

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.
- 3) Ковзик Валерия Михайловна, магистрант НГУ, инженер ИФП

Информация о гранте

Грант РФФИ № 18-29-27006 мк «Изучение механизмов проводимости и выявление природы ловушек в low-k диэлектриках нового поколения с упорядоченной мезопористой структурой и органическими мостиками между атомами кремния» (2019-2021 годы), руководитель – Гриценко Владимир Алексеевич

Научное содержание работы:

1. Постановка задачи

Исследование с позиции первопринципного моделирования электронной структуры собственных дефектов и их комплексов в SiO_2 , SiO_x , WO_3 , SiCOH с целью характеристики реальных плёнок, а также для установления способности этих дефектов участвовать в транспорте и локализации заряда.

2. Современное состояние проблемы.

Актуальность исследований заключается в изучении перспективных для современно микроэлектроники материалов. Перспективными материалами для энергонезависимой резистивной (мемристорной) памяти (RRAM) являются SiO_2 и WO_3 . Принцип работы такой памяти состоит в обратимом изменении сопротивления тонкого диэлектрического слоя под действием импульса напряжения за счёт генерации собственных дефектов (считается, что вакансий кислорода) в локальной области оксида, формирующих проводящий филамент. Другим типом материалов, разрабатываемых и исследуемых для дальнейшего масштабирования интегральных схем, являются диэлектрики с низкой диэлектрической проницаемостью (low-k).

Одной из основных проблем разработки матриц RRAM остаётся формовка: слишком высокое напряжение первого переключения (4-8 В). Возможным решением данной проблемы является обеднение диэлектрического слоя кислородом в процессе синтеза или посредством последующей обработки диэлектрика. В настоящих исследованиях с помощью квантово-химического моделирования характеризуются плёнки SiO_x , полученных методом плазмохимического осаждения, плёнки SiO_x , полученные путём обработки термического SiO_2 в водородной плазме электрон-циклотронного резонанса и плёнки WO_x синтезированные методом радикал-усиленного атомно-слоевого осаждения (REALD). Изучение атомной и электронной структуры комплексов вакансий кислорода и SiO_2 и WO_3 является актуальной задачей.

Для поиска путей улучшения электрофизических свойств low-k диэлектриков важно знать природу ловушек, ответственной за ток утечки в нём. Решение данной задачи возможно с помощью квантово-химического моделирования атомной и электронной структуры собственных дефектов с SiCOH low-k. Для этого необходимо создание корректной модельной структуры low-k диэлектрика. Данное направление исследований практически не развито, несмотря на его актуальность.

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 основные 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 PBE. 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}), проводились с использованием нелокального гибридного ОКФ B3LYP. 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 наиболее стабильных кристаллических модификаций SiO_2 , WO_3 . Для моделирования дефектов использовались суперячейки, полученные различной трансляцией примитивной ячейки. Дивакансии кислорода создавались удалением из суперячейки нескольких атомов кислорода с последующей структурной релаксацией.

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.

Модельная структура SiOH low-к диэлектрика была получена следующим образом. Во-первых, получена суперячейка в $Si_{12}O_{24}$ β -кристобалита (именно эта фаза ближе всего к аморфной структуре). Во-вторых, два соседних тетраэдра SiO_4 были удалены из этой суперячейки. В-третьих, в полученную пору были добавлены шесть метильных групп (CH_3). В-четвертых, была произведена полная структурная релаксация. Было рассчитано 64 структуры с различными начальными положениями и ориентациями CH_3 и выбрана структура с минимальной полной энергией. Эта структура примечательна своей простотой (51 атом в ячейке), в ней отношение $[Si]/[CH_3] = 0.6$, как и для исследуемых плёнок и содержатся все необходимые структурные единицы. Обоснованность этой структуры подтверждена разумными расчётными значениями массовой плотности (1.75 г/см^3), диэлектрической проницаемости (3.5) и ширины запрещенной зоны (7.0 эВ).

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 получаются суммированием спектров PDOS заполненных атомных уровней с весовыми множителями, равными соответствующим табличным значениям сечения фотоионизации.

4. Полученные результаты.

1. Изучена электронная структура SiO_x ($x=0 - 2$). Построена энергетическая диаграмма $\text{SiO}_x:\text{H}$. Экспериментально полученные из спектроскопии пропускания и отражения значения оптической щели для плёнок $\text{a-SiO}_x:\text{H}$, синтезированных плазмостимулированным химическим осаждением из газовой фазы, в широком диапазоне параметра x согласуются с рассчитанными из первых принципов значениями ширины запрещенной зоны для модельного SiO_x . Показано, что уменьшение оптической щели SiO_x с уменьшением x происходит в результате примерно симметричного сдвига краев зоны проводимости и валентной зоны в запрещенную зону SiO_2 . Верх валентной зоны SiO_x формируется главным образом $3z$ атомными орбиталями, отвечающими связующим σ -орбиталям Si-Si-связей (рис. 6, b, c). Сдвиг E_V с уменьшением x объясняется тем, что добавление кислорода в SiO_x сопровождается увеличением энергии связующих орбиталей Si-Si-связи. Сдвиг E_C можно объяснить уменьшением энергии антисвязующих σ^* -орбиталей Si-Si-связей [1].

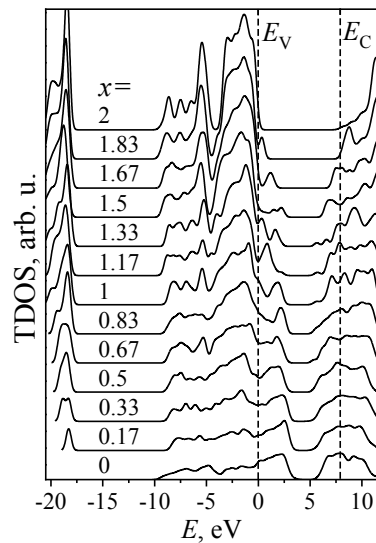


Рис.1. Спектры полной плотности электронных состояний SiO_x с различным значением параметра x . Вертикальными линиями обозначены положения E_V и E_C для SiO_2 . Спектры уширены функцией Гаусса с $\sigma = 0.4$ eV..

2. Методами эллипсометрии и квантово-химического моделирования проведено исследование оптических свойств и состава тонких плёнок термического оксида кремния, обработанных в водородной плазме электрон-циклотронного резонанса (ЭЦР). Установлено, что обработка плёнок в плазме приводит к их обеднению кислородом и образованию нестехиометрического оксида $\text{SiO}_{x<2}$. Путём сопоставления экспериментальной спектральной зависимости показателя преломления с теоретически рассчитанной из первых принципов определены значения параметра x в полученных плёнках SiO_x . Показано, что увеличение времени обработки SiO_2 в ЭЦР плазме приводит к увеличению показателя преломления плёнки, а также степени обеднения плёнки кислородом. Для исследуемых плёнок построена зависимость значения параметра x от времени обработки в плазме [2].

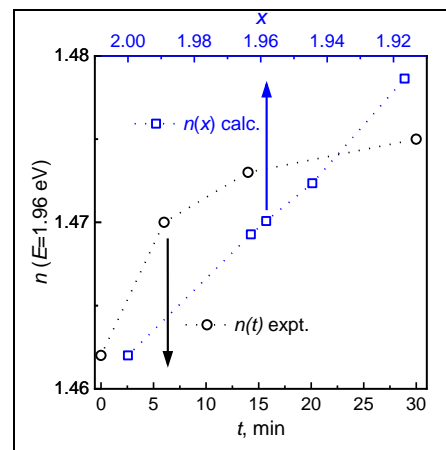


Рис. 2. Экспериментальная зависимость $n(t)$ и теоретическая зависимость $n(x)$ для значений n при энергии кванта 1.96 эВ.

3. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что обработка термического SiO_2 , в водородной плазме электрон-циклотронного резонанса приводит к существенному обеднению кислородом, тем больше, чем больше время обработки. Атомная структура полученных таким образом пленок $\text{SiO}_{x < 2}$ описывается моделью случайных связей. Наличие вакансий O в обработанных в плазме пленках подтверждается сопоставлением экспериментальных и рассчитанных из первых принципов фотоэлектронных спектров валентной зоны, позволяющим оценить значение параметра x . Показано, что полученные плёнки $\text{SiO}_{x < 2}$ могут использоваться в качестве запоминающей среды ячейки энергонезависимой резистивной памяти [3].

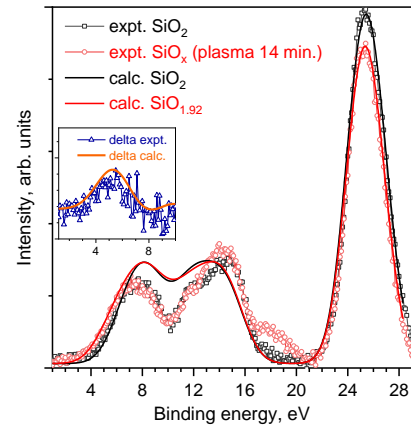


Рис.3. Экспериментальные (символы) и рассчитанные из первых принципов (линии) РФЭС валентной зоны SiO_2 и SiO_x . На вставке – соответствующие разностные спектры.

4. Исследован процесс осаждения атомного слоя с усилением радикалов (REALD) для выращивания плёнок WO_3 с широким диапазоном концентраций кислородных вакансий (VO). Добавление шага импульса H^* в каждом цикле ALD позволило достичь концентрации VO до ≈ 5 ат. % без нарушения условий насыщения ALD. Ab initio расчёты рентгеновских фотоэлектронных спектров валентной зоны (VB), предполагающие дефицит кислорода (WO_{3-x}), показали хорошее согласие с экспериментальными данными VB. Расчёты подтвердили значения концентрации VO, полученные на основе анализа основных XPS уровней. Увеличение концентрации VO, сопровождалось значительным снижением удельного сопротивления пленки [4].

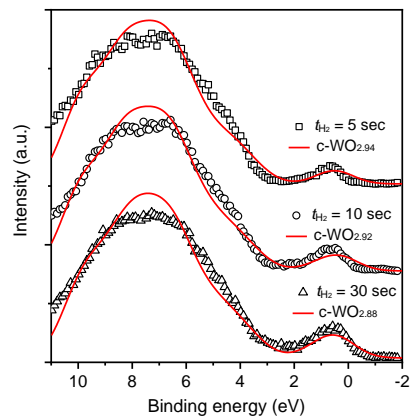


Рис.4. Экспериментальные XPS плёнок WO_3 , обработанных в H_2 плазме 5, 10 и 30 сек. (символы), и расчётные спектры для c-WO_3 с различным содержанием V (линии).

5. Изучена природа ловушек, ответственные за ток утечки через органосиликатные плёнки SiCOH с низкой диэлектрической проницаемостью (low-k) с метильными группами. Для DFT расчётов электронной структуры вакансий и дивакансий кислорода в low-k SiCOH диэлектрике, создана соответствующая модельная структура, отражающая ключевые особенности реальных плёнок. Энергия формирования дивакансии O близка к таковой для пары удаленных вакансий. Рассчитанные спектры парциальной плотности электронных состояний предсказывает возможность оптических переходов на дивакансии O, энергия которых соответствует максимуму спектра возбуждения синей полосы фотолуминесценции. Это подтверждает наличие дивакансий O в исследуемых плёнках. [5].

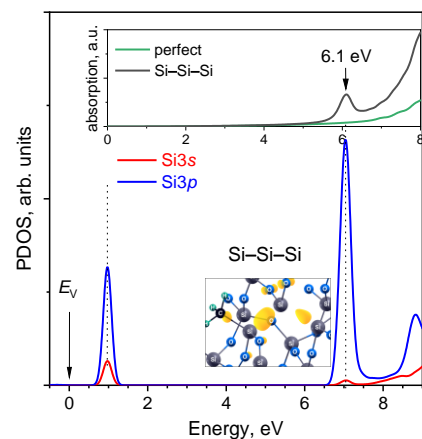


Рис.5. PDOS области запрещенной зоны атомов Si, образующих дефект Si-Si-Si. На вставке - спектр оптического поглощения и структура с распределением зарядовой плотности на заполненном дефектном уровне.

5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

- [1] Т.В. Перевалов, В.А. Володин, Ю.Н. Новиков, Г.Н. Камаев, В.А. Гриценко, И.П. Просвирин, Наноразмерные флуктуации потенциала в SiO_x , синтезированном плазмохимическим осаждением, Физика твердого тела, том 61, вып. 12, с. 2528-2535 (2019).
Русскоязычная версия DOI: [10.21883/FTT.2019.12.48589.552](https://doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48589.552)
Импакт-фактор РИНЦ 1.262
Переводная версия DOI: [10.1134/S1063783419120370](https://doi.org/10.1134/S1063783419120370)
Импакт-фактор 0.990
- [2] В.Н. Кручинин, Т.В. Перевалов, В.Ш. Алиев, Р.М.Х. Исхакзай, Е.В. Спесивцев, В.А. Гриценко, В.А. Пустоваров, Оптические свойства тонких пленок SiO_x ($x < 2$), полученных обработкой термического диоксида кремния в водородной плазме, Оптика и спектроскопия, т. 128, вып. 10, 1467-1472 (2020).
Русскоязычная версия DOI: [10.21883/OS.2020.10.50016.12-20](https://doi.org/10.21883/OS.2020.10.50016.12-20)
Импакт-фактор РИНЦ 0.840
Переводная версия DOI: [10.1134/S0030400X20100173](https://doi.org/10.1134/S0030400X20100173)
Импакт-фактор 0.891
- [3] Т.В. Перевалов, Р.М.Х. Исхакзай, В.Ш. Алиев, В. А. Гриценко, И. П. Просвирин, Атомная и электронная структура плёнок SiO_x , полученных с помощью водородной плазмы электрон-циклотронного резонанса, ЖЭТФ т. 158, N6(12), 1083-1088 (2020).
Русскоязычная версия DOI: [10.31857/S004445102012007X](https://doi.org/10.31857/S004445102012007X).
Импакт-фактор РИНЦ 0.957
Переводная версия DOI: [10.1134/S1063776120110084](https://doi.org/10.1134/S1063776120110084)
Импакт-фактор 1.51
- [4] R.I. Romanov, M.G. Kozodaev, Y.Y. Lebedinskii, T.V. Perevalov, A.S. Slavich, C.S. Hwang, A.M. Markeev, Radical-Enhanced Atomic Layer Deposition of a Tungsten Oxide Film with the Tunable Oxygen Vacancy Concentration, J. Phys. Chem. C 124, 18156-18164 (2020).
DOI: [10.1021/acs.jpcc.0c05446](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05446)
Импакт-фактор 4.189 (Q1)
- [5] T.V. Perevalov, A.A. Gismatulin, A.E. Dolbak, V.A. Gritsenko, E.S. Trofimova, V.A. Pustovarov, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, M.R. Baklanov, Charge Transport Mechanism and Trap Origin in Methyl-Terminated Organosilicate Glass Low- κ Dielectrics, Physica Status Solidi A 2000654, 218, (2021)
DOI: [10.1002/pssa.202000654](https://doi.org/10.1002/pssa.202000654)
Импакт-фактор 2.821