

## 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, инженер ИФП

## Информация о гранте

Грант РНФ № 22-22-00634 «Влияние легирующей примеси на атомную и электронную структуру оксида гафния и свойства мемристоров на его основе: первопринципное моделирование» (2022-2023 годы), руководитель – Перевалов Тимофей Викторович

## Научное содержание работы:

### 1. Постановка задачи

Исследование с позиции первопринципного моделирования электронной структуры собственных дефектов и их комплексов в  $h\text{-BN}$ ,  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ,  $\text{HfO}_2\text{:La}$  и  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{:La}$  с целью характеристики реальных плёнок, а также для установления способности этих дефектов участвовать в транспорте и локализации заряда, определения влияния легирующей примеси (La) на атомную и электронную структуру ( $\text{HfO}_2$  и  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ).

### 2. Современное состояние проблемы.

Изучаются материалы перспективные для современной микроэлектроники: для энергонезависимой резистивной (мемристорной) памяти (RRAM) и сегнетоэлектрической памяти (FRAM). Принцип работы RRAM состоит в обратимом изменении сопротивления тонкого диэлектрического слоя под действием импульса напряжения за счёт генерации собственных дефектов (вакансий кислорода) в локальной области оксида, формирующей проводящий филамент. Принцип работы FRAM состоит в обратимом изменении остаточной поляризации сегнетоэлектрической плёнки (в настоящее время наиболее актуальны плёнки на основе  $\text{HfO}_2$ ) посредством внешнего электрического поля. Одной из проблем разработки матриц RRAM остаётся слишком высокое напряжение (4 – 8 В) первого переключения (формовка). Возможным решением данной проблемы является обеднение диэлектрического слоя кислородом. Одной из проблем разработки матриц FRAM является деградация окна памяти при циклировании (перезаписи информации). Возможным решением данной проблемы является легирование диэлектрической плёнки металлами третьей группы, например лантаном. Изучение перспективных для разработки элементов RRAM и FRAM материалов, таких как  $h\text{-BN}$ ,  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ,  $\text{HfO}_2$  и  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  в настоящее время идёт полным ходом, о чём свидетельствует огромное количество публикаций. Квантово-химическое моделирование является одним из перспективных методов исследования в данной области.

В задачи, решаемые в отчётный период, входило изучение оптических свойств пиролитического нитрида кремния ( $\text{SiN}_x$ ) [1], изучение электронной структуры оксинитрида кремния ( $\text{SiN}_x\text{O}_y$ ) [2], изучение электронной структуры дефектов вакансионного типа в гексагональном нитриде бора ( $h\text{-BN}$ ) [3,4], определение оптимальной структуры  $\text{HfO}_2$

легированного La ( $\text{HfO}_2\text{:La}$ ) и влияния La на стабилизацию сегнетоэлектрической фазы [5], определение оптимальной структуры  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{:La}$  и расчёт оптических свойств вакансий кислорода [6].

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

Расчёты проводятся в рамках теории функционала плотности (ТФП) в программе Quantum ESPRESSO. Используется приближение периодической 3D ячейки, т.е. моделируется бесконечный 3D кристалл. Волновые функции валентных электронов раскладываются по плосковолновому базису, а остов учитывается через оптимизированные сохраняющие норму псевдопотенциалы Вандербилта. В расчётах электронной структуры используются гибридные функционалы V3LYP и PBE0, обеспечивающие близкое к экспериментальному значение ширины запрещённой зоны диэлектриков. Расчёты структурной релаксации проводятся с использованием локального обменно-корреляционного функционала GGA параметризации PBE и PBEsol. Моделируются наиболее стабильные кристаллические модификации. Для моделирования дефектов используются суперячейки, полученные трансляцией примитивной ячейки. Является или нет тот или иной дефект центром локализации заряда определяется расчётом пространственного распределения зарядовой плотности в дефектной суперячейке, в которую добавлен электрон или дырка. Оптические свойства рассчитываются в рамках метода случайной фазы (RPA). Корректность расчётной методики осуществляется сопоставлением расчётных результатов с доступными экспериментальными данными. Расчётные рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) валентной зоны получаются суммированием спектров PDOS с весовыми множителями, равными соответствующим табличным значениям сечения фотоионизации.

Модельные структура  $\text{SiN}_x$  различного состава получают методом расчёта структурной релаксации 28-атомных элементарных ячеек  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , из которых удаляются все возможные комбинации пар атомов азота с добавлением соответствующего числа атомов водорода, и выбором структуры с минимальной полной энергией. Аналогично модельные структура  $\text{SiN}_x\text{O}_y$  получают оптимальной заменой двух (четырёх) атомов кислорода на азот и удалением одного (двух) атома кислорода в 18- (24-) атомной ячейке  $\beta\text{-SiO}_2$  ( $\beta\text{-SiO}_2$ ), после чего осуществляется последовательное удаление пар атомов кислорода из всех возможных позиций и также выбирается структура с минимальной энергией.

### 4. Полученные результаты.

1. В работе исследованы оптические свойства пиролитического нитрида кремния  $\text{SiN}_x$ , синтезированного при четырёх различных отношениях дихлорсилана ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) к аммиаку:  $\text{DSC}/\text{NH}_3 = 1/5, 1/3, 1/2$  и  $1/1$ . Для плёнок  $\text{SiN}_x$ , синтезированных при отношении  $\text{DSC}/\text{NH}_3 = 1/1, 1/2$  и  $1/3$ , получены значения ширины запрещённой зоны 3.83 эВ, 4.17 эВ и 4.40 эВ, соответственно. Путём моделирования в рамках ТФП разработана простая структурная модель  $\text{SiN}_x$  с различным значением параметра  $x$  и рассчитана её электронная структура (рис. 1). Расчёты показали, что с уменьшением  $x$  от 1.33 до 0.67 наблюдается монотонное уменьшение ширины

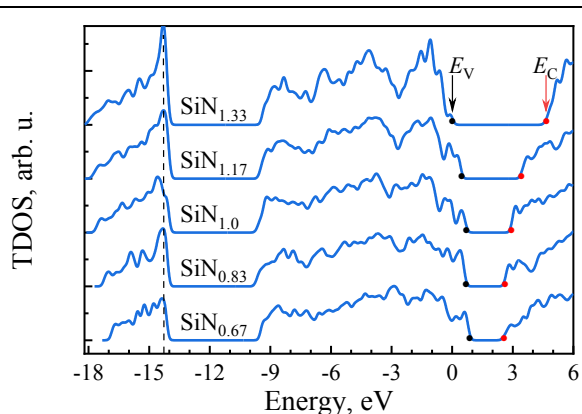


Рис.1. Спектры полной плотности состояний  $\text{SiN}_x$  с  $0.67 < x < 1.33$ . Ноль энергии отвечает положению  $E_V$   $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , спектры совмещены по положению пика  $\text{N}1s$  уровня на 14.3 эВ ниже  $E_V$ .

запрещённой зоны  $\text{SiN}_x$ , причём преимущественно за счёт сдвига края зоны проводимости в запрещённую зону. С помощью построенной теоретической зависимости ширины запрещённой зоны  $\text{SiN}_x$  от параметра  $x$  установлено, что для образцов, синтезированных при  $\text{DCS}/\text{NH}_3 = 1/1, 1/2$  и  $1/3$ , значения параметра  $x$  составляют 1.26, 1.30 и 1.32, соответственно (рис. 2.). Таким образом, увеличивая отношение  $\text{DCS}/\text{NH}_3$ , можно создавать нестехиометрические плёнки  $\text{SiN}_x$  с контролируемой степенью обогащения кремнием [1].

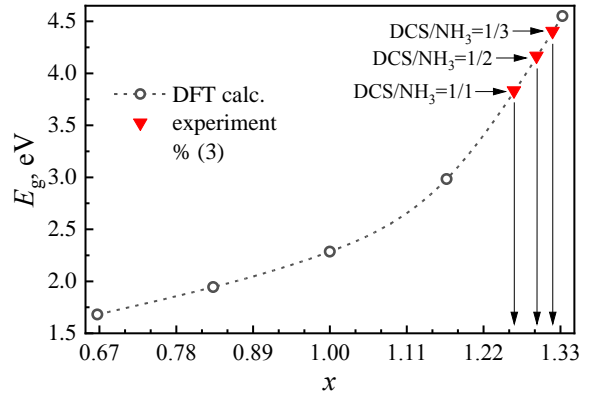


Рис. 2. Расчётная зависимость значения ширины запрещённой зоны  $\text{SiN}_x$  от параметра  $x$ , с наложенными на неё значениями  $E_g$  для исследуемых образцов.

2. Изучена электронная структура плёнок оксинитрида кремния, обогащенных кремнием, четырех различных составов, полученных методом PECVD: 5-50 ( $\text{SiO}_{0.9}\text{N}_{0.1}$ ), 5-100 ( $\text{SiO}_{0.8}\text{N}_{0.3}$ ), 6-100 ( $\text{SiO}_{0.8}\text{N}_{0.4}$ ) и 5-150 ( $\text{SiO}_{0.7}\text{N}_{0.5}$ ). Электронная структура  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  с различными значениями  $x$  и  $y$  была рассчитана в рамках ТФП для простых модельных структур. Корректность используемой модели подтверждается совпадением расчётных значений ширины запрещенной зоны с экспериментальными. На основе расчётов построена энергетическая диаграмма  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . Итак, были оценены значения барьеров  $\Phi_e$  и  $\Phi_h$  для границы раздела a-Si/ $\text{SiO}_x\text{N}_y$  для исследуемых плёнок.

Установлено, что структуры  $p^+$ -Si/ $\text{SiO}_{0.8}\text{N}_{0.3}$ :H/Ni,  $p^+$ -Si/ $\text{SiO}_{0.8}\text{N}_{0.4}$ /Ni и  $p^+$ -Si/ $\text{SiO}_{0.7}\text{N}_{0.5}$ /Ni являются мемристорами, не нуждающимися в формовке. Начальное резистивное состояние имеет близкое сопротивление к низкоомному состоянию. [2].

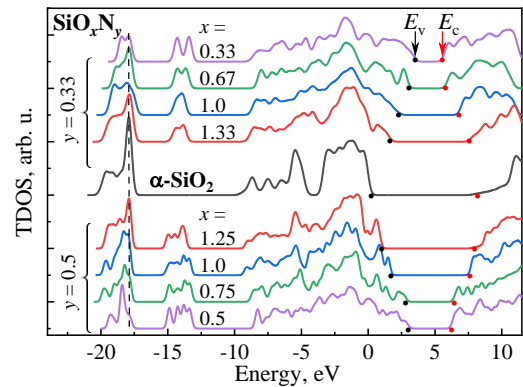


Рис. 3. Спектры TDOS  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  для различных значений  $x$  и  $y$ , выровненные по уровню  $\text{O}2s$  (пунктирная линия). Ноль энергии отвечает положению потолка валентной зоны  $E_v$   $\text{SiO}_2$ .

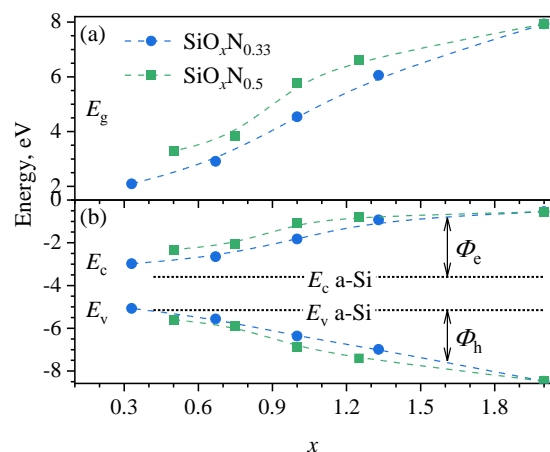


Рис. 4. Значение  $E_g$  (a) и положение потолка валентной зоны и дна зоны проводимости (b) относительно уровня вакуума (b) в зависимости от параметра  $x$  для  $\text{SiO}_x\text{N}_{0.33}$  и  $\text{SiO}_x\text{N}_{0.5}$ .

3. Бомбардировка CVD плёнок h-BN ионами аргона является методом генерации высокой (порядка 1 ат.%) концентрации собственных дефектов вакансионного типа. В результате бомбардировки h-BN толщиной около 7 нм ионами  $Ar^+$  не происходит преимущественной генерации вакансий бора или азота, но вероятно генерация дивакансий бор-азот (пар ближайших друг к другу вакансий бора и азота). С помощью квантово-химического моделирования, показано, что формирование дивакансий бор-азот в h-BN существенно менее энергозатратно, чем пар изолированных вакансий бора и азота, при этом энергия формирования дивакансии бор-азот близка к таковой для изолированной вакансии азота. Энергетически выгодной конфигурацией взаимного расположения вакансий бора и азота является их непосредственная близость (т.е. дивакансия).

Расчёты показали, что дивакансии бор-азот являются диамагнитными дефектами в h-BN, формирующими уровни в запрещённой зоне диэлектрика, и таким образом способными участвовать в локализации заряда, токах утечки либо формировании проводящего филамента (рис. 5). Показано, что сопоставление расчётных и экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров не только выявляет дивакансий бор-азот, как доминирующий дефект в плёнках h-BN, бомблённых ионами аргона, но и позволяет сделать оценки их концентрации. Полученные результаты наводят на вывод, что наиболее вероятным дефектом вакансионного типа, определяющим электрофизические свойства CVD плёнок h-BN, является дивакансия бор-азот [3].

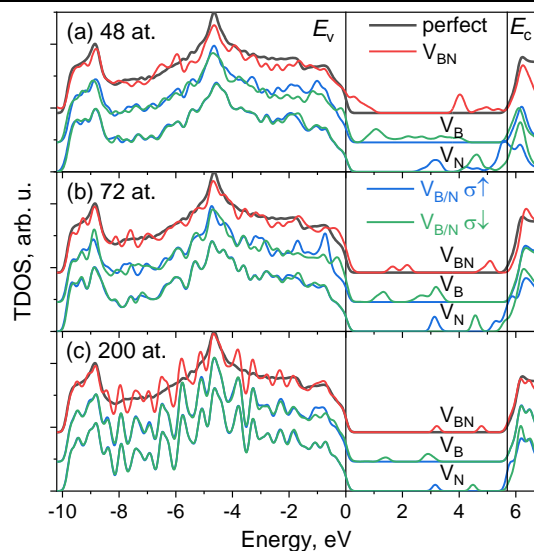


Рис. 5. Спектры TDOS h-BN для бездефектной структуры (чёрные кривые), структуры с вакансией бора  $V_B$  и азота  $V_N$  (синие кривые - спин «вверх», зелёные - спин «вниз»), и с дивакансией бор-азот  $V_{BN}$  (красные кривые), рассчитанные с использованием суперячеек (a) 48, (b) 72 (b) и (c) 200 атомов.

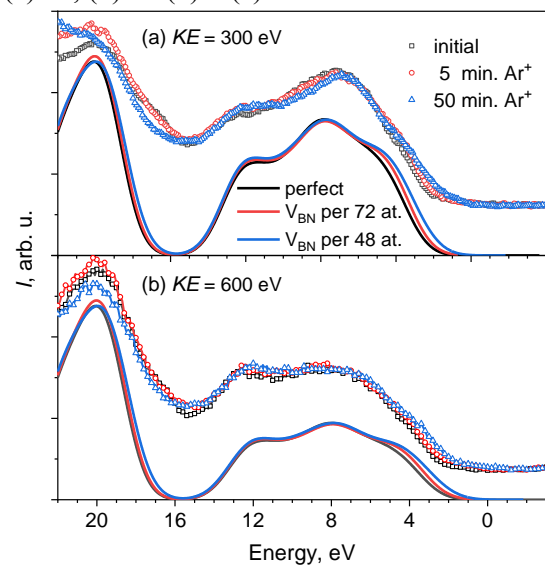


Рис. 6. РФЭС валентной зоны, записанные при энергиях фотоэлектронов 300 эВ (a) и 600 эВ (б) для исходной плёнки h-BN и после бомбардировки ионами  $Ar^+$  в течение 5 и 50 минут (символы), а также расчётные спектры h-BN с различной концентрацией  $V_{BN}$  (линии).

4. Показано, что поперечный транспорт заряда через гексагональный нитрид бора (h-BN) в структурах МДП описывается моделью фонон-облегченного туннелирования между нейтральными ловушками. Для выяснения природы дефектов, ответственных за транспорт заряда через h-BN, из первых принципов рассчитаны значения термической  $W_t$  и оптической  $W_o$  энергий электронной и дырочной ионизаций  $V_B$ ,  $V_N$  и  $V_{NB}$ , а также энергии формирования ( $E_{form}$ ) нейтральных дефектов (Таблица 1). Для всех дефектов значения  $W_t > 0$ , т.е. захват как электрона, так и дырки на  $V_B$ ,  $V_N$  и  $V_{NB}$  в h-BN энергетически выгоден. Однако расчётные значения  $W_t$  и  $W_o$  согласуются с экспериментальными только для электронной ионизации и только для  $V_{NB}$ :  $W_t = 0.4$  эВ и  $W_o = 0.75$  эВ. Кроме того,  $E_{form}$  для  $V_{NB}$  значительно меньше, чем сумма  $E_{form}$  для  $V_B$  и  $V_N$  (а также  $V_B + V_B$  и  $V_N + V_N$ ). Таким образом, проводимость h-BN в исследуемых структурах Ag/h-BN/p-Si является электронной и осуществляется преимущественно по дивакансиям бор-азот.

Расчётное пространственное распределение электронной плотности добавленного в суперячейку заряда подтверждает локализацию и электрона, и дырки на  $V_N$ ,  $V_B$  и  $V_{NB}$  в h-BN (рис. 7). Локализация заряда наблюдается на ближайших к вакансии атомах. Для  $V_B$  и  $V_N$  распределение заряда имеет вид антисвязующих  $2p^x$ -орбиталей, и в первом случае они перекрываются, а во втором - не перекрываются. Для  $V_{NB}$  добавленный заряд распределяется равномерно между парой ближайших атомов N, причем распределение заряда принимает вид связующих  $\sigma$ -орбиталей [4].

	$V_B$	$V_N$	$V_{BN}$
$W_t^e (V^{-1})$	4.9	1.7	0.4
$W_o^e (V^{-1})$	5.0	2.1	0.75
$W_t^h (V^{+1})$	0.15	3.6	4.2
$W_o^h (V^{+1})$	0.16	3.9	5.2
$E_{form}$	8.4	10.9	12.6

Таблица 1. Рассчитанные значения электронной и дырочной термической  $W_{th}$  и оптической  $W_{opt}$  энергии ионизации, а также энергии формирования (в эВ) вакансии бора ( $V_B$ ), вакансии азота ( $V_N$ ) и дивакансии бор-азот ( $V_{BN}$ ) в h-BN.

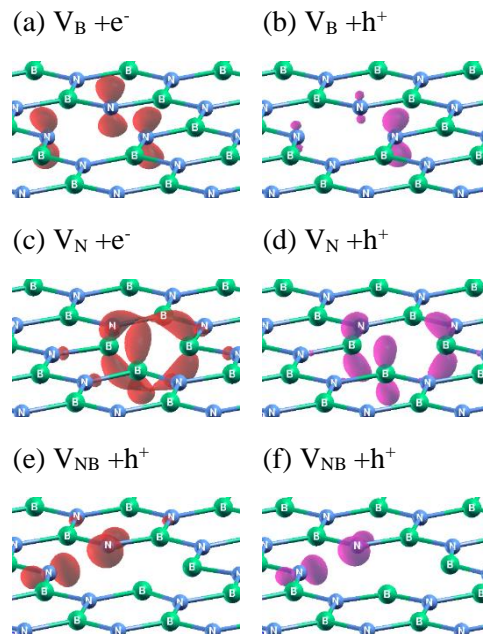


Рис. 7. Разница в распределении плотности полного заряда электронов для отрицательно заряженной и нейтральной суперячеек h-BN для дефектов  $V_B$  (a),  $V_N$  (c) и  $V_{NB}$  (e), а также для нейтральной и положительно заряженной суперячеек h-BN:  $V_B$  (b),  $V_N$  (d) и  $V_{NB}$  (f). Для простоты приведен один монослой суперячейки h-BN, в котором находятся соответствующие дефекты

5. Найдены оптимальные структуры  $\text{HfO}_2$ , легированного La ( $\text{HfO}_2:\text{La}$ ). В этих структурах атомы La удалены друг от друга на расстояние  $\sim 5 \text{ \AA}$ , а  $V_O$  находится вблизи одного из La. Для найденных структур уровни дефектов в запрещённой зоне отсутствуют (рис. 8). Это отличает оптимальные структуры от описанных в литературе. Полученный результат справедлив и для двух концентраций La, а также для тетрагональной и трёх орторомбических фаз  $\text{HfO}_2$ .

Рассчитаны зависимости энтальпии от величины внешнего давления и построены диаграммы фазовой стабильности (рис. 9). Легирование La приводит к существенному уменьшению величины давления, при котором сегнетоэлектрическая (of-) фаза становится более выгодной, чем моноклинная. Однако с ростом давления после m- фазы энергетически выгодной становится oI фаза, а затем oII. Таким образом, сегнетоэлектрическая фаза  $\text{HfO}_2$  не стабилизируется в виде объёмного кристалла за счёт внешнего давления и легирования лантаном [5].

6. Исследуются АСО плёнки  $\text{HfZrO}:\text{La}$  с концентрацией La 3.5 мол.%. Используется метод генерации кислородных вакансий путем высокотемпературного отжига оксида в инертной среде. Для интерпретации экспериментальных данных создана модель атомной структуры  $\text{HfZrO}:\text{La}$  с кислородными вакансиями. Обеднение плёнки кислородом в результате отжига подтверждается наличием пика в спектре РФЭС (экспериментальном и расчётном) около 3 эВ выше края валентной зоны (рис. 10). Делается вывод, что электронная структура  $V_O$  в  $\text{HfZrO}:\text{La}$  близка к таковой для  $V_O$  в нелегированном оксиде.

Расчётный спектра оптического поглощения  $\text{HfZrO}:\text{La}$  демонстрирует пик при 5.2 эВ (рис. 11). Делается вывод, что пик при 5.45 эВ экспериментального спектра возбуждения фотолюминесценции (PLE) для плёнки  $\text{HfZrO}:\text{La}$  обуславливается  $V_O$ . Следовательно,  $V_O$  ответственны за голубую

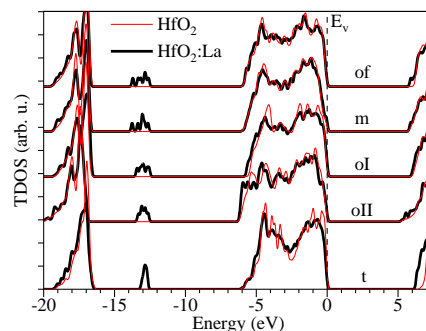


Рис. 8. Полная плотность состояний для m-, of-, oI-, oII- и t- $\text{HfO}_2$  (красные линии) и  $\text{HfO}_2$  с содержанием La 2,1 ат. % (чёрные линии). За ноль принято положение потолка валентной зоны.

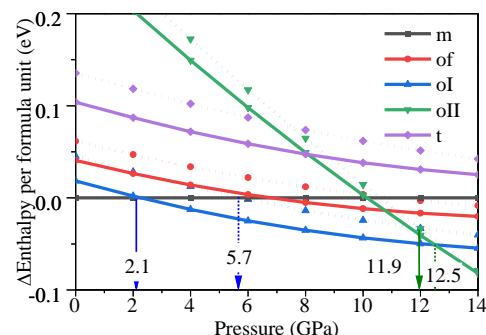


Рис. 9. Энтальпия различных фаз  $\text{HfO}_2$  (of-, oI-, oII и t-) относительно моноклинной (m-) как функция внешнего гидростатического давления для идеального  $\text{HfO}_2$  (пунктир) и  $\text{HfO}_2$  с содержанием La 2,1 ат. % (сплошные линии).

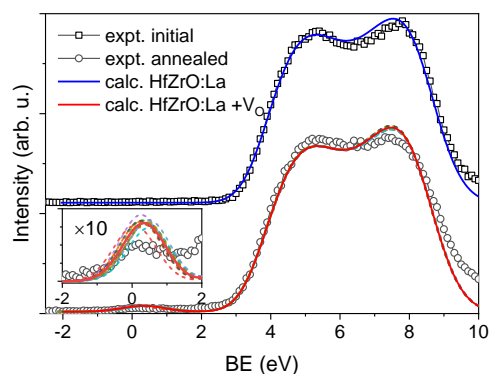


Рис. 10. РФЭС плёнки  $\text{HfZrO}:\text{La}$  до и после отжига (символы), а также рассчитанные для чистой структуры  $\text{HfZrO}:\text{La}$  и для структуры с кислородной вакансией  $V_O$  (линии). Пунктирные кривые представляют собой рассчитанные спектры для 12 различных положений  $V_O$ , а красные линии - усредненный спектр.

фотолюминесценции (PL) с энергией 2.85 эВ, максимум возбуждения которой при 5.45 эВ. Оценка значения термической энергии ловушки  $W_t$  как половины Стоксова сдвига PL дает значение  $W_t = (5.45-2.85)/2 = 1.3$  эВ. Это значение совпадает с  $W_t$ , полученным из транспортных измерений плёнки HfZrO:La. Таким образом, ловушками, ответственными за транспорт заряда в тонких плёнках HfZrO:La, являются кислородные вакансии.

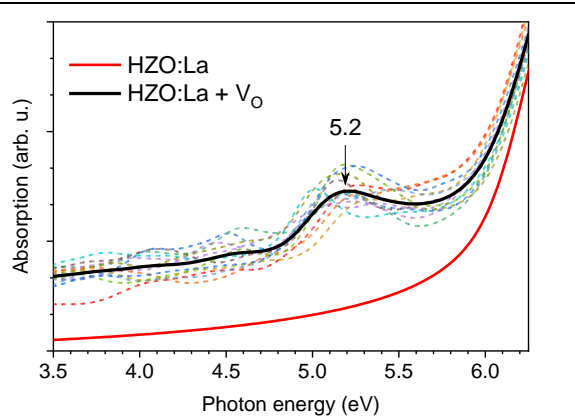


Рис. 11. Рассчитанные спектры оптического поглощения для HfZrO:La (красная линия) и для HfZrO:La с  $V_O$ : пунктирные кривые - результаты для 12 различных положений  $V_O$ , а чёрная линия - усредненный спектр.

## 5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

- [1] Т.В. Перевалов, Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий, П.Г. Бобовников, Г.Я. Красников, В.А. Гриценко, Оптические свойства пиролитического нитрида кремния  $SiN_x$ , обогащённого кремнием, Оптика и спектроскопия, том 130, вып. 11, 1718-1722 (2022).  
Русскоязычная версия DOI: 10.21883/OS.2022.11.53779.3834-22  
Переводная версия DOI: 10.21883/EOS.2022.11.55105.3834-22  
Импакт-фактор 0.74
- [2] T.V. Perevalov, V.A. Volodin, G.N. Kamaev, A.A. Gismatulin, S.G. Cherkova, I.P. Prosvirin, K.N. Astankova, V.A. Gritsenko, Electronic structure of silicon oxynitride films grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition for memristor application, Journal of Non-Crystalline Solids 598, 121925 (2022).  
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121925  
Импакт-фактор 3.5
- [3] Т. В. Перевалов, В. А. Гриценко, А. В. Бухтияров, И. П. Просвирин, Электронная структура дефектов вакансионного типа в гексагональном нитриде бора, Физика твердого тела, т. 64, вып. 7, 787-793 (2022).  
Русскоязычная версия DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52562.308  
Переводная версия DOI: 10.21883/PSS.2022.07.54582.308  
Импакт-фактор 0.6  
Импакт-фактор РИНЦ 0.961
- [4] Д. Р. Исламов, Т. В. Перевалов, А. А. Гисматулин, И. А. Азаров, Е. В. Спесивцев, В. А. Гриценко, Механизм поперечного транспорта заряда в тонких пленках гексагонального нитрида бора, ЖЭТФ т, 163, вып. 3, стр. 392–400 (2023).

- [5] V. M. Kovzik, T. V. Perevalov, D. R. Islamov, Optimal Structure of Lanthanum-Doped Hafnium Oxide: First-Principle Modeling, IEEE 23rd Int. Conf. Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM), pp. 11-14, (2022).  
DOI: 10.1109/EDM55285.2022.9855173  
Импакт-фактор 0

Русскоязычная версия DOI: 10.31857/S0044451023030112.  
Переводная версия DOI: 10.1134/S1063776123030135.  
Импакт-фактор 1.1  
Импакт-фактор РИНЦ 0.793

- [6] T.V. Perevalov, A.A. Gismatulin, I.P. Prosvirin, V.A. Pustovarov, V.A. Gritsenko, Oxygen Vacancies as Traps Responsible for La-Doped Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Charge Transport, J. Phys. Chem. C, 127, 14883–14890 (2023).  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c01798  
Импакт-фактор 3.7 (Q1)