

# Электронная структура и эффективные массы электронов и дырок в $\alpha$ - и $\beta$ -фазах нитрида кремния

© А.В. Шапошников, И.П. Петров, В.А. Гриценко, С.В. Kim\*

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

\* R&D Center Samsung Electronics Co., Ltd, Process Development/Semiconductor San #24, Nongseo-Ri, Kiheung-Eup, Yongin-City, Kyunggi-Do, Korea

E-mail: grits@isp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 13 декабря 2006 г.)

Из первых принципов рассчитана электронная зонная структура двух основных кристаллических модификаций нитрида кремния  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Полученные оценки для эффективных зарядов атомов Si и N и эффективных масс электронов и дырок в  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  хорошо согласуются с экспериментальными данными для аморфного нитрида. Расчеты предсказывают существенное отличие тензора эффективных масс для  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  по сравнению с  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Работа поддержана проектом РФФИ № 06-02-16621, Интеграционным проектом № 97 Сибирского отделения Российской академии наук и Корейским министерством науки и технологии по программе терабитных приборов.

PACS: 77.22.Jp, 77.55.+f, 77.84.Bw

## 1. Введение

Двуокись ( $\text{SiO}_2$ ) и нитрид ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) кремния являются основными диэлектриками в кремниевых приборах [1,2]. В аморфном нитриде кремния ( $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) имеется высокая ( $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) концентрация электронных и дырочных ловушек. Инжектированные из кремния электроны и дырки захватываются на глубокие ( $\approx 1.5 \text{ eV}$ ) ловушки в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (эффект памяти). Время жизни электронов и дырок в локализованном состоянии превышает 10 лет при  $85^\circ\text{C}$ . В настоящее время этот эффект широко используется при разработке энергонезависимой быстродействующей (флэш) памяти [2,3]. Инжекция электронов и дырок в нитрид осуществляется туннельным механизмом. Темп инжекции электронов и дырок экспоненциально зависит от величин электронных  $m_e^*$  и дырочных  $m_h^*$  эффективных масс в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [4–7].

В кристаллическом состоянии нитрид существует в виде  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Низкотемпературная  $\alpha$ -фаза переходит в энергетически более выгодную  $\beta$ -фазу при температуре  $1723^\circ\text{C}$ . Решетки  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз нитрида кремния обладают гексагональной симметрией. Ближний порядок определяется тетраэдрическим окружением атома кремния ( $\text{SiN}_4$ ). Атомы азота N координированы тремя атомами кремния, лежащими приблизительно в одной плоскости. Структурные параметры различных модификаций  $\text{Si}_3\text{N}_4$  к настоящему моменту надежно определены экспериментально.

Элементарная ячейка  $\alpha$ -фазы содержит 28 атомов (12 — Si и 16 — N) и имеет постоянные решетки  $a = 7.75 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.62 \text{ \AA}$  (рис. 1) [8]. Ячейка  $\beta$ -фазы содержит 14 атомов (6 — Si, 8 — N), постоянные решетки  $a = 7.71 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.91 \text{ \AA}$  (рис. 1) [9]. Средние значения углов Si–N–Si составляют  $119^\circ 9'$  в  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $118^\circ 8'$  в

$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Плотности веществ различаются незначительно. С точки зрения атомной структуры,  $\alpha$ -фаза наиболее близка аморфному нитриду  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  [1].

В [10] из первых принципов была рассчитана электронная зонная структура  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз нитрида кремния. Авторы отмечают, что зонные структуры обеих фаз очень близки и основные свойства электронной структуры определяются практически полностью ближним порядком. В работе были получены аномально большие значения для дырочной эффективной массы в  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ :  $m_h^* \approx 2.5\text{--}3.5m_e$ . Экспериментальные зна-

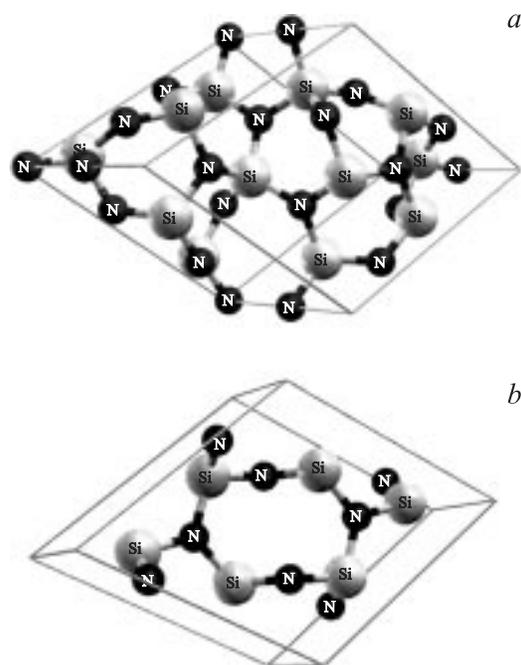


Рис. 1. Элементарные ячейки  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (a) и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (b).

чения эффективных масс как электронов, так и дырок в аморфном нитриде лежат в диапазоне  $m_e^* \approx m_h^* \approx (0.4-0.5)m_e$  [4-7].

В работе [10] рассчитанный перенос заряда по связи Si-N составил  $\Delta = 0.70e$ , что вдвое превышает экспериментальное значение  $\Delta = 0.35e$  в аморфном  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [1]. В работе [11] в  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  было получено значение дырочной эффективной массы  $m_h^* \approx (0.55m_0)$ , близкое к экспериментальной величине, однако эффективные массы для электронов вдвое больше экспериментальных значений для  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Перенос заряда по связи Si-N составил  $\Delta = 0.63e$ , что существенно превышает экспериментальное значение  $0.35e$  [1]. Было обнаружено заметное отличие эффективных масс в  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациях.

Следует отметить, что, насколько известно авторам, экспериментального изучения эффективных масс и эффективных зарядов в кристаллических модификациях не проводилось. В то же время известно, что средние значения тетраэдрических углов N-Si-N и межатомных расстояний Si-N в аморфном нитриде близки к соответствующим величинам в кристаллической  $\alpha$ -фазе. Трудность в теоретическом моделировании из первых принципов аморфной структуры приводит к тому, что в большинстве работ вместо нее используется кристаллическая  $\alpha$ -фаза. Как показывают наши расчеты, это приближение во многих случаях реализуется очень хорошо.

Целью настоящей работы является теоретическое изучение электронной структуры и уточнение значений эффективных зарядов и эффективных масс дырок и электронов в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах нитрида кремния на основе *ab initio* расчетов.

## 2. Методы расчета

Зонные расчеты электронной структуры проводились с использованием программного пакета Quantum-Espresso [12]. В основе лежит теория функционала плотности (DFT); в качестве принципиального расчетного базиса используются плоские волны и псевдопотенциалы. Периодическая структура кристалла учитывается через граничные условия на границе элементарной ячейки.

В расчете использовались следующие электронные конфигурации: для атомов Si —  $[\text{Ne}]3s^23p^23d^0$ , для атомов N —  $[\text{He}]2s^22p^3$ . Для атомов Si электроны в состояниях  $3s^23p^2$  относились к валентным оболочкам, электроны в полностью заполненной оболочке [Ne] относились к остову. Для атомов N электроны в состояниях  $2s^22p^3$  относились к валентным оболочкам, электроны в полностью заполненной оболочке [He] относились к остову. Влияние основных электронов учитывалось путем использования ультрамягких (ultrasoft Vanderbilt) псевдопотенциалов. Использовался нелокальный обменно-корреляционный функционал в параметризации Perdew-Burke-Ernzerhof. Энергия обрезания плоских волн для самосогласованного расчета (SCF) выбиралась таким

образом, чтобы получить сходимость по полной энергии ячейки не хуже  $0.001 \text{ Ry/atom}$ , и равнялась  $50 \text{ Ry}$ . Плотность сетки  $k$ -точек в обратном пространстве для SCF-расчета выбиралась из таких же соображений.

Численная оценка эффективных масс электронов и дырок проводилась по полученной совокупности точек  $E(k)$  в зоне Бриллюэна путем аппроксимации дисперсионной кривой параболой в окрестности локального экстремума. Для точного определения положения экстремальных точек (вершины валентной зоны и дна зоны проводимости) и получения плотной дискретной сетки в окрестности экстремумов проводились дополнительные несамосогласованные (non-SCF) расчеты с помощью полученных в предыдущем SCF-расчете потенциалов.

## 3. Результаты и обсуждение

Зона Бриллюэна для  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  представлена на рис. 2. Для  $\beta$ -фазы картина качественно похожа, обратная ячейка более вытянута вдоль оси шестиугольной призмы. На рисунке показаны уникальные точки симметрии и путь в обратном пространстве, вдоль которого строилась дисперсионная зависимость  $E(k)$ , приведенная на рис. 3 ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) и рис. 4 ( $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ).

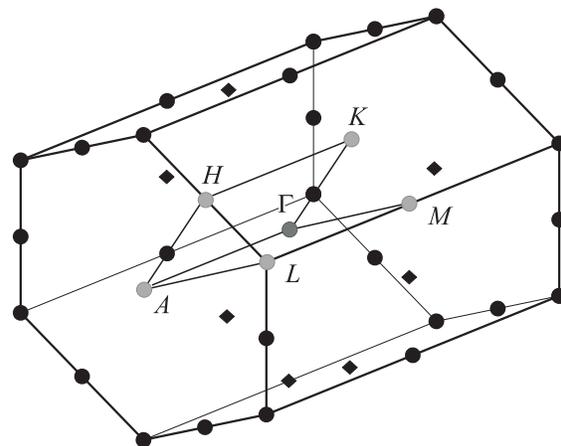


Рис. 2. Первая зона Бриллюэна для  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Приведены уникальные точки симметрии.

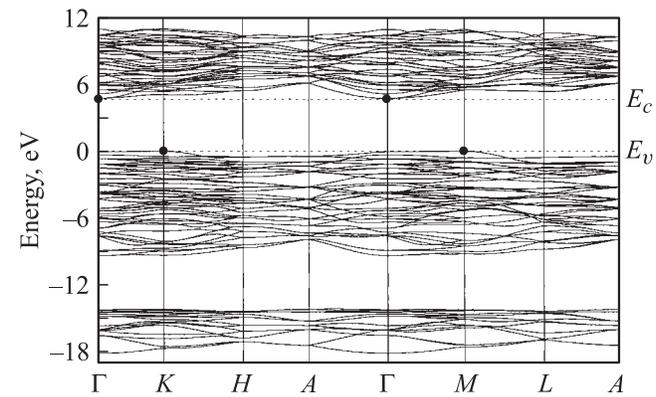


Рис. 3. Зонная структура  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

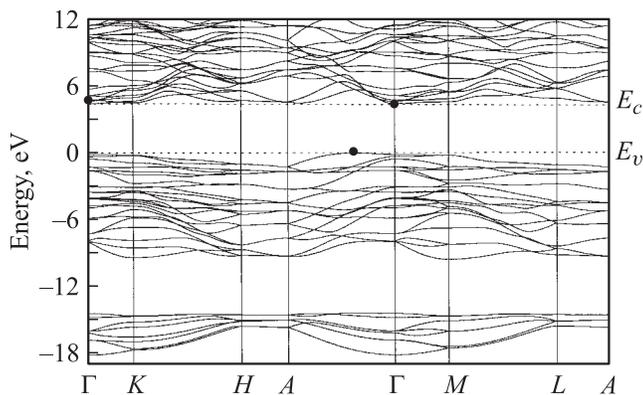


Рис. 4. Зонная структура  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Парциальная плотность состояний (ППС) для Si  $3s$ ,  $3p$  и N  $2p$  в  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а также экспериментальные спектры эмиссии и поглощения аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , взятые из [13], совмещены в единой энергетической шкале, представлены на рис. 5 и 6. За начало отсчета энергии принято положение верха валентной зоны  $E_v$ . Расчетные ППС для обеих фаз очень близки и качественно совпадают.

Рентгеновские спектры эмиссии и поглощения в дипольном приближении позволяют определить симметрию волновых функций электронов, которые формируют валентную зону и зону проводимости диэлектрика. Детали интерпретации рентгеновских спектров приведены в [1].

В соответствии с экспериментом валентная зона  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  состоит из двух подзон, разделенных ионной щелью. В стандартной интерпретации нижняя валентная зона сформирована  $2s$ -орбиталями азота с примесью  $3s$ -,  $3p$ -состояний кремния. Верхняя валентная сформирована  $2p$ -орбиталями азота и  $3s$ -,  $3p$ -орбиталями кремния. В Si  $L_{2,3}$ -рентгеновских спектрах эмиссии 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). На рис. 5, а и 6, а представлена расчетная парциальная плотность Si  $3s$ -состояний. Верхний пик при энергии  $\approx -8$  eV в расчетной ППС близок к положению соответствующего пика в Si  $L_{2,3}$ -спектре эмиссии. Пик с энергией  $\approx -3$  eV в экспериментальном Si  $L_{2,3}$ -спектре эмиссии обусловлен, как это показано в [14], вкладом Si  $3d$ -состояний, не занятых в свободном атоме кремния, и вкладом двухцентровых переходов.

Следует отметить, что хотя в расчетный базис были включены  $3d$ -состояния для Si, парциальные плотности для них не приводятся. Корректная интерпретация Si  $L_{2,3}$ -спектра эмиссии требует точного расчета дипольных матричных элементов перехода, включая вклады от нелокальных переходов (двухцентровые N  $2p \rightarrow$  Si  $2p$ ), что выходит за рамки данной работы. Более точный учет этих переходов приведен в работе [14].

Анализ заселенности по Лоудину позволил определить эффективные заряды на атомах кремния и азота в  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ : для Si  $q = 2.49e$ , для N  $q = 6.02e$ . Поскольку атом кремния в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  координирован четырьмя атомами азота, а атом азота — тремя атомами кремния, рассчитанный перенос заряда на связь Si–N составляет  $\approx 0.37e$ . Эта величина близка к экспериментальному значению  $0.35e$  [1]. 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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  приведены в таблице. Анализ зонной структуры  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  позволяет сделать вывод, что этот материал является непрямозонным диэлектриком. Верх валентной зоны расположен в точке K зоны Бриллюэна. Во всей плоскости ГKM (плоскость, перпендикулярная оси призмы, см. рис. 1, 2) значения

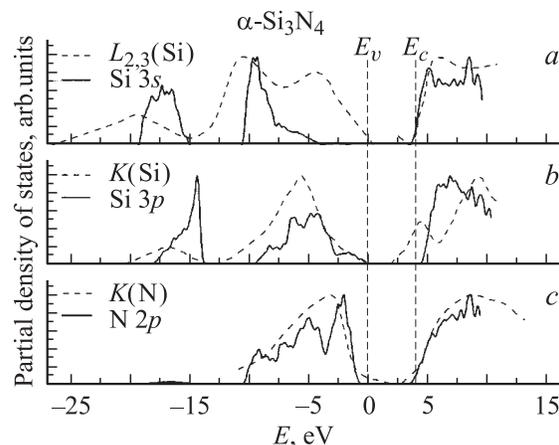


Рис. 5. Рассчитанные парциальные плотности (сплошные линии) состояний для  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  в сравнении с экспериментальными рентгеновскими спектрами эмиссии и поглощения (штриховые линии) для аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

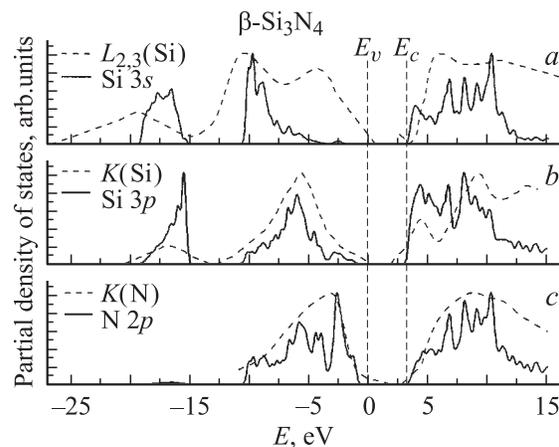


Рис. 6. Рассчитанные парциальные плотности состояний (сплошные линии) для  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  в сравнении с экспериментальными рентгеновскими спектрами эмиссии и поглощения (штриховые линии) для аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

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 ( $m_e^{*\parallel}, m_h^{*\parallel}$ ) ее оси

Компоненты тензора эффективных масс	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$
$m_e^{*\parallel}$	0.79( $\Gamma$ -A)	0.23( $\Gamma$ -A)
$m_e^{*\perp}$	1 ( $\Gamma$ -K; $\Gamma$ -M)	1.6 ( $\Gamma$ -K; $\Gamma$ -M)
$m_h^{*\parallel}$	0.5 (M-L)	1.5 (верх VB-A)
$m_h^{*\perp}$	6 (M- $\Gamma$ ; M-K)	0.85 (перпендикулярно $\Gamma$ -A)

Примечание. В  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , где наблюдается вырождение на дне зоны проводимости в  $\Gamma$ -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  $m_h^{*\parallel}$ , параллельной оси призмы, зависит от направления вдоль оси, приведены два значения  $m_h^{*\parallel}$ .

энергии очень близки. В результате этого получаем большие значения эффективных масс  $m_h^*$  для дырок в этой плоскости. Значение эффективной массы  $m_h^*$  в направлении, перпендикулярном плоскости ГKM, равно  $m_h^* \approx 0.5m_0$ , что близко к экспериментальным данным:  $(0.4-0.5)m_0$ .

Дно зоны проводимости расположено в центре зоны Бриллюэна  $\Gamma$  (рис. 3). Здесь наблюдается вырождение по энергии, которое снимается при движении перпендикулярно оси призмы (направления  $\Gamma \rightarrow M$  и  $\Gamma \rightarrow K$ ) и остается при движении параллельно оси призмы (направление  $\Gamma \rightarrow A$ ). Неучет этого вырождения привел к завышению эффективной массы электронов в 2 раза в работе [10]. С учетом вырождения эффективная масса „легких“ электронов составляет  $m_e^* \approx 0.5m_0$ , что близко к экспериментальным данным:  $(0.4-0.5)m_0$ . Расчетная ширина запрещенной зоны  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  составляет 4.5 eV. Это значение хорошо совпадает с результатами оптических измерений аморфного нитрида кремния [2] и ширины запрещенной зоны, определенной с помощью измерения барьеров для инжекции электронов и дырок [4].

Как и  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  является непрямозонным диэлектриком. Анализ зонной структуры  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (рис. 4) показывает ряд заметных отличий от  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Вершина валентной зоны смещена из точки  $\Gamma$  в направлении точки A (рис. 2, 4). На рис. 7 приведен вид поверхности

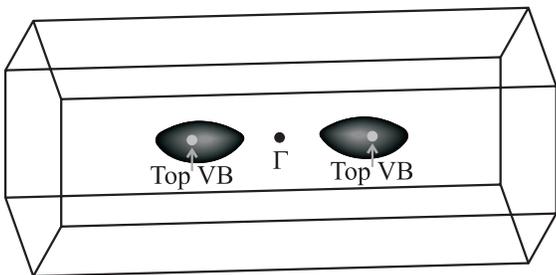


Рис. 7. Поверхность постоянной энергии в зоне Бриллюэна для  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

постоянной энергии в зоне Бриллюэна для  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . На рисунке хорошо заметно, что поверхность постоянной энергии имеет форму эллипсоида вращения с одной половиной, сжатой по оси шестиугольной призмы. Вид дисперсии  $E(k)$  и величина эффективной массы зависят от направления вдоль оси призмы. Тот факт, что вершина валентной зоны  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  не находится в точке симметрии зоны Бриллюэна, приводит к кардинальному отличию эффективных масс дырок  $m_h^*$  по сравнению с  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Дно зоны проводимости  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  находится в точке  $\Gamma$ . Вырождения, характерного для  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , не наблюдается.

#### 4. Заключение

В настоящей работе проведено детальное изучение зонной структуры и эффективных масс электронов и дырок в  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Расчет очень хорошо описывает экспериментально наблюдаемый перенос заряда по связи Si-N.

Согласно расчетам, „легкие“ электроны и дырки в  $\alpha$ -фазе имеют эффективную массу  $m_e^* \approx m_h^* \approx 0.5m_0$ , что хорошо согласуется с экспериментальными массами в аморфном  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Из-за особенности в положении вершины валентной зоны в  $\beta$ -фазе (она смещена в направлении  $\Gamma$ -A и не находится в точке симметрии зоны Бриллюэна) и отсутствия вырождения на дне зоны проводимости тензоры эффективных масс электронов и дырок в  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  существенно отличаются от соответствующих тензоров в  $\alpha$ -фазе.

#### Список литературы

[1] В.А. Гриценко. Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП-структурах. Наука, Новосибирск (2003). 280 с.  
 [2] V.A. Gritsenko. In: Silicon nitride in electronics / Ed. A.V. Ryzhanov. Elsevier, N.Y. (1986). 286 p.

- [3] V.A. Gritsenko, K.A. Nasyrov, Yu.N. Novikov, A.L. Aseev, S.Y. Yoon, J.-W. Lee, E.-H. Lee, C.W. Kim. *Solid State Electron.* **47**, 1651 (2003).
- [4] V.A. Gritsenko, E.E. Meerson, Yu.N. Morokov. *Phys. Rev. B* **57**, 2081 (1997).
- [5] К.А. Насыров, Ю.Н. Новиков, В.А. Гриценко, С.Ю. Юн, Ч.В. Ким. *Письма в ЖЭТФ* **77**, 455 (2003).
- [6] K.A. Nasyrov, V.A. Gritsenko, Yu.N. Novikov, E.-H. Lee, S.Y. Yoon, C.W. Kim. *J. Appl. Phys.* **96**, 4293 (2004).
- [7] В.А. Гриценко, С.С. Шаймеев, К.А. Насыров. *ЖЭТФ* **129**, 926 (2006).
- [8] ICSD database 2003 Collection;  
<http://icsd.ill.fr/icsd/index.html>, Entry #92156.
- [9] ICSD database 2003 Collection;  
<http://icsd.ill.fr/icsd/index.html>, Entry #79798.
- [10] S.-Y. Ren, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **23**, 5454 (1981).
- [11] Yong-Nian Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **51**, 24 (1995).
- [12] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, G. Ballabio, S. Scandolo, G. Chiarotti, P. Focher, A. Pasquarello, K. Laasonen, A. Trave, R. Car, N. Marzari, A. Kokalj. <http://www.pwscf.org/>.
- [13] V.A. Gritsenko, Yu.N. Morokov, Yu.N. Novikov. *Appl. Surf. Sci.* **113/114**, 417 (1997).
- [14] В.А. Гриценко, Ю.Н. Новиков, А.В. Шапошников, Ю.Н. Мороков. *ФТП* **35**, 1041 (2001).