



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## **From models to mechanisms: defects and charge trapping in amorphous silicon nitride**

Hückmann, L.

### **Citation**

Hückmann, L. (2026, July 2). *From models to mechanisms: defects and charge trapping in amorphous silicon nitride*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4307230>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/4307230>

**Note:** To cite this publication please use the final published version (if applicable).

# Nederlandse samenvatting

## *Van modellen naar mechanismen: Defecten en ladingsvangst in amorf siliciumnitride*

Dit proefschrift verdiept de kennis rond een aantal lang bestaande vraagstukken over amorf siliciumnitride ( $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ ). Centraal staat de unieke elektronische structuur van  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ , die de stabiele lokalisatie van ladingsdragers op diverse defectlocaties mogelijk maakt. Deze eigenschap vormt de basis voor het succes van  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  als ladingsvanger in niet-vluchtige flashgeheugens, waarvoor het op grote schaal en met goed gegevensretentie wordt toegepast. Tegelijkertijd vereisen dezelfde gelokaliseerde toestanden bijzondere aandacht wanneer  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  wordt ingezet als passivatielaag of in opto-elektronische componenten, omdat zij kunnen fungeren als recombinatiecentra, verstrooiing van ladingsdragers kunnen veroorzaken en lekkage kunnen faciliteren via elektronval-geassisteerde tunneling. Bovendien is  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  recentelijk onderzocht als anodemateriaal in conversie-type lithium-ionbatterijen. Hoewel het materiaal in dat kader niet met vangen van lading in gedachten is ontwikkeld, wijzen de resultaten in deze thesis erop dat het complexe defectlandschap en de bijbehorende elektronische structuur een belangrijke rol spelen voor elektrochemische prestaties.

Om de microscopische oorsprong van deze verschijnselen te ontrafelen, presenteert **Hoofdstuk 3** een systematische evaluatie van gangbare computationele methoden voor het modelleren van amorfe stoffen. Hierbij worden typische computationele artefacten geïdentificeerd en strategieën beschreven om tussen nauwkeurigheid en rekenkosten balans te houden. De nadruk ligt op de melt-quench methode, waarbij wordt aangetoond dat de structuur en fysische eigenschappen sterk afhankelijk zijn van simulatiecelgrootte en koelsnelheid. Een cel met 280 atomen die wordt gekoeld met  $1 \text{ K ps}^{-1}$  vormt een betrouw-

baar compromis en levert ensembles op met lage en reproduceerbare defectconcentraties — een essentiële voorwaarde voor een zinvolle analyse van de elektronische structuur.

De structuren gegenereerd met de melt-quench methode worden gekarakteriseerd met een nieuwe descriptor, die de openingshoek van een coordinatiepolyeder kwantificeert en zodanig eenvoudig maar effectief de lokale “defectiviteit” beschrijft. Deze descriptor legt een direct verband tussen lokale structuurmotieven en elektronische eigenschappen, waardoor val-locaties effectief kunnen worden geïdentificeerd en nieuwe inzichten ontstaan in de mechanismen van ladingslokalisatie in  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Verder presenteert dit hoofdstuk een benadering om de statistische convergentie van structurele ensembles te kwantificeren door het selecteren van descriptoren waarmee typische configuraties kunnen worden onderscheiden van uitschieters. Deze benadering maakt een systematische selectie mogelijk van een representatieve subset voor elektronische structuurberekeningen op hoger niveau, waardoor het volledige configuratielandschap wordt gerepresenteerd terwijl slechts een klein deel op *ab initio*-niveau wordt onderzocht. Dit hiërarchische werkproces combineert effectief de sterke punten van klassieke interatomaire potentialen en *ab initio* methoden, waardoor zowel de rekenefficiëntie als de statistische robuustheid wordt gemaximaliseerd.

Wanneer externe defecten worden geïntroduceerd, wordt modellering aanzienlijk complexer: het ontbreken van symmetrie-equivalente posities leidt tot een groot aantal mogelijke configuraties met uiteenlopende incorporatiepatronen. Door het opdelen van de structuur middels een vonoroitesselatie en het toevoegen van defectatoom in de resulterende ruimten, kan dezelfde selectieprocedure worden toegepast als voor structurele ensembles. Dit reduceert de effectieve zoekruimte en maakt een systematische classificatie van de nieuwe structuren mogelijk. De methode kan worden uitgebreid naar configuraties met meerdere defecten. Hierbij is de volgorde van het toevoegen van belang, waardoor niet langer aan ergodiciteit wordt voldaan. Dit probleem kan worden opgelost met een Gaussian Mixture Model, waarmee de complexe configuratieruimte systematisch kan worden vastgelegd. Gezamenlijk leiden deze ontwikkelingen tot een samenhangend raamwerk waarmee de wisselwerking tussen structuur, defecten en elektronisch gedrag in amorf silicium nitride beter kan worden begrepen.

Om optimaal te profiteren van hiërarchische sampling zijn robuuste en goed geparametriseerde interatomaire potentialen cruciaal. **Hoofdstuk 4** introduceert een schema gebaseerd op Bayesiaanse optimalisatie dat een top-down zoektocht naar doelgerichte parameters binnen een gekozen krachtveld formalisme mogelijk maakt. Hoewel klassieke interatomaire potentialen doorgaans te eenvoudig zijn om de interactie tussen de verschillende atomen te beschrijven, levert deze aanpak parameters op die geselecteerde observabelen verrassend nauwkeurig reproduceren. Daardoor kunnen de voordelen van klassieke potentialen zoals snelheid, robuustheid tegen extrapolatiefouten en lage kosten effectief worden benut, ter ondersteuning van efficiënte hiërarchische sampling van amorfe materialen.

**Hoofdstuk 5** presenteert een uitgebreid structureel ensemble van  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , waarbij de statistische convergentie van de sampling zorgvuldig wordt gewaarborgd volgens de methode zoals in het voorgaande hoofdstuk beschreven. Van dit ensemble wordt een representatieve subset geselecteerd die vervolgens wordt geanalyseerd op HSE06-niveau in de  $-1/0/+1$  ladingstoestanden. Deze berekeningen tonen dat de toestanden in de bandkloof nabij de valentie- en geleidingsbandranden voortkomen uit gelokaliseerde Anderson-achtige toestanden op ondergecoördineerde stikstof- en siliciumatomen. Deze worden N- en K-centra genoemd en fungeren als voorlopers voor gat- en elektronenvangst, in overeenstemming met de heersende hypothesen in de literatuur.

Elektronenvangst op bestaande K-centra vereist doorgaans minimale structurele relaxatie en levert matige vangenergien op (gemiddeld  $-0.6$  eV), wat omkeerbare laad-ontlaadcycli mogelijk maakt. Echter, in slechts 31 % van de samples wordt lading op zulke K-centra gevangen. De Urbach-uitlopers aan beide bandranden veroorzaken daarnaast namelijk gelokaliseerde toestanden op andere structurele motieven, die met de sterker vervormde  $\text{SiN}_4$ -tetraëders kunnen worden geassocieerd. Tijdens het laden wordt het elektron op dergelijke locaties gevangen en dit versterkt de vervorming in de richting van een pseudo-trigonaal-bipyramidale coördinatie, waarbij het elektron feitelijk één polyhedrale positie inneemt. In extreme gevallen kan een gespannen Si–N-binding breken, waarbij een nieuw N-centrum ontstaat, terwijl het elektron zich lokaliseert op het daarbij gevormde drievoudig gecoördineerde Si-atoom. Een derde vangmotief omvat twee naburige Si-atomen die gezamenlijk een elektron lokaliseren, wat leidt tot een  $\text{N}_3\text{Si}-\text{SiN}_{x\in\{3,4\}}$ -achtige configuratie die aan een Si–Si binding *in statu nascendi* herinnert.

Doordat  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  een brede, continue distributie van gedeforbeerde coördinatiepolyhedra omvat, bevatten zelfs kleine simulatiecellen meerdere val-voorlopers. De volgorde waarin deze worden bezet wordt bepaald door hun relatieve energieniveaus en is lastig om te voorspellen. Hierdoor kan het voorkomen dat elektronen worden gevangen op intrinsieke precursorplaatsen ondanks de nabijheid van een K-centrum. De vang-energien variëren daarbij tussen  $-2.83$  eV tot  $-0.20$  eV met een gemiddelde van  $-0.73$  eV, waarbij de diepste val deels irreversibel zijn vanwege de aanzienlijke structurele herconfiguratie.

Deze bevindingen verklaren waarom ladingsvangst hardnekkig aanwezig blijft in  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ , zelfs in omstandigheden waarin chemische intuïtie volledige passivatie van coördinatie-defecten zou voorspellen – bijvoorbeeld in aanwezigheid van waterstof of zuurstof, of na hogetemperatuurannealing. De alternatieve vangpaden die hier worden blootgelegd laten zien dat elektroneninjectie tijdelijk K-centra kan creëren en deze bij ontlading de oorspronkelijke structuur weer kan herstellen. Dit zelfgeïnduceerde en omkeerbare vangmechanisme biedt een microscopische verklaring voor de uitzonderlijke betrouwbaarheid van  $\text{SiN}_x$ -gebaseerde ladingsgeheugentechnologieën.

In de praktijk wordt  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  zelden in pure vorm gebruikt. Waterstof en zuurstof zijn vrijwel altijd aanwezig, hetzij onbedoeld tijdens de groei van het material, hetzij doelbewust toegevoegd voor passivatie of afstemming van elektronische eigenschappen. Waterstof termineert effectief vrije N- en Si-bindingen, onderdrukt toestanden in de bandkloof en verlaagt de dichtheid van elektrisch actieve defecten. Daardoor wordt het algemeen beschouwd als oplossing wanneer ladingsvalkuilen moeten worden vermeden en als stuurparameter wanneer vangst juist gewenst is.

De modellen in **Hoofdstuk 6** tonen echter dat de rol van waterstof veel complexer is. Hoewel passivatie van coördinatie-defecten verloopt zoals bedoeld, gedraagt waterstof zich als een donor of acceptor afhankelijk van binding aan N of Si. Van groter belang is dat waterstof kan invoegen in Si–N-bindingen, wat in extreme gevallen tot het verbreken van bindingen leidt. Dit proces verloopt via een backside-attack op het Si-atoom, waarbij de lokale tetraëdrische geometrie omklapt en een vrije N-binding ontstaat. Dit heeft twee belangrijke implicaties: (1) het gevormde N-centrum is een nieuw intrinsiek defect dat een gat kan vangen, zodat waterstof paradoxaal extra defecten kan creëren die vervolgens opnieuw passivatie vereisen; (2) doordat waterstof slechts aan één buur bindt, wordt de netwerkcon-

nectiviteit verstoord. Bij hogere concentraties verzwakken dergelijke netwerkbreuken de mechanische integriteit en vormen zo een plausibel microscopisch mechanisme voor waterstof verrijkte brosheid.

**Hoofdstuk 7** onderzoekt zuurstofdefecten in  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , met de focus op interstitiële ( $\text{O}_i$ ) en substitutionele defecten ( $\text{O}_N$ ). Thermodynamisch is  $\text{SiO}_2$  stabielere dan  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , wat bevestigd wordt door de vrijwel altijd negatieve vormingsenergieën van  $\text{O}_N$  (gemiddeld  $-1.26$  eV). Ook  $\text{O}_i$  bindt sterk aan  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  en kan, indien de structuur dat toestaat, inserteren in Si–N-bindingen. Na incorporatie vormt  $\text{O}_N$  een silica-achtige Si–O–Si-brug. Door de lagere valentie van O ontstaat een formeel ondergecoördineerd Si-atoom dat als nieuw K-centrum fungeert en concurreert met intrinsieke vallen. Deze worden echter elektrostatisch gestabiliseerd door het naburige O-atoom, waardoor zij ondiepe vallen vormen die pas worden gevuld nadat de lager gelegen intrinsieke toestanden zijn bezet. Dit ondersteunt experimentele resultaten van verhoogde ladingsmobiliteit in  $\text{SiN}_x\text{O}_y$ -lagen, waar nieuwe ondiepe toestanden val-geassisteerde tunneling bevorderen.

Ondanks deze oxofiele eigenschap staat  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  bekend om zijn uitstekende oxidatieweerstand. Om dit te begrijpen beschrijft hoofdstuk 7 transitietoestanden volgens de zogenoemde NEB methode voor de overgang van  $\text{O}_i$  naar  $\text{O}_N$ . Opmerkelijk genoeg vereist de vorming van een Si– $\text{O}_N$ –Si-brug slechts een lage barrière van 1.01 eV tot 2.05 eV, terwijl een interstitieel stikstofatoom ( $\text{N}_i$ ) als bijproduct ontstaat. Dit  $\text{N}_i$  behoudt twee oorspronkelijke Si–N-bindingen door de vorming van een N–N-koppeling en blijft stevig verankerd in het netwerk. De daaropvolgende omzetting van dit  $\text{Si}_2\text{N}_i\text{–NSi}_2$ -complex naar vluchtig  $\text{N}_{2(g)}$  vergt de hoogste barrière, omdat meerdere Si–N-bindingen gelijktijdig moeten worden verbroken en een stikstofvacaturedefect ontstaat. Hoewel een tweede O-atoom de barrière kan verlagen door te reageren met het  $\text{N}_i$  of te inserteren in de vacature, roept de lage diffusiviteit van O in  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  vragen op over de praktische efficiëntie van deze reactiepaden. Niettemin verklaren deze mechanismen het grote aandeel  $\text{NO}_x$ -componenten in het gevormde gasmengsel.

Tot slot onderzoekt **Hoofdstuk 8**  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  als opkomend conversietype anodemateriaal, waarbij het toevoegen van lithium de vorming van een structureel robuuste matrix en actieve fasen aandrijft. Net als waterstof doneert Li zijn valentie-elektron aan het geleidingsbandminimum volgens  $\text{Li}^0 \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ , waarna  $\text{Li}^+$  coördineert aan naburige N-atomen

en het elektron lokaliseert in een intrinsieke valtoestand van  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Afgezien van enkele uitzonderingen blijft de structuur van de bandkloof dus gedomineerd door de intrinsieke defecttoestanden van de gastmatrix. Inbreng van een tweede Li volgt hetzelfde principe: het elektron bezet dezelfde valtoestand en vormt een bipolaron, dat vervolgens ontspant tot een  $\text{N}_3\text{Si}-\text{SiN}_{x \in \{3,4\}}$ -configuratie met een energie diep in de valentieband, zodat het proces irreversibel wordt. Verdere Li-toevoeging herhaalt dit patroon: elk extra Li-atoom doneert een elektron aan de laagste beschikbare val, bipolarons vormen en relaxeren tot diepe, stabiele toestanden. Wanneer alle structurele precursors voor dergelijke diepe vallen zijn opgebruikt, worden nieuwe vangebeurtenissen geleidelijk ondieper.

Hieruit volgen belangrijke implicaties. Ladingsvangst drijft direct de structurele transformatie van  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  tijdens de initiële lithiatie via de vorming van polarons en bipolarons. Deze ladingsgeïnduceerde herstructureringen leiden tot de vorming van een Li-Si-N-matrix die het anodekader stabiliseert. De matrixvorming gaat gepaard met de vorming van Si-rijke domeinen die fungeren als voorlopers van de elektrochemisch actieve fase, waarin elektronisch actieve polaron-toestanden overgaan in inactieve bipolaron-toestanden. De overgang tussen deze toestanden legt zo een direct verband tussen ladingslokalisatie en matrixvorming. Gezamenlijk herpositioneren deze resultaten ladingsvangst in  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ : in plaats van een bijkomstigheid van lithiatie vormt het een centrale en mogelijk regelbare parameter in het ontwerp van efficiënte conversietype anoden.