

- 1. Наименование работы**  
Моделирование электронной структуры high-k диэлектриков с вакансиями кислорода.
- 2. Состав коллектива исполнителей**  
Перевалов Тимофей Викторович, Гриценко Владимир Алексеевич, Шапошников Александр Владимирович
- 3. Контактное лицо (ФИО, адрес электронной почты)**  
Перевалов Тимофей Викторович, [timson@isp.nsc.ru](mailto:timson@isp.nsc.ru)
- 4. Научное содержание работы:**  
В настоящее время на смену оксиду кремния SiO<sub>2</sub>, который является ключевым диэлектриком микроэлектроники, приходят диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью (HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Эта тенденция вызвана тем, что традиционная кремниевая микроэлектроника приближается к пределу миниатюризации, а новые технологии требуют большей плотности упаковки элементов и более высокого быстродействия. Прежде всего, применение high-k диэлектриков открывает возможности дальнейшего наращивания информационной емкости и увеличения быстродействия Металл-Диэлектрик-Полупроводник приборов. Другое применение high-k диэлектриков связано с использованием их в качестве изолятора в запоминающем конденсаторе статических и динамических оперативных запоминающих устройств (ОЗУ). Третье применение high-k диэлектриков связано с использованием их в качестве блокирующего слоя в кремниевых флэш элементах памяти. В этой связи свойства high-k диэлектриков активно изучаются в настоящее время.

#### **I. Постановка задачи**

Несмотря на активное экспериментальное и теоретическое изучение high-k диэлектриков в последние годы, многие вопросы всё еще остаются открытыми. В частности, одной из основных проблем на пути внедрения high-k диэлектриков в технологический процесс является их неприемлемо высокая проводимость.

В реальных диэлектриках всегда присутствуют дефекты, которые могут являться ловушками для электронов и дырок и, таким образом, быть ответственными за перенос заряда. На сегодняшний день атомная и электронная структура дефектных центров (ловушек), ответственных за перенос заряда в high-k диэлектриках, изучена недостаточно. Для high-k диэлектриков характерна высокая концентрация собственных дефектов, т. е. дефектов по Шоттки, межузельных атомов и дефектов по Френкелю. Считается, что наиболее вероятными и распространенными дефектами, выступающим в роли ловушек для носителей заряда в high-k диэлектриках, являются кислородные вакансии. В литературе имеется серия не прямых экспериментов, указывающих на то, что отжиг плёнок high-k диэлектриков в кислороде приводит к существенному уменьшению их проводимости (при фиксированном поле), что естественно объяснить уменьшением концентрации вакансий кислорода. По всей видимости, кислородные вакансии выступают в качестве ловушек и являются ответственными за высокую проводимость high-k диэлектриков.

Таким образом, изучение электронной структуры собственных дефектов и, в частности, кислородных вакансий в high-k диэлектриках представляет большой практический интерес. В частности, для разработки технологии аморфных пленок high-k диэлектриков с требуемыми электрическими параметрами. Систематическое и целенаправленное применение современных расчетных методов электронной структуры твёрдых тел позволит получить фундаментальные результаты, важные для детального понимания процессов, происходящих при синтезе тонких пленок диэлектриков и формирования дефектов в них.

#### **II. Современное состояние проблемы**

На сегодняшний день в high-k диэлектриках недостаточно изучена природа (атомная и электронная структура) глубоких центров (ловушек), ответственных за локализацию и перенос заряда (A.I. Kingon, J.P. Maria, S.K. Steiffor, Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices, Nature, V.406, 1032, 2000). Хорошо известно, что такие диэлектрики обладают высокой концентрацией ( $\sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>) глубоких центров. С другой стороны, высокая проводимость high-k диэлектриков, предположительно связанная с наличием глубоких центров, сдерживает их применение в качестве подзатворного диэлектрика в кремниевых приборах с длиной канала менее 400 Å (J. Robertson, High dielectric constant oxides, Eur. Phys. J. V.28, p.265, 2004). В работе (S. Jeon, H. Hwang, J. Vac. Sci. Tech. V. 20, p. 400, 2002) изучалась проводимость пленок ZrO<sub>2</sub> толщиной 38 Å до и после отжига в кислороде. Оказалось, что отжиг в кислороде приводит к уменьшению проводимости ZrO<sub>2</sub> на 4 порядка, при этом по данным фотоэлектронной спектроскопии уменьшается интенсивность сигнала, соответствующего избыточному Zr.

Следует отметить, что электронная структура объема кристаллических ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в настоящее время интенсивно изучается, в связи с тем, что они широко применяются в качестве керамики (S.D. Mo, W. Y. Ching, Phys. Rev. Lett, V. 83, p. 5046, 1999, A.S. Foster, R. M. Nieminen, Phys. Rev. B, V. 64, p. 224108-1, 2001, H. Momida et al., Theoretical study on dielectric response of amorphous alumina, Phys. Rev. B 73, 054108, 2006). В то же время электронная структура дефектов в этих материалов только начинает изучаться в последние годы, в

связи с применением их в качестве пленок в кремниевых приборах. Электронная структура дефектов в аморфных  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  мало изучена как экспериментально, так и теоретически.

### III. Полученные результаты

В подотчётный период были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны, а также максимальные и минимальные значения зонных эффективных масс электронов и дырок трёх модификаций  $\text{HfO}_2$ , с использованием функционалов GGA и гибридных функционалов. Рассчитаны спектры дисперсии мнимой и вещественной части диэлектрической проницаемости, и тензора решеточной диэлектрической проницаемости трёх модификаций  $\text{HfO}_2$ . Установлено, что наличие кислородной вакансии в кристаллических модификациях  $\text{HfO}_2$  приводит к появлению в их запрещенной зоне дефектного уровня, заполненного электронами. Дефектный уровень находится выше потолка валентной зоны на 2.4 эВ в расчетах GGA и на 3.1 эВ в расчетах с гибридным функционалом. Дефектный уровень практически полностью формируется из Hf 5d состояний с примесью Hf 6s и 6p. Расчетный EELS спектр для суперячейки m- $\text{HfO}_2$  с кислородной вакансией показывает широкий пик поглощения 2.5-4.0 эВ, связанные с наличием кислородной вакансией. Этот результат качественно согласуется с экспериментальным спектром поглощения для поликристаллического  $\text{HfO}_2$  обедненного кислородом. Расхождения расчета с экспериментом требует дальнейшего исследования. Энергии локализации электронов и дырок на дефекте оценивались как разность между электронным(дырочным) средством для бездефектных и дефектных суперячеек c- t- и m- $\text{HfO}_2$  по формулам:

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

Положительные расчетные значения энергии локализации свидетельствует о том, что захват электрона и дырки на кислородные вакансии в кристаллических модификациях  $\text{HfO}_2$  энергетически выгоден. Рассчитанный в GGA энергетический выигрыш при захвате электрона составляет 0.1 эВ, 0.2 эВ, 0.1 эВ, тогда как выигрыш при захвате дырки - 2.7 эВ, 2.7 эВ, 2.6 эВ для c-, t- и m- $\text{HfO}_2$ , соответственно. Представленные расчетные значения энергии локализации электронов недооценены, вследствие недооценки ширины запрещенной зоны в простых GGA расчетах. Таким образом, кислородная вакансия в  $\text{HfO}_2$  способна выступать в роли ловушки, как для электрона, так и для дырки.

### IV. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование кластера позволило проводить расчеты супер ячеек high-k диэлектриков ( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) достаточно больших размеров (~100 атомов) для моделирования кислородных вакансий с использованием метода гибридных функционалов. Характерное время одного самосогласованного расчета на кластере с использованием 36 CPU составляет ~100 часов.

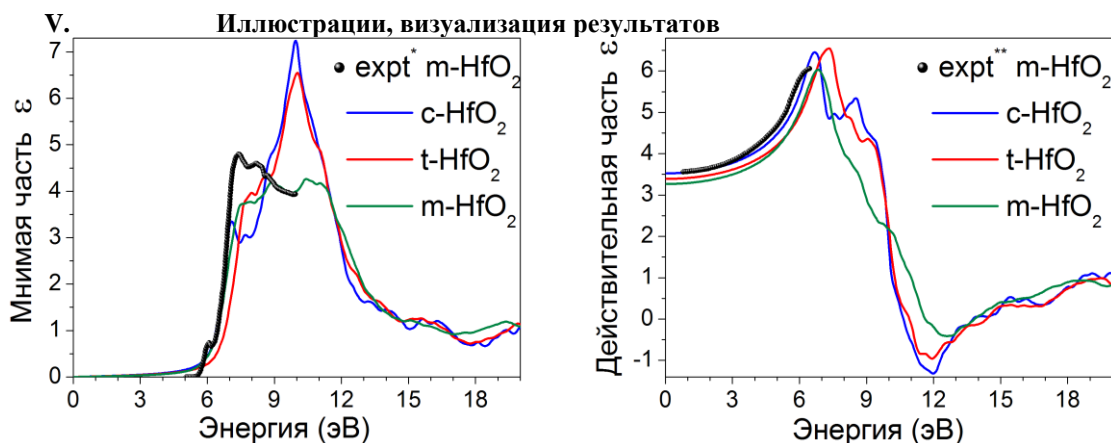


Рис. 1: Рассчитанные с использованием гибридных функционалов спектры дисперсии мнимой (а) и вещественной (б) части электронной диэлектрической проницаемости для c- $\text{HfO}_2$  (сплошная кривая), t- $\text{HfO}_2$  (штриховая кривая) и m- $\text{HfO}_2$  (пунктирная кривая).

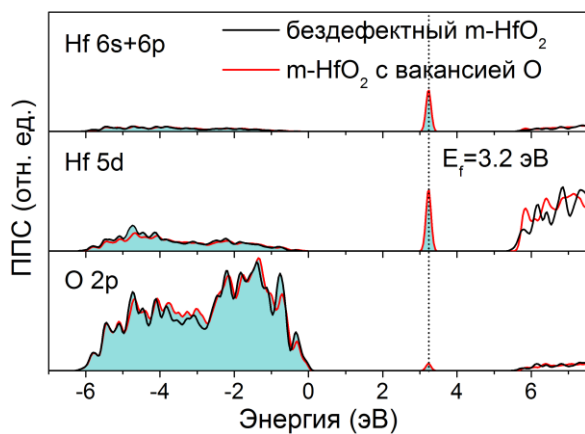


Рис. 2: Рассчитанные с использованием гибридных функционалов спектры парциальной плотности электронных состояний ближайших к вакансии атомов Hf и O в 95 атомной ячейке m-HfO<sub>2</sub>.

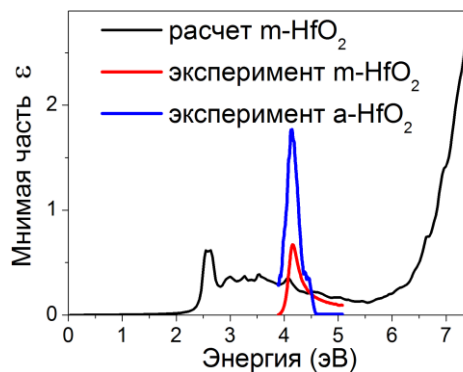


Рис. 3: Спектр дисперсии мнимой части диэлектрической проницаемости, рассчитанный для 96 атомной суперячейки m-HfO<sub>2</sub> с кислородной вакансией с использованием гибридных функционалов, и сравнение с соответствующими экспериментальными спектрами, взятыми из работы F. Ferrieu et. al., J. Non-Cryst. Sol., 335, p.659 (2007).

5. **Перечень публикаций, содержащих результаты работы**

T. V. Perevalov, M.V. Ivanov, V. A. Gritsenko, Electronic and optical properties of hafnia polymorphs, Microelectronic Engineering 88, p. 1475-1477, 2011.

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

Задачи, требующие существенных компьютерных ресурсов, считаются нестабильно (зависают).