

Электронная структура 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 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 Si_3N_4 является одним из ключевых диэлектриков в технологии и конструкции кремниевых приборов. Он обладает свойством локализовать инжектированные в него электроны и дырки. Поэтому Si_3N_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 A_3B_5 и A_2B_6 . Особый интерес представляет нестехиометрический нитрид кремния, в частности нитрид, обогащенный избыточным кремнием, 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 Si_3N_4 имеет ширину запрещенной зоны $E_g = 4.5$ эВ [3], то в 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 Si_3N_4 [4–6]. Атомная и электронная структура 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 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 SiN_x без использования под-

гоночных параметров, ее связи с химическим составом SiN_x .

Для нахождения электронной структуры 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 α -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 встроженных 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 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 α -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 встроженного 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 встроженных в Si_4N_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_x 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_x можно представить как набор случайных тетраэдров Si-Si _{ν} N_{4- ν} с атомом Si в центре. Индекс " ν " обозначает число Si-Si-связей, а индекс " $4 - \nu$ " - число Si-N-связей в ν -м тетраэдре. Индекс " ν " принимает целочисленные значения от нуля до четырех. Распределение таких тетраэдров подчиняется биномиальному закону:

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

В этой модели вероятность $p = 3x/4$ меняется от 0 до 1 при переходе Si → SiN_x → Si₃N₄.

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_x приведено на рис. 1. Верификацию параметров,

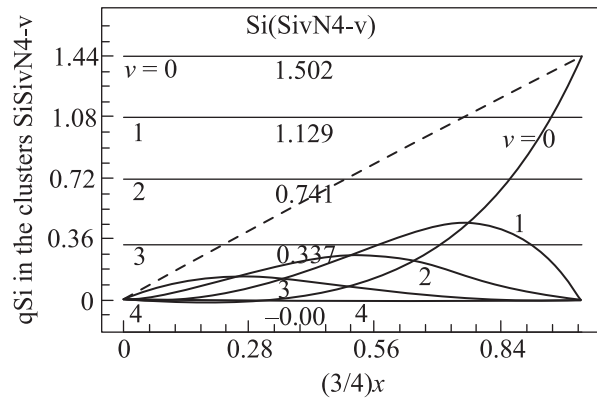


Рис. 1. Заряд на атомах кремния: горизонтальные линии - в ν -тетраэдре, сплошные кривые - в ν -тетраэдре, умноженный на вероятность содержания этого тетраэдра в SiN_x, штриховая линия - зависимость x

используемых при расчете электронной структуры SiN_x, 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 Si₃N₄.

Таблица 3*)

Параметр	Материал	Наш рез-т	[8]	[10]	Эксп. [16]
E_g	Si	1.2	1.97	1.2	1.2
	Si ₃ N ₄	4.6	4.5	5.3	4.5
Q_{Si}	Si ₃ N ₄	1.50	0.56	2.08	1.40
Q_N	Si ₃ N ₄	-1.13	-0.42	-1.56	-1.05
E_v	Si	12.9	11.7	13.4	12.4
	Si ₃ N ₄	11.6	10.0	11.4	11.0
Пик А	Si ₃ N ₄	8.7	9.3	9.4	7.7
Пик В	Si ₃ N ₄	5.5	7.4	4.4	4.7
Пик С	Si ₃ N ₄	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 Si₃N₄. Пик А соответствует линии К(N) (РЭС), пик В - линии К(Si) (РЭС), пик С - линии L_{2,3}(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

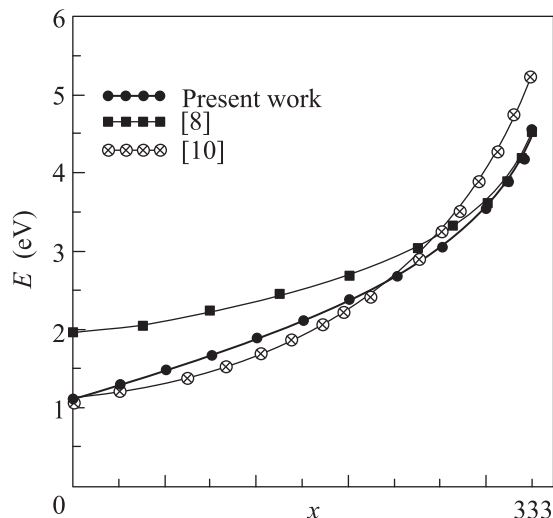


Рис. 2. Эволюция ширины запрещенной зоны SiN_x в зависимости от x

о зависимости результатов расчета от способа подгонки. В частности, авторы [8] меняли параметры расчета так, чтобы получить правильную ширину запрещенной зоны Si_3N_4 . В работе [10] подгонка велась под параметры кремния и под положение особенностей валентной зоны Si_3N_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.

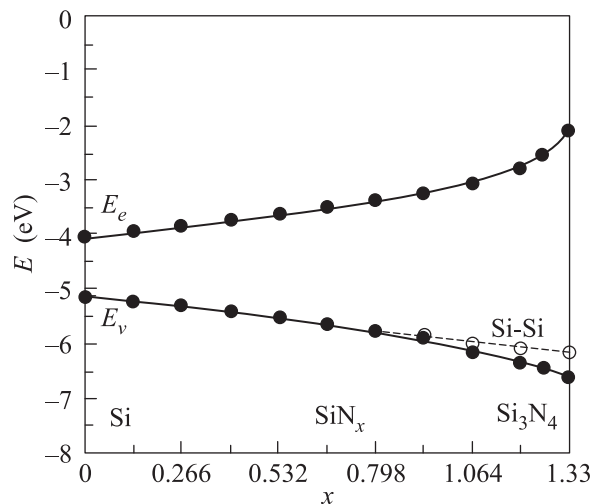


Рис. 3. Эволюция краев запрещенной зоны SiN_x в зависимости от x . Пунктирная линия характеризует положение уровня Si-Si-связи

С учетом сказанного в рамках модели решеток Бёте были рассчитаны электронная структура обогащенного кремнием нитрида кремния 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 Advansis 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.