

- **Тема работы**
Ab initio моделирование атомной и электронной структуры дефектов в high-*k* диэлектриках.
- **Состав коллектива**
1. Первалов Тимофей Викторович
- **Научное содержание работы:**

Постановка задачи

Исследование электронной структуры наиболее перспективных диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью HfO₂ и ZrO₂: моделирование из первых принципов методами квантовой химии идеальных кристаллов, и кристаллов с кислородными вакансиями и поливакансиями различных модификаций указанных диэлектриков.

Современное состояние проблемы.

Диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью (high-*k* диэлектрики), такие как HfO₂, ZrO₂, TiO₂, Ta₂O₅, являются перспективными материалами для использования в элементах логики современной кремниевой микро- и нанoeлектроники. Одной из основных проблем на пути внедрения high-*k* диэлектриков в технологический процесс является их высокая проводимость, обусловленная дефектами, которые могут являться ловушками для электронов и дырок. Наиболее вероятными и распространёнными дефектами в high-*k* диэлектриках, ответственными за транспорт заряда, являются кислородные вакансии. Атомная и электронная структура кислородных вакансий в high-*k* диэлектриках является предметом активного изучения в последние годы. Квантово-химические методы моделирования из первых принципов, зачастую являющиеся единственным средством получения детальной информации об особенностях электронной структуры и позволяющие раскрыть микроскопическую природу дефектов. Подавляющая часть расчетов электронной структуры кислородных вакансий в high-*k* диэлектриках выполнена в рамках стандартной теории функционала плотности, известный недостаток которой заключается с существенной (>30%) недооценки значения ширины запрещенной зоны широкозонных материалов. Данные расчеты не позволяют корректно определить положение дефектных уровней в энергетическом спектре. Таким образом характеристики (строение, степень релаксации, положение в запрещенной зоне и т.п.) и роль в транспорте заряда (способность захватывать электроны и дырки) кислородных вакансий в наиболее перспективных high-*k* диэлектриках окончательно не установлены.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Моделирование осуществляется в программном пакете Quantum-ESPRESSO в рамках теории функционала плотности в модели периодических суперячеек, с базисом из плоских волн, приближения псевдопотенциалов, с использованием гибридных обменно-корреляционных функционалов B3LYP, корректно описывающих значение ширины запрещенной зоны широкозонных материалов. Вакансии (поливакансии) кислорода моделируются удалением одного (нескольких) атома кислорода с последующей релаксацией всех атомов в суперячейке достаточно большого размера. Достоинствами используемого программного комплекса является его свободное распространение, возможность рассчитывать достаточно большие атомные системы и использование нелокальных (гибридных) функционалов. Рассчитываются как характеристики идеальных объёмных кристаллов: зонный спектр, значения эффективных масс электронов и дырок, значения электронной и решеточной составляющих диэлектрической проницаемости, так и кристаллов с кислородными вакансиями: полная и парциальная плотность электронных состояний, рентгеновские фотоэлектронные спектры, спектры мнимой и вещественной составляющих диэлектрической проницаемости, спектры оптического поглощения.

Полученные результаты.

Установлено, что электронная структура трёх- и четырёхкратно координированных кислородных вакансий в *m*-HfO₂ и *m*-ZrO₂ качественно совпадает. Нейтральная кислородная вакансия добавляет заполненный двумя электронами уровень в запрещённой зоне. Заряженные отрицательно, а также однократно заряженная положительно кислородные вакансии формируют дополнительные состояния ниже дна зоны проводимости. Полностью ионизованная кислородная вакансия (двукратно положительно заряженная) даёт одно пустое состояние в запрещённой зоне *m*-HfO₂ (рисунок 1). Таким образом, из энергетической схемы дефектных состояний в запрещённой зоне на рисунке 1 можно сделать вывод, что кислородная вакансия является амфотерным дефектом, т.е. может выступать как центром локализации электронов, так и дырок.

Данный результат подтверждается оценкой величин энергии локализации заряда ($\Delta\epsilon^e$ и $\Delta\epsilon^h$) на кислородной вакансии, рассчитанных для трёх кристаллических фаз оксида гафния (таблица 1). Энергии локализации заряда на дефекте оценивались как разность между электронным(дырочным) средством для бездефектных и дефектных суперячеек по формуле:

$$\Delta\varepsilon^{e/h} = (E_{perfect}^{q=-1/+1} - E_{perfect}^{q=0}) - (E_{defect}^{q=-1/+1} - E_{defect}^{q=0}).$$

Как можно видеть, значения $\Delta\varepsilon^e$ и $\Delta\varepsilon^h$ близки соответствующим значениям одноэлектронных состояний, изображённых на рис. 1. Полученные положительные значения говорят о том, что захват и электрона, и дырки на кислородную вакансию в кристаллических фазах HfO_2 энергетически выгоден. Следовательно, вакансии кислорода являются ловушками для электронов и дырок, и могут принимать участие в транспорте заряда. Данный результат носит качественный характер, поскольку количественные оценки включают в себя особенности используемых приближений и модели дефекта. Результат согласуется с распространённым предположением, что кислородные вакансии наиболее вероятный источник электронных/дырочных ловушек в HfO_2 .

Установлено, что каждое последующее удаление атома кислорода приводит к появлению в запрещённой зоне оксида гафния дополнительного заполненного уровня. Дефектные состояния заполняют запрещённую зону не равномерно, о чем свидетельствуют расчётные РФЭС $m\text{-HfO}_2$ с поливакансиями кислорода, представленные на рисунке 2 (последовательно удалялись 12 атомов кислорода). Видно, что с ростом размера поливакансии в запрещённой зоне растёт дефектный пик, причём этот максимум практически при той же энергии, что и пик от моновакансии кислорода. Можно сделать вывод, что моновакансия кислорода отражает основные особенности спектра электронной плотности кислородных вакансий в HfO_2 . Сопоставление расчётных РФЭС $m\text{-HfO}_2$ с кислородными вакансиями и экспериментальных РФЭС нестехиометрических плёнок демонстрируют хорошее согласие (рис. 3). Очевидно, дефектный уровень в экспериментальных спектрах обусловлен кислородным обеднением. Поскольку интенсивность расчётных пиков пропорциональна концентрации кислородных вакансий, по соотношению амплитуд экспериментального и расчётных пиков можно сделать грубую оценку их концентрации в реальной плёнке. Проведённые оценки дают значения приблизительно 10^{20} см^{-3} . Полученное значение согласуется с атомным соотношением $[\text{O}]/[\text{Hf}]$ для нестехиометрической аморфной плёнки, которое составляет 1.9.

Расчитанные спектры оптического поглощения кубической фазы оксидов гафния и циркония для бездефектных кристаллов и кристаллов с кислородными вакансиями показывают пики оптического поглощения вакансии кислорода при энергии 5.3 эВ и 5.1 эВ, соответственно (рис. 4). Положение теоретически рассчитанных максимумов оптического поглощения хорошо согласуется с положением экспериментально определенных пиков 5.2 эВ в спектрах возбуждения полосы люминесценции 2.7 эВ в аморфных нестехиометрических пленках оксидов гафния и циркония (рис. 4). Для наиболее изученных в настоящее время диэлектриков SiO_2 и Al_2O_3 известно, что обусловленные кислородными вакансиями пики возбуждения люминесценции и оптического поглощения кислородной вакансии совпадают. Таким образом, можно сделать вывод, что люминесценция при 2.7 эВ в оксидах гафния и циркония обусловлена вакансиями кислорода.

Полученная информация позволяет построить конфигурационную диаграмму оптических переходов для нейтральной вакансии кислорода в оксиде гафния (циркония) (рис. 5). Вертикальный переход с энергией 5.2 эВ соответствует оптическому возбуждению электрона из равновесного основного состояния в возбуждённое состояние, а переход с энергией 2.7 эВ соответствует релаксации из возбуждённого в основное состояние. В свою очередь, это позволяет оценить термическую энергию ловушки W_t для кислородной вакансии в оксиде гафния (циркония) по эмпирическому правилу, утверждающему, что она составляет половину от Стоксового сдвига люминесценции: $W_t = (5.2 - 2.7)/2 = 1.25 \text{ эВ}$. Значение термической энергии дефекта, полученное из экспериментальных спектров фотолюминесценции возбуждения фотолюминесценции, совпадает с соответствующим значение, полученных из экспериментов по проводимости оксида циркония, как подгоночный параметр. Результаты для оксида гафния опубликованы в Applied Physics letters, результаты по оксиду циркония оформлены и приняты в печать в Journal of Applied Physics.

Также в подотчётный период с использованием ресурсов ННЦ НГУ выполнен ряд работ, выходящих за рамки планов исследований. И именно, проведено моделирование электронной структуры оксида германия, а также оксида и гидроксида цинка. Результаты этих исследований опубликованы 2014 году в журналах The Journal of Physical Chemistry C, а также International Journal of Hydrogen Energy, соответственно.

Иллюстрации, визуализация результатов.

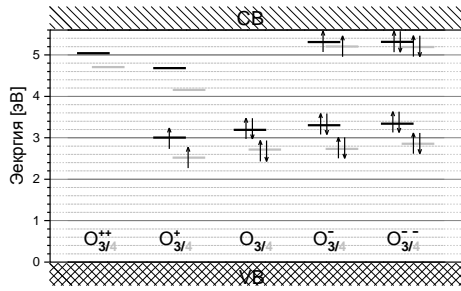


Рисунок 1 – Рассчитанное в положение одноэлектронных дефектных уровней (состояния Кона-Шема) в запрещённой зоне m-HfO₂ релаксированной трёх- и четырёхкратно координированно кислородной вакансии в различных зарядовых состояниях

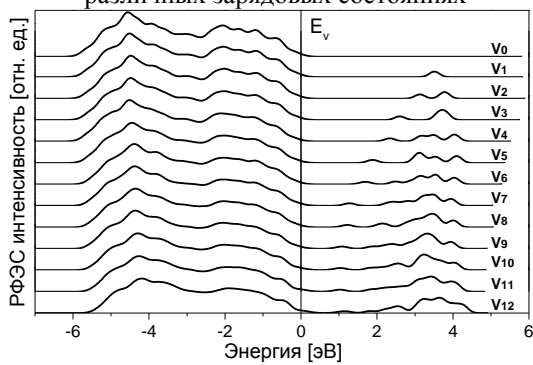


Рисунок 2 – Расчётные РФЭС m-HfO₂ с поливакансиями кислорода, рассчитанные. За ноль энергии принято положение потолка валентной зоны

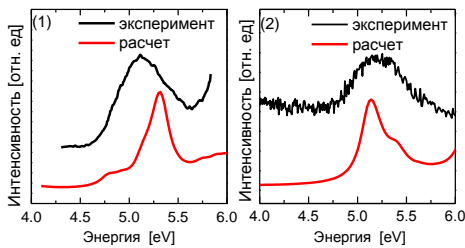


Рисунок 4 – Экспериментальный спектр возбуждения фотолюминесценции полосы 2,7 эВ плёнок HfO_x (1) и ZrO_x (2), а также рассчитанные из первых принципов спектры оптического поглощения c-HfO₂ (1) и c-ZrO₂ (1) кислородной вакансии. Кривые разнесены по оси интенсивности.

	c-HfO ₂	t-HfO ₂	m-HfO ₂
ΔE^c , эВ	0,1	0,2	0,15
ΔE^h , эВ	2,7	2,7	2,6

Таблица 1 – Энергия локализации электронов и дырок на кислородной вакансии в кристаллических модификациях HfO₂

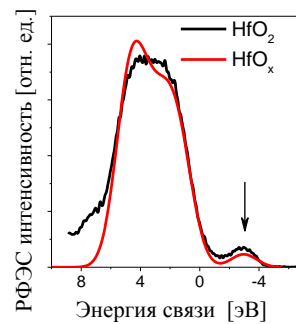


Рисунок 3 – Экспериментальные РФЭС валентной зоны нестехиометрической (чёрная кривая) плёнки оксида гафния и теоретический РФЭС (серая кривая) валентной зоны кристалла m-HfO_x с поливакансиями кислорода.

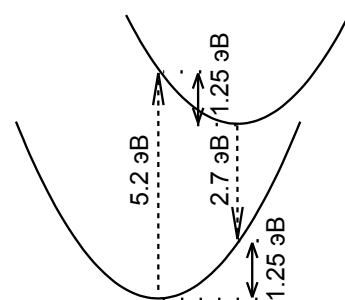


Рисунок 5 – Конфигурационная диаграмма оптических переходов на нейтральной кислородной вакансии в оксидах гафния и циркония. Стрелками обозначены переходы из основного заполненного состояния в возбуждённое незаполненное состояние (5,2 эВ) и излучательный переход с энергией 2,7 эВ

▪ **Эффект от использования кластера в достижении целей работы.**

Использование кластера позволило проводить расчеты суперячеек HfO₂ и ZrO₂ состоящих из 96 атомов в рамках теории функционала плотности с гибридными функционалами B3LYB для моделирования кислородных вакансий и поливакансий. Характерное время одного самосогласованного расчета на кластере с использованием 24 CPU составляет ~100 часов.

▪ **Перечень публикаций, содержащих результаты работы (если есть). Указать импакт-фактор журнала.**

1. T.V. Perevalov, V.Sh. Aliev, V.A. Gritsenko, A.A. Saraev, V.V. Kaichev, Electronic structure of oxygen vacancies in hafnium oxide, *Microelectronic Engineering* 109, 21–23, 2013.
Impact Factor= 1.338

2. T. V. Perevalov, V. Sh. Aliev, V. A. Gritsenko, A. A. Saraev, V. V. Kaichev, E. V. Ivanova, M. V. Zamoryanskaya, The origin of 2.7 eV luminescence and 5.2 eV excitation band in hafnium oxide, *Appl. Phys. Lett.* 104, 071904, 2014.
Impact Factor = 3.515

3. V. V. Atuchin, V. V. Kaichev, I. V. Korolkov, A. A. Saraev, I. B. Troitskaia, T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, Electronic Structure of Noncentrosymmetric α -GeO₂ with Oxygen Vacancy: Ab Initio Calculations and Comparison with Experiment, *J. Phys. Chem. C* 118, 3644–3650, 2014.
Impact Factor = 4.835

4. E. A. Kozlova, D. V. Markovskaya, S. V. Cherepanova, A. A. Saraev, E. Yu. Gerasimov, T. V. Perevalov, V. V. Kaichev, V. N. Parmon, Novel photocatalysts based on Cd_{1-x}Zn_xS/Zn(OH)₂ for the hydrogen evolution from water solutions of ethanol, *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 18758-18769, 2014.
Impact Factor = 2.930

5. T.V. Perevalov, D.V. Gulyaev, V.S. Aliev, K.S. Zhuravlev, V.A. Gritsenko, A.P. Yelisseyev, The Origin of 2.7 eV Blue Luminescence Band in Zirconium Oxide, *J. Appl. Phys.* 2015 (принято в печать)
Impact Factor = 2.185

▪ **Ваши впечатления от работы вычислительной системы и деятельности ИВЦ НГУ, а также Ваши предложения по их совершенствованию.**

1. Хотелось бы иметь возможность менять walltime в процессе исполнения задачи. Порой можно сильно ошибиться в оценке времени расчета, restart срабатывает не всегда и не для всех задач. В итоге приходится перезапускать задачу и «неугаданное» время, которое задача считалась, пропадает впустую.

2. Порой требуется запускать серию задач, и было бы удобнее запускать их одним скриптом, чем каждый расчет запускать по отдельности. Я не мог сам написать такой скрипт.