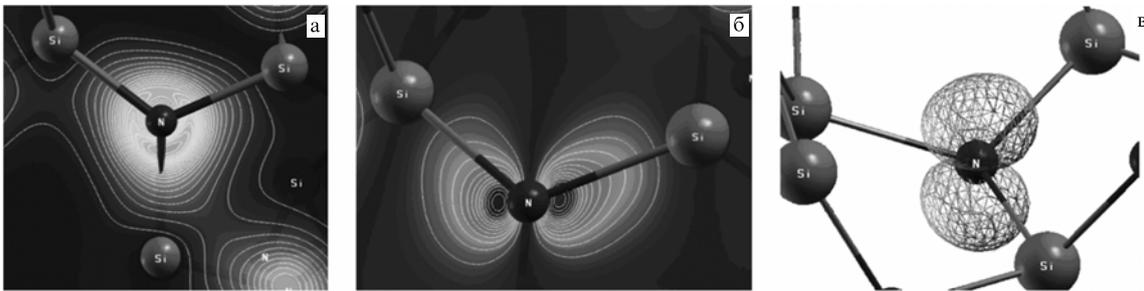


Рис. 5. Распределение электронной плотности в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ при различных энергиях: (а) -17 эВ, (б) -4 эВ, (в) $-0,1$ эВ. Энергия отсчитывается от потолка валентной зоны.

Таблица. Компоненты тензоров эффективных масс электронов и дырок (в единицах m_0) в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ для двух направлений вдоль шестиугольной призмы: перпендикулярно ($m_e^{*\perp}$, $m_h^{*\perp}$) и параллельно ($m_e^{*\parallel}$, $m_h^{*\parallel}$) её оси

Компоненты тензоров эффективных масс	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
$m_e^{*\parallel}$	0,79 (Г-А)	0,23 (Г-А)
$m_h^{*\perp}$	1 (Г-К; Г-М)	1,6 (Г-К; Г-М)
$m_h^{*\parallel}$	0,5 (М-Л)	1,5 (потолок В3-Г)
$m_h^{*\perp}$	6 (М-Г; М-К)	0,85 (перпендикулярно Г-А)

Примечание. В $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, где наблюдается вырождение на дне зоны проводимости в Г-точке, снимающееся в направлении, перпендикулярном оси призмы, приведены два значения компоненты $m_e^{*\perp}$, соответствующие двум вырожденным зонам. В $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, где значение компоненты $m_h^{*\perp}$, параллельной оси призмы, зависит от направления вдоль оси, приведены два значения $m_h^{*\parallel}$.

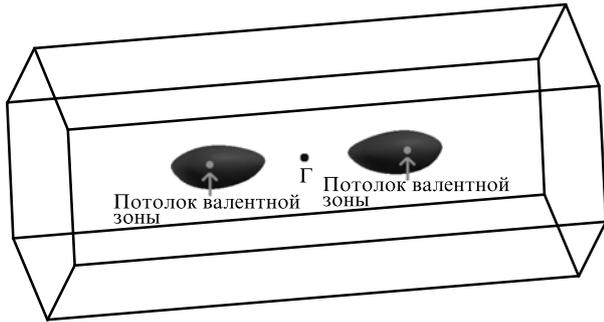


Рис. 6. Поверхность постоянной энергии в зоне Бриллюэна для β - Si_3N_4 .

Дно зоны проводимости расположено в центре зоны Бриллюэна Γ (см. рис. 3, 4). Здесь наблюдается вырождение по энергии, которое снимается при движении перпендикулярно оси призмы (направления $\Gamma \rightarrow M$ и $\Gamma \rightarrow K$) и остаётся при движении параллельно оси призмы (направление $\Gamma \rightarrow A$). Неучёт этого вырождения в работе [10] привёл к завышению эффективной массы электронов вдвое. С учётом вырождения эффективная масса "лёгких" электронов составляет $m_c^* \approx 0,5m_0$, что близко к экспериментальным данным, $(0,4-0,5)m_0$. Расчётная ширина запрещённой зоны α - Si_3N_4 составляет 4,5 эВ. Это значение хорошо совпадает с результатами оптических измерений аморфного нитрида кремния [2] и шириной запрещённой зоны, определённой с помощью измерения барьеров для инжекции электронов и дырок [15].

Как и α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 является непрямозонным диэлектриком. Анализ зонной структуры β - Si_3N_4 (см. рис. 4) указывает на ряд заметных отличий от α - Si_3N_4 . Вершина валентной зоны смещена из Γ в направлении точки А. На рисунке 6 приведён вид поверхности постоянной энергии в зоне Бриллюэна для β - Si_3N_4 . Хорошо видно, что поверхность постоянной энергии имеет форму эллипсоида вращения с одной половинкой, сжатой по оси шестигульной призмы. Вид дисперсии $E(k)$ и величина эффективной массы зависят от направления вдоль оси призмы. Тот факт, что вершина валентной зоны β - Si_3N_4 не находится в точке симметрии зоны Бриллюэна, приводит к кардинальному отличию эффективных масс дырок по сравнению с α - Si_3N_4 . Дно зоны проводимости β - Si_3N_4 находится в точке Γ зоны Бриллюэна. Вырождения, характерного для α - Si_3N_4 , не наблюдается.

Экспериментальные спектры эмиссии и поглощения аморфного Si_3N_4 , взятые из [13], совмещённые в единой энергетической шкале, представлены на рис. 7. За начало отсчёта энергии принято положение потолка валентной зоны E_v . В соответствии с экспериментом валентная зона Si_3N_4 состоит из двух подзон, разделённых ионной щелью. В стандартной интерпретации нижняя валентная зона сформирована из 2s-орбиталей азота с примесью 3s-, 3p-состояний кремния. Верхняя валентная зона сформирована 2p-орбиталями азота и 3s-, 3p-орбиталями кремния. В рентгеновских спектрах эмиссии Si $L_{2,3}$ проявляются переходы из валентной зоны на внутренний атомный Si 2p-уровень. В соответствии с дипольными правилами отбора, на Si 2p-уровень разрешены переходы с Si 3s-состояний (одноцентровые локальные переходы). Верхний пик при энергии около -8 эВ в расчётной ППС близок к положению соответствующего пика в спектре эмиссии Si $L_{2,3}$. Пик с энергией около -3 эВ в экспери-

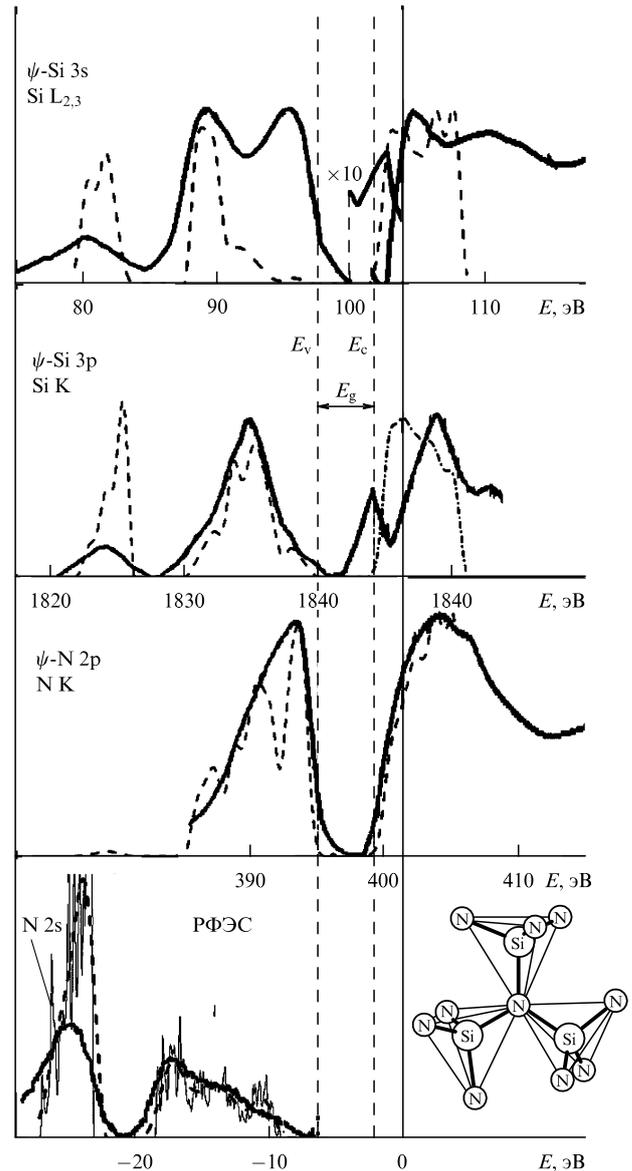


Рис. 7. Экспериментальные рентгеновские спектры эмиссии, квантового выхода (поглощения) аморфного Si_3N_4 (сплошные линии) и рассчитанная парциальная плотность состояний α - Si_3N_4 (штриховые линии). Все спектры приведены к единому началу отсчёта — энергии электрона в вакууме (сплошная вертикальная линия). Слева внизу представлен рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной зоны, энергия возбуждения $E = 1486,6$ эВ. Справа внизу — структурная единица нитрида кремния — три тетраэдра, соединённых атомом азота; Ψ — волновая функция.

ментальном Si $L_{2,3}$ -спектре эмиссии обусловлен, как это показано в [22], вкладом Si 3d-состояний, не занятых в свободном атоме кремния, и вкладом двухцентровых переходов. Корректная интерпретация спектра эмиссии Si $L_{2,3}$ требует точного расчёта дипольных матричных элементов перехода, включая вклады от нелокальных переходов (двухцентровые $N 2p > Si 3s, p$). Более точный учёт этих переходов приведён в работе [22].

Сравнение Si $L_{2,3}$ -спектров эмиссии кристаллических α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 аморфного нитрида кремния a - Si_3N_4 указывает на их подобие (рис. 8) [23]. Эти фазы объединяет одинаковый ближний порядок в расположении атомов. Дальний порядок в α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 разный, а в аморфном a - Si_3N_4 дальний порядок отсутствует. Отсюда

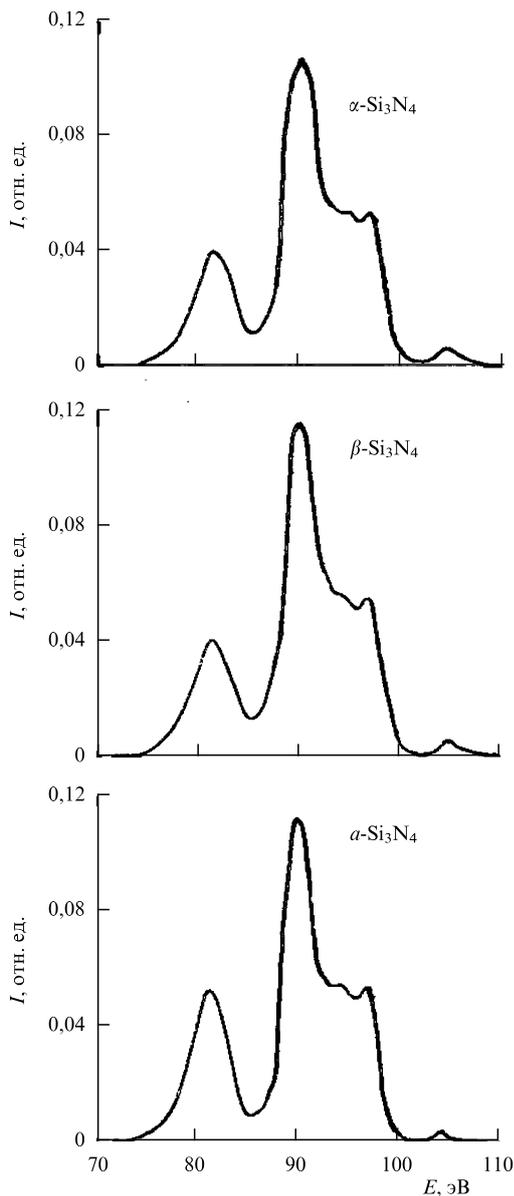


Рис. 8. Экспериментальные Si $L_{2,3}$ -спектры эмиссии различных аллотропических фаз нитрида кремния.

следует, что основные особенности электронной структуры нитрида кремния определяются ближним порядком в расположении атомов.

5. Электронная структура валентной зоны по данным фотоэлектронной спектроскопии

На рисунке 9 представлены фотоэлектронные спектры валентной зоны аморфного Si_3N_4 , измеренные при различных энергиях возбуждения с использованием синхротронного излучения: 40,8, 200, 384, 620, 1486,6 эВ [21]. На этом же рисунке представлены рассчитанные фотоэлектронные спектры валентной зоны α - Si_3N_4 , полученные на основе парциальной плотности состояний с учётом сечений фотоионизации, зависящих от энергии возбуждения [24]. В соответствии с расчётами валентная зона нитрида кремния состоит из двух подзон. Нижняя зона сформирована N 2s-орбиталями с примесью Si 3s-, Si 3p-орбиталей. Расчётные спектры имеют завышенную по сравнению с экспериментом интенсивность пика,

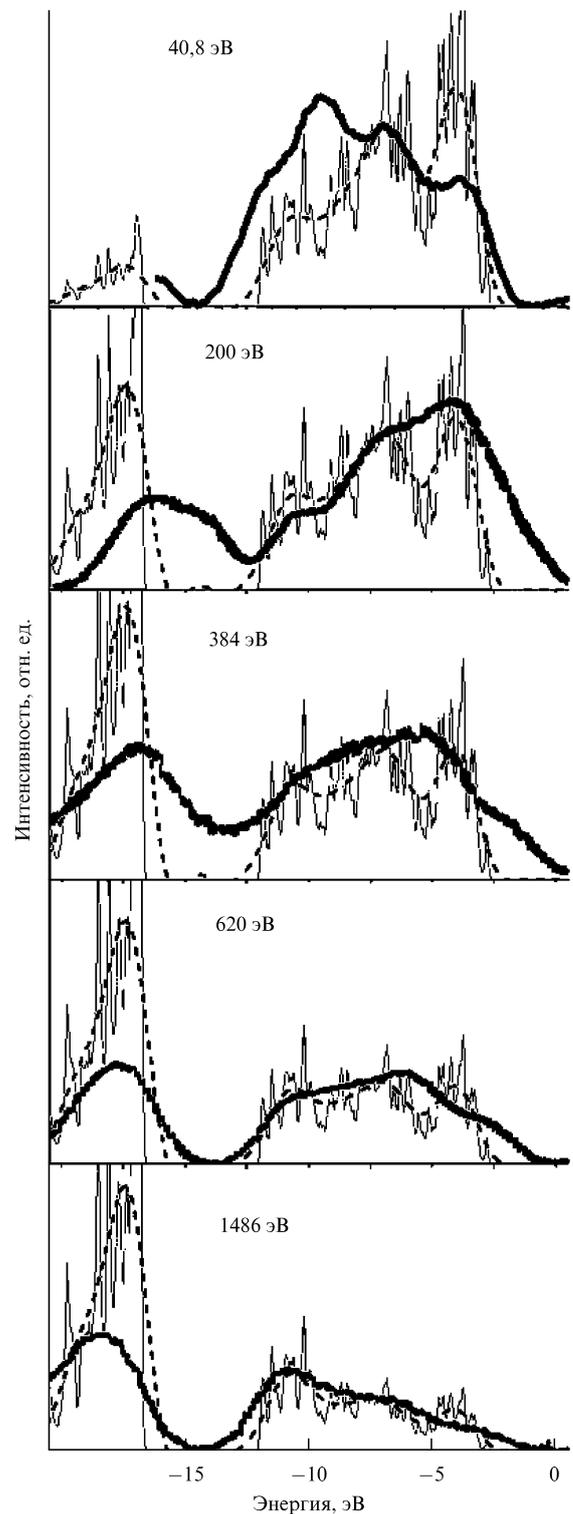


Рис. 9. Экспериментальные и расчётные фотоэлектронные спектры валентной зоны аморфного Si_3N_4 при различных энергиях возбуждения.

соответствующего нижней валентной зоне. Этот результат обусловлен, по-видимому, переоценкой расчётных сечений фотоионизации N 2s-состояний

Верхняя валентная зона сформирована из N 2p- и Si 3s-, Si 3p-орбиталей. И в эксперименте, и в расчёте имеются три пика. Нижний пик соответствует связующим Si 3s–N 2p-состояниям, средний пик соответствует связующим Si 3p–N 2p-состояниям, пик у потолка валентной зоны соответствует несвязующим N 2p_π-состоя-

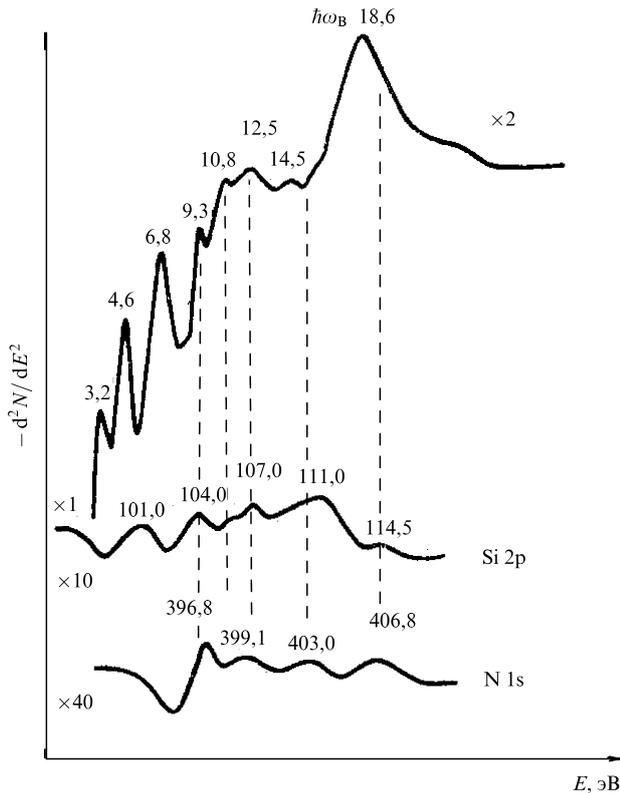


Рис. 10. Спектр межзонных переходов и спектры ионизации уровней в аморфном нитриде кремния.

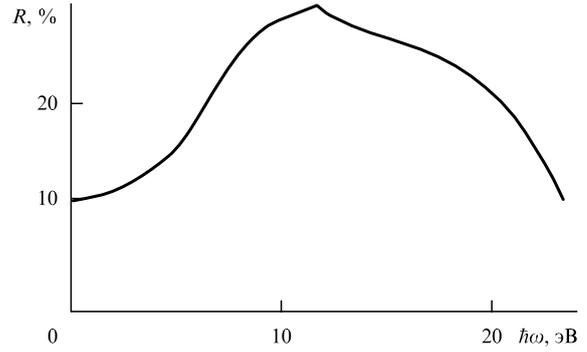


Рис. 11. Спектр отражения аморфного Si₃N₄.

Подобно оксиду кремния, в формирование потолка верхней валентной зоны нитрида кремния доминирующий вклад дают несвязующие N 2p_π-орбитали. Интеграл перекрытия N 2p_π-орбиталей мал, поэтому этим орбиталям соответствуют вблизи потолка валентной зоны тяжёлые дырки, $m_h^* \approx 25m_e^*$ (см. таблицу). Такая интерпретация была предложена для SiO₂ в [25]. Однако принципиально важно отметить, что, кроме N 2p_π-орбиталей, в формировании верхней валентной зоны участвуют также связующие Si 3s-, Si 3p–N 2p-орбитали. Связующим Si-орбиталям вблизи потолка валентной зоны соответствуют лёгкие ($m_h^* \approx 0,43m_e^*$) дырки (см. таблицу).

ниям. Такая интерпретация подтверждается распределением электронной плотности в валентной зоне при различных энергиях (см. рис. 5).

6. Энергетическая схема электронных переходов в аморфном Si₃N₄

На рисунке 10 представлен спектр электронных возбуждений аморфного нитрида кремния при возбуждении электронов из валентной зоны в зону проводимости, а

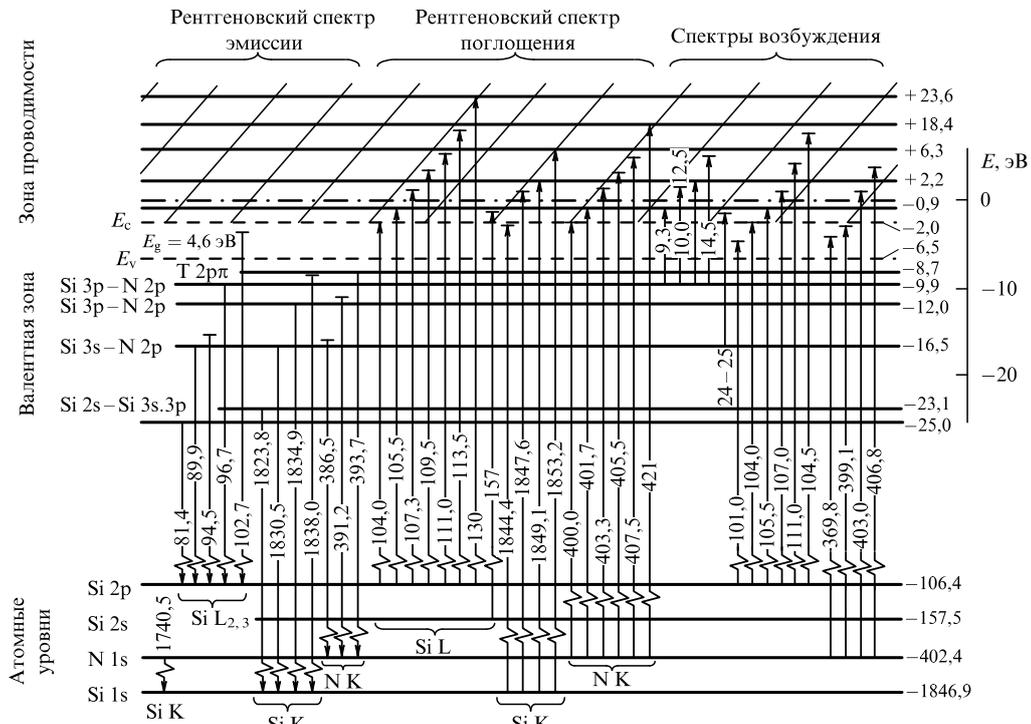


Рис. 12. Энергетическая схема электронных переходов в аморфном Si₃N₄. Горизонтальными линиями обозначены положения атомных уровней и пиков плотности электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости, вертикальными стрелками — электронные переходы.

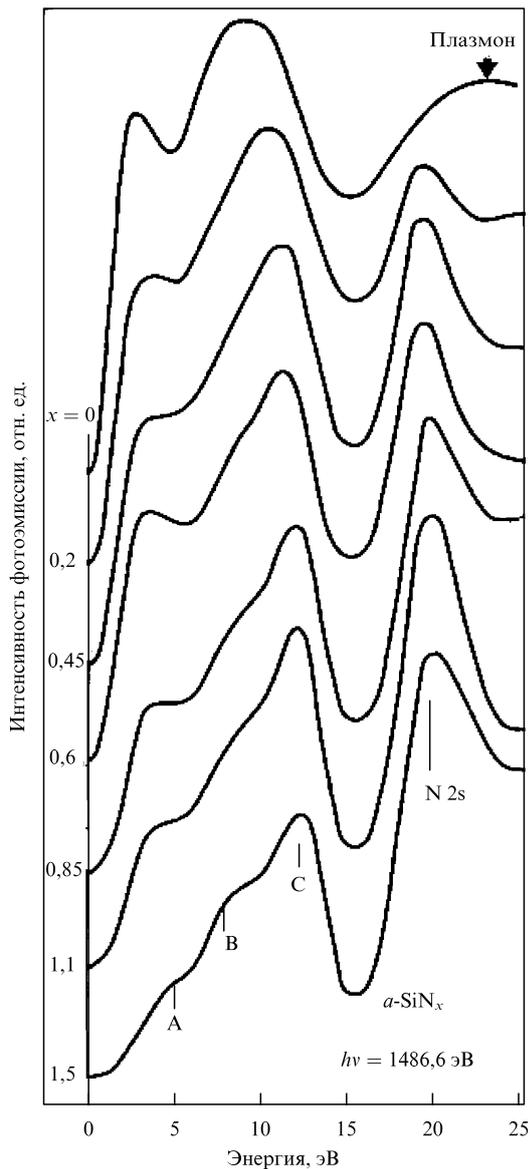


Рис. 13. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны SiN_x .

также при возбуждении электронов с Si 2p- и N 1s-уровней в валентную зону [26]. Эти данные использованы при построении энергетической диаграммы электронных переходов в нитриде кремния. В оптических спектрах отражения Si_3N_4 наблюдается только одна сингулярность при энергии 9,5 эВ (рис. 11) [27]. Эта энергии близка к энергии 9,3 эВ, наблюдаемой в спектрах возбуждения.

На рисунке 12 представлена энергетическая схема электронных состояний и рентгеновских переходов в аморфном Si_3N_4 . Все энергии отсчитываются от энергии электрона в вакууме. Энергии внутренних Si 2p-, Si 2s-, N 1s-уровней определены с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергия Si 1s-уровня — из Si K α -спектра эмиссии, в котором регистрируются переходы между Si 2p- и Si 1s-уровнями. Энергия этого перехода в Si_3N_4 равна 1740,5 эВ [1]. Горизонтальные линии в валентной зоне и зоне проводимости на рис. 12 соответствуют положению пиков плотности состояний, наблюдаемых в рентгеновских переходах. На рисунке 12 представлены электронные переходы, наблюдаемые в

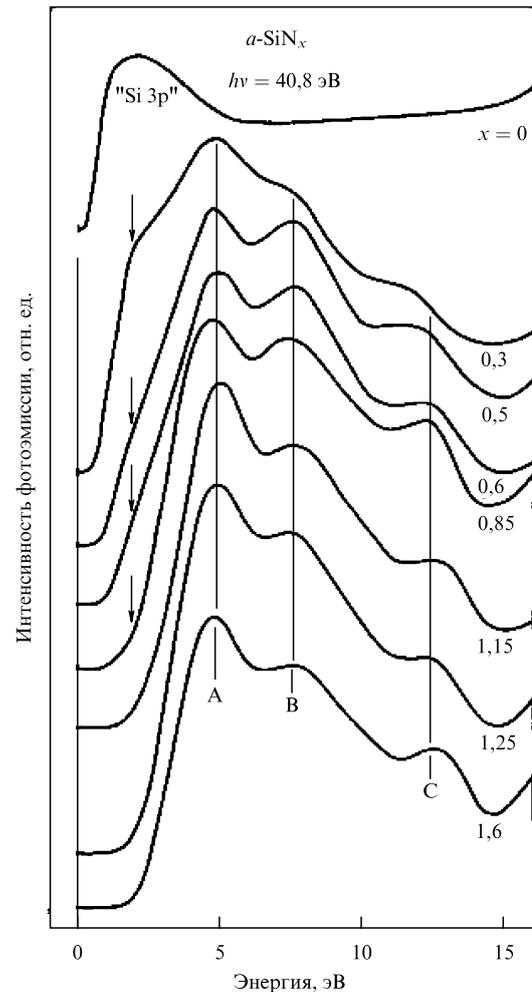


Рис. 14. Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры валентной зоны SiN_x .

спектрах рентгеновской эмиссии и рентгеновского поглощения, а также электронные переходы, наблюдаемые в спектрах ионизации Si 2p-, N 1s-уровней, и межзонные переходы из валентной зоны в зону проводимости, взятые из [26]. Низкоэнергетический край Si L $_{2,3}$ -спектров квантового выхода попадает в запрещенную зону. В Si K-спектрах квантового выхода низкоэнергетический пик с энергией 1844,4 эВ также локализован в запрещенной зоне. Сюда же относятся переходы, наблюдаемые в спектрах ионизации при энергиях $E = 101,0$ и $104,0$ эВ при возбуждении Si 2p-уровня, и переходы с энергиями $E = 390,8$ и $399,1$ эВ при возбуждении N 1s-уровней (см. рис. 12). Эти пики не находят объяснения в рамках одноэлектронных расчетов, не учитывающих дефекты и многоэлектронные эффекты в нитриде кремния. Такие особенности могут быть обусловлены либо многоэлектронными эффектами, либо дефектами. Выявление природы низкоэнергетических переходов в спектрах квантового выхода и ионизации требует дальнейших исследований.

Из рисунка 12 следует, что переходы при энергиях $E = 9,3, 10,8, 14,5$ эВ совпадают с энергетическим зазором между связующими и антисвязующими состояниями. Переход при 6,8 и 12,5 эВ плохо коррелирует с пиками плотности состояний, проявляющимися в рентгеновских переходах. В оптических спектрах отражения Si_3N_4 наб-

любуется только одна сингулярность при энергии 9,5 эВ [27]. Эта энергии близка к энергии 9,3 эВ, наблюдаемой в спектрах возбуждения. Подчеркнём, что энергетическая диаграмма на рис. 12 эмпирическая, построена она в рамках подхода, разработанного для SiO_2 [28].

7. Электронная структура нитрида кремния SiN_x , обогащённого кремнием

Аморфный нитрид кремния синтезируется при температурах 700–1000 °С пиролизом (термическим разложением) кремний- (силан SiH_4 , дихлорсилан SiH_2Cl_2) и азотсодержащих (аммиак NH_3) газов. Состав получаемого нитрида кремния зависит от соотношения парциальных давлений кремний- и азотсодержащих газов. При больших избытках аммиака получается нитрид кремния, близкий по химическому составу к стехиометрическому Si_3N_4 . При увеличении относительного давления кремнийсодержащих газов нитрид кремния обогащается кремнием, его формула имеет вид SiN_x ($x < 4/3$). Строение SiN_x в предельных случаях описывается моделью неупорядоченной случайной сетки (Random Bonding) или моделью смеси фаз (Random Mixture) [29, 30]. В модели Random Bonding SiN_x состоит из тетраэдров пяти сортов $\text{SiN}_v\text{Si}_{4-v}$, $v = 0, 1, 2, 3, 4$, причём атомы кремния случайно замещают атомы азота в тетраэдре $\text{SiN}_v\text{Si}_{4-v}$. В модели Random Mixture SiN_x состоит из тетраэдров двух сортов, SiN_4 и SiSi_4 , т.е. из двух фаз: Si_3N_4 и Si. Эксперименты по фотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют о том, что SiN_x состоит из тетраэдров пяти сортов ($\text{SiN}_v\text{Si}_{4-v}$, $v = 0, 1, 2, 3, 4$), однако статистика тетраэдров количественно не описывается моделью

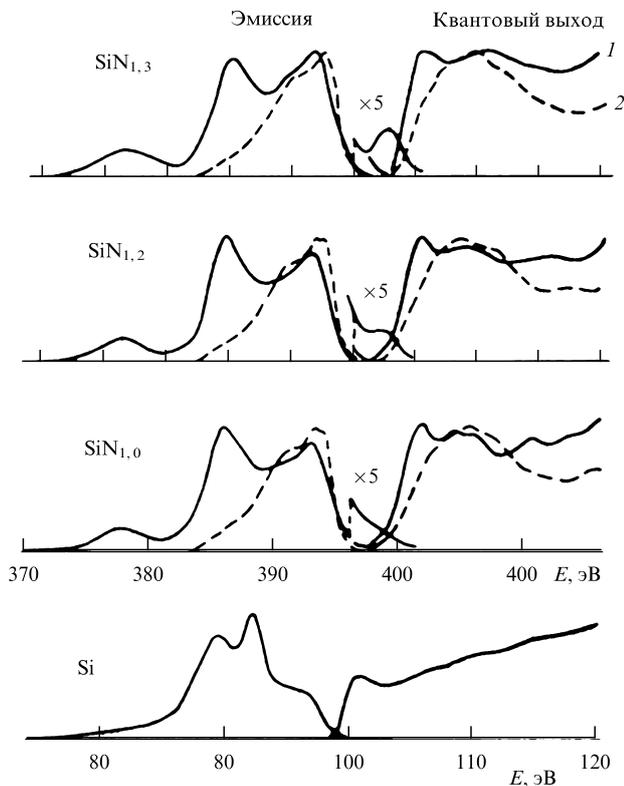


Рис. 15. Рентгеновские спектры эмиссии и квантового выхода SiN_x переменного состава.

Random Bonding. В [30] предложена промежуточная модель для описания строения SiN_x .

Электронная структура валентной зоны SiN_x изучалась методами фотоэлектронной спектроскопии в [31, 32]. На рисунке 13 представлены рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны SiN_x переменного состава. Обогащение кремнием приводит к монотонному смещению потолка валентной зоны E_v в направлении запрещённой зоны. Анализ сечений фотоионизации при энергии 1486,6 эВ свидетельствует о том, что при этой энергии кванта доминирующий вклад в фотоионизацию дают 3s-, 3p-состояния кремния. Аналогичное смещение потолка валентной зоны в направлении запрещённой зоны наблюдается в ультрафиолетовых фотоэлектронных спектрах при возбуждении квантом с энергией 40,8 эВ (рис. 14) [32]. При этой энергии кванта доминирующий вклад в фотоионизацию дают 2p-состояния азота. Таким образом, при обогащении SiN_x кремнием связующие Si 3s, 3p- N 2p-орбитали смещаются в направлении запрещённой зоны.

Интересно отметить, что высокоэнергетический край в $\text{SiL}_{2,3}$ -спектрах эмиссии не смещается в направлении запрещённой зоны для тетраэдрических соединений кремния широкого состава (Si, Si_3N_4 , SiO_xN_y , SiO_2) [1] и SiN_x (рис. 15). Это кажущееся, на первый взгляд, противоречие объясняется химическим сдвигом Si 2p-уровней в направлении больших энергий при увеличении электроотрицательности атомов в тетраэдрическом окружении кремния (рис. 16).

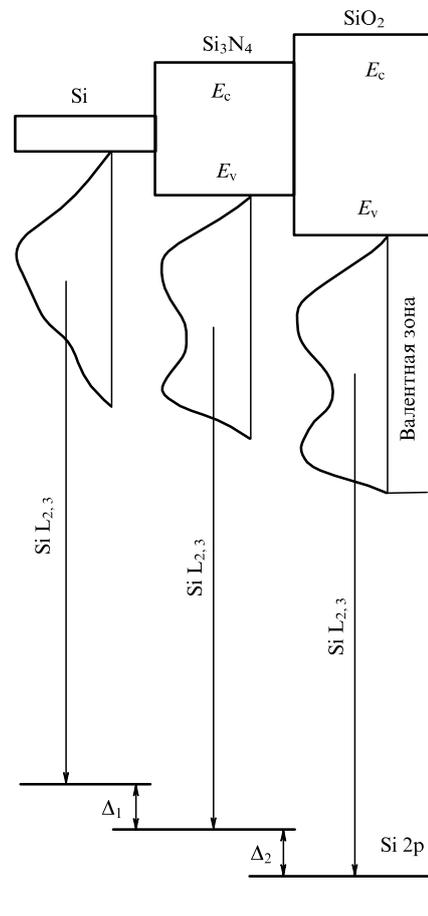


Рис. 16. Смещение Si 2p-уровня и потолка валентной зоны в тетраэдрических соединениях кремния Si– Si_3N_4 – SiO_2 .

Обогащение SiN_x кремнием сопровождается смещением края поглощения $\text{Si } L_{2,3}$ в направлении меньших энергий (см. рис. 15) [31]. Это связано со смещением $\text{Si } 3s$ -, $3d$ -состояний в направлении запрещённой зоны.

8. Оптические свойства нитрида кремния, обогащённого кремнием, и облучённого нитрида кремния

Как уже отмечалось, синтез нитрида кремния осуществляется из кремний- и азотсодержащих газов (например из SiH_4 и NH_3) путём их термического разложения. Увеличение отношения SiH_4/NH_3 сопровождается появлением в нитриде кремния избыточного кремния. Обогащение SiN_x кремнием сопровождается смещением края фундаментального поглощения в направлении меньших энергий (рис. 17). Аналогичный эффект наблюдался в стехиометрическом нитриде кремния Si_3N_4 , облучённом высокоэнергетическими ионами бора. На

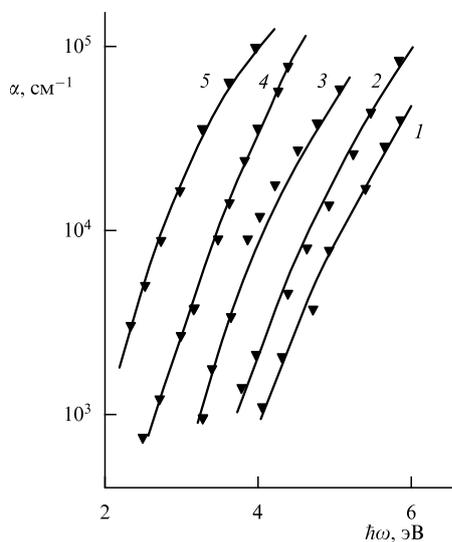


Рис. 17. Спектральная зависимость коэффициента поглощения SiN_x , выращенного при разных соотношениях $R = \text{SiH}_4/\text{NH}_3$: 1:100 (1), 1:10 (2), 1:5 (3), 1:3 (4), 1:1 (5).

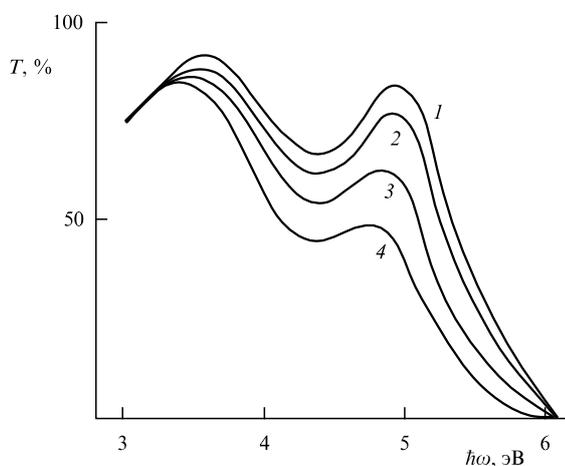


Рис. 18. Спектральная зависимость коэффициента поглощения облучённого ионами B^+ нитрида кремния. (1) — Исходный Si_3N_4 , (2)–(4) — облучение ионами B^+ с энергией 100 кэВ при дозе $D = 3 \times 10^{12}$ (2), 3×10^{14} (3), $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (4).

рисунке 18 представлена спектральная зависимость коэффициента поглощения нитрида кремния, облучённого ионами бора с различной дозой [33]. Увеличение дозы облучения приводит к сдвигу края поглощения в направлении меньших энергий. Как показано в предыдущем разделе, это явление связано со смещением связующих $\text{N } 2p$ – $\text{Si } 3s$, $3p$, d -орбиталей и антисвязующих $\text{N } 2p$ – $\text{Si } 3s$, $3p$, d -орбиталей в направлении запрещённой зоны. Такая интерпретация подтверждается квантово-химическими расчётами, проиллюстрированными на рис. 19 [34]. Обогащение SiN_x кремнием сопровождается уменьшением ширины запрещённой зоны. Установлено, что

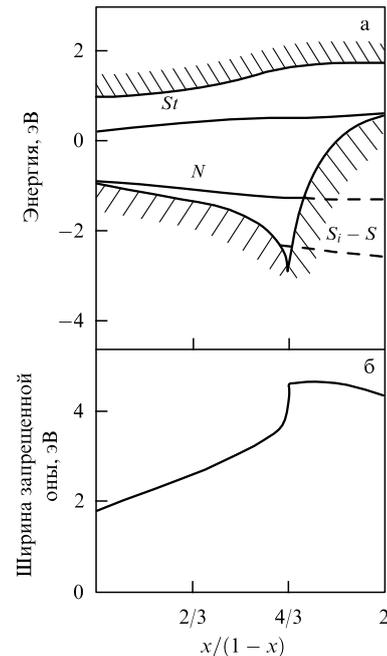


Рис. 19. (а) Расчётная энергетическая диаграмма SiN_x , положение краёв запрещённой зоны и уровней дефектов в зависимости от параметра x . (б) Зависимость ширины запрещённой зоны SiN_x от x .

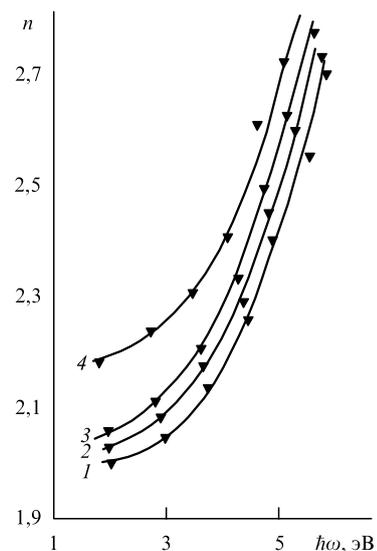


Рис. 20. Спектральная зависимость показателя преломления облучённого ионами B^+ нитрида кремния. (1) — Исходный Si_3N_4 , (2)–(4) — облучение ионами B^+ с энергией 100 кэВ при дозе $D = 3 \times 10^{12}$ (2), 3×10^{14} (3), $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (4).

облучение Si_3N_4 приводит к увеличению показателя преломления (рис. 20) [33], подобно тому как это имеет место при обогащении SiN_x кремнием.

9. Заключение

В настоящем обзоре проведён детальный анализ электронной структуры и эффективных масс электронов и дырок в нитриде кремния. Современные квантово-химические расчёты хорошо описывают экспериментально наблюдаемый перенос заряда по связи Si–N.

Анализ показывает, что верхняя валентная зона сформирована связующими N 2p–Si 3sp³-орбиталями. В формирование верхней части валентной зоны доминирующий вклад дают несвязующие N 2p_π-орбитали. Однако принципиально важно отметить, что кроме N 2p_π-орбиталей в формирование верхней части валентной зоны дают вклад также связующие N 2p–Si 3sp³-орбитали. Интеграл перекрытия N 2p_π-орбиталей мал, поэтому этим орбиталям соответствуют вблизи потолка валентной зоны "тяжёлые" дырки ($m_h^* \approx 25m_0$). Связующим Si 3sp³–N 2p-орбиталям вблизи потолка валентной зоны соответствуют лёгкие ($m_h^* \approx 0,5m_0$) дырки. Этим орбиталям соответствуют большие интегралы перекрытия.

Настоящая работа поддержана интеграционным проектом № 70 и проектом № 150 Сибирского отделения Российской академии наук.

Список литературы

1. Гриценко В А *Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах* (Новосибирск: Наука, 2003) с. 280
2. Gritsenko V A *Electronic Structure and Optical Properties of Si₃N₄*, in *Silicon Nitride in Electronics* (New York: Elsevier, 1986)
3. Roizin Y, Gritsenko V *Dielectric Films for Advanced Microelectronics* (Eds M R Baklanov, M Green, K Maex) (Wiley&Sons, 2007)
3. Gritsenko V A et al. *Solid-State Electron.* **47** 1651 (2003)
4. Lee C-H, Park K-C, Kim K *Appl. Phys. Lett.* **87** 073510 (2005)
5. Насыров К А, Шаймеев С С, Гриценко В А *ЖЭТФ* **136** 910 (2009) [Nasyrov K A, Shaimeev S S, Gritsenko V A *JETP* **XX XXX** (2009)]
6. Гриценко В А *УФН* **178** 727 (2008) [Gritsenko V A *Usp. Fiz. Nauk* **51** 699 (2008)]
7. Zerr A et al. *Nature* **400** 340 (1999)
8. Mo S-D et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 5046 (1999)
9. Sekine T et al. *Appl. Phys. Lett.* **76** 3706 (2000)
10. Ren S-Y, Ching W Y *Phys. Rev. B* **23** 5454 (1981)
11. Xu Y-N, Ching W Y *Phys. Rev. B* **51** 24 (1995)
12. Roberson J *Phil. Mag.* **44** 215 (1981)
13. Шапошников А В, Петров И П, Гриценко В А, Ким С В *ФТТ* **49** 1554 (2007) [Shaposhnikov A V, Petrov I P, Gritsenko V A, Kim S V *Phys. Solid State* **XX XXX** (2007)]
14. Перевалов Т В, Гриценко В А *УФН* **180** 587 (2010) [Perevalov T V, Gritsenko V A *Phys. Usp.* **53** 561 (2010)]
15. Gritsenko V A, Meerson E E, Morokov Yu N *Phys. Rev. B* **57** R2081 (1997)
16. Guo X, Ma T P *IEEE Electron Device Lett.* **19** 207 (1998)
17. Yeo Y-C, King T-J, Hu C *Appl. Phys. Lett.* **81** 2091 (2002)
18. Yu H et al. *IEEE Electron Device Lett.* **23** 285 (2002)
19. Yu H et al. *IEEE Trans. on Electron Devices* **49** 1158 (2002)
20. Sorokin A A, Karpushin, Gritsenko V A, Wong H J. *of Appl. Phys.* **105** 073706 (2009)
21. Некрашевич С С, Гриценко В А, Клаузер Р, Гво С *ЖЭТФ* **138** 745 (2010)
22. Гриценко В А и др. *Физика и техника полупроводников* **35** 1041 (2001)
23. Carson R D, Schnatterly S E *Phys. Rev. B* **33** 2432 (1986)
24. J.-J. Yeh *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Section and Asymmetry Parameters* (Amsterdam: Gordon and Breach Science Publisher, 1993)
25. DiStefano T H, Estman D E *Phys. Rev. Lett.* **27** 1560 (1971)
26. Lieske N, Hezel R *Thin Solid Films* **61** 217 (1979)
27. Philipp H R J. *Electrochem. Soc.* **120** 295 (1973)
28. Griscom D L J. *Non-Crystalline Solids* **24** 155 (1977)
29. Gritsenko V A et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 1054 (1998)
30. Гриценко В А и др. *ЖЭТФ* **125** 868 (2004) [Gritsenko V A *JETP* **XX XXX** (2004)]
31. Болотин В П, Брытов И А, Гриценко В А, Попов В П *Доклады АН СССР* **310** 114 (1990)
32. Karcher R, Ley L, Johnson R L *Phys. Rev. B* **30** 1896 (1984)
33. Гриценко В А и др. *Доклады АН СССР* **287** 1381 (1986)
34. Martin-Moreno L et al. *Phys. Rev. B* **35** 9683 (1985)

Electronic structure of silicon nitride

V.A. Gritsenko

A.V. Rzhantov Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Lavrent'eva 13, 630090 Novosibirsk Russian Federation
Tel. +7(383) 333 38 64. Fax +7(383) 333 27 71
E-mail: grits@isp.nsc.ru

Amorphous oxide SiO₂, oxynitride SiO_xN_y and silicon nitride Si₃N₄ are the three key dielectric in silicon devices. Currently, silicon nitride, finds numerous applications, in particular, is used as a storage medium in flash memory devices of new generation. The chemical composition of nonstoichiometric, silicon-rich nitride SiN_x allows a wide range of control over its optical and electrical properties. This review is devoted to an analysis of the electronic structure of silicon nitride of varying composition.

PACS numbers: 71.15.Mb, **71.23.-k**, **77.22.-d**, 77.55.df, 77.84.Bw, **78.20.-e**

DOI: 10.3367/UFNr.0182.201205?.0000

Bibliography — 34 references

Received 8 December 2011

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **182** (5) 000–000 (2012)

Physics – Uspekhi **55** (5) (2012)