

# Численное моделирование собственных дефектов в $\text{SiO}_2$ и $\text{Si}_3\text{N}_4$

© В.А. Гриценко, Ю.Н. Новиков, А.В. Шапошников, Ю.Н. Мороков\*

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

\* Институт вычислительных технологий Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 14 февраля 2001 г. Принята к печати 15 февраля 2001 г.)

Электронная структура основных собственных дефектов в  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  рассчитана в кластерном приближении методом MINDO/3 и методом функционала плотности. Рассмотрены дефекты, представляющие интерес с точки зрения их способности захватывать электроны или дырки: трех- и двухкоординированный атомы кремния, однокоординированный атом кислорода и двухкоординированный атом азота. Для рассмотренных дефектов определен выигрыш в энергии при захвате электрона или дырки с учетом электронной и атомной релаксации. Экспериментальные рентгеновские спектры эмиссии для обоих материалов сравниваются с расчетными.

## 1. Введение

Аморфные оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и нитрид кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) являются ключевыми диэлектриками в современной микроэлектронике. Оксид дает низкую плотность поверхностных состояний на границе с кремнием, имеет высокую химическую стабильность, низкие токи утечки, высокое пробивное напряжение [1]. Нитрид кремния используется как маска при диффузии примеси и окислении кремния и имеет высокую концентрацию электронных и дырочных ловушек ( $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) [2].

Уменьшение длины канала МОП транзистора сопровождается уменьшением толщины подзатворного диэлектрика. Увеличение поля в канале ведет к разогреву электронов и дырок в канале и инжекции их в диэлектрик. Захват электронов и дырок на ловушки в диэлектрике приводит к накоплению в нем заряда, сдвигу порогового напряжения, пробое диэлектрика, деградации МОП транзистора.

Широкое применение в конструкции кремниевых приборов получили структуры оксид–нитрид–оксид (ОНО), имеющие по сравнению с оксидом более высокую эффективную диэлектрическую проницаемость. В запоминающих структурах  $\text{Si-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}$  нитрид кремния используется как активная среда. В настоящее время разрабатываются матрицы электрически перепрограммируемого запоминающего устройства (ЭППЗУ) на основе структуры ОНО емкостью  $10^{12}$  бит/кристалл. Время жизни электронов и дырок на ловушках в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при 300 К составляет  $\sim 10$  лет. ЭППЗУ на кремнии заменяют магнитные и оптические носители памяти.

Изучению природы ловушек (атомной и электронной структуры) в  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  посвящено много экспериментальных и теоретических работ. Однако в настоящее время надежно установлена природа только одной ловушки. Установлено, что вакансия кислорода в  $\text{SiO}_2$  является ловушкой для дырок [3].

Цель настоящей работы — теоретическое изучение электронной структуры собственных дефектов в  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , представляющих интерес с точки зрения их

способности захватывать электроны или дырки. Основной задачей было нахождение энергетического выигрыша  $\Delta E$  при захвате электрона или дырки на дефект с учетом электронной и атомной релаксации. Расчеты проведены методом MINDO/3 и методом функционала плотности (DFT) в кластерном приближении. В ряде случаев использовался метод MNDO.

Расчеты методом MINDO/3 проведены в приближении неограниченного метода Хартри–Фока с теми же параметрами, что и в работах [4,5]. Расчеты методом DFT проведены с использованием программного комплекса ADF [6]. Использовался двухэкспоненциальный (*double zeta*) базис слейтеровского типа функций с включением поляризационных функций для всех атомов. Рассматривались все электроны атомов, как валентные, так и остовные. Оптимизация геометрии проводилась на уровне GGA с использованием формулы Веске для обмена [7] и формулы LYP для электронной корреляции [8].

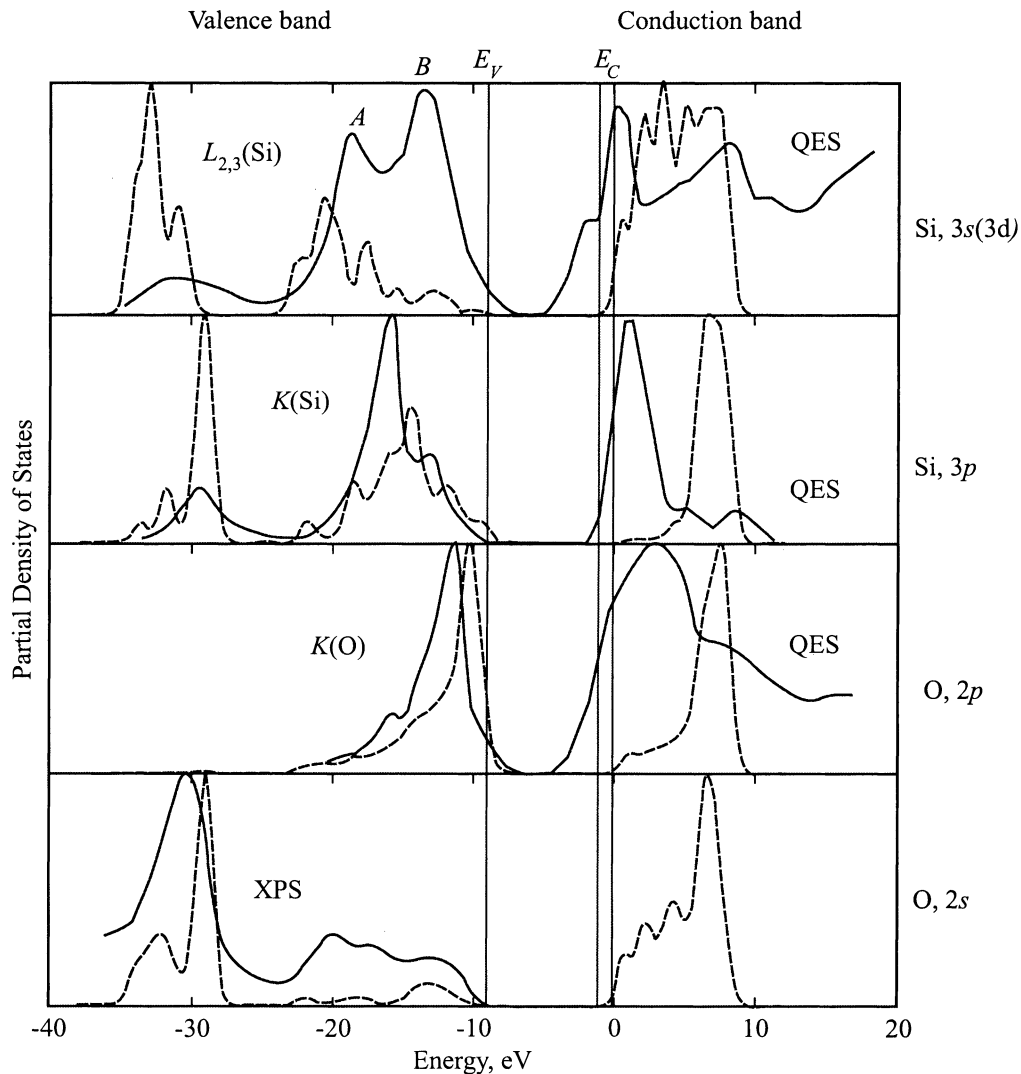
В качестве исходной структуры для построения кластеров  $\text{SiO}_2$  была взята структура  $\alpha$ -кварца, а для нитрида кремния —  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Во всех рассчитываемых кластерах оборванные связи граничных атомов насыщались атомами водорода. Для кластеров, моделирующих дефекты, во всех зарядовых состояниях проводилась релаксация атомов вблизи дефекта.

Выигрыш в энергии при захвате дырки или электрона на дефект рассчитывался по формуле [9]

$$\Delta E^{h,e} = (E_{\text{vol}}^0 + E_{\text{def}}^{\pm}) - (E_{\text{vol}}^{\pm} + E_{\text{def}}^0), \quad (1)$$

где  $E_{\text{vol}}^{0,\pm}$  и  $E_{\text{def}}^{0,\pm}$  — полные энергии кластеров, моделирующих объем или дефект в разных зарядовых состояниях (0,  $\pm 1$ ).

В работах [10–12] для некоторых дефектов в  $\text{SiO}_2$  выигрыш в энергии (“электрический уровень”) рассчитывался почти таким же способом, только вместо теоретической оценки краев зон использовались их экспериментальные значения. Однако в этом случае необходимо было учесть энергию поляризации внешней среды при расчете заряженных кластеров, что не было сделано.



**Рис. 1.** Экспериментальные спектры (сплошные линии) и рассчитанные парциальные плотности состояний (штриховые линии) для атомов вблизи центра кластера  $\text{Si}_{47}\text{O}_{52}\text{H}_{84}$ , моделирующего объем оксида кремния.

При использовании же формулы (1) энергия поляризации внешней среды для двух заряженных кластеров сокращается при условии, что используются близкие по размерам кластеры для моделирования объема и дефекта. Различие является существенным. Примером может служить расчет методом MINDO/3 захвата электрона на дефект  $\equiv \text{SiO}^*$  в  $\text{SiO}_2$ . В работе [11] был получен выигрыш в энергии  $\Delta E = 1.44$  эВ. Наш расчет тем же методом с использованием формулы (1) дает значение 2.3 эВ.

## 2. Электронная структура объема $\text{SiO}_2$

Электронная структура оксида кремния рассматривалась нами ранее в работе [4]. На рис. 1 штриховыми линиями представлены парциальные плотности одноэлектронных состояний (ППС), рассчитанные методом

MINDO/3 для кластера  $\text{Si}_{47}\text{O}_{52}\text{H}_{84}$ , содержащего 183 атома. Все ППС построены для атомов, находящихся вблизи центра кластера. Рассчитанные ППС и экспериментальные спектры нормированы на максимальное значение (отдельно для валентной зоны и зоны проводимости).

Сплошными линиями на рис. 1 изображены полученные для  $\alpha\text{-SiO}_2$  экспериментальные рентгеновские спектры эмиссии (РЭ)  $L_{2,3}(\text{Si})$ ,  $K(\text{Si})$  и  $K(\text{O})$ , рентгеновский фотоэлектронный спектр (ХПС, нижний график), а также спектры квантового выхода (QES). Эти спектры приведены в работе [4]. За начало отсчета энергии принята энергия электрона в вакууме. Экспериментальные положения краев зон  $E_C$  и  $E_V$  обозначены на рис. 1 вертикальными линиями.

Для интерпретации рентгеновского спектра эмиссии обычно рассматривают только одноцентровые переходы. При этом интенсивность разрешенных в дипольном приближении переходов пропорциональна плотности элект-

тронных состояний в валентной зоне и вероятности перехода. В случаях, когда матричный элемент перехода слабо зависит от энергии, РСЭ приближенно отражают ППС в валентной зоне.

Графики на рис. 1 показывают, что валентная зона диоксида кремния состоит из двух подзон, разделенных щелью. Нижняя узкая подзона состоит в основном из  $2s$ -состояний кислорода с небольшой примесью  $3s$ -,  $3p$ -состояний кремния. Верхняя подзона построена из  $2p$ -орбиталей кислорода и  $3s$ -,  $3p$ -состояний кремния. Вершина валентной зоны сформирована в основном из  $2p_\pi$ -орбиталей кислорода.

В РСЭ  $L_{2,3}(\text{Si})$  отражаются переходы с  $3s$ - и  $3d$ -состояний Si на  $2p$ -уровень Si. Обращает на себя внимание отсутствие в расчетной ППС для  $3s$ -состояния Si вблизи верха валентной зоны пика  $B$  (рис. 1), четко выраженного в экспериментальном спектре. Это характерно для всех расчетов, использующих только  $3s$ -,  $3p$ -базисные функции кремния [4]. Аналогичная ситуация имеет место для нитрида кремния [5].

В ряде работ (см., например, [13,14]) было показано, что существенный вклад в пик  $B$  могут давать  $3d$ -состояния Si. С общей же точки зрения спектр  $L_{2,3}(\text{Si})$  обусловлен переходами электронов в  $2p$ -состояния Si из объемных, делокализованных состояний, а не из чисто атомных состояний [5]. Часть вклада в пик  $B$  можно связать с переходами из  $3d$ -,  $4s$ -состояний Si. Оставшаяся часть можно связать с неоднородными переходами электронов в  $2p$ -состояния Si из атомных  $2p$ -состояний ближайших атомов кислорода.

Мы рассчитали рентгеновские спектры эмиссии, используя метод DFT и учитывая вклады не только одноцентровых, но и двухцентровых переходов. Спектры эмиссии, соответствующие одноцентровым переходам, рассматривались ранее в работе [13] с использованием самосогласованного метода псевдопотенциала.

Для моделирования объема  $\text{SiO}_2$  методом DFT мы использовали 33-атомный кластер  $\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_{12}$ , центрированный на атоме кремния и включающий 3 правильные координационные сферы оксида.

Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными спектрами на рис. 2. Все кривые нормированы отдельно на максимум, и теоретические кривые смещались по шкале энергий до совпадения рассчитанных максимумов с экспериментальными (в случае спектра  $L_{2,3}(\text{Si})$  — с максимумом  $A$ ). Расчеты интенсивности переходов проведены в приближении замороженных орбиталей: при этом и начальное состояние (дырка на внутренней орбитали), и конечное (дырка в валентной зоне) строились из молекулярных орбиталей, полученных в одном и том же расчете основного нейтрального состояния. Энергии переходов брались в приближении теоремы Купманса как разность между соответствующими одноэлектронными энергиями. Матричные элементы переходов были рассчитаны в дипольном приближении.

Теоретические кривые, представленные на рис. 2, за исключением кривой 3 для спектра  $L_{2,3}(\text{Si})$ , рассчитаны

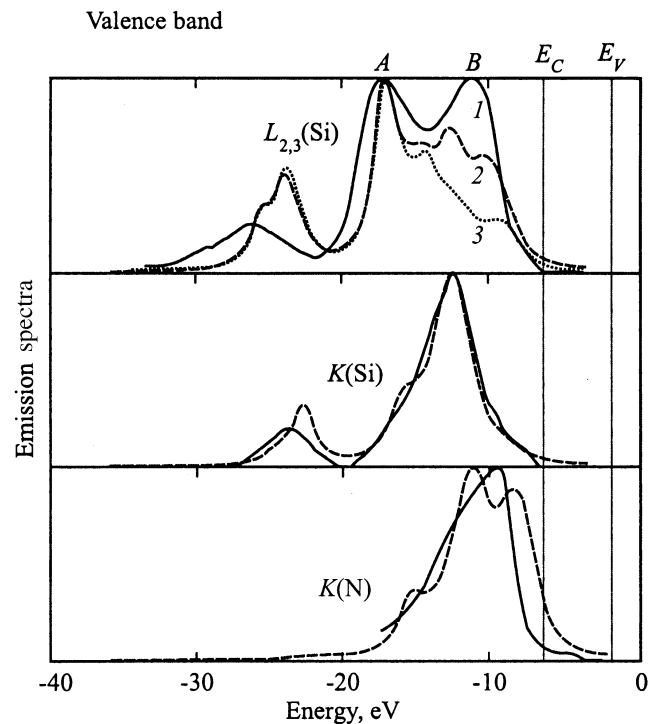


Рис. 2. Рентгеновские спектры эмиссии для оксида кремния: экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанные методом DFT для кластера  $\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_{12}$  с использованием поляризованных  $3d$ -функций Si (штриховые) и без них (пунктирная).

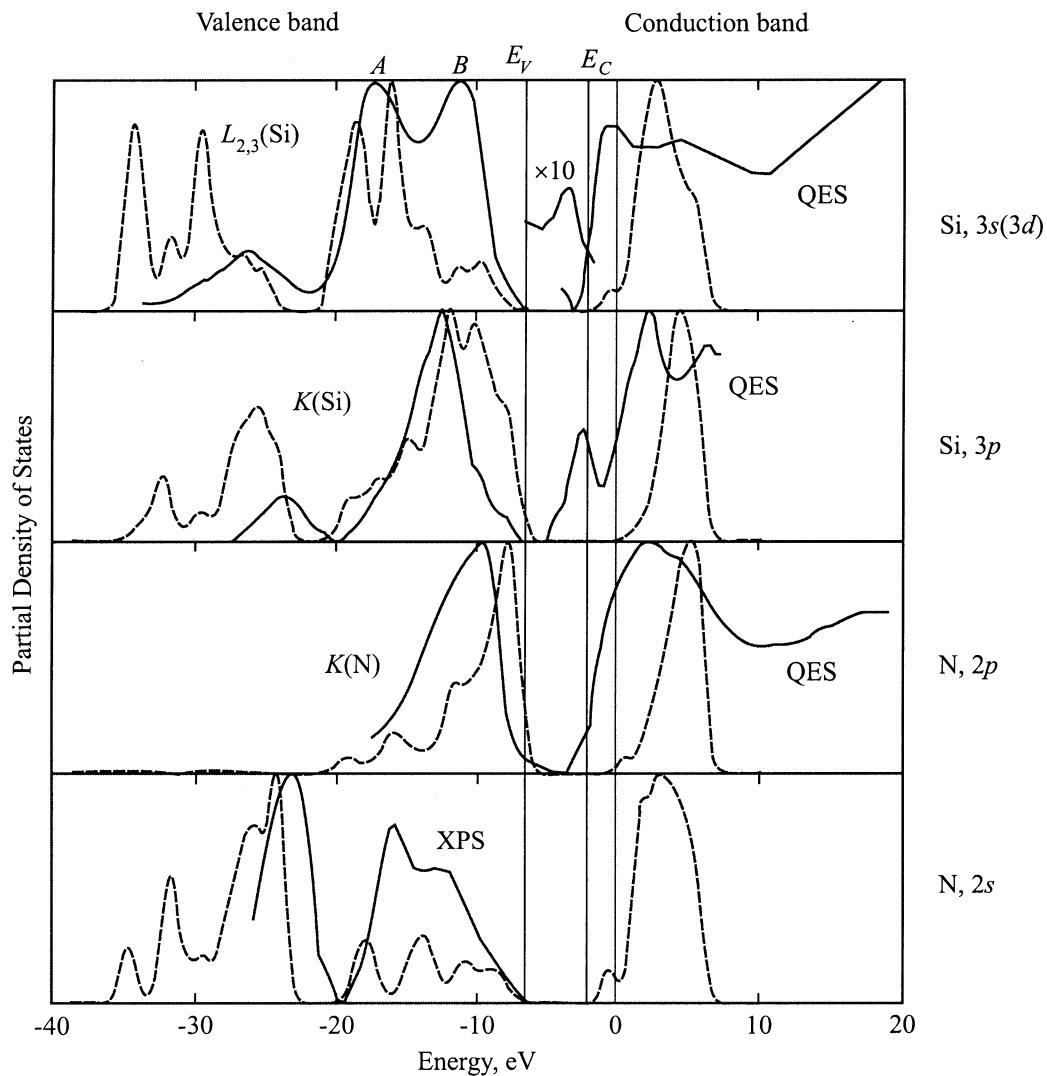
с включением поляризованных  $3d$ -функций Si. Кривая 3 рассчитана без этих функций. Таким образом, расчеты свидетельствуют о существенном вкладе поляризованных  $3d$ -функций Si в пик  $B$ .

Эксперимент не позволяет разделить вклад несвязующих и связующих  $2p$ -состояний кислорода. Однако существенно то, что  $3p$ -состояния Si, а значит, и связанные с ними  $2p$ -состояния O наблюдаются вплоть до верха валентной зоны. Это означает, что в верхней части валентной зоны имеются не только несвязующие  $2p_\pi$ -состояния O, но и слабосвязующие состояния  $2p(\text{O})$ – $3s$ ,  $3p$ ,  $3d(\text{Si})$ . В работе [4] приводятся аргументы в пользу того, что это соответствует наличию легких и тяжелых дырок в  $\text{SiO}_2$ . При этом предполагается, что быстрый перенос дырок в  $\text{SiO}_2$  осуществляется не путем перескока между несвязующими  $2p_\pi$ -орбиталями атомов кислорода, а путем переноса по связям Si–O–Si.

### 3. Электронная структура объема $\text{Si}_3\text{N}_4$

Электронная структура объема  $\text{Si}_3\text{N}_4$  рассматривалась нами ранее в работе [5]. Расчеты зонной структуры фаз  $\alpha$  и  $\beta$  нитрида кремния, а также оксинитрида кремния представлены, например, в работе [14].

На рис. 3 приведены расчетные ППС для 211-атомного кластера  $\text{Si}_61\text{N}_{74}\text{H}_{76}$ . Как расчеты, так и экспериментальные данные показывают, что валентная зона нитрида



**Рис. 3.** Экспериментальные спектры (сплошные линии) и ППС (штриховые), рассчитанные для атомов вблизи центра кластера  $\text{Si}_{61}\text{N}_{74}\text{H}_{76}$ , моделирующего объем нитрида кремния.

кремния состоит из двух подзон. Нижняя узкая зона сформирована в основном  $2s$ -орбиталями азота, верхняя широкая —  $2p$ -орбиталями азота, которые перекрываются с  $3s$ ,  $3p$ -орбиталями кремния. Верх валентной зоны сформирован в основном  $2p_{\pi}$ -орбиталями азота.

Пик  $B$  в верхней части валентной зоны в спектре  $L_{2,3}(\text{Si})$  (рис. 3) имеет происхождение [5], аналогичное рассмотренному выше пику  $B$  в случае  $\text{SiO}_2$ . Это подтверждается DFT-расчетами спектров эмиссии для нитрида кремния, представленными на рис. 4.

Вблизи вершины валентной зоны нитрида кремния кроме узкой зоны несвязующих  $2p_{\pi}$ -орбиталей азота имеется ненулевая плотность состояний, сформированных из связующих орбиталей  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$  (Si)– $2p$ ,  $2s$  (N), которой могут соответствовать дырки с более высокой подвижностью. Зонные расчеты дают сильную анизотропию эффективной массы дырок как для нитрида, так и для оксида кремния [14]. Большая компонента

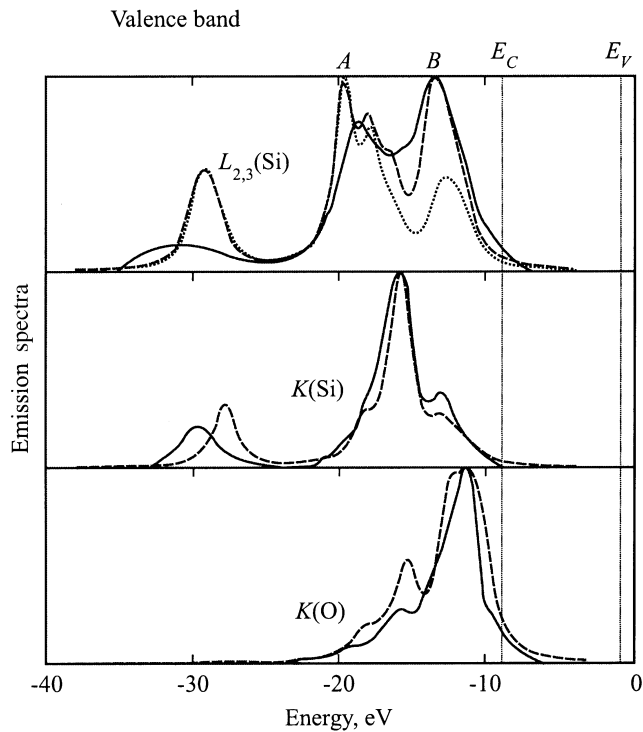
эффективной массы дырок обусловлена неподеленными парами, локализованными на атомных орбиталях  $2p_{\pi}$  (N) или  $2p_{\pi}$  (O).

## 4. Электронная структура ловушек в $\text{SiO}_2$

В настоящее время в литературе продолжают интенсивно обсуждаться модели дефектов, ответственных за локализацию электронов и дырок в  $\text{SiO}_2$  [15–18].

### 4.1. Трехкоординированный атом кремния $\text{O}_3 \equiv \text{Si}^*$ (центр $E'$ )

Основным парамагнитным дефектом в  $\text{SiO}_2$  является кислородная вакансия, захватившая дырку [1,10,17–20]. При этом ближайшие к вакансии атомы испытывают асимметричную релаксацию, и неспаренный электрон



**Рис. 4.** Рентгеновские спектры эмиссии для нитрида кремния: экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанные методом DFT для кластера  $\text{Si}_{19}\text{N}_{26}\text{H}_{36}$  с использованием поляризованных  $3d$ -функций Si (штриховые линии) и без них (пунктирная).

локализуется преимущественно на одном из двух трехкоординированных атомов кремния. Было предположено, что группа  $\text{O}_3 \equiv \text{Si}^*$  в этом дефекте дает переходы в спектрах поглощения в районе 5.8 эВ [17,20,21]. Различают несколько типов парамагнитных центров  $E'$ , связанных с разным атомарным окружением группы  $\text{O}_3 \equiv \text{Si}^*$  [17,20,21].

Основные кластеры, использованные для моделирования дефектов в  $\text{SiO}_2$ , изображены на рис. 5. Для моделирования изолированного дефекта  $\equiv \text{Si}^*$  мы использовали 25-атомный кластер  $\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{H}_9$ , центрированный на трехкоординированном атоме кремния и содержащий 3 координационные сферы атомов оксида. Дефект является парамагнитным в нейтральном состоянии. Расчеты методом MINDO/3 показали, что 47% спиновой плотности неспаренного электрона локализованы на трехкоординированном атоме кремния и 25% — на трех ближайших атомах кислорода.

Нейтральный дефект дает одноэлектронный уровень в запрещенной зоне, который лежит на 3.5 эВ выше "кластерного" верха валентной зоны — предпоследнего заполненного уровня. В литературе часто для оценки энергий захвата электрона или дырки на дефект использовалась теорема Купманса. Однако для сильно локализованных состояний теорема Купманса может давать большие ошибки. Так, использование нами более

последовательного метода ( $\Delta\text{SCF}$ ), выражаемого формулой (1), дало выигрыш в энергии при захвате дырки на дефект  $\equiv \text{Si}^*$ , равный 2.9 эВ, что на 0.6 эВ меньше значения, оцененного выше по теореме Купманса. Выигрыш в энергии при захвате электрона на изолированный дефект  $\equiv \text{Si}^*$  составил 1.4 эВ.

#### 4.2. Двухкоординированный атом кремния = Si: (силиленовый центр)

Этот дефект в  $\text{SiO}_2$  часто связывают с зоной поглощения при энергии 5.0 эВ и двумя зонами люминесценции с энергиями 2.7 и 4.4 эВ [18,22–24].

Для моделирования этого дефекта был использован 17-атомный кластер  $\text{Si}_3\text{O}_8\text{H}_6$ , который был получен из кластера  $\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_{12}$ , моделирующего объем оксида, посредством разрыва двух связей Si–O у центрального атома кремния и удалением двух соответствующих групп атомов.

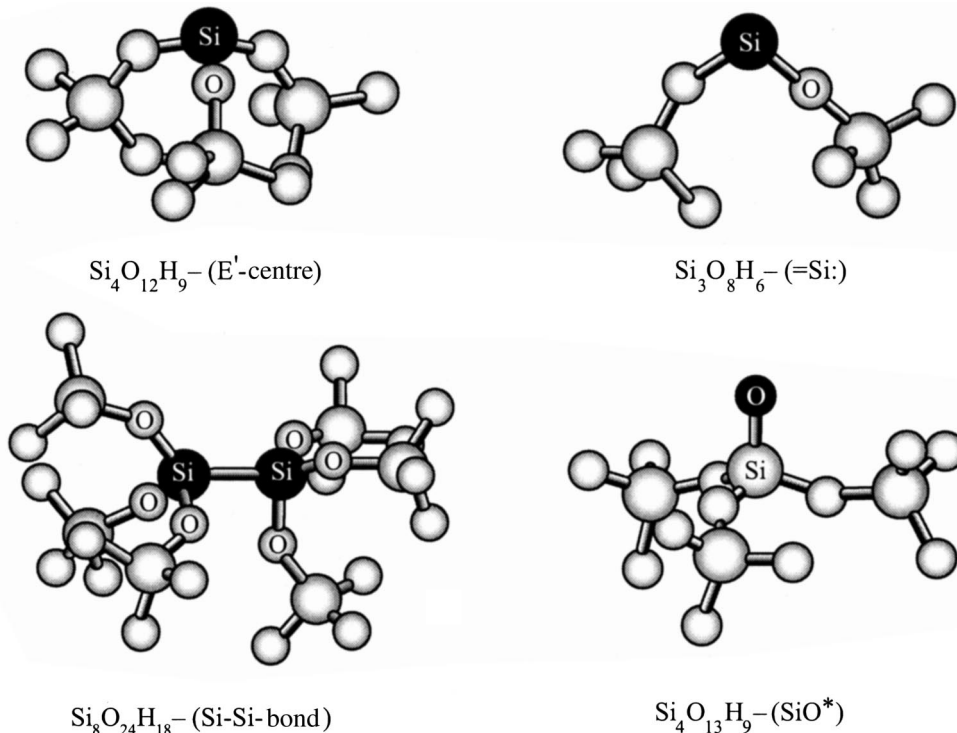
Расчеты показывают, что в нейтральном состоянии дефект является диамагнитным. Два электрона двухкоординированного атома кремния образуют неподеленную пару, занимающую гибридную орбиталь, лежащую в плоскости O–Si–O. В расчетах методом MINDO/3 эта гибридная орбиталь состоит на 61% из атомных орбиталей (АО) типа  $s$ -АО и на 39% из  $p$ -АО атома кремния. Захват дырки на эту орбиталь переводит дефект в парамагнитное состояние. При этом 60% спиновой плотности локализуется на двухкоординированном атоме кремния. Расчеты положительно заряженного состояния, проведенные в [12] методом MNDO, дали локализацию 70% спиновой плотности на двухкоординированном атоме кремния.

Расчеты методом MINDO/3 показали, что этот дефект является ловушкой для дырки с энергией захвата около 1.5 эВ. Расчет методом DFT показал, что дефект является ловушкой для дырки с  $\Delta E = 3.2$  эВ. Расчет методом MNDO дает значение энергии захвата дырки  $\Delta E = 3.9$  эВ. Электрон этим дефектом не захватывается.

Способность дефекта =Si: захватывать дырку позволяет предположить, что этот дефект наряду с кислородной вакансией может быть ответствен за накопление положительного заряда в МОП приборах при радиационном облучении.

#### 4.3. Кремний-кремниевая связь $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ , кислородная вакансия

Эксперименты и теоретические расчеты показали, что нейтральная кислородная вакансия может захватывать дырку, порождая парамагнитный центр  $E'$  [1,10,11,18,20]. Нейтральной кислородной вакансии обычно приписывают наблюдаемую полосу поглощения при 7.6 эВ [17,18]. При этом считается, что переход происходит между связующим и антисвязующим состояниями образовавшейся связи Si–Si.



**Рис. 5.** Кластеры, используемые для моделирования дефектов в оксиде кремния. Атомы водорода не показаны. Темным цветом показаны атомы, образующие дефект.

В качестве исходного кластера для построения связи Si–Si был выбран 50-атомный кластер  $\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{H}_{18}$ , моделирующий кислородную вакансию в диоксиде. Удаленный атом кислорода образовывал угол в  $144^\circ$  с двумя соседними атомами кремния. Кластер  $\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{H}_{18}$  состоит из двух 25-атомных половинок, расстояние между которыми мы варьировали вдоль связи Si–Si. Выбрав расстояние  $L$  между этими половинками, далее мы проводили оптимизацию двух атомов кремния в связи Si–Si, фиксируя положение всех других атомов. Исходному расстоянию  $L = 3.1 \text{ \AA}$  соответствует кислородная вакансия в диоксиде. Расчеты методом MINDO/3 показали, что этот дефект при  $L = 2.35 \text{ \AA}$  является ловушкой для электрона с  $\Delta E = 1.0 \text{ эВ}$ . Дырка также захватывается с  $\Delta E = 3.0 \text{ эВ}$ . С увеличением расстояния  $L$  выигрыш в энергии при захвате электрона возрастает до значения  $1.4 \text{ эВ}$ , соответствующего изолированному дефекту  $\equiv \text{Si}^*$ . Выигрыш в энергии при захвате дырки практически не зависит от расстояния  $L$ .

В ряде работ проведено теоретическое изучение структуры нейтральной и положительно заряженной кислородной вакансии [10,12,18]. В работе [10] использовались разные полуэмпирические методы: MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3. Сравнивая результаты расчетов этими методами, авторы работы [10] отдают предпочтение методу MINDO/3. Расчеты показали наличие двух локальных минимумов энергии при релаксации положительно заряженной вакансии. Один минимум соответствует почти симметричной релаксации атомов с

почти симметричной электронной структурой. Второй минимум глубже первого на  $0.17 \text{ эВ}$  (MINDO/3). Переход в это состояние соответствует увеличению выигрыша в энергии при захвате дырки на кислородную вакансию до  $3.2 \text{ эВ}$ . Этот второй минимум соответствует перемещению одного атома кремния через плоскость, образованную связанными с ним тремя атомами кислорода, с образованием слабой связи еще с одним, более удаленным атомом кислорода. Барьер для такого перехода составляет  $0.4 \text{ эВ}$  (MINDO/3). Неспаренный электрон локализуется на другом трехкоординированном атоме кремния. Эксперименты по электронному парамагнитному резонансу (ЭПР) показывают почти полную локализацию неспаренного электрона на одном атоме кремния [20].

#### 4.4. Однокоординированный атом кислорода $\equiv \text{SiO}^*$ ("немостиновый" атом кислорода)

Для уменьшения величины положительного заряда, захваченного в  $\text{SiO}_2$ , был эмпирически разработан способ его компенсации отрицательным зарядом, захваченным на электронные ловушки, образующиеся при влажном окислении кремния [25]. Однако природа таких электронных ловушек до сих пор остается неясной. Предполагается, что этой электронной ловушкой является центр, соответствующий красной линии люминесценции  $1.9 \text{ эВ}$  и связанный с дефектом  $\equiv \text{SiO}^*$  [26]. Это соответствие подтверждается квантово-химическими расчета-

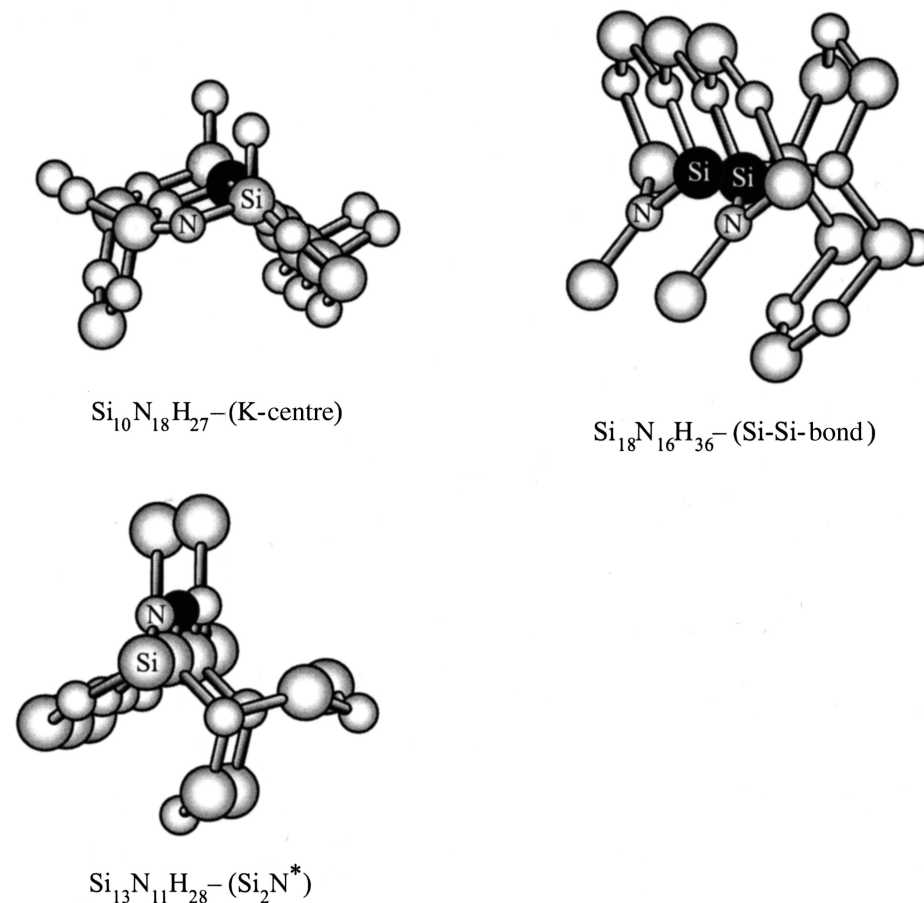


Рис. 6. Кластеры, используемые для моделирования дефектов в нитриде кремния.

ми [17,18]. Предполагается, что в МОП приборах этот дефект ответствен за радиационную стойкость оксида, полученного при влажном окислении.

Для моделирования однокоординированного атома кислорода  $\equiv \text{SiO}^*$  был использован 26-атомный кластер  $\text{Si}_4\text{O}_{13}\text{H}_9$ , который был получен из "объемного" кластера  $\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_{12}$  разрывом внешней связи O-Si у атома кислорода первой координационной сферы и удалением соответствующей группы атомов.

Расчеты методом MINDO/3 [27] показали, что этот дефект является ловушкой только для электрона с выигрышем в энергии 2.3 эВ. Дефект в нейтральном состоянии является парамагнитным. Неспаренный электрон локализован на  $2p_\pi$ -орбитали однокоординированного атома кислорода. Расчет методом DFT показал, что дефект  $\equiv \text{SiO}^*$  является ловушкой для электрона с  $\Delta E = 3.9$  эВ. Расчет методом MNDO дает значение энергии захвата  $\Delta E = 3.2$  эВ.

Таким образом, все три рассмотренных нами метода подтверждают способность дефекта  $\equiv \text{SiO}^*$  захватывать электрон, поэтому этот дефект может быть использован для интерпретации электронных ловушек с энергией 2.4–2.5 эВ, наблюдаемых в экспериментах по деполяризации оксида [28].

## 5. Электронная структура ловушек в $\text{Si}_3\text{N}_4$

Аморфный нитрид кремния и оксинитрид рассматриваются в качестве альтернативы оксиду кремния в кремниевых приборах ближайшего будущего [29];  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  имеет высокую концентрацию ( $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) электронных и дырочных ловушек. Считается, что захват электронов и дырок в  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  связан с дефектами, порожденными избыточными атомами кремния [30,31]. Сигнал ЭПР отсутствует как в исходных образцах  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , так и после инжекции электронов или дырок [30,31].

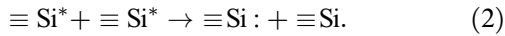
### 5.1. Трехкоординированный атом кремния $\text{N}_3 \equiv \text{Si}^*$ (K-центр)

Для моделирования этого дефекта использовался 55-атомный кластер  $\text{Si}_{10}\text{N}_{18}\text{H}_{27}$ , центрированный на трехкоординированном атоме кремния и включающий атомы трех координационных сфер нитрида. Основные кластеры, использованные для моделирования дефектов в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  изображены на рис. 6.

Расчеты методом MINDO/3 показали, что изолированный дефект  $\equiv \text{Si}^*$  захватывает электрон с выигры-

шем энергии 1 эВ. Выигрыш в энергии при захвате дырки составляет всего 0.1 эВ, что лежит в пределах погрешности модели. Дефект  $\equiv \text{Si}^*$ , который является парамагнитным в нейтральном состоянии, после захвата электрона (дырки) становится диамагнитным.

Отсутствие сигнала ЭПР в исходных образцах  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  по сути означает отсутствие нейтральных изолированных дефектов  $\equiv \text{Si}^*$  в этих образцах. Для объяснения отсутствия сигнала ЭПР было предположено, что пара нейтральных дефектов  $\equiv \text{Si}^*$  порождает пару заряженных дефектов:  $\equiv \text{Si}^-$  и  $\equiv \text{Si}^+$  (центры  $K^-$  и  $K^+$ ) посредством реакции



Эта модель "отрицательной энергии корреляции" [30,32,33] предполагает, что выигрыш в энергии ( $-U$ ) достигается за счет релаксации решетки.

Мы провели расчеты методом MINDO/3 этого дефекта в разных зарядовых состояниях с учетом релаксации только трехкоординированного атома кремния. Эти расчеты показали, что реакции (2) соответствует положительная энергия корреляции 4.0 эВ. Неэмпирические расчеты на уровне 6-3G\*/MP2 для 10-атомного кластера  $\text{Si}(\text{NH}_2)_3$  дают величину  $\sim 5.5$  эВ. Учитывая энергию поляризации внешней среды по "классической модели" [34], мы получаем следующие оценки для энергии корреляции  $U$ : +2.7 эВ (MINDO/3) и +3.5 эВ (*ab initio*).

Недавние DFT-расчеты [34] дали для реакции (2) положительную энергию корреляции  $U = +0.9$  эВ для изолированных дефектов  $\equiv \text{Si}^*$  в нитриде кремния. Это сравнительно малое значение объясняется сильным эффектом релаксации, наблюдаемым в [34] для положительно заряженного дефекта  $\equiv \text{Si}^+$ .

Таким образом, существующие расчеты не подтверждают широко принятую модель отрицательной энергии корреляции для  $K$ -центров в  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

## 5.2. Кремний-кремниевая связь $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ , азотная вакансия

Дефект  $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$  проще всего получить в объеме нитрида кремния при образовании азотной вакансии. Азотная вакансия моделировалась с помощью 70-атомного кластера  $\text{Si}_{18}\text{N}_{16}\text{H}_{36}$ , центрированного на удаляемом атоме азота.

Как показали расчеты по методу MINDO/3, азотная вакансия является ловушкой для электрона ( $\Delta E = 1.6$  эВ) и дырки ( $\Delta E = 1.0$  эВ). В нейтральном состоянии дефект парамагнитен. При захвате атома водорода насыщается оборванная связь у одного из атомов кремния. Захват электрона на такой дефект сопровождается диссоциацией связи Si-H и уходом атома водорода в объем нитрида. При этом суммарный выигрыш в энергии составляет около 1 эВ.

Удалив из кластера  $\text{Si}_{18}\text{N}_{16}\text{H}_{36}$  один трехкоординированный атом кремния вместе со связанными с ним атомами, мы получаем 56-атомный кластер  $\text{Si}_{14}\text{N}_{12}\text{H}_{30}$ , который можно рассматривать как модель связи Si-Si с начальным расстоянием между атомами кремния 2.9 Å. Такой дефект является ловушкой для электрона с  $\Delta E = 1.76$  эВ. Захват дырки маловероятен, так как малое значение энергии захвата дырки  $\Delta E = 0.34$  эВ может быть связано с неточностью модели.

## 5.3. Двухкоординированный атом азота ( $\equiv \text{Si}_2$ )N\*

Эксперименты, представленные в работе [35], показали, что дефект ( $\equiv \text{Si}_2$ )N\* является ловушкой для электрона в оксинитриде кремния. Для устранения электронных ловушек в подзатворном оксинитриде кремниевых приборов используется повторное окисление оксинитрида. Предполагая, что электронными ловушками в этом случае являются дефекты ( $\equiv \text{Si}_2$ )N\*, легко объяснить устранение ловушек на этом технологическом шаге простой заменой двухкоординированного атома азота на правильно координированный атом кислорода [27].

Дефект ( $\equiv \text{Si}_2$ )N\* моделировался с помощью кластера  $\text{Si}_{13}\text{N}_{11}\text{H}_{28}$ , включающего координационные сферы атомов нитрида. Расчеты MINDO/3 показывают, что этот дефект является ловушкой для электрона с  $\Delta E = 0.8$  эВ. Для дырок дефект является ловушкой только в обогащенном кислородом оксинитриде кремния [27]. Способность дефекта ( $\equiv \text{Si}_2$ )N\* захватывать электрон подтверждается недавними DFT-расчетами [34]. В нейтральном состоянии дефект парамагнитен. Неспаренный электрон локализуется на  $2p_\pi$ -состоянии атома азота, что согласуется с данными ЭПР [20,35].

## Заключение

Для выяснения природы ловушек в  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  проведены квантово-химические расчеты выигрыша в энергии при захвате электрона или дырки на основные собственные дефекты в этих материалах. Расчеты проведены в кластерном приближении с учетом электронной и атомной релаксации. Показано, что электронными ловушками в  $\text{SiO}_2$  являются дефекты  $\equiv \text{Si}^*$ , кислородная вакансия и  $\equiv \text{SiO}^*$ , а в нитриде кремния —  $\equiv \text{Si}^*$ , азотная вакансия и ( $\equiv \text{Si}_2$ )N\*. Дырочными ловушками в  $\text{SiO}_2$  являются  $\equiv \text{Si}^+$ , кислородная вакансия и дефект ( $= \text{Si}^-$ ), а в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  — азотная вакансия.

Работа была поддержана грантом INTAS (грант № 97-0347).

## Список литературы

- [1] В.А. Гриценко. *Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах* (Новосибирск, Наука, 1993).



- [2] *Silicon Nitride in Electronics* (N.Y. Elsevier, 1988). [Пер. с русск.: *Нитрид кремния в электронике*, под ред. А.В. Ржанова (Новосибирск, Наука, 1982)].
- [3] P.M. Lenahan, P.V. Dressendorfer. *J. Appl. Phys.*, **55**, 3495 (1984).
- [4] В.А. Гриценко, Р.М. Иванов, Ю.Н. Мороков. *ЖЭТФ*, **108**, 2216 (1995).
- [5] В.А. Гриценко, Ю.Н. Мороков, Ю.Н. Новиков. *ФТТ*, **39**, 1342 (1997).
- [6] C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends. *Theoret. Chem. Acc.*, **99**, 391 (1998).
- [7] A.D. Becke. *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).
- [8] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
- [9] A.X. Chu, W.B. Fowler. *Phys. Rev. B*, **41**, 5061 (1990).
- [10] K.C. Snyder, W.B. Fowler. *Phys. Rev. B*, **48**, 13 238 (1993).
- [11] A.H. Edwards, W.B. Fowler. In: *Structure and Bonding in Noncrystalline Solids*, ed. by G.E. Walrafen, A.G. Revesz (Plenum Press, 1986) с. 139.
- [12] E.M. Dianov, V.O. Sokolov, V.B. Sulimov, *J. Non-Cryst. Sol.*, **149**, 5 (1992).
- [13] A. Simunek, J. Vackar, G. Wiech. *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 867 (1993).
- [14] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B*, **51**, 17 379 (1995).
- [15] G. Pacchioni, M. Vitiello. *J. Non-Cryst. Sol.*, **245**, 175 (1999).
- [16] V.A. Gritsenko, J.B. Xu, R.W.M. Kwok, Y.H. Ng, I.H. Wilson. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1054 (1998).
- [17] L. Skuja. *J. Non-Cryst. Sol.*, **239**, 16 (1998).
- [18] G. Pacchioni, G. Ierano. *Phys. Rev. B*, **57**, 818 (1998).
- [19] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. *Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном  $\text{SiO}_2$*  (Рига, Зинатне, 1985).
- [20] W.L. Warren, E.H. Poindexter, M. Offenber, W. Muller-Warmuth. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 872 (1992).
- [21] D.L. Griscom. *J. Non-Cryst. Sol.*, **73**, 51 (1985).
- [22] V.A. Radzig. *J. Non-Cryst. Sol.*, **239**, 49 (1998).
- [23] G. Pacchioni, R. Ferrario. *Phys. Rev. B*, **58**, 6090 (1998).
- [24] V.A. Gritsenko, Yu.G. Shavalgin, P.A. Pundur, H. Wong, W.M. Lau. *Microelectronics Reliability*, **39**, 715 (1999).
- [25] Z. Shanfield, M.M. Moriwaki. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-31**, 1242 (1984).
- [26] L. Skuja. *J. Non-Cryst. Sol.*, **179**, 51 (1994).
- [27] Yu.N. Morokov, Yu.N. Novikov, V.A. Gritsenko, H. Wong. *Microelectronic Engineering*, **48**, 175 (1999).
- [28] V.J. Kapoor, F.J. Feigl, S.R. Butler. *J. Appl. Phys.*, **48**, 739 (1977).
- [29] Y. Shi, X. Wang, T.-P. Ma. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **46**, 362 (1999).
- [30] W.L. Warren, J. Kanichi, J. Robertson, E.H. Poindexter, P.J. McWhorter. *J. Appl. Phys.*, **74**, 4034 (1993).
- [31] В.А. Гриценко, А.Д. Милов. *Письма ЖЭТФ*, **64**, 479 (1996).
- [32] P.W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 953 (1975).
- [33] R.A. Street, N.F. Mott. *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1293 (1975).
- [34] G. Pacchioni, D. Erbetta. *Phys. Rev. B*, **61**, 15 005 (2000).
- [35] J.T. Yount, P.M. Lenahan. *J. Non-Cryst. Sol.*, **164–166**, 1069 (1993).

Редактор Т.А. Полянская

## Numerical simulation of intrinsic defects in $\text{SiO}_2$ and $\text{Si}_3\text{N}_4$

V.A. Gritsenko, Yu.N. Novikov, A.V. Shaposhnikov, Yu.N. Morokov\*

Institute of Semiconductor Physics,  
Siberian Branch of Russian Academy of Science,  
630090 Novosibirsk, Russia

\* Institute of Computational Technology,  
Siberian Branch of Russian Academy of Science,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** The electronic structure of main intrinsic defects in  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  has been studied in the cluster approximation using the MINDO/3 and Density Functional methods. The defects, which are interesting from the point of view of their possibility to capture electrons and holes, were considered: three- and two-coordinated silicon atom, one-coordinated oxygen atom, and two-coordinated nitrogen atom. An energy gain was calculated for the capture of an electron or a hole by defects, taking into account the electronic and atomic relaxation. The experimental and calculated X-ray emission spectra for both materials were compared.