

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НИТРИДА КРЕМНИЯ ПО ДАННЫМ *ab initio* КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТА

С. С. Некрашевич<sup>a\*</sup>, В. А. Гриценко<sup>a</sup>, Р. Клаузер<sup>b\*\*</sup>, С. Гво<sup>c\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия

<sup>b</sup> Synchrotron Radiation Research Center  
Taiwan, Republic of China

<sup>c</sup> Department of Physics, National Tsing-Hua University  
Taiwan, Republic of China

Поступила в редакцию 25 марта 2010 г.

Методом фотоэлектронной спектроскопии экспериментально определен перенос заряда на связи Si–N в нитриде кремния  $\Delta Q = 0.35e$ , определена ионная формула нитрида кремния  $\text{Si}_3^{+1.4}\text{N}_4^{-1.05}$ . Методом функционала плотности *ab initio* изучена электронная структура  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Результаты расчета (парциальная плотность состояний) сопоставлены с экспериментом по рентгеновской эмиссионной спектроскопии аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . С использованием синхротронного излучения при разных энергиях возбуждения изучена электронная структура валентной зоны аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Теоретически оценены величины электронной и дырочной эффективных масс  $m_e^* \approx m_h^* \approx 0.5m_e$ . Расчетные величины соответствуют экспериментальным данным по туннельной инжекции электронов и дырок в нитрид кремния.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Аморфные оксид  $\text{SiO}_2$  и нитрид  $\text{Si}_3\text{N}_4$  кремния являются двумя ключевыми диэлектриками в приборах кремниевых интегральных схем. Благодаря этим диэлектрикам стал возможен поразительный прогресс в полупроводниковой кремниевой электронике, которая пришла на смену вакуумной электронике. Оксид кремния имеет низкую плотность состояний на границе кремний–диэлектрик, высокое пробивное поле, низкую концентрацию ловушек. Этот диэлектрик используется в качестве подзатворного изолятора в транзисторах металл–диэлектрик–полупроводник (МДП). Нитрид кремния имеет очень высокую по сравнению с оксидом кремния концентрацию электронных и дырочных ловушек около  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  [1, 2]. Ловушки в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  являются глубокими,  $W \approx 1.5 \text{ эВ}$  [3]. Нитрид кремния обладает эффектом памяти, способностью локали-

зовать (захватывать на ловушки) инжектированные в него электроны и дырки с гигантским временем жизни в локализованном состоянии, около 10 лет при  $T = 85^\circ\text{C}$  [2]. Эффект памяти в нитриде кремния используется для разработки энергонезависимых (сохраняющих информацию при отключенном питании) приборов флэш-памяти [4–6]. В электронных приборах используется аморфный нитрид кремния.

В кристаллическом состоянии нитрид кремния используется в качестве керамики, которая имеет высокую твердость, износостойкость (применяется в режущих инструментах), прочность, жаростойкость, радиационную стойкость, низкий удельный вес (применяется при протезировании костей человека).

Механические, оптические, электрические свойства нитрида кремния определяются его электронной структурой. В последние годы, благодаря прогрессу вычислительной техники, разработке сложных программ *ab initio* для моделирования электронной структуры твердых тел, достигнут существен-

\*E-mail: nss@isp.nsc.ru

\*\*R. Klauser

\*\*\*S. Gwo

ный прогресс в понимании электронной структуры широкозонных твердых тел. Электронная структура кристаллического нитрида кремния теоретически изучалась в работах [7–10]. В кристаллическом состоянии нитрид кремния существует в виде  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Низкотемпературная  $\alpha$ -фаза переходит в энергетически более выгодную  $\beta$ -фазу при температуре 1723 °С. 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.

В работах [7, 10] методом *ab initio* 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. С точки зрения атомной структуры,  $\alpha$ -фаза наиболее близка к аморфному нитриду  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [1, 11]. Расчетная величина эффективной массы электронов лежит в диапазоне  $m_e^* = (0.19 - 0.63)m_0$ . Эта величина хорошо согласуется с экспериментальным значением туннельной эффективной массы электронов  $m_e^* = (0.4 - 0.6)m_0$  в аморфном нитриде кремния [12–18]. По-иному обстоит дело с величиной эффективной массы дырок. Эксперименты по туннельной инжекции дырок в аморфный  $\text{Si}_3\text{N}_4$  указывают на то, что в туннельный эффект дают вклад легкие дырки  $m_h^* (0.35 - 0.50)m_0$  [13, 17–19]. В то же время зонные расчеты предсказывают наличие тяжелых дырок  $m_h^* \approx (2.5 - 3.7)m_0$  [7]. В работе [8] в  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  были обнаружены легкие дырки с массой  $m_h^* \approx 0.55m_0$ . Однако в этой работе вычисленный перенос заряда на Si–N-связи составил аномально большое значение  $\Delta Q = 0.63e$  по сравнению с данными более поздних расчетов  $\Delta Q = 0.31e$  [10]. Достоверные данные об эффективных массах электронов и дырок в нитриде кремния являются важными в связи с тем, что перепрограммирование флэш-памяти на основе нитрида кремния осуществляется за счет туннельной инжекции. Темп инжекции экспоненциально зависит от величины эффективной массы [6]. Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое изучение электронной структуры нитрида кремния, расчеты величин эффективных масс электронов и дырок с помощью современного метода *ab initio*, сопоставление расчетов с данными эксперимента, выполненного, в частности, с использованием синхротронного излучения.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной около 5 нм получались пиролизом смеси дихлорсилана  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  и аммиака  $\text{NH}_3$  в реакторе пониженного давления при температуре 760 °С. В качестве подложек использовались кремниевые пластины  $n$ -типа ориентации (100) с сопротивлением около 10 Ом·см. Рентгеновские и ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры измерялись на спектрометре Kratos AXIS-HS с высоким (0.25 эВ) разрешением. Спектры измерялись при возбуждении монохроматизированным  $K_\alpha$ -излучением Al с энергией 1486.6 эВ. Для регистрации ультрафиолетовых спектров использовалась линия He II с энергией 40.8 эВ. Фотоэлектроны детектировались под углом 60° к нормали поверхности образца.

Фотоэлектронные спектры валентной зоны аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с разной энергией возбуждения (200, 384, 620, 1000 эВ) регистрировались при возбуждении синхротронным излучением ускорителя в National Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu, Тайвань. Методика эксперимента описана в работе [20].

Схема экспериментов, использованных для спектроскопии  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , представлена на рис. 1. Информация о парциальной плотности состояний в валентной зоне получалась с помощью экспериментальных рентгеновских спектров эмиссии. В основе эксперимента лежит регистрация спектров эмиссии, которая возникает при заполнении электронами вакантных состояний (дырок) на остовных атомных уровнях  $1s$ ,  $2p$  кремния и  $1s$  азота. Интенсивность рентгеновского излучения пропорциональна плотности электронных состояний в валентной зоне. Ширина валентной зоны  $\text{Si}_3\text{N}_4$  составляет около 13 эВ, что существенно меньше энергии рентгеновских переходов, наблюдаемых в спектрах эмиссии. В связи с этим предполагается, что матричный элемент перехода слабо зависит от энергии. В дипольном приближении разрешены рентгеновские переходы, в которых орбитальный момент изменяется на  $\pm 1$ . В соответствии с дипольными правилами отбора в спектрах эмиссии кремния осуществляются переходы с  $3s$ -,  $3d$ -состояний валентной зоны на  $2p$ -атомный уровень ( $L_{2,3}$ -уровень в обозначениях рентгеновской спектроскопии). В  $K$ -спектрах кремния регистрируются переходы с  $3p$ -состояний валентной зоны на  $1s$ -атомные состояния. В  $K$ -спектрах эмиссии азота проявляются переходы с  $2p$ -состояний валентной зоны на  $1s$ -атомный уровень.

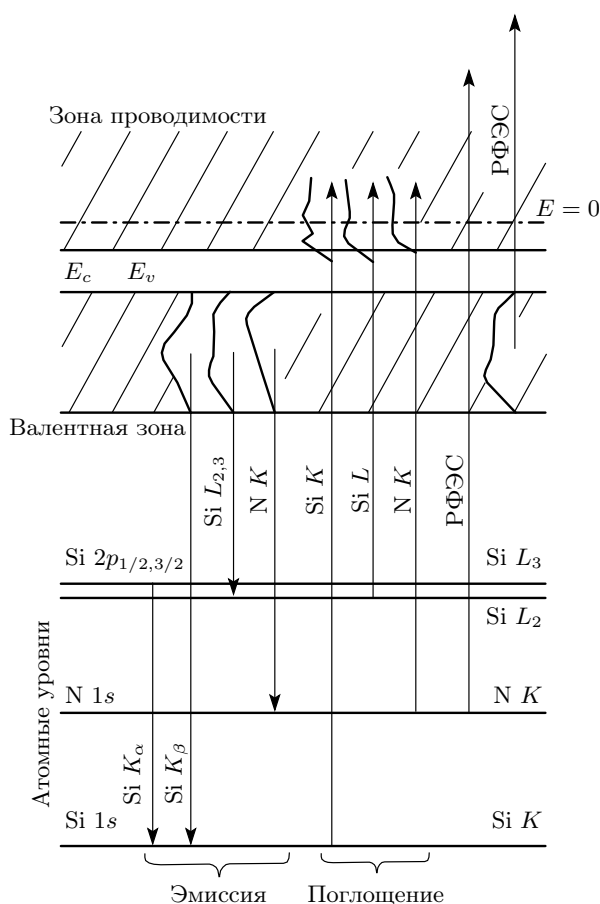


Рис. 1. Схема электронных переходов, наблюдаемых в экспериментах по рентгеновской эмиссионной спектроскопии, рентгеновских спектрах поглощения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Горизонтальными линиями обозначены уровни атомных уровней, вертикальными стрелками — электронные переходы

Плотность состояний в зоне проводимости исследуется с помощью спектров рентгеновского поглощения, или спектров квантового выхода. В спектрах квантового выхода регистрируются переходы с заполненных атомных  $1s$ -,  $2p$ -уровней кремния и  $1s$ -уровней азота на незаполненные вакантные состояния зоны проводимости. Спектры квантового выхода, в первом приближении, интерпретируются в приближении дипольных правил отбора.

### 3. МЕТОДЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Зонные расчеты электронной структуры проводились с использованием программного пакета

Quantum-Espresso [21]. В основе лежит теория функционала плотности (DFT); в качестве расчетного базиса *ab initio* используются плоские волны и псевдопотенциалы. Периодическая структура кристалла учитывается через граничные условия на границе элементарной ячейки.

В расчете использовались следующие электронные конфигурации для Si:  $[\text{Ne}] 3S^2 3P^2 3D^0$  и N:  $[\text{He}] 2S^2 2P^3$ . Указанные состояния относились к валентным оболочкам,  $[\text{Ne}]$ ,  $[\text{He}]$  — к остову. Остовные электроны учитывались через использование ультрамягких псевдопотенциалов. Использовался нелокальный обменно-корреляционный функционал в параметризации Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). Энергия обрезания плоских волн для самосогласованного расчета выбиралась таким образом, чтобы получить сходимость по полной энергии ячейки не хуже  $0.001 \text{ Ry/ат.}$  и равнялась  $45 \text{ Ry}$ . Плотность сетки  $k$ -точек в обратном пространстве для самосогласованного 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 расчеты с помощью полученных в предыдущем самосогласованном расчете потенциалов.

### 4. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ НА АМОРФНОМ НИТРИДЕ КРЕМНИЯ

Элементарная ячейка  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (рис. 2) принадлежит к тригональной сингонии ( $a = b = 7.751 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.619 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ) и содержит 28 атомов (12 кремния и 16 азота) [2]. Средние значения углов Si–N–Si  $118^\circ 8'$  в  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Длина связи Si–N в кристаллическом нитриде кремния лежит в диапазоне  $1.707\text{--}1.779 \text{ \AA}$  [11]. Во второй координационной сфере расстояние Si–Si близко к  $3.0 \text{ \AA}$ , расстояние N–N находится в диапазоне  $2.67\text{--}2.90 \text{ \AA}$ . Параметры элементарной ячейки были взяты из кристаллографической базы данных ICSD [22].

На рис. 3 представлена первая зона Бриллюэна, соответствующая элементарной ячейке  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  с отмеченными на ней точками высокой симметрии, а

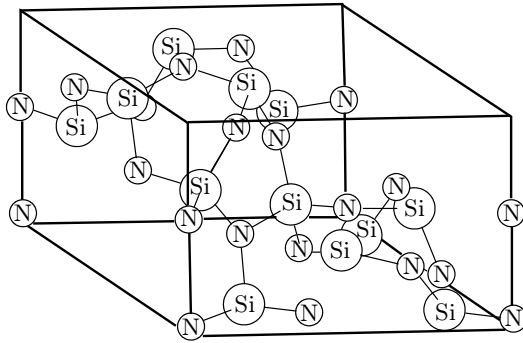


Рис. 2. Элементарная ячейка  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

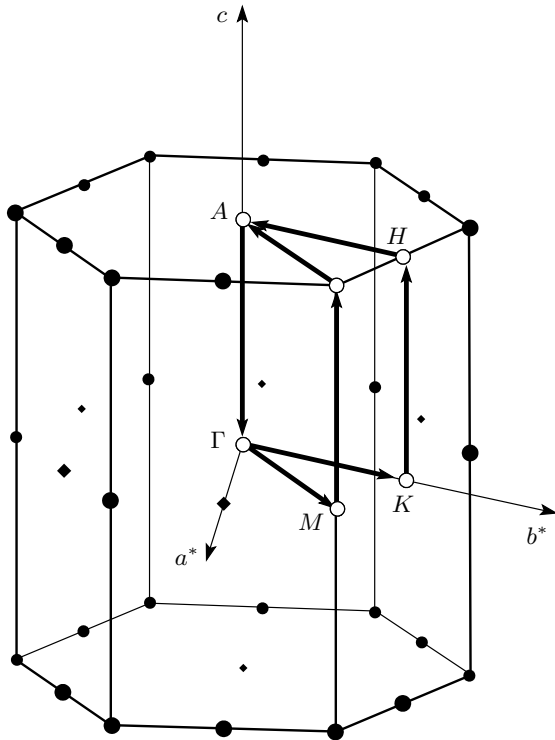


Рис. 3. Зона Бриллюэна  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

также проходящим через них путем в обратном пространстве, вдоль которого рассчитывалась зонная структура. Рассчитанная зонная структура  $\alpha$ -фазы нитрида кремния представлена на рис. 4 (за начало отсчета энергии взят потолок валентной зоны).

Анализ полученной зонной структуры показал, что  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  является непрямозонным диэлектриком с потолком валентной зоны в точке  $M$  и дном зоны проводимости в центре зоны Бриллюэна. Валентная зона нитрида кремния сформирована двумя подзонами, разделенными ионной щелью шириной около 4 эВ. Рассчитанная ширина запрещенной зоны состав-

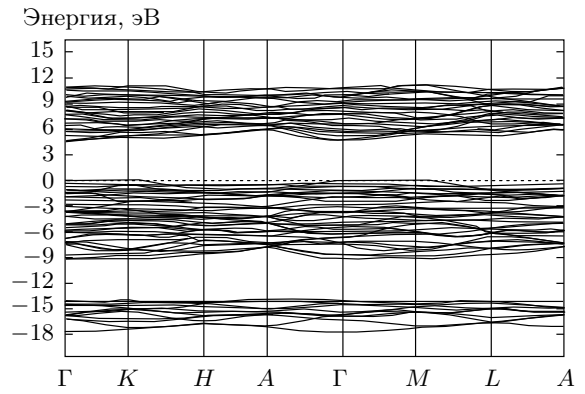


Рис. 4. Зависимость энергии от квазиимпульса в  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

Таблица. Эффективные массы носителей заряда в  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

	Легкие	Тяжелые
$m_e^*/m_0$	0.75 ( $G-A$ )	1 ( $G-K, G-M$ )
$m_h^*/m_0$	0.43 ( $M-L$ )	$\sim 25$ ( $M-G, M-K$ )

вила  $E_g = 4.66$  эВ, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 4.5 эВ [2]. Полученный закон дисперсии  $E(\mathbf{k})$  позволил рассчитать эффективные массы электронов и дырок, результат расчета представлен в таблице.

В таблице приведены минимальные и максимальные значения эффективных масс электронов и дырок, а также соответствующие им направления в обратном пространстве. Для дырок в плоскости ( $G-K-M$ ) перпендикулярной оси гексагональной призмы зоны Бриллюэна было получено anomalously большое значение эффективной массы, равное примерно  $25m_0$ , в то время как в направлении, параллельном оси, имеется легкая дырка с массой  $0.43m_0$ . Значение эффективной массы легкой дырки в нашем расчете хорошо согласуется с экспериментальным значением туннельной эффективной массы дырки в аморфном нитриде кремния, равным приблизительно  $(0.35 - 0.50)m_0$  [13].

Рассчитаны и проанализированы пространственные распределения электронной плотности в зависимости от энергии. На рис. 5 представлены распределения зарядовой плотности при трех различных энергиях валентной зоны. Рисунок 5а показывает распределение зарядовой плотности в области энергий  $-17$  эВ, соответствующих  $2s$ -орбитали азота. В соответствии с общими квантово-механическими

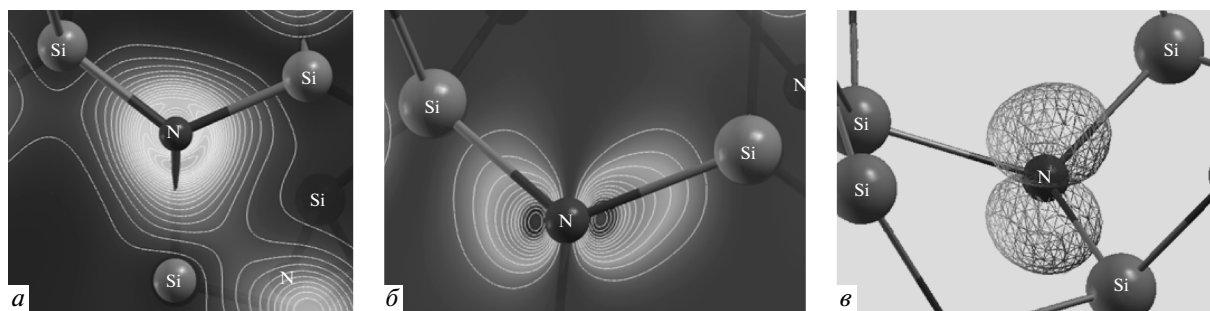


Рис. 5. Распределение электронной плотности в  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  при разных энергиях: *a* —  $-17$  эВ, *b* —  $-4$  эВ, *c* —  $-0.1$  эВ. Энергия отсчитывается от верха валентной зоны

представлениями полученная картина распределения электронной плотности имеет симметрию близкую к сферической, что характерно для волновых функций  $s$ -электронов. На рис. 5б изображено распределение заряда при энергии  $-4$  эВ, соответствующей связующей орбитали  $\text{N } 2p\text{-Si } sp$ . Из этого изображения видно, что  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  является полярным кристаллом, электронная плотность на связи  $\text{Si-N}$ , в основном, локализована вблизи атома азота в силу его большей электроотрицательности. Градиент зарядовой плотности направлен вдоль связей  $\text{Si-N}$ , что указывает на связующий характер орбитали. Рисунок 5в показывает поверхность постоянной электронной плотности для несвязующих  $2p_\pi$ -орбиталей азота (энергия  $-0.1$  эВ), из которых сформирован верх валентной зоны [23, 24]. В соответствии с ожиданиями, волновая функция несвязующей орбитали локализована вдоль оси, перпендикулярной плоскости, сформированной атомом азота и его ближайшим окружением из трех атомов кремния.

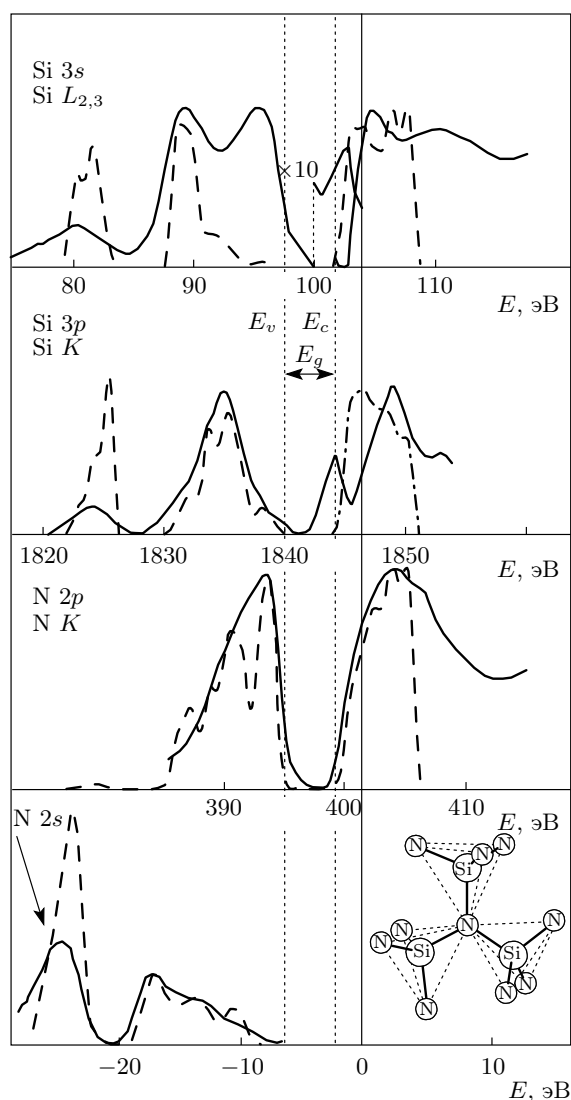
На рис. 6 представлены экспериментальные рентгеновские спектры эмиссии и квантового выхода (поглощения) аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  из работы [25], а также рассчитанная парциальная плотность состояний для  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . За исключением  $L_{2,3}$ -спектров Si наблюдается неплохое согласие эксперимента и теории. Отсутствие второго пика у потолка валентной зоны в  $L_{2,3}$ -спектрах Si объясняется неучтенным вкладом  $3d$ -орбиталей Si, которые, как это показано в работе [26], дают существенный вклад в спектры эмиссии.

##### 5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В АМОРФНОМ $\text{Si}_3\text{N}_4$

На рис. 7 представлена энергетическая схема электронных состояний в  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Все энергии отсчитываются от энергии электрона в вакууме. Энер-

гии внутренних уровней  $2p$ ,  $2s$  кремния и  $1s$  азота определены с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергия  $1s$ -уровня кремния — из  $K_\alpha$ -спектра эмиссии кремния, в котором регистрируются переходы между  $2p$ - и  $1s$ -уровнями кремния. Энергия этого перехода в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  равна  $1740.5$  эВ [1]. Горизонтальные линии в валентной зоне и зоне проводимости на рис. 7 соответствуют положению пиков плотности состояний, наблюдаемых в рентгеновских переходах. На рисунке представлены электронные переходы, наблюдаемые в спектрах рентгеновской эмиссии и рентгеновского поглощения. На рис. 7 также представлены электронные переходы, наблюдаемые в спектрах ионизации  $2p$ -уровней Si и  $1s$ -уровней N, а также межзонные переходы из валентной зоны в зону проводимости, взятые из работы [27]. Низкоэнергетический край квантового выхода  $L_{2,3}$ -спектров кремния попадает в запрещенную зону. В  $K$ -спектрах Si квантовый выход с энергией  $1844.4$  эВ также локализован в запрещенной зоне. Сюда же относятся переходы, наблюдаемые в спектрах ионизации при энергиях  $E = 101.0, 104.0$  эВ при возбуждении  $2p$ -уровня Si, и переходы с энергиями  $E = 390.8, 399.1$  эВ при возбуждении  $1s$ -уровней N (рис. 7). Эти пики не находят объяснения в рамках одноэлектронных расчетов, не учитывающих дефекты и многоэлектронные эффекты в нитриде кремния. Эти особенности могут быть обусловлены либо многоэлектронными эффектами, либо дефектами. Выявление природы низкоэнергетических переходов в спектрах квантового выхода и ионизации требует дальнейших исследований.

На рис. 7 видно, что переходы при энергиях  $E = 9.3, 10.8, 14.5$  эВ совпадают с энергетическим зазором между связующими и антисвязующими состояниями. Переход при энергиях  $6.8$  и  $12.5$  эВ плохо коррелирует с пиками плотности состояний, проявляющимися в рентгеновских переходах. В оптиче-



**Рис. 6.** Экспериментальные рентгеновские спектры эмиссии, квантового выхода (поглощения) аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (сплошные линии) и рассчитанная парциальная плотность состояний  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (штриховые линии). Все спектры приведены к единому началу отсчета — энергии электрона в вакууме (сплошная вертикальная линия). Слева внизу представлен рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной зоны,  $E = 1486.6$  эВ. Справа внизу три тетраэдра, соединенных атомом азота

ских спектрах отражения  $\text{Si}_3\text{N}_4$  наблюдается только одна сингулярность при энергии 9.5 эВ [28]. Эта энергия близка к энергии 9.3 эВ, наблюдаемой в спектрах возбуждения. Подчеркнем, что энергетическая диаграмма на рис. 7 эмпирическая, построена она в рамках подхода, разработанного для  $\text{SiO}_2$  [29].

### 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА НА СВЯЗЬ Si-N В $\text{Si}_3\text{N}_4$

Энергии атомных уровней (например, положение  $2p$ -уровня Si в тетраэдрических Si,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ) определяются величиной эффективных зарядов на атомах кремния, которые, в свою очередь, определяются электронным сродством атомов, окружающих атом кремния. Эффективный заряд атома — понятие не вполне определенное и однозначное. Однако сопоставление соединений в ряду с разными зарядами позволяет делать качественные выводы о степени перекрытия волновых функций и переносе заряда на связь. На рис. 8 представлены экспериментальные фотоэлектронные спектры  $2p$ -уровня кремния в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ . Уровень  $2p$  кремния в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  отстоит от  $2p$ -уровня в Si на 2.9 эВ. Уровень  $2p$  кремния в  $\text{SiO}_2$  отстоит от  $2p$ -уровня в Si на 4.2 эВ. Разница энергий уровней (химический сдвиг) обусловлена тем, что при образовании связей Si-N и Si-O в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2$  электронная плотность с  $s$ -,  $p$ -орбиталями атома кремния перемещается соответственно на  $2p$ -уровни азота и кислорода. Поэтому атом кремния заряжается положительно, а атомы азота и кислорода — отрицательно. Из-за положительного заряда на атоме кремния в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2$  энергия связи  $2p$ -уровня Si возрастает из-за кулоновского взаимодействия. В этом заключается природа химического сдвига  $2p$ -уровня Si в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2$  относительно Si на рис. 8.

Заряд на атоме кислорода в плавленом кварце, определенный в экспериментах по аннигиляции позитронов, составляет  $Q^O = -1.0e$  [30]. Близкие значения дают теоретические квантово-химические расчеты электронной структуры  $\text{SiO}_2$ , 1.2e [31], 1.02–1.3e [32], 1.15e [33], 1.2e [34]. Поскольку в  $\text{SiO}_2$  атом кислорода координирован двумя атомами кремния, перенос заряда на связи Si-O составляет величину  $\Delta Q = 0.5e$ . Это означает, что  $\text{SiO}_2$  является ионно-ковалентным соединением с большой долей ионности связи Si-O.

Химический сдвиг  $2p$ -уровня Si на рис. 8 позволяет определить перенос заряда на связи Si-N в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Связь Si-Si чисто ковалентная, заряд на атоме кремния в элементарном кремнии равен нулю. Если предположить, как это обычно делается, что химический сдвиг  $2p$ -уровня Si пропорционален положительному заряду на атоме кремния, то величина заряда на атоме Si в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  равна  $Q^{\text{Si}} = +1.4e$ . Поскольку атом кремния в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  координирован четырьмя атомами азота, перенос заряда на связь Si-N составляет  $\Delta Q = 0.35e$ . Поскольку атом азота в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  координирован тремя атомами кремния, заряд на атоме азота равен  $Q^{\text{N}} = -1.05e$ .

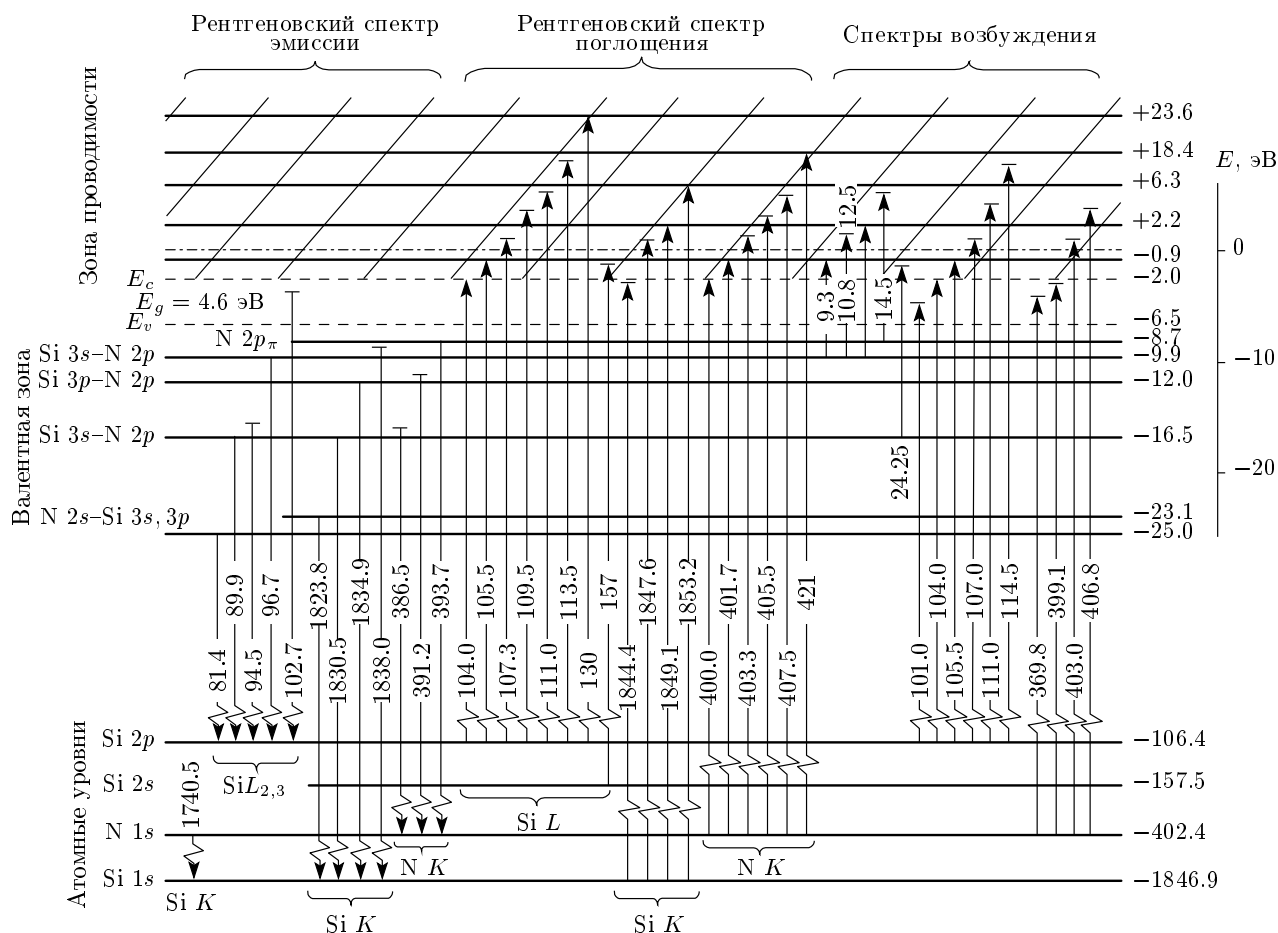


Рис. 7. Энергетическая схема электронных переходов в аморфном Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Горизонтальными линиями обозначены положения атомных уровней, положение пиков плотности электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости, вертикальными стрелками — электронные переходы

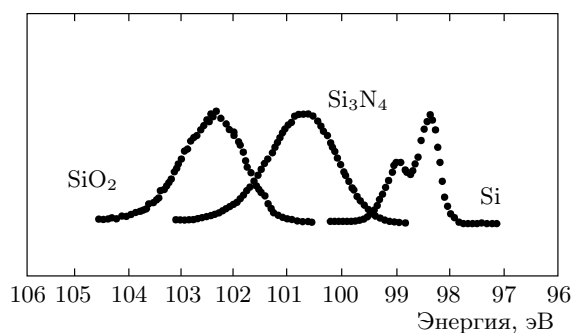


Рис. 8. Рентгеновские фотоэлектронные спектры 2p-уровня атома кремния в Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiO<sub>2</sub>

Экспериментально определенная величина переноса заряда на связь Si-N  $\Delta Q = 0.35e$  вдвое меньше переноса заряда  $0.7e$ , рассчитанного в работе [7]. Рассчитанная в настоящей работе величина полно-

го заряда для каждого сорта атома по Людену ( $Q^{Si} = +1.5e$ ,  $Q^N = -1.0e$ ) также позволила определить перенос заряда вдоль связи Si-N. Теоретически рассчитанная величина переноса заряда на связи Si-N составила  $\Delta Q = 0.35 \pm 0.02e$ . Это значение хорошо согласуется с экспериментально определенным переносом заряда.

### 7. ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ

На рис. 9 представлены экспериментальные фотоэлектронные спектры валентной зоны аморфного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, измеренные при разных энергиях возбуждения 40.8 эВ, 200 эВ, 384 эВ, 620 эВ, 1486.6 эВ. На этом же рисунке представлены рассчитанные фотоэлектронные спектры валентной зоны  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученные на основе парциальной плотности электрон-

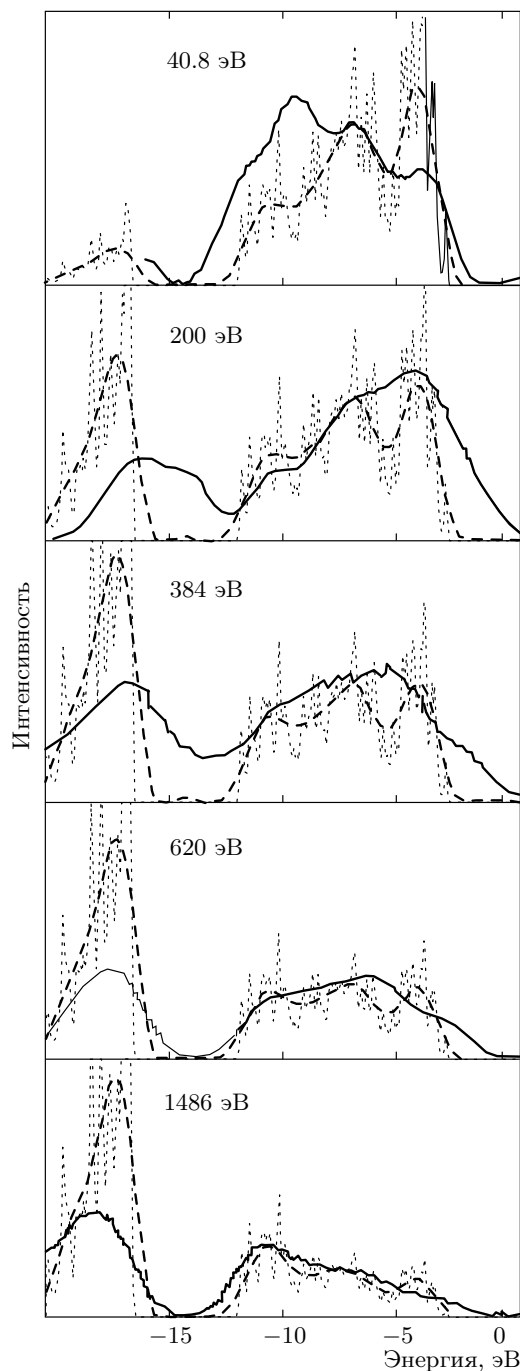


Рис. 9. Экспериментальные и расчетные фотоэлектронные спектры валентной зоны аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при разных энергиях возбуждения

ных состояний с различной симметрией волновых функций с учетом сечений фотоионизации, зависящих от энергии возбуждения [35]. Положения пиков на экспериментальных спектрах удовлетворительно согласуются с модельными кривыми, но интенсив-

ность пика в области  $2s$ -подзоны N переоценивается в расчете практически для всех энергий возбуждения. Причина этого расхождения между экспериментом и расчетом неясна. Можно предположить, что сечения фотоионизации  $2s$ -электронов N переоценены в теоретических расчетах [35].

## 8. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ показывает, что верхняя валентная зона сформирована связующими орбиталями N  $2p$ -Si  $3sp^3$ . В формирование верхней части валентной зоны доминирующий вклад дают несвязующие  $2p_\pi$ -орбитали N. Однако принципиально важно отметить, что кроме  $2p_\pi$ -орбиталей N в формирование верхней валентной зоны дают вклад также связующие орбитали N  $2p$ -Si  $3sp^3$ . Интеграл перекрытия  $2p_\pi$ -орбиталей азота мал, поэтому этим орбиталям соответствуют вблизи верха валентной зоны тяжелые дырки  $m_h^* \approx 25m_0$ . Связующим орбиталям Si  $3sp^3$ -N  $2p$  вблизи верха валентной зоны соответствуют легкие дырки ( $m_h^* \approx 0.5m_0$ ). Этим орбиталям соответствуют большие интегралы перекрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 10-02-01221-а, 10-07-00531-а) и в рамках интеграционного проекта СО РАН № 70.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Гриценко, *Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП-структурах*, Наука, Новосибирск (2003), с. 280.
2. V. A. Gritsenko, in *Silicon Nitride in Electronics*, Elsevier, New York (1986), p. 263.
3. Y. Roizin and V. A. Gritsenko, in *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*, ed. by M. R. Baklanov, M. Green, and K. Maex, Wiley & Sons (2007), p. 486.
4. V. A. Gritsenko, K. A. Nasyrov, Yu. N. Novikov et al., *Sol. St. Electron.* **47**, 1651 (2003).
5. С.-Н. Lee, К.-С. Park, and К. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 073510 (2005).
6. В. А. Гриценко, С. С. Шаймеев, К. А. Насыров, *ЖЭТФ* **129**, 926 (2006).
7. S.-Y. Ren and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **23**, 5454 (1981).



8. Y.-N. Xu and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **51**, 24 (1995).
9. A. Y. Liu and M. I. Cohen, *Phys. Rev. B* **41**, 10727 (1990).
10. G. L. Zhao and M. E. Bachlechner, *Phys. Rev. B* **58**, 1887 (1998).
11. В. А. Гриценко, *УФН* **178**, 727 (2008).
12. S. Miyasaki, Y. Ihara, and M. Hirose, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 125 (1987).
13. V. A. Gritsenko, E. E. Meerson, and Yu. N. Morokov, *Phys. Rev. B* **57**, R2081 (1997).
14. T. P. Ma, *IEEE Transaction on Electron Devices* **45**, 680 (1998).
15. Y.-C. Yeo, T.-J. King, and C. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2091 (2002).
16. К. А. Насыров, Ю. Н. Новиков, В. А. Гриценко, С. Ю. Юн, Ч. В. Ким, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 455 (2003).
17. K. A. Nasyrov, V. A. Gritsenko, Yu. N. Novikov et al., *J. Appl. Phys.* **96**, 4293 (2004).
18. K. A. Nasyrov, S. S. Shaimeev, V. A. Gritsenko, and J. H. Han, *J. Appl. Phys.* **105**, 123709 (2009).
19. Y. C. Yeo, Q. Lu, W. C. Lee et al., *IEEE Electr. Dev. Lett.* **21**, 540 (2000).
20. I.-H. Hong, T.-H. Lee, G.-C. Yin et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **905**, 467 (2001).
21. S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli et al., <http://www.pwscf.org/>.
22. ICSD 2003 Collection, Entry #79798.
23. J. Robertson, *Phil. Mag. B* **63**, 47 (1991).
24. G. Pacchioni and D. Erbetta, *Phys. Rev. B* **60**, 12617 (1990).
25. И. А. Брытов, Ю. Н. Ромащенко, В. А. Гриценко, *ЖЭТФ* **89**, 562 (1985).
26. В. А. Гриценко, Ю. Н. Новиков, А. В. Шапошников, Ю. Н. Мороков, *ФТП* **35**, 1041 (2001).
27. N. Lieske and R. Hezel, *Thin Sol. Films* **61**, 217 (1979).
28. H. R. Philipp, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 295 (1973).
29. D. L. Griscom, *J. Non-Crystalline Sol.* **21**, 155 (1977).
30. Г. М. Бартнев, С. М. Бреховских, А. З. Варисов, *Изв. АН СССР, Неорган. матер.* **6**, 1553 (1970).
31. S. T. Pantelides and W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* **13**, 2267 (1976).
32. R. N. Nucho and A. Madhakar, *Phys. Rev. B* **21**, 1576 (1980).
33. E. P. O'Reilly and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **27**, 3780 (1983).
34. S. Mukhopadhyay, P. V. Sushko, A. M. Stoneham, and A. Shluger, *Phys. Rev. B* **71**, 235204 (2005).
35. J.-J. Yeh, *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Section and Asymmetry Parameters*, Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam (1993).