

Тема работы

Моделирование атомной и электронной структуры собственных дефектов и их комплексов в оксидных диэлектриках, а также полупроводниках, как перспективных материалах для микроэлектроники и фотоники.

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.

Информация о гранте

Грант РНФ № 24-19-00650 «Разработка макроскопической теории транспорта заряда и метода снижения разброса электрофизических параметров мемристоров на основе оксидов гафния и циркония» (2024-2026 годы), руководитель – Исламов Дамир Ревинирович

Научное содержание работы:

1. Постановка задачи

Исследование с позиции первопринципного моделирования атомной и электронной структуры дефектов и дефектных комплексов в HfO_2 , MgO , SiO_xN_y и $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_y$ с целью выяснения влияния этих дефектов на структурные, электрофизические и оптические свойства. В частности, выяснения способности дефектов, участвовать в транспорте заряда, формировать мелкие ловушки для носителей заряда, и, в случае HfO_2 , взаимодействовать с легирующей примесью: La, Ni и др.

2. Современное состояние проблемы

Изучаются диэлектрические материалы, перспективные для использования в качестве активных слоёв элементов 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 дефектов в локальной области оксида, формирующих проводящий филамент. FRAM основана на переключении остаточной поляризации сегнетоэлектрических плёнок (преимущественно на основе HfO_2) внешним электрическим полем, при этом стабилизация сегнетоэлектрической фазы и её деградация также определяются дефектами. Известно, что намеренное внедрение дефектов в диэлектрик, в частности создание вакансий кислорода, способно не только решить проблему высокого напряжения формовки RRAM, но и улучшить её характеристики. Кроме того, атомы металла контакта ячейки RRAM (например, Ni) могут диффундировать в слой оксида, и открытым остаётся вопрос влияния этих примесных атомов на атомную и электронную структуру вакансий кислорода и на характеристики переключения RRAM. Дефекты замещения, формируемые в результате легирования диэлектрической плёнки металлами третьей группы (La, Al, Sc и др.), увеличивают число циклов элементов FRAM, а также расширяют окно памяти.

Изучение перспективных для RRAM и FRAM материалов, таких как HfO_2 , MgO , SiO_xN_y , всё ещё остаётся актуальной задачей, о чём свидетельствует непрерывный поток публикаций по этой теме. В данной области одним из популярных и эффективных методов исследования является квантово-химическое моделирование.

Новой задачей, решаемой с помощью моделирования, является изучение атомно-электронной структуры полупроводниковых материалов на основе элементов IV группы: Ge–Si–Sn. GeSiSn представляет интерес для создания фотонных устройств, работающих в ближнем (1,1–3 мкм) и среднем (3–5 мкм) ИК-диапазонах и совместимых с техпроцессами современной кремниевой микроэлектроники. Открытыми остаются задачи изучения структурных и оптических свойств соединений GeSiSn различного состава, а также влияния на эти свойства дефектных комплексов.

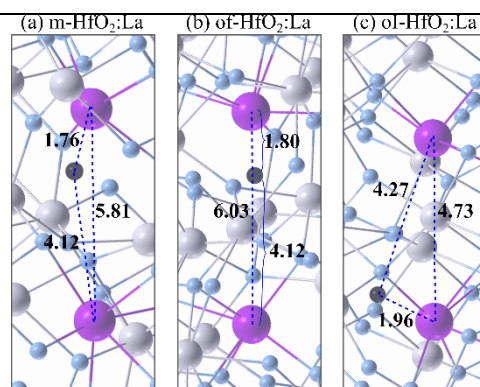
В задачи, решаемые в отчётный период (2024–2025 гг.), входило изучение электронной структуры кислородных вакансий в $\text{HfO}_2\text{:La}$, определение влияния La на образование кислородных вакансий и на участие этих вакансий в процессах переноса заряда [1]; изучение электронной структуры дефектов типа Si–Si-связи в оксинитриде кремния (SiO_xN_y) различного состава [2]; изучение электронной структуры всех типов собственных дефектов MgO [3]; изучение оптических свойств GeSiSn различного состава [4]; изучение атомной и электронной структуры дефектных комплексов из атомов Ni и вакансий кислорода в HfO_2 и их способности формировать мелкие ловушки для носителей заряда [5].

3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Расчёты выполняются в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием программного пакета Quantum ESPRESSO. Применяется приближение периодической 3D (супер)ячейки для моделирования бесконечного кристалла. Волновые функции валентных электронов раскладываются по плосковолновому базису, а взаимодействие с остальными электронами учитывается посредством псевдопотенциалов, сохраняющих норму. Для расчётов электронной структуры оксидных диэлектриков используются гибридные функционалы B3LYP и HSE06, которые обеспечивают ширину запрещённой зоны, близкую к экспериментальным значениям. При исследовании электронной структуры тройных соединений GeSiSn применяется мета-GGA функционал SCAN, демонстрирующий повышенную точность для полупроводниковых материалов на основе элементов IV группы. Структурная релаксация атомных конфигураций проводится с использованием локального обменно-корреляционного функционала GGA в параметризации PBEsol. В качестве базовых структур выбираются наиболее термодинамически стабильные кристаллические модификации исследуемых материалов. Для моделирования собственных дефектов и примесных атомов конструируются суперячейки путём трансляции примитивной элементарной ячейки. Модельные структуры SiO_xN_y , $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_y$, $\text{HfO}_2\text{:La}$ и $\text{HfO}_2\text{:Ni}$ формируются посредством удаления и/или замещения определённого числа соответствующих атомов в идеальных суперячейках. Для каждой системы рассчитываются либо все возможные, либо порядка 10^3 наиболее вероятных пространственных конфигураций взаимного расположения дефектов. После проведения самосогласованных расчётов отбирается структура с наименьшей полной энергией. Для модельных структур SiO_xN_y дополнительно применяется критерий соответствия статистике случайного связывания (Random Bonding Model), учитывающий вероятностное распределение различных типов химических связей. Определение способности дефектов выступать центрами локализации заряда проводится путём расчёта выигрыша в энергии при захвате электрона со дна зоны проводимости объёмного кристалла и дырки с потолка валентной зоны на дефект по стандартным формулам. Это позволяет установить энергетические уровни дефектных состояний в запрещённой зоне. Оптические характеристики материалов рассчитываются в рамках приближения случайной фазы (RPA) через расчёт комплексной диэлектрической функции.

4. Полученные результаты.

1. Для оптимальных кристаллических структур m-, of- и oI- $\text{HfO}_2\text{:La}$, содержащих два атома La и компенсирующую кислородную вакансию V_O в суперячейке, расстояние атомов La друг от друга составляет около 5–6 Å (рис. 1). Уровни дефектов в запрещённой зоне $\text{HfO}_2\text{:La}$ вызваны присутствием V_O , а не примесных атомов (рис. 2). Электронная структура компенсирующей V_O в 5ти зарядовых состояниях в $\text{HfO}_2\text{:La}$ качественно



эквивалентна электронной структуре дважды положительно заряженной кислородной вакансии в HfO_2 . Компенсирующая V_O в $\text{HfO}_2:\text{La}$ способна локализовать один или два электрона, однако глубина этих ловушек около 2 эВ, и перенос заряда через них подавляется из-за малой вероятности ионизации ловушки. Захват ещё одного электрона затруднен из-за кулоновского отталкивания от атомов La. Таким образом, легирование HfO_2 La должно снижать электропроводность плёнки.

Найденные оптимальные положения La в суперячейках m- и of- HfO_2 обеспечивают автоматическое образование V_O путем проталкивания соответствующего атома O в ближайшее междоузлие во время структурной релаксации (рис. 3). В случае oI- $\text{HfO}_2:\text{La}$ энергия активации такого процесса составляет 0,2 эВ (рис. 3). Образование пары Френкеля ($O_V^{+2}+O_i$) энергетически выгодно, поскольку приводит к компенсации заряда системы с La.

Формирование дополнительной вакансии кислорода V'_O в $\text{HfO}_2:\text{La}$ является наименее энергозатратным для положения вблизи 7-координированного атома La, отдалённого от V_O . В нейтральной структуре $\text{HfO}_2:\text{La}$ V'_O нейтральна, что отвечает двум локализованным электронам на глубоком уровне в запрещённой зоне. Когда в систему добавляются/убираются один или два электрона, в запрещённой зоне формируется тот же набор уровней, что и в $\text{HfO}_2 + V_O$. Вследствие близости V'_O к La, участие V'_O в транспорте электронов в $\text{HfO}_2:\text{La}$ затруднено по сравнению с транспортом через V_O в HfO_2 . Легирование La облегчает формирование новых V'_O , как нейтральных, так и дважды положительно заряженных.

Рис. 1. Фрагменты оптимальных 95-атомных суперячеек $\text{HfO}_2:\text{La}$ в моноклинной (а), сегнетоэлектрической (б) и орторомбическом (с) фазах. Hf - серый, O - синий, La - фиолетовый, вакансии O - черный цвет. Числовые значения представляют собой расстояния (в Å) между La и вакансией O.

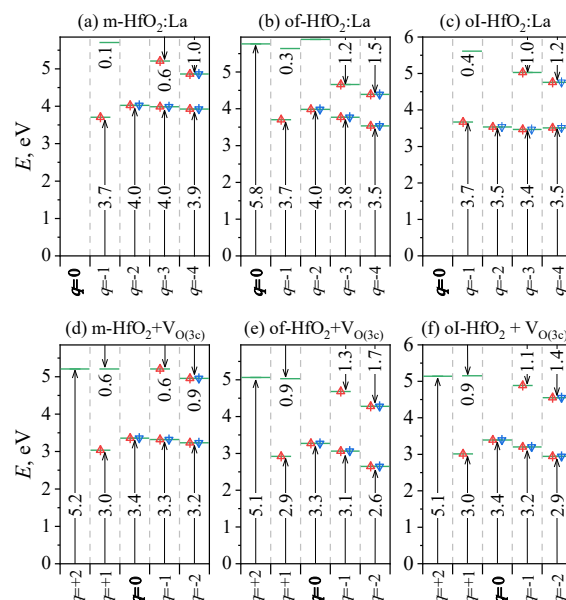


Рис. 2. Положения уровней Кона-Шама в запрещённой зоне и их заполнение в m-, of- и oI- $\text{HfO}_2:\text{La}$ (a, b, c, соответственно) при добавлении заряда q в суперячейку (структуры $\text{HfO}_2 + 2\text{La} + V_O$), а также в m-, of- и oI- HfO_2 (d, e, f, соответственно), обусловленные кислородной вакансией в различных зарядовых состояниях q (структуры $\text{HfO}_2 + V_O$).

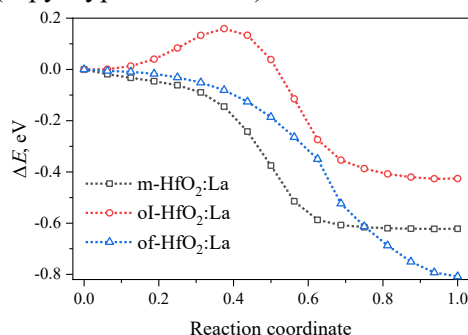


Рис. 3. Энергетические барьеры на пути перемещения атома кислорода из узла решётки, соответствующего положению V_O в $\text{HfO}_2:\text{La}$, в некоторое ближайшее междоузельное положение для различных кристаллических фаз HfO_2 .

2. Исследуется обогащённый кремнием SiO_xN_y , как перспективный диэлектрик для RRAM. В рамках *ab initio* моделирования созданы модельные структуры SiO_xN_y в широком диапазоне составов, близкий порядок в которых соответствует модели Random Bonding.

Расчётные спектры полной плотности состояний SiO_xN_y , совмещённые по краю нижней (O 2s) валентной подзоны $\beta\text{-SiO}_2$, демонстрируют сдвиг краёв валентной зоны (E_v) и зоны проводимости (E_c) в запрещённую зону (рис. 4). При фиксированном содержании N (y) в SiO_xN_y наблюдается монотонный рост значения E_g с увеличением x (рис. 5a). Причём с увеличением содержания N, увеличивается и скорость этого роста.

Построены энергетические диаграммы $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$, позволяющие оценивать значения энергии потенциальных барьеров для электронов (Φ_e) и дырок (Φ_h) на границе Si/ SiO_xN_y (рис. 5(b)). Наблюдается монотонное и почти линейное увеличение Φ_e и Φ_h с увеличением x. $\Phi_e > \Phi_h$ для любого значения x, причём с увеличением y эта разница растёт.

Рассчитаны положения дефектных уровней дефектов типа Si–Si связей, сформированных за счёт создания вакансии O, а также вакансии N с добавлением водорода в суперячейках SiO_xN_y (рис. 6). Относительная ошибка метода достаточно мала, чтобы можно было сделать следующие выводы.

- 1) Si–Si связи выступают в роли ловушки как для электрона, так и для дырки.
- 2) Монотонное уменьшение значений энергии ловушки с уменьшением x и, независимо, y. коррелирует с зависимостью $E_g(x, y)$.
- 3) Положение уровней Si–Si связи, сформированной удалением атома O, а также удалением атома N с добавлением H, практически неразличимы.
- 4) Уменьшение глубины ловушки с уменьшением как x, так и y происходит

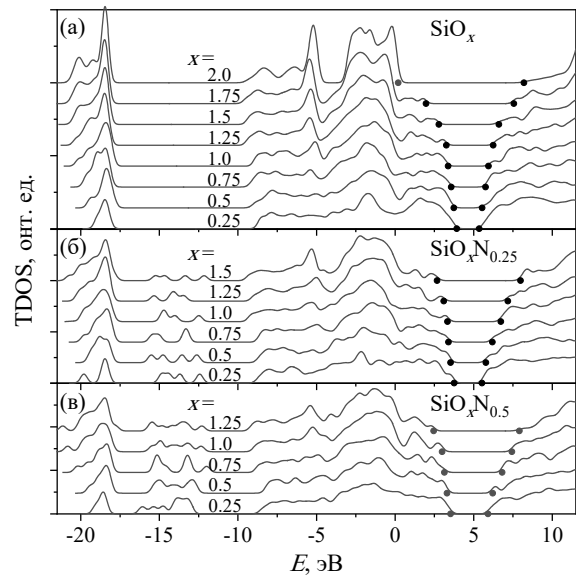


Рис. 4. Спектры полной плотности электронных состояний SiO_xN_y для трёх составов: y = 0 (а), 0.25 (б) и 0.5 (в). Ноль энергии отвечает положению потолка валентной зоны E_v $\beta\text{-SiO}_2$; спектры совмещены по положению пика O 2s уровня на 17.9 эВ ниже E_v и сглажены функцией Гаусса с $\sigma = 0.2$ эВ.

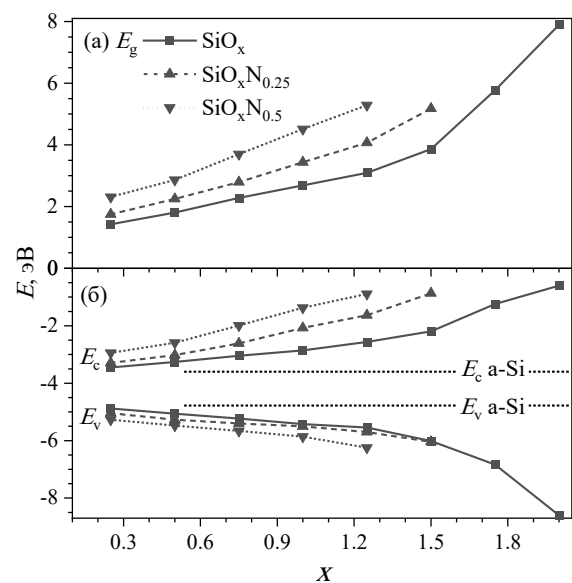


Рис. 5. Теоретические зависимости значения ширины запрещённой зоны E_g (а), а также положения E_v и E_c относительно уровня вакуума (б) в зависимости от значения коэффициента x для SiO_xN_y с y = 0, 0.25 и 0.5.

главным образом из-за сдвига E_c/E_v в запрещённую зону.

5) Значения энергии локализации электрона незначительно превышают таковые для дырки.

6) Полученные данные позволяют делать грубые оценки значений энергии ловушки для экспериментально исследуемых плёнок SiO_xN_y по установленным предварительно значениям коэффициентов x и y .

7) Дефектами, способными создавать мелкие ловушки с энергией порядка 10-100 meV в высокоомном состоянии мемристоров на основе SiO_xN_y являются Si-Si связи, проводящий филамент в таких мемристорах представляет собой область диэлектрика, сильно обогащённую кремнием.

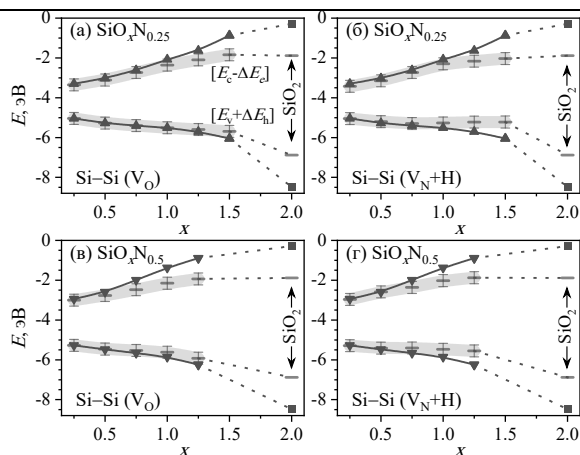


Рис. 6. Положение E_v и E_c для SiO_xN_y для $y = 0.25$ (а,б), 0.5 (в,г) относительно уровня вакуума, а также уровней электронной (ΔE_e) и дырочной ловушки (ΔE_h) от вакансии кислорода V_O (а,в) и от вакансии азота с водородом V_N+H (б,г).

3. В работе определяется знак носителей заряда в MgO в структурах Si/MgO/Mg. Эксперименты по инъекции неосновных носителей заряда показывают, что проводимость MgO может обеспечиваться и электронами, и дырками, инжектируемыми из Si. Согласно моделированию в рамках ТФП, для всех типов собственных точечных дефектов (вакансии, междоузельные атомы и дефекты замещения) в с-MgO (за исключением вакансий Mg) значения выигрыша в энергии при захвате электрона w^e и дырки w^h положительны (Таблица 1). Т.е. захват заряда на этих дефектах энергетически выгоден и они могут обеспечивать как электронную, так и дырочную проводимость MgO.

Таблица 1. Рассчитанные из первых принципов значения (в эВ) выигрыша в энергии при захвате электрона w^e и дырки w^h на собственных точечных дефектах в с-MgO: вакансии O/Mg, междоузельного O/Mg и замещения O/Mg.

	O _v	O _{int}	O _{subt}	Mg _v	Mg _{int}	Mg _{subt}
w^e	0.6	2.6	6.8	7.3	1.1	1.8
w^h	3.6	0.4	1.0	< 0	6.9	6.1

4. Экспериментально и теоретически (с помощью квантово-химического моделирования в рамках ТФП) исследуются спектральные зависимости показателя поглощения слоев GeSn и GeSiSn пяти различных составов (Таблица 1), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Рассчитывались 64-атомные кубические суперъчейки GeSiSn пяти составов, атомная структура каждой из

Таблица 2. Составы исследуемых слоев GeSiSn, значения постоянной решетки a и ширины запрещенной зоны E_g (в скобках - рассчитанные значения).

обра зец	материал	a , Å	E_g , эВ
S1	Ge _{0.3} Si _{0.63} Sn _{0.07}	5.578	0.92 (1.05)
S2	Ge _{0.3} Si _{0.56} Sn _{0.14}	5.661	0.82 (0.96)
S3	Ge _{0.946} Sn _{0.054}	5.711	0.57 (0.57)
S4	Ge _{0.915} Sn _{0.085}	5.741	0.50 (0.53)
S5	Ge _{0.840} Si _{0.076} Sn _{0.084}	5.723	0.73 (0.73)

которых определялась по принципу минимума полной энергии из выборки 104 структур со случайным распределением атомов Sn и Si по суперячейке Ge

На основе данных ИК Фурье спектроскопии проведены оценки значения ширины запрещенной зоны GeSiSn. О корректности полученных значений для пленок S3-S4, выращенных на подложке Si(100), свидетельствует хорошее согласие с рассчитанными величинами E_g для кристаллов GeSiSn соответствующих составов (Таблица 2).

Рассчитанные спектры оптического поглощения лишь качественно согласуются с экспериментальными для плёнок S3, S4 и S5 (рис. 7). Для плёнок S1 и S2, выращенных на фасетированной поверхности, согласие расчёта с экспериментом отсутствует, что свидетельствует о сильном влиянии морфологии поверхности на оптические свойства пленок GeSiSn.

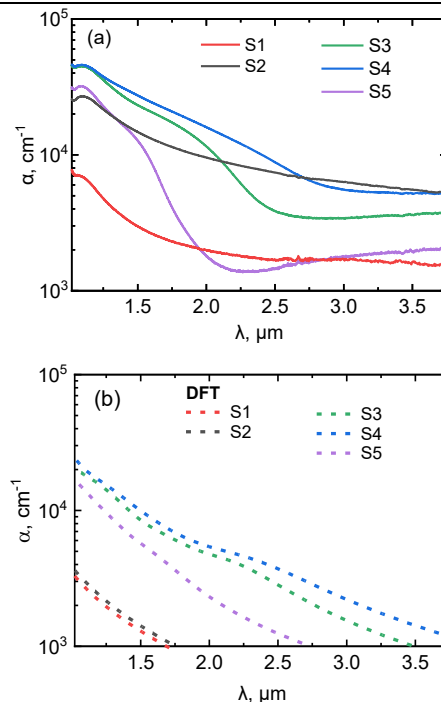


Рис. 7. Экспериментальные (а) и рассчитанные (б) спектры оптического поглощения GeSiSn пяти составов.

5. Исследована атомная и электронная структура дефектных комплексов, образованных атомом Ni и кислородными вакансиями в HfO_2 . Показано, что $E_{\text{form}} \text{Ni}_{\text{int}}$ и Ni_{sub} существенно уменьшается при добавлении в кристалл Vo . Это указывает на то, что в реальных структурах Ni преимущественно локализуется вблизи Vo . В случае $\text{Ni}_{\text{sub}} \text{Vo}$ дважды положительно заряжена (Vo^{++}), в случае $\text{Ni}_{\text{int}} \text{Vo}$ нейтральна.

Наличие Ni в кристалле уменьшает E_{form} 1-ой, 2-х, 3-х, 4-х и 5-и Vo , причем с ростом числа вакансий влияние Ni уменьшается и все Vo находятся вблизи атома Ni (рис. 8). Данные утверждения справедливы и для ситуации наличия в системе двух дырок ($q = +2$). Таким образом, Ni в матрице HfO_2 облегчает генерацию вакансий и поливакансий кислорода вблизи Ni.

Для обоих типов структур $\text{HfO}_2:\text{Ni}$, как и для HfO_2 , увеличение числа Vo увеличивает плотность электронных состояний только примерно до 4 эВ от E_v . Дно зоны проводимости с ростом числа Vo смещается в запрещённую зону не более чем на 0.8 эВ. Таким образом, кристалл $\text{HfO}_2:\text{Ni}$ с

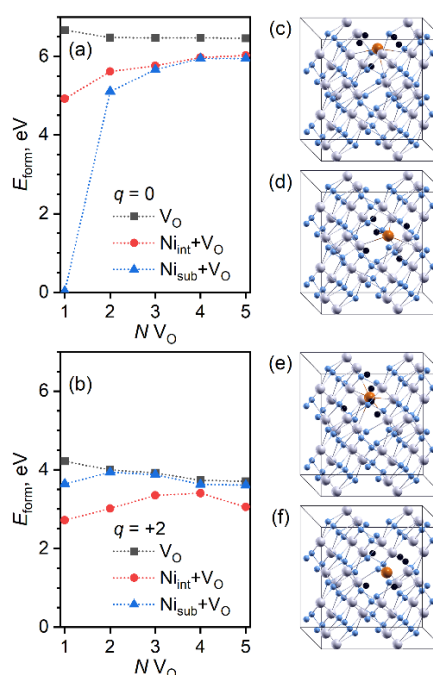


Рис. 8. Значения E_{form} 1-й, 2-й, 3-й, 4-й и 5-й Vo в суперячейках HfO_2 , $\text{HfO}_2 + \text{Ni}_{\text{int}}$, и $\text{HfO}_2 + \text{Ni}_{\text{sub}}$ с зарядом $q = 0$ (а) и $q = +2$ (б). Нейтральные (с, d) и заряженные (е, f) суперячейки $\text{HfO}_2 + \text{Ni}_{\text{int}}$ (с, е) и $\text{HfO}_2 + \text{Ni}_{\text{sub}}$ (d, f) с обозначением оптимального положения пяти Vo . Hf – серый цвет, O – голубой, Ni – оранжевый, Vo – чёрный.

комплексом Vo имеем запрещённую зону около 1 эВ.

Энергии локализации электрона ΔE_e , как и дырки ΔE_h , на дефектных комплексах $Ni_{int} + NVo$ ($N = 1-5$) практически совпадают с таковыми для комплексов NVo (рис. 9). Положительные значения ΔE_e и ΔE_h свидетельствуют о возможной локализации и электронов, и дырок, однако в транспорте заряда могут участвовать только электроны. $Ni_{sub} + NVo$ ($N = 1-5$) является заметно более глубокой ловушкой для электрона и дырки. Случай $Ni_{sub} + 1Vo$ выделяется тем, что тут Vo^{+2} , и дырка добавляется на обусловленный Ni уровень вблизи E_V . Таким образом, в транспорте заряда способны участвовать только $Ni_{sub} + 1Vo$ и этот транспорт дырочный, а энергия ловушки около 1 эВ.

Таким образом, Ni в HfO_2 формирует мелкие ловушки, ответственными за транспорт заряда в мемристорных структурах на основе Ni/HfO_2 . Единственным возможным кандидатом на роль мелкой ловушки может выступать Ni_{int} без Vo, для которого получено $\Delta E_e = -0.2$ эВ, при условии, что систематическая недооценка метода составляет 0.2 – 0.3 эВ.

Рассчитана электронная структура HfO_2 с комплексами из Vo и Ni_{int} , причём с оптимальным по полной энергии положением Ni_{int} . Установлено, что непрерывная цепочка из близкорасположенных друг к другу Ni_{int} получается в дефектных комплексах из трёх Vo и пяти Ni_{int} в суперячейках с трансляциями $1 \times 4 \times 4$ и $4 \times 1 \times 4$ (рис. 10). Однако даже для такой модели филамента, в спектре плотности электронных состояний наблюдается запрещённая зона 1 – 2 эВ. Такая цепочка из Ni также не обладает металлической проводимостью.

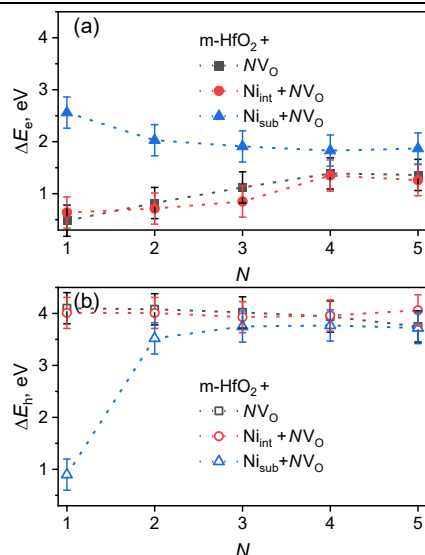


Рис. 9. Значения энергии локализации электрона (a) и дырки (b) в HfO_2 на комплекс NVo (чёрные символы), $Ni_{int}+NVo$ (красные символы) и $Ni_{sub}+NVo$ (синие символы).

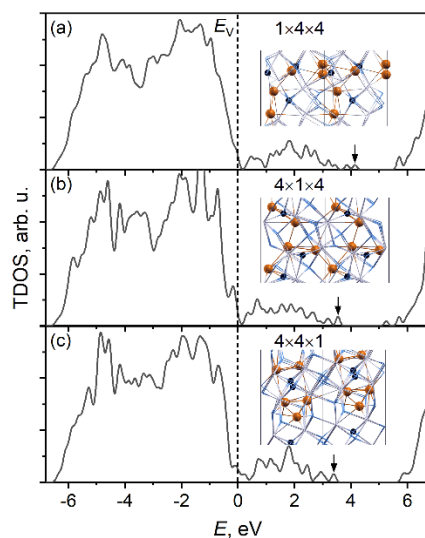


Рис. 10. Спектры TDOS для суперячеек HfO_2 , полученных трансляцией $1 \times 4 \times 4$ (a), $4 \times 1 \times 4$ (b) и $4 \times 4 \times 1$ (c), содержащих по 3 Vo и 5 Ni_{int} . На вставках транслированные фрагменты суперячейки: Ni - оранжевый, Vo - чёрный.

5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

- [1] T.V. Perevalov, D.R. Islamov, Impact of lanthanum doping on the electronic structure of oxygen vacancies in hafnium oxide, Com. Mat. Sci. 233, 112708 (2024). DOI: 10.1016/j.commatsci.2023.112708. Импакт-фактор 3.3 (Q1)
- [2] Т.В. Перевалов, Д.Р. Исламов, В.А. Володин, Электронная структура и природа мелких ловушек в обогащенном кремнием SiO_xN_y : *ab initio* моделирование, Физика твердого тела, том 67, вып. 1 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59778.258. Импакт-фактор 0.848

- [3] T.V. Perevalov, D.R. Islamov, T.M. Zalyalov, A.A. Gismatulin, V.A. Golyashov, O.E. Tereshchenko, D.V. Gorshkov, V.A. Gritsenko, Electron and hole bipolar injection in magnesium oxide films, Appl. Phys. Lett. 124, 042903 (2024);
DOI: 10.1063/5.0180827
Импакт-фактор 3.6 (Q1)
- [4] В.А. Тимофеев, И.В. Скворцов, В.И. Машанов, Т.В. Перевалов, Д.Р. Исламов, И.А. Азаров, А.С. Ярошевич, Изучение спектральных зависимостей показателя поглощения слоев GeSn и GeSiSn различного состава, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, Известия Вузов. Физика. Т. 67, № 12, 22-30 (2024). DOI: 10.17223/00213411/67/12/3
Импакт-фактор 365
- [5] Т. В. Перевалов, Д. Р. Исламов, Атомная и электронная структура дефектных комплексов Ni и вакансий кислорода в HfO₂ и их влияние на транспорт заряда в мемристорах, ЖЭТФ (2025). – *принята к печати*