

Кремний-кремниевая Si–Si-связь как глубокая ловушка для электронов и дырок в нитриде кремния

А. А. Карпушин⁺¹⁾, А. Н. Сорокин⁺, В. А. Гриценко^{+*}

⁺Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

^{*}Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 24 августа 2015 г.

После переработки 25 ноября 2015 г.

Предложена двухстадийная модель захвата электронов и дырок на ловушки в аморфном нитриде кремния Si_3N_4 . В приближении сильной связи без использования подгоночных параметров рассчитана электронная структура собственного дефекта “Si–Si-связь” в Si_3N_4 . Найдено объяснение таким свойствам Si–Si-связи, как гигантское сечение захвата электронов и дырок и гигантское время жизни захваченных носителей. Показано, что в нейтральном состоянии Si–Si-связь дает мелкие уровни вблизи дна зоны проводимости и верха валентной зоны, обладающие большим сечением захвата. При захвате на нее электрона или дырки за счет поляронного эффекта и изменения области локализации валентных электронов атомов Si–Si-связи происходит сдвиг мелких уровней в запрещенную зону на величину 1.4–1.5 эВ. 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.

DOI: 10.7868/S0370274X16030061

Аморфные оксид (SiO_2) и нитрид (Si_3N_4) кремния являются двумя ключевыми диэлектриками в технологии и конструкции кремниевых приборов. Нитрид Si_3N_4 обладает свойством локализовать инжектированные в него электроны и дырки с гигантским временем жизни (10 лет при 85 °С) в локализованном состоянии. Это явление называют эффектом памяти в Si_3N_4 . Благодаря эффекту памяти Si_3N_4 используется в качестве активной запоминающей среды в приборах флэш-памяти, сохраняющих информацию при отключенном питании [1, 2].

Изучению природы ловушек в Si_3N_4 , ответственных за эффект памяти, посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ. В качестве ловушек рассматривались Si–H-связи [2], трижды координированные атомы кремния с неспаренным электроном (К-центр) [3], кремний-кремниевые связи Si–Si [4, 5].

Способность дефектов локализовать (захватывать и удерживать) электроны и дырки часто оценивается по положению статических уровней дефектов в запрещенной зоне Si_3N_4 без учета их последующего сдвига [6]. Однако за счет поляронного эффекта (электрон-фононного взаимодействия) может наблюдаться существенное смещение атомов дефекта и

его окружения [7]. Большая величина стоковского сдвига фотолюминесценции в Si_3N_4 свидетельствует о сильном поляронном эффекте при локализации электронов и дырок [7, 8]. Смещение атомов дефекта ведет к сдвигам в энергетическом спектре уровней, обусловленных дефектом, как за счет поляронного эффекта, так и из-за изменения области локализации валентных электронов и, соответственно, изменения их кинетической и потенциальной энергий.

В настоящее время считается [8–12], что за локализацию носителей заряда в Si_3N_4 ответственны Si–Si-связи. Однако такое представление содержит серьезное противоречие. По данным квантово-химических расчетов и эксперимента [7] заполненный уровень связующей σ -орбитали нейтральной Si–Si-связи расположен вблизи верха валентной зоны нитрида кремния E_v . Незаполненный уровень антисвязующей σ^* -орбитали Si–Si-связи находится вблизи дна зоны проводимости нитрида кремния E_c [4, 7]. Таким образом, уровни связующих и антисвязующих орбиталей являются мелкими. Это означает, что волновые функции мелких уровней Si–Si-связи имеют большой радиус локализации. Данная особенность мелких уровней объясняет гигантскую величину сечений захвата для электронов (σ_t^e) и дырок (σ_t^h): $\sigma_t^e = \sigma_t^h = 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$ [8]. Однако мелкие уровни не объясняют гигантское время жизни (10 лет

¹⁾e-mail: karpushin@isp.nsc.ru

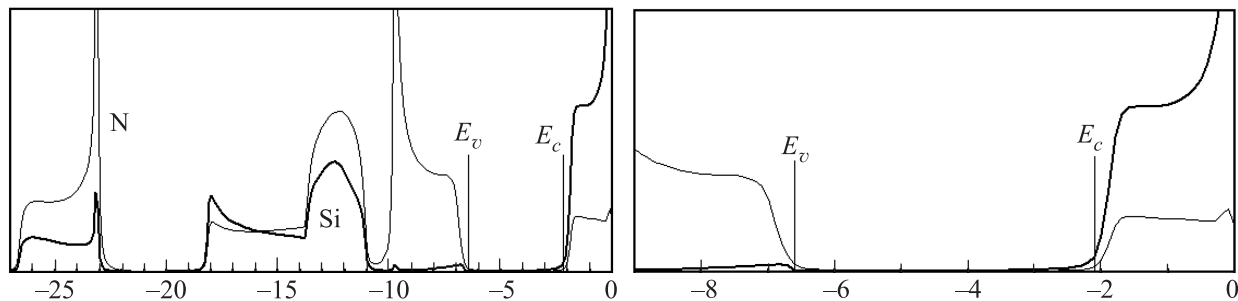


Рис. 1. Локальные плотности состояний на атомах SiN_x ($x = 1.32$)

при 85°C) электронов и дырок в локализованном состоянии в Si_3N_4 . Их гигантское время жизни соответствует глубоким уровням. Действительно, по данным эксперимента энергии уровней локализованных электронов и дырок в Si_3N_4 имеют величину $W_t^e = W_t^h = 1.4\text{эВ}$ [9].

Для устранения указанного противоречия в [10] была высказана гипотеза о том, что захваченные на мелкие состояния Si-Si-связи электроны (дырки) поляризуют окружение, формируя потенциальную яму с глубоким уровнем в запрещенной зоне диэлектрика.

Целью настоящей работы является теоретическое изучение способности Si-Si-связи создавать долгоживущие глубокие ловушки электронов и дырок в Si_3N_4 при захвате носителей заряда на мелкие состояния.

В настоящей работе предлагается модель двухстадийного образования глубокого центра захвата электронов и дырок. На первой стадии электрон (дырка) захватывается на мелкий уровень вблизи дна зоны проводимости (верха валентной зоны). Такой захват является эффективным благодаря большому размеру состояния, и соответственно, большому сечению захвата. На второй стадии происходит поляризация окружения Si-Si-связи захваченным электроном (дыркой) и смещение атомов. При этом меняется область локализации валентных электронов Si-Si-связи и ее окружения, что ведет к смещению уровня в направлении запрещенной зоны.

В нашей постановке задачи расчет положения уровней Si-Si-связи в запрещенной зоне Si_3N_4 сводится к расчету электронной структуры “молекулы” Si-Si, встроенной в нестехиометрический аморфный нитрид кремния SiN_x в области концентраций $1.1 < x < 4/3$.

В расчетах мы использовали метод функции Грина в узельном представлении и приближение сильной связи. Аморфный нитрид кремния моделировался решеткой Бете [11]. Матричные элементы гамиль-

тониана сильной связи самосогласованно определялись предложенным авторами ранее способом [12]. Этот способ не требует использования для построения гамильтониана подгоночных параметров.

Диагональные матричные элементы гамильтониана сильной связи i -го узла с α -м типом волновой функции $H_{i\alpha,i\alpha} = E_{i\alpha}$ запишем в виде

$$E_{i\alpha} = E_{i\alpha}^0 + U_{i\alpha} - T_{i\alpha} - E_{\alpha f}, \quad (1)$$

где $E_{i\alpha}^0$ – энергия α -го состояния атома в i -м узле решетки, индекс “0” означает энергию 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 встраивании этого атома в решетку и переноса на него заряда, $E_{\alpha f}$ – электронное сродство. Величины $T_{i\alpha}$ и $U_{i\alpha}$ можно представить в виде

$$T_{i\alpha} = T_{i\alpha}^0 \left(\frac{a_{i0}}{a_i} \right)^2, \quad U_{i\alpha} = U_{i\alpha}^0 \left(\frac{a_{i0}}{a_i} \right). \quad (2)$$

Величины $T_{i\alpha}^0 = \hbar^2/(2ma_{i0}^2)$ и $U_{i\alpha}^0$ являются параметрами изолированных атомов. Здесь a_{i0} – стандартный ковалентный радиус i -го атома, a_i – ионный радиус этого атома с зарядом, соответствующим его зарядовому состоянию в твердом теле. Сродство к электрону $E_{\alpha f}$ присутствует в формуле (1) в случае, когда в i -м узле расположен анион. В случае, когда в узле расположен катион, этот член должен отсутствовать. Последнее связано с тем, что в регулярном положении атом кремния в Si_3N_4 не имеет локализованных состояний и является катионом, в то время как в комплексе $(\text{Si-Si})^-$ он образует локализованное состояние и при захвате электрона ведет себя как анион.

Недиагональные матричные элементы $H_{i\alpha,j\beta}$ являются линейными комбинациями двуцентровых параметров $V_{l'm}$. Выражения $H_{i\alpha,j\beta}$ через двуцентровые параметры даны в [13]. Здесь из-за громоздкости

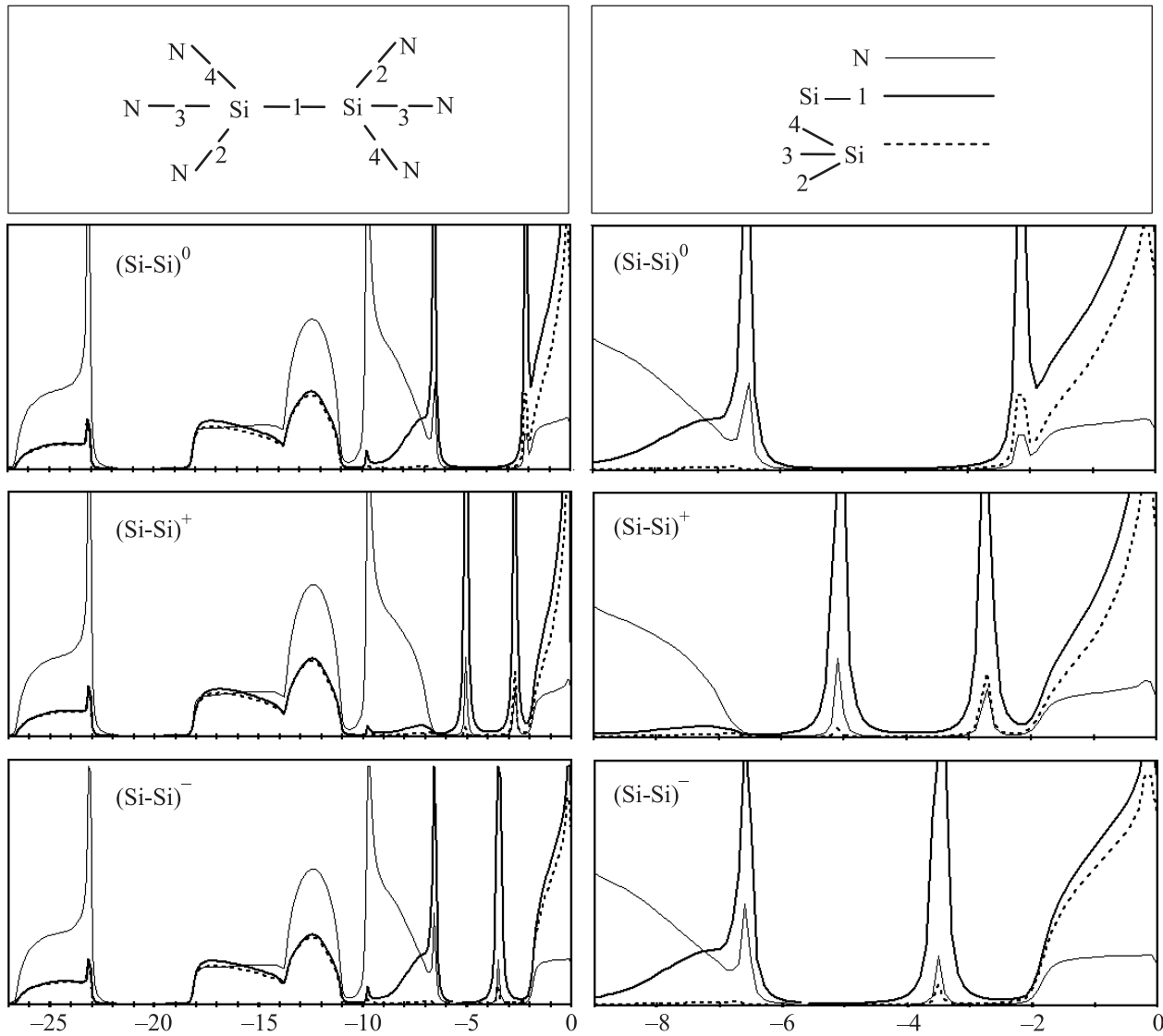


Рис. 2. Локальные плотности состояний на атомах Si-Si-связи в SiN_x при x = 1.32

они не приводятся. Для расчета мы воспользуемся выражением [13]

$$V_{ll'm} = \frac{\eta_{ll'm} \hbar^2}{md^2}. \quad (3)$$

Однако в отличие от работы [13], в которой структурный параметр $\eta_{ll'm}$ является подгоночным, мы используем предложенное ранее авторами [12] выражение

$$\eta_{ll'm} = \pm 2\sqrt{(n_l n_{l'})_m}, \quad (4)$$

где $l, l' = 0(s), 1(p), \dots$ – одноэлектронные орбитальные числа для соседних атомных узлов, $m = 0(\sigma), 1(\pi), \dots$ – проекции l и l' на направление ли-

нии связи между узлами, n_l – числа заполнения i -го атомного узла электроном с орбитальным числом l :

$$n_l = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im}[G_{il,il}(E)] dE. \quad (5)$$

Описанный метод является обобщением метода сильной связи в формулировке Харрисона [13]. Данное обобщение заключается в следующем:

а) параметры $\eta_{ll'm}$ самосогласованно рассчитываются по формулам (4) и (5), а не являются подгоночными;

б) осуществляется самосогласованное введение дополнительных слагаемых $U_{i\alpha}, T_{i\alpha}, E_{\alpha f}$, обусловленных изменением области локализации валентных электронов [11–13], и в диагональные матричные элементы.

Влияние локальных изменений межатомных расстояний и электронной плотности (электронных зарядов) на диагональные и недиагональные матричные элементы гамильтониана сильной связи легко учесть в формулах (1)–(5). Измененный двухцентровый параметр V'_{lm} можно выразить через V_{lm} :

$$V'_{lm} = V_{lm} \frac{1 + \delta\eta_{lm}/\eta_{lm}}{(1 + \delta d/d)^2}. \quad (6)$$

Формулы (4), (6) позволяют учесть изменение в локальных параметрах, обусловленное как изменением межатомного расстояния δd , так и изменением локального заряда.

Поскольку используемый расчетный метод не позволяет оптимизировать геометрическую структуру Si–Si-связи, мы воспользовались результатами расчета, проведенного методом функционала плотности [14]. В частности, нами использовано значение расстояния между соседними атомами кремния для оптимизированной геометрии вакансии азота N.

Рассчитанные локальные плотности состояний (ЛПС) на атомах в SiN_x в однородной эффективной среде при $x = 1.32$ приведены на рис. 1.

На левой панели рис. 1 приведены ЛПС на атомах Si (жирная линия) и N (тонкая линия) в диапазоне энергий $-30-0$ эВ. На правой панели этот результат представлен в диапазоне энергий $-9-0$ эВ. Нуль энергии соответствует вакуумному уровню. Рассчитанные ширина запрещенной зоны $E_g = 4.6$ эВ и величина электронного сродства $\chi = 2.0$ эВ хорошо согласуются с экспериментом [7].

Результат расчета ЛПС на атомах Si–Si-связи в зависимости от ее зарядового состояния, а также на соседних атомах азота представлен на рис. 2.

На верхней левой панели рис. 2 приведена схема Si–Si-связи с окружающими ее атомами азота. Цифрами отмечены гибридные sp^3 -орбитали кремния. На верхней правой панели показаны типы кривых, демонстрирующих результаты расчета ЛПС. Тонкая линия отвечает ЛПС на атомах азота, соседних с атомами кремния Si–Si-связи. На остальных левых панелях представлен расчет для диапазона энергий $-30-0$ эВ. Нуль энергии соответствует вакуумному уровню. На остальных правых панелях приведен расчет для диапазона энергий $-9-0$ эВ. На вторых сверху панелях представлен расчет электронной структуры нейтральной Si–Si-связи, обозначенной как $(\text{Si-Si})^0$. Вблизи вершины валентной зоны и дна зоны проводимости локальная плотность состояний имеет выраженные особенности, соответствующие мелким уровням захвата. На третьих и четвертых сверху панелях

приведены ЛПС атомов Si–Si-связи с локализованными на ней дыркой, $(\text{Si-Si})^+$, или электроном, $(\text{Si-Si})^-$.

На рис. 3 представлена схема уровней захвата электронов и дырок в зависимости от заряда на Si–Si-связи.

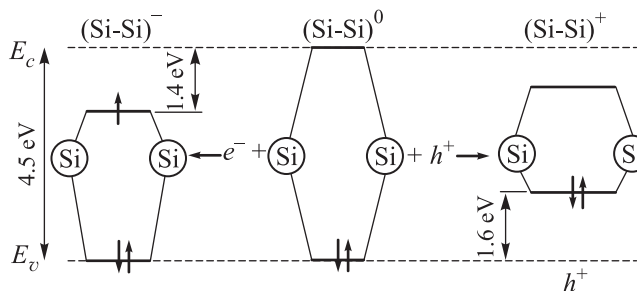


Рис. 3. Энергетическая схема уровней захвата электронов и дырок диамагнитным комплексом “(Si–Si)-связь” в SiN_x

Представленные результаты расчета электронной структуры Si–Si-связи в зависимости от ее зарядового состояния показывают, что:

- при захвате электрона на мелкое состояние Si–Si-связи формируется состояние $(\text{Si-Si})^-$ с энергией на 1.4 эВ ниже дна зоны проводимости;
- при захвате дырки на Si–Si-связь возникает состояние $(\text{Si-Si})^+$ с энергией на 1.5 эВ выше вершины валентной зоны.

Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [9].

Итак, нами найдено непротиворечивое объяснение гигантскому сечению захвата электронов и дырок, с одной стороны, и гигантскому времени жизни захваченных на Si–Si-связь носителей заряда, с другой. Показано, что в нейтральном состоянии Si–Si-связь дает мелкие уровни вблизи дна зоны проводимости и верха валентной зоны, обладающие большим сечением захвата. При захвате электрона или дырки на Si–Si-связь за счет поляронного эффекта происходят сдвиг уровней и изменение геометрии дефекта и его окружения. Последнее ведет к изменению области локализации валентных электронов атомов дефекта и дополнительному сдвигу уровней Si–Si-связи в запрещенную зону на величину 1.4–1.5 эВ. Таким образом, двухстадийная модель захвата носителей заряда на Si–Si-связь подтверждает ответственность этого центра за долгоживущие состояния в нитриде кремния.

Настоящая работа частично (ГВА) поддержана Российским научным фондом (грант # 14-02-31631).

-
1. Y. Roizin and V. Gritsenko, *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*, ed. by M.R. Baklanov, M. Green, and K. Maex, Wiley Sons (2007).
 2. E. Vianello, F. Driussi, P. Blaise, P. Palestri, D. Esseni, L. Perniola, G. Molas, B. De Salvo, and L. Selmi, *IEEE Transactions on Electron Devices* **58**, 2490 (2011).
 3. D. T. Krick, P. M. Lenahan, and J. Kanicki, *Phys. Rev. B* **38**, 8226 (1988).
 4. А. Н. Сорокин, А. А. Карпушин, В. А. Гриценко, *Письма в ЖЭТФ* **98**, 801 (2013).
 5. M.-E. Grillo and S. D. Elliott, *Phys. Rev. B* **83**, 085208 (2011).
 6. J. Robertson, *J. Phil. Mag.* **В 63**, 47 (1991).
 7. В. А. Гриценко, *Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах*, Наука, Новосибирск (2003), с. 280.
 8. F. L. Hamptoon and J. R. Cricchi, *J. App. Phys.* **35**, 802 (1979).
 9. K. A. Nasyrov, V. A. Gritsenko, Yu. N. Novikov, E.-H. Lee, S. Y. Yoon, and C. W. Kim, *J. Appl. Phys.* **96**, 4293 (2004).
 10. V. A. Gritsenko and P. A. Pundur, *Muliphonon Sov. Phys. Sol. State* **28**, 1829 (1986).
 11. J. D. Joannopoulos and F. Yndarain, *Phys. Rev. B* **10**, 5164 (1974).
 12. A. N. Sorokin, A. A. Karpushin, V. A. Gritsenko, and H. Wong, *J. Appl. Phys.* **105**, 073706 (2009).
 13. W. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman and Company (1980).
 14. S. S. Nekrashevich, V. V. Vasilev, A. V. Shaposhnikov, and V. A. Gritsenko, *Microel. Eng.* **86**, 1866 (2009).