Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 11, с. 801 – 805 

# 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 запоминающей 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 подгоночных 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:

$$N_{i\alpha} = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\big(G_{i\alpha,i\alpha}\big), \tag{1}$$

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

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

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

$$\widehat{H} = \sum_{i\alpha} E_{i\alpha}\widehat{c}^{+}_{i\alpha}\widehat{c}_{i\alpha} + \sum_{j\beta} V_{i\alpha,j\beta}\widehat{c}^{+}_{i\alpha}\widehat{c}_{j\beta} + \mathrm{h.c.} = \tag{3}$$

$$= \sum_{i\alpha,j\beta} H_{i\alpha,j\beta}\widehat{c}^{+}_{i\alpha}\widehat{c}_{j\beta} + \mathrm{h.c.} \tag{4}$$

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 $SiN_x$ 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

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

где $H^0_{i\alpha,i\alpha}$ – 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 твёрдого тела. Эти изменения можно представить в виде

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

Величины $T^0_{i\alpha} = \hbar^2/[2m(a_i^0)^2]$ и $U^0_{i\alpha}$ 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

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

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 | $(-3e)$ | $(-2e)$ | $(0)$ | $(+4e)$ | $(+5e)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $a_i$(Si) | 1.98 | – | 1.17 | 0.39 | – |
| $a_i$(N) | 1.48 | – | 0.75 | – | 0.15 |

Как видно из таблицы, радиус встроенного 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 $Si_4N_4$ атомов Si, N радиусы дополнительно масштабировались:

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

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 $Si\text{–}Si_\nu N_{4-\nu}$ с атомом Si в центре. Индекс "$\nu$" обозначает число Si–Si-связей, а индекс "$4-\nu$" – число Si–N-связей в $\nu$-м тетраэдре. Индекс "$\nu$" принимает целочисленные значения от нуля до четырех. Распределение таких тетраэдров подчиняется биномиальному закону:

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

В этой модели вероятность $p = 3x/4$ меняется от 0 до 1 при переходе $Si \to SiN_x \to Si_3N_4$.

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,

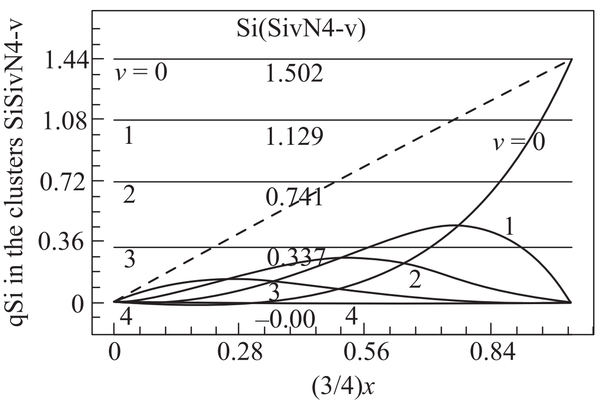


Рис. 1. Заряд на атомах кремния: горизонтальные линии – в $\nu$-м тетраэдре, сплошные кривые – в $\nu$-м тетраэдре, умноженный на вероятность содержания этого тетраэдра в $SiN_x$, штриховая линия – зависимость $x$

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 C [16]. Этот уровень расположен на 17.5 эВ ниже вакуумного. В той же таблице приведены результаты расчета и сравнение с экспериментом параметров Si и $Si_3N_4$.

Таблица 3*)

| Параметр | Материал | Наш рез-т | [8] | [10] | Эксп. [16] |
|---|---|---|---|---|---|
| $E_g$ | Si | 1.2 | 1.97 | 1.2 | 1.2 |
| | $Si_3N_4$ | 4.6 | 4.5 | 5.3 | 4.5 |
| $Q_{Si}$ | $Si_3N_4$ | 1.50 | 0.56 | 2.08 | 1.40 |
| $Q_N$ | $Si_3N_4$ | $-1.13$ | $-0.42$ | $-1.56$ | $-1.05$ |
| $E_v$ | Si | 12.9 | 11.7 | 13.4 | 12.4 |
| | $Si_3N_4$ | 11.6 | 10.0 | 11.4 | 11.0 |
| Пик A | $Si_3N_4$ | 8.7 | 9.3 | 9.4 | 7.7 |
| Пик B | $Si_3N_4$ | 5.5 | 7.4 | 4.4 | 4.7 |
| Пик C | $Si_3N_4$ | 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 $Si_3N_4$. Пик A соответствует линии K(N) (РЭС), пик B – линии K(Si) (РЭС), пик C – линии $L_{2,3}$(Si) (РЭС).

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

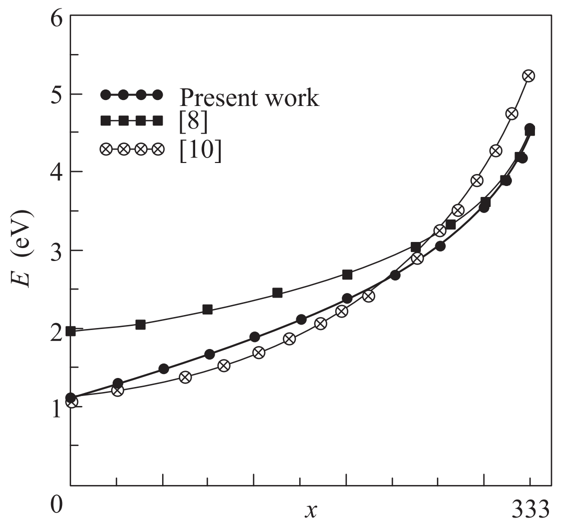


Рис. 2. Эволюция ширины запрещенной зоны $SiN_x$ в зависимости от $x$

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.

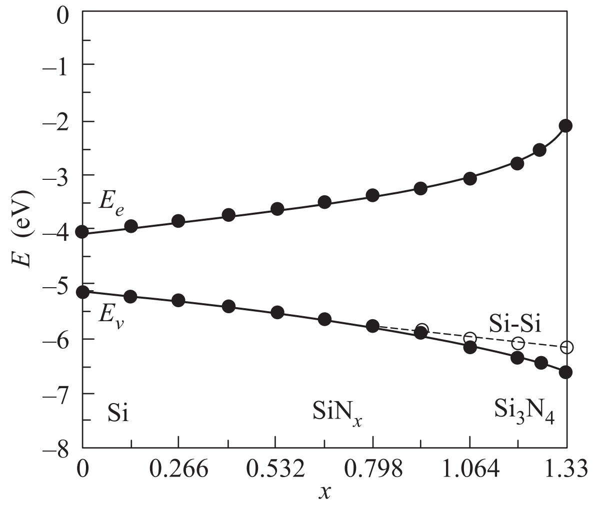


Рис. 3. Эволюция краев запрещенной зоны $SiN_x$ в зависимости от $x$. Пунктирная линия характеризует положение уровня Si–Si-связи

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 (1081).
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, Willey 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. **10**5, 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.