

# Электронная структура $\text{SiN}_x$

А. Н. Сорокин, А. А. Карпушин, В. А. Гриценко

Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 28 октября 2013 г.

В приближении сильной связи без использования подгоночных параметров рассчитана электронная структура обогащенного кремнием аморфного нитрида кремния  $\text{SiN}_x$  в зависимости от его химического состава. В расчетах использован предложенный авторами новый способ параметризации матричных элементов гамильтониана сильной связи, учитывающий изменение области локализации валентных электронов изолированного атома при его встраивании в твердое тело. Показано, что учет этих изменений позволяет рассчитывать электронную структуру, используя в качестве исходных данных параметры изолированных атомов. Последнее обстоятельство дает возможность вести расчет в абсолютной шкале энергий с нулем, соответствующим энергии электрона в вакууме.

DOI: 10.7868/S0370274X13230136

Аморфный нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  является одним из ключевых диэлектриков в технологии и конструкции кремниевых приборов. Он обладает свойством локализовать инжектированные в него электроны и дырки. Поэтому  $\text{Si}_3\text{N}_4$  используется в качестве запирающей среды в приборах флэш памяти, сохраняющих информацию при отключенном питании [1]. Нитрид кремния также применяется в технологии и конструкции приборов на основе  $\text{A}_3\text{B}_5$  и  $\text{A}_2\text{B}_6$ . Особый интерес представляет нестехиометрический нитрид кремния, в частности нитрид, обогащенный избыточным кремнием,  $\text{SiN}_x$  ( $0 < x < 4/3$ ) [2]. Это связано с тем, что изменение химического состава нестехиометрического нитрида кремния позволяет в широком диапазоне управлять его электрическими и оптическими свойствами. Действительно, если  $\text{Si}_3\text{N}_4$  имеет ширину запрещенной зоны  $E_g = 4.5$  эВ [3], то в  $\text{SiN}_x$  запрещенная зона  $E_g$  меняется в зависимости от состава в пределах от 4.5 до 1.6 эВ (ширина запрещенной зоны аморфного кремния). В настоящее время детально изучена электронная структура стехиометрического  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [4–6]. Атомная и электронная структура  $\text{SiN}_x$  изучалась в [7–10]. Однако детали электронной структуры и ее связь с атомными свойствами нестехиометрических нитридов кремния изучены недостаточно. Практически отсутствуют достоверные экспериментальные данные по зависимости электронной структуры  $\text{SiN}_x$  от  $x$ . В теоретических расчетах этой зависимости [8, 10], основанных на методе сильной связи, используются подгоночные процедуры, не всегда достаточно обоснованные. Целью настоящей работы является расчет электронной структуры  $\text{SiN}_x$  без использования под-

гоночных параметров, ее связи с химическим составом  $\text{SiN}_x$ .

Для нахождения электронной структуры  $\text{SiN}_x$  мы рассчитаем локальную плотность состояний на узлах решетки диэлектрика методом сильной связи в модели решеток Бете. Такой расчет не только дает вид электронной структуры, но и позволяет выявить парциальный вклад атомных состояний в особенности этой структуры.

Локальная плотность состояний на узлах решетки определяется из следующего выражения:

$$N_{i\alpha} = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G_{i\alpha, i\alpha}), \quad (1)$$

где  $G_{i\alpha, i\alpha}(E + i0)$  – диагональный матричный элемент одноэлектронной функции Грина, являющейся решением системы уравнений:

$$\sum_{l, \gamma} [(E + i0)\delta_{i, l}\delta_{\alpha, \gamma} - H_{i\alpha, l\gamma}] G_{l\gamma, j\beta}(E + i0) = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}. \quad (2)$$

Здесь  $H_{i\alpha, l\gamma}$  – матричные элементы гамильтониана сильной связи в узельном представлении:

$$\hat{H} = \sum_{i\alpha} E_{i\alpha} \hat{c}_{i\alpha}^+ \hat{c}_{i\alpha} + \sum_{j\beta} V_{i\alpha, j\beta} \hat{c}_{i\alpha}^+ \hat{c}_{j\beta} + \text{h.c.} = \quad (3)$$

$$= \sum_{i\alpha, j\beta} H_{i\alpha, j\beta} \hat{c}_{i\alpha}^+ \hat{c}_{j\beta} + \text{h.c.} \quad (4)$$

В (3) латинские индексы нумеруют позицию атома в решетке, а греческие символы – нумеруют атомные орбитали. Важнейшим для расчета локальной электронной структуры является определение матричных элементов гамильтониана сильной связи. В

простейшем варианте метода сильной связи диагональные элементы матрицы гамильтониана сильной связи  $H_{i\alpha, i\alpha}$  принимаются равными энергии атомного уровня  $\alpha$ -й орбитали  $i$ -го атома в изолированном состоянии. Недиагональные элементы считаются пропорциональными интегралам перекрытия орбиталей соседних атомов решетки. В этом варианте не учитывается перенос заряда между атомами кристалла, который имеет место в ионных и ионно-ковалентных кристаллах. В работе [11] перенос заряда был учтен путем введения внутриатомной кулоновской корреляции, пропорциональной величине перенесенного заряда. При этом не было учтено то обстоятельство, что изменение зарядового состояния ведет к изменению области локализации встроенных атомов и, соответственно, к изменению кинетической и потенциальной энергии. Поэтому предложенные в [11] поправки не дали количественного согласия расчета электронной структуры и экспериментальных данных. Для согласования расчета и эксперимента пришлось проводить подгонку матричных элементов гамильтониана сильной связи под экспериментальный результат, что уменьшало предсказательную достоверность расчетов.

В настоящей работе продемонстрирован способ учета изменения области локализации валентных электронов при встраивании атомов (ионов) в кристалл (в том числе при переносе заряда в ионно-ковалентных кристаллах). Показано, как при этом меняются кинетическая и потенциальная внутриатомные энергии. Предложенным способом найдены матричные элементы гамильтониана сильной связи для  $\text{SiN}_x$  и рассчитана его электронная структура в зависимости от  $x$ .

Запишем диагональные матричные элементы  $H_{i\alpha, i\alpha} = E_{i\alpha}$   $i$ -го узла с  $\alpha$ -м типом волновой функции в виде

$$H_{i\alpha, i\alpha} = H_{i\alpha, i\alpha}^0 + U_{i\alpha} - T_{i\alpha}, \quad (5)$$

где  $H_{i\alpha, i\alpha}^0$  – диагональный элемент изолированного атома,  $T_{i\alpha}$  и  $U_{i\alpha}$  – изменение внутриатомной кинетической энергии и дополнительное кулоновское отталкивание, возникшие из-за изменения области локализации валентных электронов при образовании твердого тела. Эти изменения можно представить в виде

$$T_{i\alpha} = T_{i\alpha}^0 \left( \frac{a_i^0}{a_i} \right)^2, \quad U_{i\alpha} = U_{i\alpha}^0 \left( \frac{a_i^0}{a_i} \right). \quad (6)$$

Величины  $T_{i\alpha}^0 = \hbar^2/[2m(a_i^0)^2]$  и  $U_{i\alpha}^0$  являются параметрами изолированных атомов. Здесь  $a_i^0$  – радиус  $i$ -го атома в изолированном состоянии,  $a_i$  – ионный

радиус этого атома с зарядом, соответствующим его зарядовому состоянию в твердом теле. Для самосогласованного расчета мы используем квадратичную интерполяцию зависимости радиуса атома от его зарядового состояния:

$$\tilde{a}_i = a_i^0 + k_{1i}\delta N_i + k_{2i}\delta N_i^2. \quad (7)$$

Здесь  $\delta N_i = N_i - N_i^0$  – изменение числа электронов на  $i$ -м атоме при его встраивании в твердое тело,  $N_i = \sum_{\alpha} n_{i\alpha}$ .

Коэффициенты  $k_{1i}, k_{2i}$  получены экстраполяцией ионных радиусов атомов на дробные заряды.

Недиагональные матричные элементы  $H_{i\alpha, j\beta}$  являются линейными комбинациями двуцентровых параметров  $V_{ll'm}$ . Индексы “ $l$ ”, “ $l'$ ”, “ $m$ ”, “ $m'$ ” обозначают часть атомной волновой функции электрона:  $l, l' = 0(s), 1(p), 2(d)$  и т.д.;  $m = m' = 0, 1, 2$  и т.д. Дополнительные индексы “ $a$ ” и “ $c$ ” отвечают аниону и катиону. Выражения для двуцентровых параметров даны в [12]. Здесь они не приводятся из-за своей громоздкости. Для расчета мы используем формулу, предложенную нами ранее в [9, 13]:

$$V_{i\alpha, j\beta} = \pm \sqrt{T_{i\alpha} T_{j\beta} n_{i\alpha} n_{j\beta}}, \quad (8)$$

где  $n_{i\alpha}$  вычисляется как

$$n_{i\alpha} = \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G_{i\alpha, i\alpha}) dE. \quad (9)$$

При таком определении диагональные и недиагональные матричные элементы становятся зависящими от атомных уровней исходных атомов и локальной координации их в решетке через числа заполнения и должны определяться самосогласованно.

Значения исходных атомных и ионных радиусов, заимствованные из [14], приведены в табл. 1.

Таблица 1

Ион	( $-3e$ )	( $-2e$ )	(0)	( $+4e$ )	( $+5e$ )
$a_i(\text{Si})$	1.98	–	1.17	0.39	–
$a_i(\text{N})$	1.48	–	0.75	–	0.15

Как видно из таблицы, радиус встроеного атома заметно зависит от его зарядового состояния и также должен определяться самосогласованно. Поскольку расстояние  $d$  между атомами в твердом теле не равно сумме ионных радиусов, определенных по формуле (7), найденные для встроенных в  $\text{Si}_4\text{N}_4$  атомов Si, N радиусы дополнительно масштабировались:

$$a_i = \tilde{a}_i \frac{d}{a_{\text{Si}} + a_{\text{N}}}. \quad (10)$$

Диагональные матричные элементы гамильтониана изолированных ( $H_s^0$  и  $H_p^0$ ,  $H_{s*}^0$ ) и встроенных в нитрид кремния ( $H_s$  и  $H_p$ ,  $H_{s*}$ ) атомов Si и N приведены в табл. 2. Величина внутриатомного кулоновского отталкивания взята из [11]. Она равна 7.64 и 13.15 эВ для кремния и азота соответственно.

Таблица 2

Атом	$H_s^0/H_s$	$H_p^0/H_p$	$H_{s*}^0/H_{s*}$
Si	-14.79/ - 9.910	-7.59/ - 2.859	-2.52/2.111
N	-26.22/ - 20.41	-13.84/ - 7.761	-3.39/2.789

Аморфный SiN<sub>x</sub> можно рассматривать как непрерывную цепь атомов кремния, случайным образом связанных либо с атомами азота, либо с атомами кремния. Такая структура может быть смоделирована с помощью бете-решетки, в которой с вероятностью  $p$  реализуется связь Si-N, а с вероятностью  $1 - p$  - связь Si-Si. Поскольку атом кремния координирован четырехкратно, а атом азота - трехкратно, SiN<sub>x</sub> можно представить как набор случайных тетраэдров Si-Si<sub>ν</sub>N<sub>4-ν</sub> с атомом Si в центре. Индекс “ν” обозначает число Si-Si-связей, а индекс “4 - ν” - число Si-N-связей в ν-м тетраэдре. Индекс “ν” принимает целочисленные значения от нуля до четырех. Распределение таких тетраэдров подчиняется биномиальному закону:

$$W_ν(p) = C_4^ν p^{(4-ν)} (1 - p)^ν. \quad (11)$$

В этой модели вероятность  $p = 3x/4$  меняется от 0 до 1 при переходе Si → SiN<sub>x</sub> → Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Модель РБ характеризуется отсутствием замкнутых колец связей между узлами решетки. В сочетании с методом сильной связи она применяется при моделировании электронной структуры неупорядоченных сред (см., например, [8, 9, 13]). Как было показано в работе [15], топология РБ оказалась отличной заменой разупорядоченной топологии колец связей в аморфных структурах при расчете особенностей в энергетической плотности состояний. В частности, при использовании РБ центры тяжести зон остаются на месте и не происходит значимого перераспределения зарядового заполнения энергетических зон (полос) локальной парциальной плотности состояний (ЛППС), т.е. чисел заполнения, фигурирующих в формулах (7), (8). По этой причине модель РБ может надежно использоваться для расчета зарядового состояния атомов решетки и матричных элементов гамильтониана сильной связи по вышеописанному методу.

Найденное с учетом табл. 2 зарядовое состояние атомов кремния и азота в зависимости от состава SiN<sub>x</sub> приведено на рис. 1. Верификацию параметров,

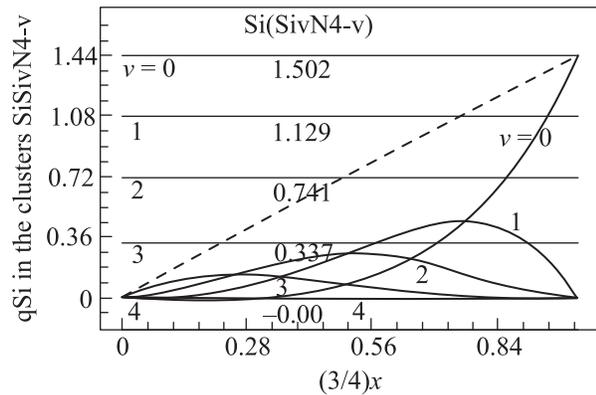


Рис. 1. Заряд на атомах кремния: горизонтальные линии - в ν-м тетраэдре, сплошные кривые - в ν-м тетраэдре, умноженный на вероятность содержания этого тетраэдра в SiN<sub>x</sub>, штриховая линия - зависимость  $x$

используемых при расчете электронной структуры SiN<sub>x</sub>, мы провели, рассчитав электронную структуру при  $x = 0$  (для кремния) и  $x = 4/3$  (для нитрида кремния). Результаты этого расчета и их сравнение с экспериментальными данными [16] и результатами расчета [8, 10] приведены в табл. 3. Все расчетные результаты и экспериментальные данные мы свели к единой шкале энергий с нулем, соответствующим энергии пика С [16]. Этот уровень расположен на 17.5 эВ ниже вакуумного. В той же таблице приведены результаты расчета и сравнение с экспериментом параметров Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Таблица 3\*)

Параметр	Материал	Наш рез-т	[8]	[10]	Эксп. [16]
$E_g$	Si	1.2	1.97	1.2	1.2
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4.6	4.5	5.3	4.5
$Q_{Si}$	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.50	0.56	2.08	1.40
$Q_N$	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-1.13	-0.42	-1.56	-1.05
$E_v$	Si	12.9	11.7	13.4	12.4
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	11.6	10.0	11.4	11.0
Пик А	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	8.7	9.3	9.4	7.7
Пик В	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	5.5	7.4	4.4	4.7
Пик С	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0

\*)  $E_v$  - положение вершины валентной зоны,  $E_g$  - ширина запрещенной зоны,  $Q_{Si}$  и  $Q_N$  - перенос заряда на атомы Si и N в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Пик А соответствует линии К(N) (РЭС), пик В - линии К(Si) (РЭС), пик С - линии L<sub>2,3</sub>(Si) (РЭС).

Из табл. 3 следует, что наши результаты по совокупности параметров лучше соответствуют экспе-

риментальным данным, чем полученные подгонкой параметров гамильтониана сильной связи под экспериментальные данные [8, 10]. Хотя качественное поведение кривых  $E_g(x)$  как в наших расчетах, так и в [8, 10] одинаково, в точках  $x = 0$  (кремний) и 1.33 (нитрид кремния) наблюдается количественное расхождение. Это наглядно проиллюстрировано на рис. 2. Из этого рисунка можно сделать заключение

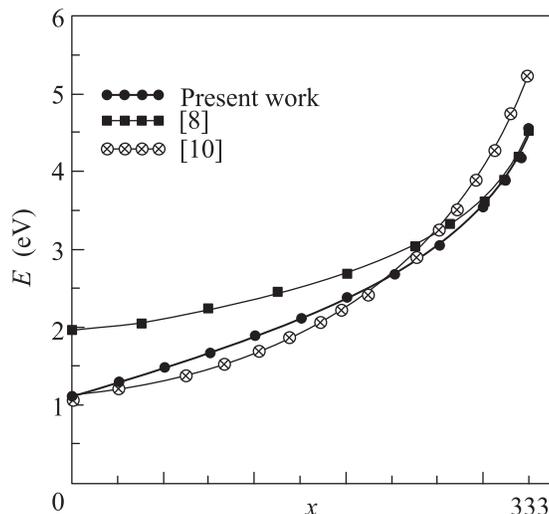


Рис. 2. Эволюция ширины запрещенной зоны  $\text{SiN}_x$  в зависимости от  $x$

о зависимости результатов расчета от способа подгонки. В частности, авторы [8] меняли параметры расчета так, чтобы получить правильную ширину запрещенной зоны  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В работе [10] подгонка велась под параметры кремния и под положение особенностей валентной зоны  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Наши результаты совпали с результатом [10], а в области состава, близкого к кремнию, и с результатами [8] по нитриду кремния. Поскольку наш результат получен без использования подгоночных процедур, можно ожидать его достоверности во всем диапазоне изменения параметра состава  $x$ . Рассчитанная эволюция электронной структуры обогащенного кремнием нитрида кремния в зависимости от степени обогащения приведена на рис. 3. Представленные результаты показали, что использование подгоночных процедур в методе сильной связи не дает возможности получить количественно правильное описание электронной структуры материалов с переменным составом. Однако даже простой учет изменения области локализации валентных электронов при встраивании атомов в твердое тело позволяет обходиться без подобных процедур в расчете электронной структуры этих материалов.

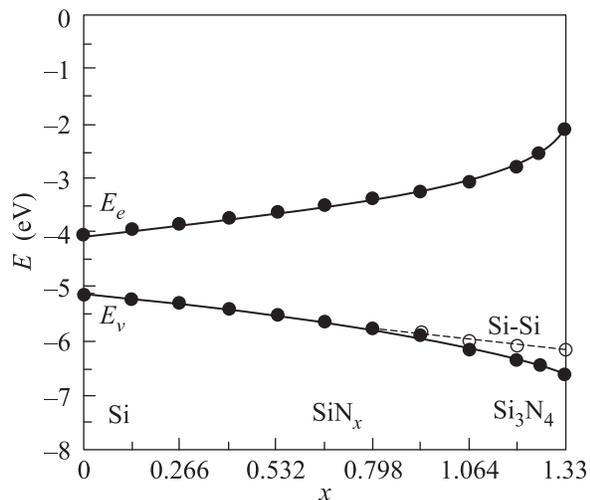


Рис. 3. Эволюция краев запрещенной зоны  $\text{SiN}_x$  в зависимости от  $x$ . Пунктирная линия характеризует положение уровня Si-Si-связи

С учетом сказанного в рамках модели решеток Бёте были рассчитаны электронная структура обогащенного кремнием нитрида кремния  $\text{SiN}_x$  и ее зависимость от степени обогащения. Определено зарядовое состояние атомов кремния и азота в зависимости от степени обогащения. Показана важность учета изменения области локализации валентных электронов при встраивании кремния и азота в нитрид кремния и происходящего при этом переноса заряда. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными по предельным случаям концентрации  $x = 0$  (кремний) и  $4/3$  (нитрид кремния).

1. В. А. Гриценко, *Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах*, Новосибирск, Наука (2003), с. 280.
2. J. Robertson, *Phil. Mag.* **44**, 215 (1981).
3. V. A. Gritsenko, E. E. Meerson, and Yu. N. Morokov, *Phys. Rev. B* **57**, R2081 (1997).
4. Y. Roizin and V. A. Gritsenko, *Dielectric Films in Advances Microelectronics*, ed. by M. R. Baklanov, M. Green, and K. Maex, Wiley Sons (2007).
5. H.-D. Mo., L. Ouyang, W. Y. Ching, I. Tanaka, Y. Koyama, and R. Riedel, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5046 (1999).
6. S.-Y. Ren and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **23**, 5454 (1981).
7. R. Karcher, L. Ley, and R. L. Johnson, *Phys. Rev. B* **30**, 1896 (1984).
8. L. Martin-Moreno, E. Martinez, J. A. Verges, and F. Indurain, *Phys. Rev. B* **35**(18), 9683 (1987).

9. A. N. Sorokin, A. A. Karpushin, V. A. Gritsenko, and H. Wong, *J. Appl. Phys.* **105**, 073706 (2009).
10. J. Robertson, *Phil. Mag. B* **63**(2), 47 (1991).
11. A. W. Harrison, *Phys. Rev. B* **31**, 2121 (1985).
12. W. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman and Company (1980).
13. A. N. Sorokin, A. A. Karpushin, V. A. Gritsenko, and H. Wong, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 1531 (2008).
14. M. I. Shaskol'skaya, *Crystallography*, M., Vysshaya Skola (1976).
15. J. D. Joannopoulos and F. Yndarain, *Phys. Rev. B* **10**, 5164 (1974).
16. V. A. Gritsenko, *Electronic Structure and optical properties of Silicon Nitride*, in: *Silicon Nitride in Electronics*, New York (1986), p. 138.