

## **Тема работы**

Исследование атомной и электронной структуры собственных дефектов и их комплексов в оксидных диэлектриках перспективных для элементной базы микроэлектроники.

## **Состав коллектива:**

- 1) Перевалов Тимофей Викторович, к.ф.-м.н., с.н.с. ИФП СО РАН.
- 2) Исламов Дамир Ревинирович к.ф.-м.н., с.н.с. ИФП СО РАН.

## **Научное содержание работы:**

### **1. Постановка задачи**

Исследование с позиции первопринципного моделирования электронной структуры собственных дефектов и их комплексов в оксидных диэлектриках ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) с целью установления способности этих дефектов участвовать в транспорте и локализации заряда, а также формировать проводящий филамент в элементе резистивной памяти.

### **2. Современное состояние проблемы.**

Актуальность проводимых исследований заключается в развитии физической модели резистивного эффекта, состоящего в обратимом изменении сопротивления тонкого диэлектрического слоя под действием импульса напряжения. На основе резистивного эффекта в настоящее время разрабатывается энергонезависимая резистивная (мемристорная) память (RRAM). Достоинствами RRAM являются простота ячейки памяти (металл-диэлектрик-металл структура), высокое быстродействие в режиме перепрограммирования (до 10 нсек), большое число циклов запись/стирание (до  $10^{12}$ ), надежное хранение информации (до 10 лет при  $200^\circ\text{C}$ ), низкая потребляемая мощность при перепрограммировании, возможность трехмерной интеграции, высокая радиационная стойкость. Наиболее перспективными материалами для RRAM являются  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . В настоящее время для объяснения резистивного эффекта наибольшую популярность имеет филаментарная модель, которая состоит в генерации собственных дефектов (считается, что вакансий кислорода) в локальной области оксида под воздействием электрического поля, формирующих проводящий филамент.

Основными проблемами разработки матриц RRAM остаются формовка, воспроизводимость характеристик и их деградация. Проблема формовки в том, что она осуществляется при слишком высоком напряжении (4-8 В). Это делает невозможным интеграцию RRAM с современными микропроцессорами, изготовленными по техпроцессам менее 100 нм. Одним из направлений решения данной проблемы является обеднение диэлектрического слоя кислородом в процессе синтеза. Другим решением проблемы является легирование оксидного слоя химически активной металлической примесью, которая облегчает процесс генерации дефектов (вакансий кислорода), формирующих филамент. Существующие теоретические исследования в данной области ограничиваются лишь рассмотрением вакансий кислорода, причём, зачастую, в нейтральном состоянии. Однако, во-первых, принципиальное значение на формирование дефекта имеет его зарядовое состояние, а во-вторых, генерация дефектов в локальной области диэлектрика приводит к их кластеризации. Таким образом, изучение атомной и электронной структуры различных типов собственных дефектов и дефектных комплексов в  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , а также установление роли этих дефектов в резистивном переключении (способности формировать проводящий филамент) является актуальной задачей.

### 3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Расчёты осуществлялись в рамках теории функционала плотности (ТФП) в программном пакете Quantum ESPRESSO [P. Giannozzi et al., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Cond. Matter* 21, 395502 (2009)]. Из достоинств программы можно выделить открытый исходный код, возможность рассчитывать достаточно большие атомные системы, живой форум пользователей и регулярные обновления, увеличивающие функциональность. Волновые функции электронов верхних электронных оболочек описываются плоскими волнами, а ядро и остовные электроны - с помощью псевдопотенциалов Трулера-Мартина. Используются периодические граничные условиями (модель периодической ячейки), это означает, что моделирование дефектов осуществляется путём задания их концентрации. Расчёты структурной релаксации проводились с использованием стандартной ТФП с локальным обменно-корреляционным функционалом параметризации Becke-Perdew (BP). Расчёты спектров полной и парциальной плотности состояний (total density of states - TDOS и projected density of states - PDOS), оценки значений энергии локализации заряда на дефекте ( $E_{loc}$ ), а также термической и оптической энергии ионизации дефекта ( $E_{th}$  и  $E_{opt}$ ), проводились с использованием нелокального гибридного ОКФ V3LYP. В настоящее время это наиболее популярный и широко используемый в физических задачах гибридный функционал. Одним из его достоинств является корректное воспроизведение значений ширины запрещённой зоны диэлектриков, что исключительно важно для целей исследования.

Моделирование осуществлялось для различных наиболее стабильных кристаллических модификаций  $HfO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  и  $SiO_2$ . Для моделирования дефектов использовались суперячейки, полученные трансляцией примитивной ячейки, содержащие около 100 атомов. Известно, что суперячейки такого размера достаточно, чтобы минимизировать взаимодействие между дефектами, находящимися в соседних суперячейках-изображениях. Поливакансии кислорода создавались удалением из суперячейки нескольких атомов кислорода с последующей структурной релаксацией по принципу минимума энергии формирования: после удаления одного (двух, трёх и т.д.) атома кислорода, ищется положение последующей вакансии с наименьшей энергией формирования путём перебора всех возможных вариантов. Такой подход позволяет установить энергетически выгодную пространственную структуру комплексов вакансий кислорода.

Является или нет тот или иной дефект (комплекс дефектов) центром локализации заряда определяется посредством расчёта пространственного распределения зарядовой плотности в дефектной суперячейке, в которую добавлен электрон или дырка. Кроме того, способность дефекта локализовать электрон определяется посредством расчёта выигрыша в энергии при захвате со дна зоны проводимости на дефектное состояние добавленного в суперячейку электрона. Способность дефекта локализовать положительный заряд дырки определяется, как выигрыш в энергии при захвате добавочной дырки с потолка валентной зоны на дефектное состояние. Термическая ( $W_t$ ) и оптическая ( $W_{opt}$ ) энергия дефекта оцениваются, как разница между электронным сродством для релаксированных/нерелаксированных бездефектных и дефектных суперячеек, как это было предложено в работе [D. Munoz Ramo, J.L. Gavartin, A.L. Shluger, G. Bersuker, Spectroscopic properties of oxygen vacancies in monoclinic  $HfO_2$  calculated with periodic and embedded cluster density functional theory, *Phys. Rev. B* 75, 205336 (2007)].

Корректность используемой расчётной методики осуществляется путём сопоставления расчётных результатов с доступными экспериментальными данными. В частности, с помощью сопоставления расчётных и экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) валентной зоны. Расчётные РФЭС получают суммированием спектров PDOS заполненных атомных уровней с весовыми множителями, равными соответствующим табличным значениям сечения фотоионизации.

#### 4. Полученные результаты.

Расчётные спектры PDOS на атомах Ta, ближайших к вакансии O в структуре Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> предсказывают возможность оптических переходов с энергиями 4.50 и 4.65 эВ, обусловленных кислородной вакансией (рис. 1). Спектр оптического поглощения для TaO<sub>2.42</sub> показывает пик 4.55 эВ. Фотолюминесценция (PL) плёнок TaO<sub>x<2.5</sub> демонстрирует широкую полосу с максимумом при 2.75 эВ, интенсивность которой максимальна при возбуждении квантами с энергией 4.45 эВ. Можно сделать вывод, что полоса 4.45 эВ и синяя полоса PL при энергии 2.75 эВ обусловлены кислородными вакансиями. В свою очередь, это позволяет построить энергетическую диаграмму оптических переходов на вакансии O и определить величину термической ( $W_t=0.85$  эВ) и оптической ( $W_{opt}=1.7$  эВ) энергии дефекта. Полученные значения совпадают с данными транспортных измерений, из чего делается вывод, что за транспорт заряда TaO<sub>x<2.5</sub> ответственны вакансии кислорода [1].

По данным моделирования электронной структуры m-ZrO<sub>2</sub> с вакансиями кислорода, при добавлении электрона/дырки в запрещенной зоне оксида формируется локализованное однократно заполненное состояние. Большая глубина дефектных уровней указывает на значительную структурную релаксацию вокруг дефекта, и указывает на то, что электрон локализуется в яме, которую сам себе «вырывает» (поляронный эффект). Факт локализации заряда на вакансии O подтверждает картина пространственного распределения зарядовой плотности от избыточного заряда в дефектной суперячейке (рис. 2). Видно, что и положительный и отрицательный заряд локализованы, причём в области вакансии и её первой координационной сферы. Дополнительный электрон приводит к распределению зарядовой плотности, в частности, между двумя атомами Zr, и можно сказать, что формируется, своего рода, Zr-Zr связь. [2]

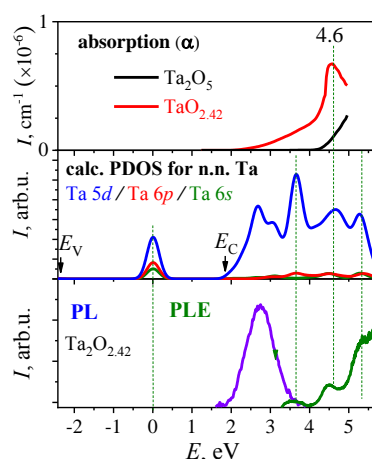


Рис.1. (a) Оптическое поглощение Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и TaO<sub>2.42</sub>. (b) Расчетные PDOS спектры для ближайших к вакансии O атомов Ta. (c) Спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции для TaO<sub>2.42</sub>.

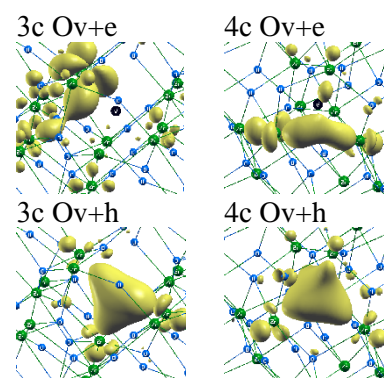


Рис. 2. Изоповерхности зарядовой плотности в 96 атомной суперячейке m-ZrO<sub>2</sub> с отрицательно (+e) и положительно (+h) заряженной вакансией O в трёхкратной (3c) и четырёхкратной (4c) координации.

Расчётные РФЭС (XPS) валентной зоны  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  удовлетворительно описывают эксперимент по ширине и числу основных пиков (рис. 3). Травление плёнки ионами  $\text{Ar}^+$  приводит к формированию пика в диапазоне энергий выше потолка валентной зоны. Расчётные спектры  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  с вакансиями O также демонстрируют пик в запрещённой зоне при той же энергии. Следовательно травление  $\text{Ar}^+$  приводит к формированию в  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  обеднённого кислородом слоя. Интенсивность расчётного пика пропорциональна концентрации вакансий O и экспериментальный пик описывается теоретическим при расчёте 1 вакансии на 96 атомов суперячейки. Это позволяет оценить концентрации вакансий O в исследуемой плёнке:  $n \approx 8.7 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Расчётное значение  $[\text{O}]/[\text{Zr}+\text{Hf}] \approx 1.97$  больше, и, вероятно, точнее предсказанного из РФЭС основных линий Zr и O [3].

В спектрах фотолюминесценции обеднённого кислородом  $\text{HfO}_2$  наблюдается 2 полосы с максимумом при 2.7 эВ и 3.7 эВ (рис. 4). Спектр возбуждения фотолюминесценции (PLE) 2.7 эВ имеет пики с максимумами около 2.5-3.0 эВ и 5.2 эВ. Рассчитанный из первых принципов спектр оптического поглощения  $\text{c-HfO}_2$  демонстрирует пик поглощения при энергии 5.2 эВ, обусловленный нейтральными вакансиями кислорода. Положение данного пика совпадает с максимумом PLE. Следовательно, кванты света с энергией 5.2 эВ возбуждают оптические переходы на вакансиях O в  $\text{HfO}_{x<2}$ , и обуславливают PL с 2.7 эВ [4].

Электронная структура нестехиометрического  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) изучалась для модельных объектов, полученных путём последовательного удаления атомов O из суперячейки  $\alpha\text{-SiO}_2$  с последующей структурной релаксацией. Корректность используемой модели подтверждается согласием рассчитанных и взятых из литературы экспериментальных зависимостей величины запрещённой зоны ( $E_g$ ), а также показателя преломления ( $n$ )  $\text{SiO}_x$  от величины  $x$  (рис. 5). Расчётные спектры PDOS  $\text{SiO}_x$ , совмещённые по краю нижней ( $\text{O}2s$ ) валентной подзоны на 18.3 эВ ниже  $E_v$  для  $\text{SiO}_2$ , позволяют построить энергетическую диаграмму  $\text{SiO}_x$  (рис. 5(c)). При построении диаграммы учитывался факт, что  $E_v$  в аморфном (а-) и кристаллическом (с-) Si имеют энергию 5.2 эВ от уровня электрона в вакууме;  $E_g = 1.1$  эВ для с-Si и 1.6 эВ и для а-Si. Приведённая диаграмма позволяет оценить энергию потенциальных барьеров для электронов ( $\Phi_e$ ) и дырок ( $\Phi_h$ ) на границе а-Si/ $\text{SiO}_x$  и с-Si/ $\text{SiO}_x$  для различных значений  $x$  [5].

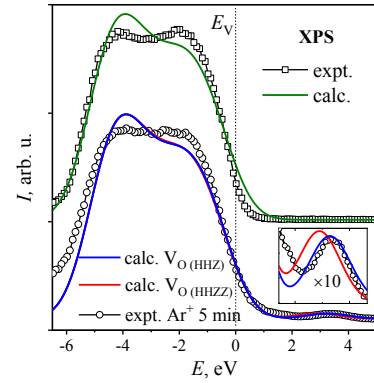


Рис.3. РФЭС валентной зоны  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  до и после травления  $\text{Ar}^+$ , а также расчётные РФЭС для идеального кристалла и кристалла с вакансиями O в различной координации.

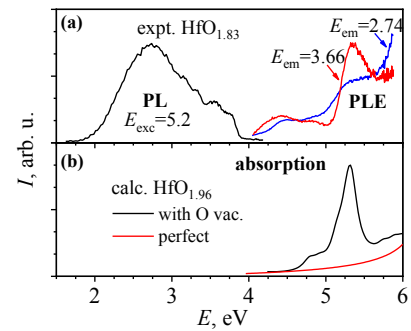


Рис.4. (а) Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции для  $\text{HfO}_{1.83}$ . (б) Расчётные спектры оптического поглощения для  $\text{c-HfO}_2$ .

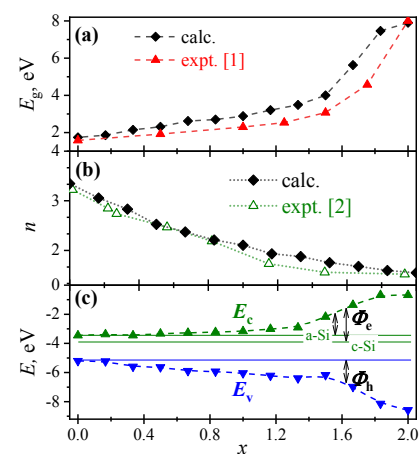


Рис.5. Рассчитанные и экспериментальные значения ширины запрещенной зоны (а) и показателя преломления (б)  $\text{SiO}_x$ . (с) Энергетическая диаграмма  $\text{SiO}_x$ . [1] J. Phys. Cond. Mat., 15 (2003) 8123 [2] N. Tomozeiu, Optoelectronics - Materials and Techniques, 2011, 484 p.

## 5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, V.A. Voronkovskii, A.A. Gismatulin, V.N. Kruchinin, V.Sh. Aliev, V.A. Pustovarov, I.P. Prosvirin, Y. Roizin, Charge transport and the nature of traps in oxygen deficient tantalum oxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (4), 3769–3775 (2018).  
[DOI:10.1021/acsami.7b16753](https://doi.org/10.1021/acsami.7b16753)  
Impact factor = 8.456
2. T.V. Perevalov, D.R. Islamov, Atomic and electronic structure of oxygen polyvacancies in ZrO<sub>2</sub>, *Microelectronic Engineering* **178**, 275–278 (2017).  
[DOI:10.1016/j.mee.2017.05.036](https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.05.036)  
Impact factor = 1.654
3. Т.В. Перевалов, В.А. Гриценко, Д.Р. Исламов, И.П. Просвирин, Электронная структура вакансий кислорода в орторомбической нецентросимметричной фазе Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, *Письма в ЖЭТФ*, том **107**, вып. 1, с. 62 – 67 (2018).  
[DOI: 10.7868/S0370274X18010113](https://doi.org/10.7868/S0370274X18010113)  
Impact factor = 1.412
4. V.A. Gritsenko, D.R. Islamov, T.V. Perevalov, V.Sh. Aliev, A.P. Yelisseyev, E.E. Lomonova, V.A. Pustovarov, A. Chin, Oxygen vacancy in hafnia as a blue luminescence center and a trap of charge carriers, *J. Phys. Chem. C* **120** (36), 19980–19986 (2016).  
[DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05457](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05457)  
Impact factor = 4.309
5. В.Н. Кручинин, Т.В. Перевалов, Г.Н. Камаев, С.В. Рыхлицкий, В.А. Гриценко, Оптические свойства нестехиометрического оксида кремния SiO<sub>x</sub> (x < 2), *Оптика и спектроскопия*, том **127**, вып. 5. (2019).  
[DOI: 10.21883/OS.2019.11.48513.136-19](https://doi.org/10.21883/OS.2019.11.48513.136-19)  
Impact factor = 0.59
6. V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, O.M. Orlov, G.Ya. Krasnikov, Nature of traps responsible for the memory effect in silicon nitride, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 062904 (2016).  
[DOI: 10.1063/1.4959830](https://doi.org/10.1063/1.4959830)  
Impact factor = 3.521