

B, P 掺杂 β - Si_3N_4 的电子结构和光学性质研究

程超群 李刚 张文栋 李朋伟 胡杰 桑胜波 邓霄

Electronic structures and optical properties of boron and phosphorus doped β - Si_3N_4

Cheng Chao-Qun Li Gang Zhang Wen-Dong Li Peng-Wei Hu Jie Sang Sheng-Bo Deng Xiao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 067102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.067102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

N/Cu 共掺杂锐钛矿型 TiO_2 第一性原理研究

First-principles study of N/Cu co-doped anatase TiO_2

物理学报.2015, 64(4): 047101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047101>

MoSi_2 薄膜电子性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic properties of MoSi_2 thin films

物理学报.2015, 64(4): 047102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047102>

金属 Fe 与间隙 H 原子相互作用的密度泛函研究

First principles investigation of interaction between interstitial hydrogen atom and Fe metal

物理学报.2014, 63(22): 227101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227101>

应力对硅烯上锂吸附的影响

Effect of strain on Li adsorption on silicene

物理学报.2014, 63(21): 217101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217101>

Ti 掺杂 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线的电子结构与 NO_2 敏感性能的第一性原理研究

First-principles study of the electronic structure and NO_2 -sensing properties of Ti-doped $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanowire

物理学报.2014, 63(20): 207101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207101>

B, P 掺杂 β - Si_3N_4 的电子结构和光学性质研究*程超群¹⁾ 李刚¹⁾ 张文栋¹⁾ 李朋伟^{1)†} 胡杰¹⁾ 桑胜波¹⁾ 邓霄¹⁾²⁾

1) (太原理工大学, 新型传感器与智能控制教育部和山西省重点实验室, 信息工程学院微纳系统研究中心, 太原 030024)

2) (太原理工大学物理与光电工程学院, 太原 030024)

(2014年6月23日收到; 2014年9月25日收到修改稿)

运用第一性原理方法, 计算了 B, P 两种元素单掺杂和共掺杂的 β - Si_3N_4 材料的电子结构和光学性质. 结果表明: B 掺杂体系的稳定性更高, 而 P 掺杂体系的离子性更强; 单掺和共掺杂均窄化带隙, 且共掺在禁带中引入深能级, 使局域态增强; 单掺杂体系介电函数虚部、吸收谱和能量损失谱各峰均发生红移、幅值减小, 而共掺后介电函数虚部主峰出现蓝移、能量损失峰展宽、高能区电子跃迁大大增强, 且控制共掺杂的 B, P 比例可获得较低的带电缺陷浓度.

关键词: β 相氮化硅, 掺杂, 第一性原理, 光电性质

PACS: 71.15.Mb, 31.15.A-, 78.20.Ci, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.64.067102

1 引言

氮化硅作为硅基半导体中重要的薄膜材料, 凭借其优良的电学性能和光学特性在微电子和光电子领域得到广泛应用^[1,2]. 近年来, 氮化硅薄膜由于内部存在高浓度深能级陷阱使其具备电荷俘获能力而备受关注. 在微电子器件中, 有些器件需要利用这种电荷俘获能力, 例如氮化硅可用作 SONOS (silicon-oxide-nitride-oxide-silicon) 结构存储器件中重要的存储介质^[3], 而有些器件则需要一直或避免这种能力, 例如介质中的电荷积累是导致某些电容式 MEMS (micro electro-mechanical system) 器件尤其是电容式 RF MEMS 开关在高电场下可靠性降低的主要原因^[4]. 因此, 为了提高存储器件的存储性能或电容式 MEMS 器件的可靠性, 探索氮化硅薄膜光电性质的有效调控方法, 进而控制氮化硅的电荷保持能力等性质是当前亟需解决的关键问题^[5,6].

目前, 对氮化硅薄膜进行光电改性主要采用金属掺杂的方法. 例如, 为改善氮化硅陶瓷的高温

性能, 通过 Al 或 Ga 掺杂, 可调节氮化硅的光吸收系数并获得高光学静态介电常数^[7]; 通过 Na 或 Mg 掺杂可明显改变氮化硅的电子结构和光学性质, 例如, 提高体系的结构稳定性、降低键的共价性, 获得高达 20.23 和 32.85 的光学静态介电常数^[8]; 另有关于稀土氧化物的掺杂的实验报道^[9,10], 结果都表明氮化硅陶瓷的高温性能得到提高. 亦有研究显示通过对 γ - Si_3N_4 进行 Y 掺杂, 可显著减小 γ - Si_3N_4 的禁带宽度^[11], 从而更适用于太阳能电池的吸收材料.

然而, 金属掺杂确实虽然可对氮化硅的光电性质进行有效调控, 但同时也增强了材料的金属性, 将引起材料导电性能的增强, 进而导致某些器件关键性能的下降. 例如, 电容式 RF MEMS 开关中的介质充电是导致其失效的主要原因, 通过掺杂可以降低介质材料的电荷俘获能力, 然而介质材料导电性能的增强, 将会导致开关功耗和微波损耗等性能的显著下降^[12]. 因此, 通过金属掺杂对该类器件进行光电改性显然是不合适的.

作为半导体工艺中典型的 p 型和 n 型掺杂元素, 前期我们通过离子注入对 RF MEMS 开关氮

* 国家自然科学基金 (批准号: 51205275, 51205276, 51205273)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2013AA041109)、山西省自然科学基金 (批准号: 2013021017-1) 和山西省回国留学人员科研资助项目 (批准号: 2013-035) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lpw181920@163.com

化硅介质层分别进行硼元素 (Boron, B) 和磷元素 (Phosphorus, P) 掺杂表明: 适量掺杂可以改变电荷在介质中的积累和弛豫机理, 且发现存在电荷释放的“快态”和“慢态”^[5]. 但 B, P 元素对氮化硅介质中电荷弛豫机理的影响却了解甚少, 不能对氮化硅介质层的电荷俘获能力进行有效调控. 早期文献^[13, 14]也报道过实验观测得到的氮化硅掺杂 B, P 后的一些光电性质, 但只是研究了掺杂的有效性, 关于 B, P 掺杂对其光电性质影响的理论分析尚未见诸报道. 因此, 为了深入理解 B, P 掺杂对氮化硅光电性质的作用机理, 准确预测和评估掺杂后其光电性质的变化, 为实验研究和实际应用提供理论依据和参考, 本文运用第一性原理计算方法^[15,16], 基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的平面波赝势法 (plane wave pseudopotential, PWP) 和广义梯度近似 (general gradient approximation, GGA) 方法, 对本征态 β -Si₃N₄ 理论模型以及掺杂体系进行优化, 分别以 B, P 为单掺杂和共掺杂元素对 β -Si₃N₄ 中 Si 进行替位掺杂, 分析对比不同位置、浓度掺杂前后本征 β -Si₃N₄ 电子结构和光学性质的变化.

2 理论模型和计算方法

β -Si₃N₄ 是 Si₃N₄ 的高温相晶体, 属六角晶系、空间群 $P63/m$. 根据实验数据, 取晶格常数 $a = b = 0.7607$ nm, $c = 0.2911$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 构建 β -Si₃N₄ 的 $2 \times 1 \times 2$ 理想超晶胞, 晶胞中包含 8 个 Si₃N₄ 分子共 56 个原子. 晶胞结构如图 1 所示, 所标注的灰白色 Si 原子是进行 B, P 替位掺杂的位置, 与 Si 原子共键的 4 个 N 原子, 按 c 方向从低到高, 分别标记为 N₁, N₂, N₃, N₄, 其中 N₂, N₃ 共原子平面, 但 N₃ 的 a 方向坐标绝对值更大, N₁, N₃, N₄ 处于 $(2c)$ 坐标位置, N₂ 和 Si 处于 $(6h)$ 坐标位置^[17]. B-P 共掺是通过 B 替代图 1 中标注的 Si (灰白色) 原子位、P 替代对称位置上 Si (灰白色) 原子位实现的.

计算基于 DFT 的平面波基组赝势方法, 选用 GGA 进行交换-关联能的计算^[18], 并采用 (PW91)^[19,20] 法进行修正, 采用超软赝势描述离子实与价电子之间的相互作用. 在倒易 K 空间中, 平面波截断能选取为 310 eV; 为保证晶胞体系能量和构型在准完备平面波基水平上的收敛, 布里渊区 (Brillouin zone, BZ) 的积分计算采用 k 网格点为

$4 \times 4 \times 9$ 的 MP (Monkhorst-Pack)^[21] 方案. 使用 Pulay 密度混合法进行自洽场的运算, 自洽场设为 5.0×10^{-7} eV·atom⁻¹. 计算中对模型的所有结构优化, 均采用了 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 算法^[22], 共设置四个优化参数: 原子间的相互作用力的收敛标准设为 0.01 eV·nm⁻¹; 单原子能量的收敛标准设为 5.0×10^{-6} eV; 晶体应力的收敛标准设为 0.02 GPa; 原子最大位移收敛标准设为 5.0×10^{-5} nm. 参与计算的价态电子为 N-2s²2p³, Si-3s²3p² 以及 B-2s²2p¹, P-3s²3p³. 计算工作是通过美国 Accelrys 公司开发的基于 DFT 的 CASTEP 量子力学模块^[23,24] 完成的.

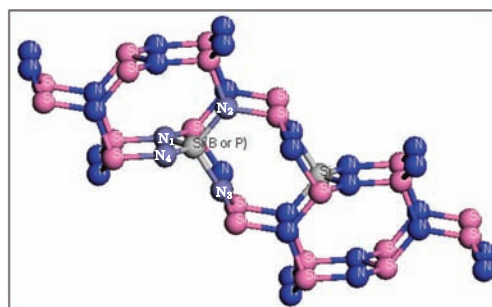


图 1 (网刊彩色) β -Si₃N₄ 的 $2 \times 1 \times 2$ 超晶胞结构及原胞模型

3 计算结果与讨论

3.1 晶胞结构优化结果

根据参数设置, 首先对掺杂前后的 β -Si₃N₄ 超晶胞进行结构优化, 优化后自洽精度与体系能量收敛较好, 各收敛参数均小于设定标准. 优化后的各物理参数如表 1 所示. 表中结合能 (E_b) 和形成能 (E_f) 如 (1), (2) 式所示, 其中 E_t 是总能; E_{sum} 是所有原子自由能的总和; $E_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ 是未掺杂 β -Si₃N₄ 的总能; μ_{Si} 和 μ_x 是被替代 Si (或 N) 原子和掺杂原子的化学势.

$$E_b = E_t - E_{\text{sum}}, \quad (1)$$

$$E_f = E_t - E_{\text{Si}_3\text{N}_4} + n_{\text{Si}}\mu_{\text{Si}} - n_x\mu_x. \quad (2)$$

结合能和形成能都可表征晶胞的稳定度, 负值越小体系越稳定. 由表中数据得到 P 替代 Si 原子与替代 N 原子后的形成能差值为 -5.389 eV, B 替代 Si 原子与替代 N 原子后的形成能差值为 -7.425 eV, 且相较于 N 原子替位, Si 原子被替位后晶胞体积较小, 这表明替位 Si 原子后的晶胞体系更稳定. 表 1 中表明 β -Si₃N₄ 超晶胞结构经优化后各参数与文献^[17, 25] 符合较好, 相比实验值^[26,27],

由GGA-PW91方法计算的晶格参数分别被高估0.34%和0.07%。经B, P单掺杂后的结合能分别为-477.20和-474.61 eV, 说明B掺杂体系的稳定

性比P掺杂略高。B, P掺杂后的形成能分别为-0.47 eV和3.33 eV, 说明相比P掺杂, 掺B后晶胞的稳定性更高。

表1 β -Si₃N₄超晶胞掺杂参数

物理参数	Si ₂₄ N ₃₂	实验 [26]	实验 [27]	Si ₂₃ N ₃₂ B	Si ₂₃ N ₃₂ P	Si ₂₂ N ₃₂ BP	Si ₂₄ N ₃₁ B	Si ₂₄ N ₃₁ P
总能量 E/eV	-11330.551	—	—	-11297.583	-11398.702	-11369.425	-11131.394	-11233.886
a/nm	1.527	1.521	1.525	1.317	1.317	0.560	1.332	1.341
b/nm	0.763	0.761	0.763	0.581	0.586	0.758	0.587	0.589
c/nm	0.583	0.582	0.584	0.760	0.761	1.315	0.764	0.763
超晶胞 体积/ nm^3	0.589	0.584	0.588	0.581	0.587	0.578	0.597	0.602
E_b/eV	—	—	—	-477.200	-474.607	—	—	—
E_f/eV	—	—	—	-0.473	3.333	—	6.952	8.722

3.2 电子结构

图2分别是 β -Si₃N₄本征态及掺杂后的费米能级附近的局部能带图, 以 E_F (费米能级)作为能量零点。本征态时带隙宽度为4.32 eV。由于DFT属于基态理论且GGA计算的能隙偏低[28,29], 使得计算值比实验值[30]偏小, 但不影响对 β -Si₃N₄电子结构及相关性质的理论研究。如图2所示, 能带图中价带顶和导带底不在同一高对称K点, 这表明 β -Si₃N₄是间接带隙半导体; 经B掺杂带隙略微减小降为4.28 eV, 这与文献[13]中B掺杂的实验带隙

约为1.9 eV差异较大, 是因为其使用高氢含量的微晶SiN_x:H薄膜造成的, 但B掺杂能带图中, 价带顶向高能方向移动跨过费米能级使得金属性增强, 这与文献[13]中得到的高电导率是一致的; 经P掺杂带隙降幅增大变为3.50 eV, 且导带底向低能方向移动跨过费米能级, 金属性较强; B-P共掺时带隙降为2.98 eV, 同时轨道重叠度降低、杂化强度减弱, 不同电子态之间的相互作用减弱, 增强了各能级上的局域化载流子, 价带顶上移但没有跨过费米能级, 掺杂体系保持有较好的半导体特性。

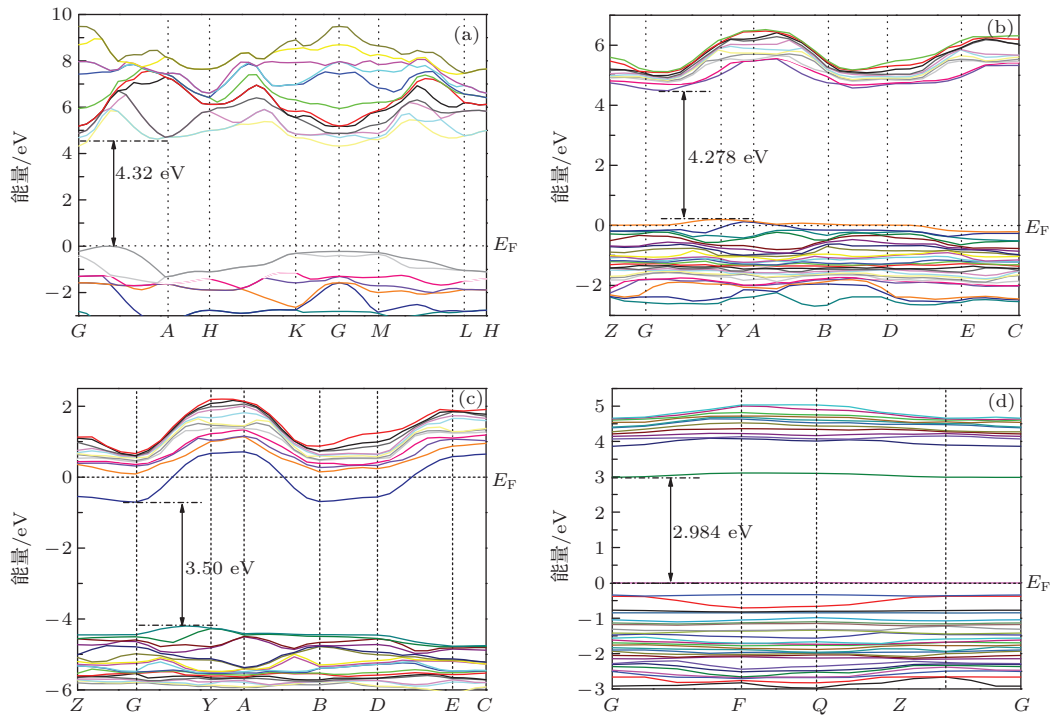


图2 (网刊彩色) (a) β -Si₃N₄能带结构; (b) β -Si₃N₄:B能带结构; (c) β -Si₃N₄:P能带结构; (d) β -Si₃N₄:(B-P)能带结构

图3给出了采用平面波赝势方法计算得到的本征态及掺杂后的总态密度及各分态密度图. 本征态总态密度总共有4个主峰, 分别标注为字母 K , L , M , R . K 峰所在下价带, 主要由 $N-2s$ 态和少量 $Si-3s, 3p$ 态耦合而成; L 峰所在价带, 主要由 $N-2p$ 态和少量 $Si-3s, 3p$ 态耦合而成; M 峰价带主要由 $N-2p$ 态形成; R 峰主要由 $Si-3p$ 和少量 $3s$ 态形成. 掺 B 后, B 原子的 $2p$ 态轨道电子与 $N-2s$ 态电子杂化, 引起 K 峰左移; 此外, $B-2p$ 态电子与 $Si-2p$ 态电子杂化, 引起 R 峰所在导带变窄. P 掺入后 $P-3s$ 态引起 K, L 峰所在价带底部出现新的小峰, 即形

成新的杂质能级; $P-3p$ 态与 $Si-3p$ 态耦合使得导带变窄, 并引起费米能级 E_F 向导带底移动, 这主要是由于 P 作为半导体 n 型掺杂物引起的. 从图3(d) 可以看到, 共掺后 $N-2p$ 态、 $Si-3p$ 态和 $B-2p$ 态电子提供价带 L 峰部分的电子态, 三者存在耦合相互作用, 带隙内的强局域态主要由 $P-3s$ 和 $3p$ 态电子贡献, 与前面共掺能带图中导带底附近出现的施主能级相对应. 导带部分主要由 $Si-3p$ 态和 $P-3p$ 态电子形成, 且共掺时 P 的作用比单掺时强, 这是由于共掺使得局域态增强, 导致 $P-3p$ 态对导带的贡献增多.

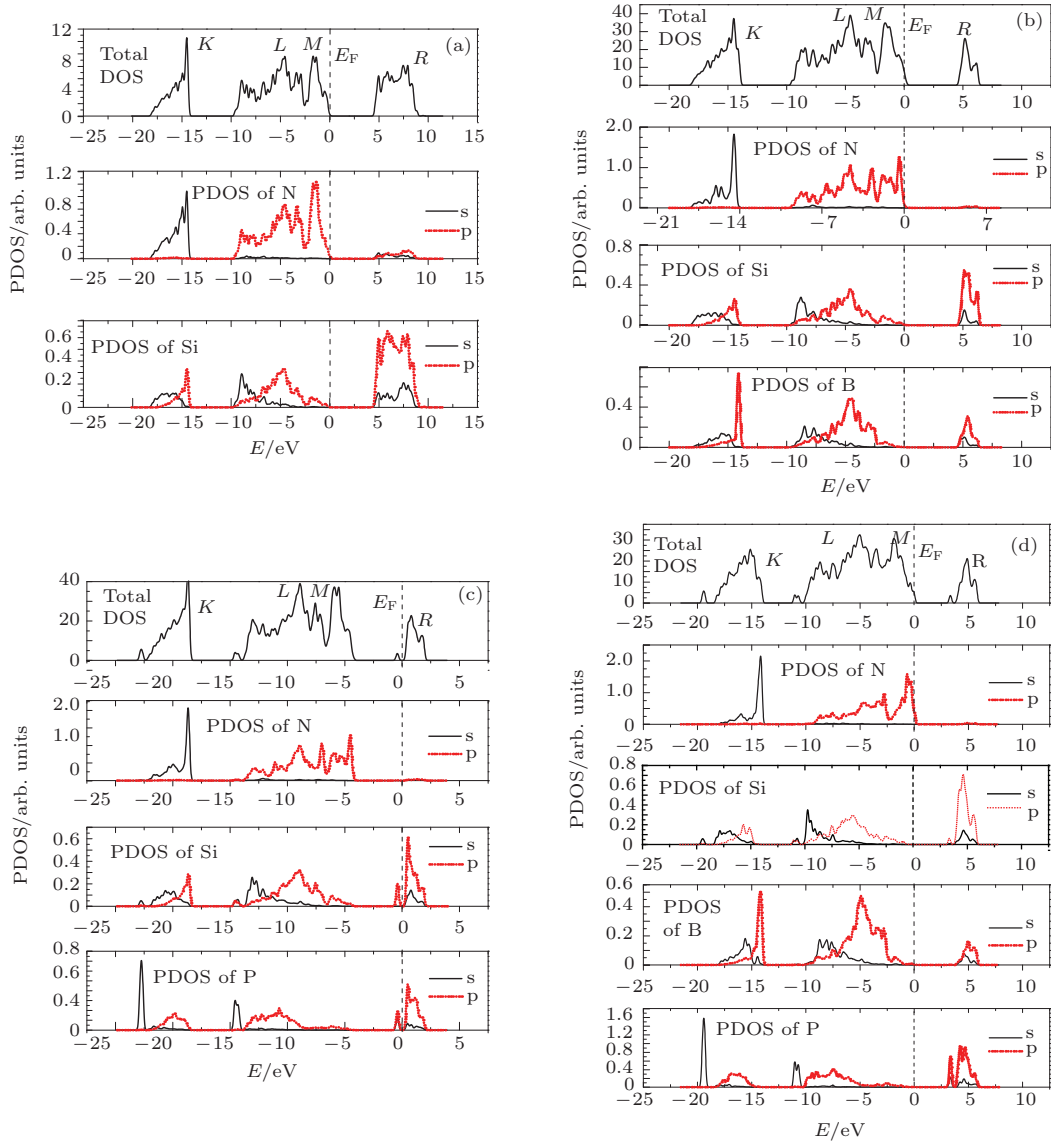


图3 (网刊彩色) (a) $\beta-Si_3N_4$ 态密度图; (b) $\beta-Si_3N_4 : B$ 态密度图; (c) $\beta-Si_3N_4 : P$ 态密度图; (d) $\beta-Si_3N_4 : (B-P)$ 态密度图

在半导体中, 深能级杂质可在禁带中央附近引入有效的“复合中心”^[31], 而对于宽禁带绝缘体 Si_3N_4 , 越靠近其费米能级和导带(价带)中间位置

的杂质能级, “复合中心”效应越强, 陷入深能级的载流子的弛豫时间缩短^[32], 电荷积累效应减弱. 根据仿真结果, B, P 共掺杂的杂质能级最靠近费米

能级和导带(价带)的中间位置,“复合中心”效应最强, P 掺杂次之. 这种差异性解释了我们的前期研究 [5] 发现的 B, P 单掺后, P 比 B 的掺杂使介质中注入电荷的释放速率更快, 是因为相比 B 掺杂, P 掺入的杂质能级起到较强的“复合中心”作用, 同时也说明共掺杂可起到更好的降低电荷积累作用.

3.3 光学性质

光学性质是能带特征和电子结构信息的综合反映, 本文利用第一性原理进行了掺杂体系的光谱计算和分析. 光的复介电常数 $\epsilon(w) = \epsilon_1(w) + i\epsilon_2(w)$ 描述了物质在线性范围内的光学性质, 根据 Kramers-Kronig 色散关系和电子跃迁概率的定义可推导出晶体的介电函数、吸收系数、和能量损失谱. 介电函数实部 $\epsilon_1(w)$ 和虚部 $\epsilon_2(w)$ 的计算公式如下所示 [33]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \cdot \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3K \frac{2}{(2\pi)} \times \frac{|e \cdot M_{V,C}|^2}{[E_C(K) - E_V(K)]} \times \frac{h^3}{[|E_C(K) - E_V(K)|^3 - \hbar^2 \omega^2]}, \quad (3)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \cdot \sum_{V,C} \left\{ \int_{BZ} d^3K \frac{2}{(2\pi)} |e \cdot M_{CV}(K)|^2 \times \delta[E_C(K) - E_V(K) - \hbar\omega] \right\}, \quad (4)$$

其中, C 和 V 分别表示导带和价带, BZ 是第一布里渊区, \hbar 为狄拉克常量, K 为倒格矢, ω 为角频率, $|e \cdot M_{CV}(K)|^2$ 为动量矩阵元, $E_C(K)$ 和 $E_V(K)$ 分别为导带和价带上的本征能级.

图 4(a) 是介电函数虚部谱, 主要反映了电子在能级间的跃迁机理. 本征态介电函数虚部谱在 4 eV 附近存在着光波吸收阈值, 这一能量值与带隙 (4.32 eV) 相对应; 在 8.68 eV 附近出现波峰, 其主要是由价带顶的 N-2p 态和导带底的 Si-3p 态电子跃迁引起的. 与本征态相比, 掺杂后峰值强度都有降低, 单掺的峰值降幅较大, 且谱峰向低能方向发生红移, 在 1 eV 附近出现新的小峰, 这主要是由 B, P 掺入的杂质能级与相应的价带顶和导带底之间的电子跃迁引起. 共掺后谱线主峰向高能方向发生蓝移, 主峰左边出现小波峰, 这说明相比本征态, 共掺后由于杂质能级的作用, 体系中导带和价带之间的电子跃迁呈现台阶特性, 并促使更多深能级价带电子跃迁到导带.

本征态、B 和 P 元素单掺以及共掺后的吸收系数谱如图 4(b) 所示. 相比本征态, 掺杂后引起吸收谱峰红移、幅度变窄、峰值减小, 最大峰值在 10 eV 附近. 吸收峰主要源于激发态电子在价带顶和导带底之间的跃迁, 吸收峰值的减小表明杂质的掺入减少了电子的跃迁. 掺杂后主峰附近出现小波峰, 峰值较小但对主峰有一定的影响, 这是因为掺杂使带隙变窄, 能够吸收更多的较低能量声子, 促进了价带顶电子的带间跃迁.

图 4(c) 所示为本征态和掺杂后电子能量的损失谱, 它反映了电子与样品发生非弹性散射后的电子能量分布, 理论上与复介电函数倒数的虚部相对应. 能量损失峰的峰值主要是由等离子体的共振引起的 [34], 因此峰值所处的位置反映了等离子体的共振频率. 从图中可以看出, 本征态能量损失主峰出现在 18.0 eV 位置处, 掺杂后主峰向低能方向红移至 12.5 eV 附近, 而共掺后的能量损失主峰展宽很大, 这说明了此时体系中的二次电子发射率很高.

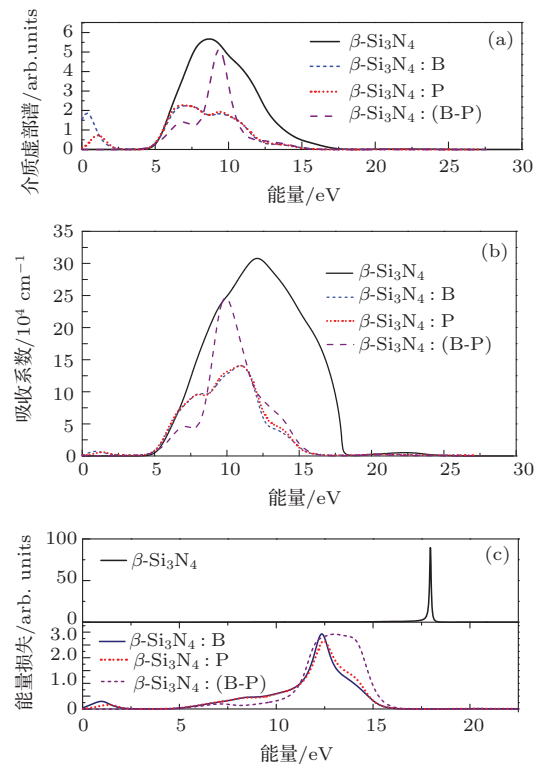


图 4 (网刊彩色) (a) 介电函数虚部谱; (b) 光学吸收系数谱; (c) 能量损失谱

表 2 给出了介质在频率为零时的静电介电常数 ϵ_S 、频率在可见光区的光频介电常数 ϵ_{OPT} 及其差值, 该差值主要由固体介质中带电缺陷在外电场作用下的跳跃及少数离子位移极化引起的. 从表中

数据可以看出, 较本征态差值, B 掺杂后差值增大, 而 P 掺杂后差值减少, 当 B-P 共掺时再次减小, 在此基础上增加 B 或 P 的浓度都使差值急剧增大, 这说明 B-P 共掺时材料中的带电缺陷浓度最小. 该

结果进一步证明了对介质材料进行控制比例的 B, P 共掺杂的有效性, 更为后续对介质材料进行控制比例的共掺杂控制其深能级中的电荷积累提供了理论参考.

表2 不同掺杂晶胞体系对应的介电常数比较

晶胞	静电介电常数 $\epsilon_S/a.u.$	光频介电常数 $\epsilon_{OPT}/a.u.$	差值 $\Delta\epsilon = (\epsilon_S - \epsilon_{OPT})/a.u.$
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	3.30	0.75	2.55
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 : \text{B}$	6.50	0.90	5.56
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 : \text{P}$	2.70	0.90	1.80
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 : (\text{B-P})$	1.94	0.88	1.06
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 : (2 \text{ B-P})$	11.22	0.88	10.34
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 : (\text{B-2 P})$	9.28	0.88	8.40

4 结 论

基于第一性原理研究了半导体工艺中典型 n 型掺杂元素 P 和 p 型掺杂元素 B 特别是 B-P 共掺对 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 光电性质的影响. 计算结果表明: 掺杂均使得禁带变窄, B, P 单掺后的能隙分别为 4.28 eV 和 3.50 eV, 且前者晶胞稳定性更高; B-P 共掺后能隙变为 2.98 eV, 在禁带中引入深能级杂质能级并使得能带局域态增强; 单掺后介电函数虚部、光学吸收谱以及能量损失谱各主峰均出现红移, 而共掺后介电函数谱出现蓝移, 与单掺相比价带顶和导带底之间的电子跃迁增强、能量损失峰得到展宽, 同时依然保持有较好的半导体特性; 相比本征态、单掺以及更高浓度的元素掺杂, B-P 共掺后晶体材料中的带电缺陷浓度降幅最大, 这对于通过控制比例的 B, P 共掺杂控制 MEMS 器件中的介质膜的电荷积累效应有重要的指导意义.

参考文献

- [1] Lu X F, Chen M, Fan L, Wang C, Wang H J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 031907
- [2] Yu B H, Chen D 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 047101 (in Chinese) [余本海, 陈东 2014 物理学报 **63** 047101]
- [3] Gritsenko V A 2012 *Physics-Uspekhi* **55** 498
- [4] Papaioannou G J, Exarchos M, Theonas V 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 103512
- [5] Li G, San H S, Chen X Y 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 124503
- [6] Li G, Chen X Y 2012 *Appl. Phys. A* **109** 539
- [7] Lu X F, La P Q, Guo X, Wei Y P, Nan X L, He L 2013 *J. Mod. Phys. B* **27** 1250212
- [8] Lu X F, La P Q, Guo X, Wei Y P, Nan X L, He L 2013 *Comput. Mater. Sci.* **79** 174

- [9] Yang L, Li J B, Yang X Z, Dai J H 2004 *Chin. J. Rare Metals* **28** 609 (in Chinese) [杨柳, 李建保, 杨晓战, 戴金辉 2004 稀有金属 **28** 609]
- [10] Tong X G, Yang X Z, Li J B 2005 *Rare Metal Mat. Eng.* **34** 508 (in Chinese) [童旭光, 杨晓战, 李建保 2005 稀有金属材料与工程 **34** 508]
- [11] Xu M, Ding Y C, Xiong G, Zhu W J, He H L 2008 *Phys. B: Condens. Matter* **403** 2515
- [12] van Spengen W M 2012 *J. Micromech. Microeng.* **22** 074001
- [13] Hasegawa S, Segawa M, Kurata Y 1986 *Appl. Phys. Lett.* **49** 1178
- [14] Hasegawa S, Segawa M, Kurata Y 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 1931
- [15] Guo H H, Yang T, Tao P, Zhang Z D 2014 *Chin. Phys. B* **23** 017201
- [16] Zhang C L, Han P D, Wang X H, Zhang Z X, Wang L P, Xu H X 2014 *Chin. Phys. B* **22** 126802
- [17] Pan H Z, Xu M, Zhu W J, Zhou H P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3585 (in Chinese) [潘洪哲, 徐明, 祝文军, 周海平 2006 物理学报 **55** 3585]
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Car R, Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
- [20] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [21] Wrazien S J, Zhao Y J, Krayner J D 2003 *Solid-State Electron.* **47** 885
- [22] Fischer T H, Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [23] Segall M D, Indan P L D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [24] Xie X J, Zhong L P, Liang Z H, Fan C M, Han P D 2013 *Chin. J. Inorg. Chem.* **29** 2514 (in Chinese) [解学佳, 钟丽萍, 梁镇海, 樊彩梅, 韩培德 2013 无机化学学报 **29** 2514]
- [25] Rangelov G, Stober J, Eisenhut B, Fauster T 1991 *Phys. Rev. B* **44** 1954
- [26] Borgen O, Seip H M 1961 *Acta Chem. Scand.* **15** 1709
- [27] Billy M, Labbe J C, Selvaraj A, Roullet G 1983 *Mater. Res. Bull.* **18** 921

- [28] Lin W, Zhang Y F, Li Y, Chen Y, Li J Q 2006 *Acta Phys. Chim. Sin.* **22** 76 (in Chinese) [林伟, 章永凡, 李奕, 陈勇, 李俊钺 2006 物理化学学报 **22** 76]
- [29] Milman V, Warren M C 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 241
- [30] Carson R D, Schnatterly S E 1986 *Phys. Rev. B* **33** 2432
- [31] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2011 *The Physics of Semiconductors* (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) p132–139 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2011 半导体物理学 (北京: 电子工业出版社) 第132—139页]
- [32] Li G, Zhang W D, Li P W, Sang S B, Hu J, Zhao Q H, Chen X Y 2014 *IEEE Trans. Electron Dev.* **61** 2963
- [33] Shen X C 1992 *The Optical Properties of Semiconductor* (Beijing: Science Press) p24 (in Chinese) [沈学础 1992 半导体光学性质 (北京: 科学出版社) 第24页]
- [34] Wang Y R, Zou Q, Lu D W 1994 *Physics* **23** 350 (in Chinese) [王永瑞, 邹骐, 卢党吾 1994 物理 **23** 350]

Electronic structures and optical properties of boron and phosphorus doped β -Si₃N₄*

Cheng Chao-Qun¹⁾ Li Gang¹⁾ Zhang Wen-Dong¹⁾ Li Peng-Wei^{1)†} Hu Jie¹⁾
Sang Sheng-Bo¹⁾ Deng Xiao¹⁾²⁾

1) (MicroNano System Research Center, Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control (Shanxi Province and Ministry of Education) and College of Information Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

2) (College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(Received 23 June 2014; revised manuscript received 25 September 2014)

Abstract

The electronic structures and optical properties of boron/phosphorus mono- and co-doped β silicon nitride are studied by the first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential method with the generalized gradient approximation. The results are obtained as follows. The B-doped system has a better stability than the P-doped system, while the P-doped structure has a stronger ionicity. The mono-doping and co-doping can narrow the band gap of β silicon nitride while the co-doping introduces the deep impurity levels and strengthens the localized states. The mono-doping causes the imaginary part of dielectric function, the peaks of absorption spectra and energy loss spectra to red-shift, and their amplitudes to decrease, resulting in a significant difference from the intrinsic state. The co-doping induces the peak of imaginary part of the dielectric function to blue-shift, broadens the energy loss peak, greatly enhances the electronic transition in the high energy region, and controlling the ratio of the numbers of atoms (B and P) in co-doping can achieve a low charged defect concentration, implying its potential application in the field of microelectronics.

Keywords: β -Si₃N₄, doping, first-principles, optical and electrical properties

PACS: 71.15.Mb, 31.15.A–, 78.20.Ci, 71.20.–b

DOI: 10.7498/aps.64.067102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51205275, 51205276, 51205273), National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA041109), the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 2013021017-1), and the Shanxi Provincial Foundation for Returned Scholars (Main Program), China (Grant No. 2013-035).

† Corresponding author. E-mail: lpw181920@163.com