Письма в ЖЭТФ, том 108, вып. 2, с. 114 – 118

Электронная структура аморфного SiO_x переменного состава

А. А. Карпушин[+1)], *В. А. Гриценко*[+*×]

[+]*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

[×]*Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 20 марта 2018 г.

После переработки 20 июня 2018 г.

В приближении сильной связи, без использования подгоночных параметров рассчитаны величины барьеров для инжекции электронов и дырок из кремния в SiO_x. Найдена зависимость электронной структуры обогащенного кремнием аморфного оксида кремния SiO_x от степени обогащения. В расчетах использован способ параметризации матричных элементов Гамильтониана сильной связи, предложенный ранее авторами, учитывающий изменение области локализации валентных электронов изолированного атома при его встраивании в твердое тело. Показано, что учет этого изменения позволяет рассчитывать электронную структуру без подгоночных параметров, используя в качестве исходных данных параметры изолированных атомов. Последнее обстоятельство дает возможность вести расчет в абсолютной шкале энергий с нулем, соответствующим энергии электрона в вакууме.

DOI: 10.1134/S0370274X18140096

Оксид кремния является одним из ключевых диэлектриков в технологии и конструкции кремниевых приборов [1, 2]. Новый интерес к SiO_x связан с разработкой быстродействующей резистивной флэш-памяти нового поколения [3–5]. В нестехиометрическом оксиде кремния SiO_x при $x \leq 2$ обнаружен эффект резистивной памяти, состоящий в том, что его сопротивление экспоненциально сильно меняется при приложении напряжения, при этом величина сопротивления остается неизменной во времени [6]. Для сравнения, резистивная флэш-память может иметь быстродействие в 1 нс, т.е. в десять миллионов раз более высокое, чем доминирующая в настоящее время на рынке коммерческая память на нитриде кремния (10 мс). Кроме того, резистивная память выдерживает до 10^{12} циклов перепрограммирования по сравнению с 10^4 циклов для памяти на нитриде кремния.

Все это вызвало бурный рост публикаций, посвященных исследованиям нестихеометрического оксида кремния [7–9].

Ключевой нерешенной проблемой в физике резистивного эффекта памяти в SiO_x является понимание механизмов транспорта заряда (электронов и дырок) через диэлектрик. Вероятность инжекции электронов и дырок из контакта в диэлектрик экспоненциально зависит от величины барьера на границе контакт–диэлектрик [10, 11]. До настоящего времени существовала лишь качественная теория зависимости ширины запрещенной зоны от состава SiO_x [12, 13]. Однако для интерпретации экспериментов по переносу заряда в резистивном флэш элементе памяти на основе SiO_x необходимы количественные данные о величинах электронных и дырочных барьеров на контактах.

Это накладывает определенные требования на метод расчета. В частности, *ab initio* расчеты методом теории функционала плотности (*Density Functional Theory* – DFT) недооценивают ширину запрещенной зоны диэлектриков. Так, например, вычисленная этим методом ширина запрещенной зоны E_g Ta_2O_5 составляет величину 1.3 эВ [14, 15], рассчитанная для различных модификаций HfO_2 E_g лежит в диапазоне 3.2–3.8 эВ [16], а экспериментальное значение E_g Ta_2O_5 равно 4.2 эВ [12], E_g HfO_2 равно 5.6 эВ [1]. Кластерные квантово-химические методы также не подходят для расчетов из-за наличия квантовых размерных эффектов.

Зонные методы расчета не подходят для расчета электронной структуры аморфных твердых тел из-за отсутствия в последних трансляционной симметрии. Отметим, что особенностью SiO_x является композиционный беспорядок, обусловленный случайной заменой четырех атомов кислорода в тетраэдре SiO_4 на атомы кремния. Такой беспорядок можно описать в модели решеток Бете. Поэтому в расчете электрон-

[1)]tomakarp@yahoo.com

ной структуры SiO_x переменного состава мы используем *ab initio* метод сильной связи с использованием предложенной ранее одним из авторов модели обобщенных решеток Бете (ОРБ) [17] в качестве структурной модели. Такой выбор метода и модели обусловлен тем, что использование их ранее авторами в расчетах электронной структуры широкозонных диэлектриков переменного состава SiO_xN_y [18] и SiN_x [19–21] дало хорошо согласующиеся с экспериментом положения краев запрещенной зоны.

Рассчитывать электронную структуру SiO_x мы будем через локальную плотность состояний (ЛПС) на узлах решетки диэлектрика. Такой расчет дает не только вид электронной структуры, но и позволяет выявить парциальный вклад атомных состояний в особенности этой структуры. В расчете мы будем пользоваться методом, подробно изложенным в работах [18–21]. Локальная плотность состояний на узлах решетки определяется из следующего выражения:

$$N_{i\alpha} = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\big(G_{i\alpha,i\alpha}\big),$$

где $G_{i\alpha,i\alpha}(E+i0)$ – диагональный матричный элемент одноэлектронной функции Грина, являющейся решением системы уравнений.

$$\sum_{l,\gamma}[(E+i0)\delta_{i,l}\delta_{\alpha,\gamma} - H_{i\alpha,l\gamma}]G_{l\gamma,j\beta}(E+i0) = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}. \tag{1}$$

Здесь $H_{i\alpha,l\gamma}$ – матричные элементы Гамильтониана сильной связи в узельном представлении:

$$\widehat{H} = \sum_{i\alpha} E_{i\alpha}\widehat{c}^{+}_{i\alpha}\widehat{c}_{i\alpha} + \sum_{j\beta} V_{i\alpha,j\beta}\widehat{c}^{+}_{i\alpha}\widehat{c}_{j\beta} + \text{э.с.} \tag{2}$$

В (1) латинские индексы нумеруют позицию атома в решетке, греческие символы нумеруют атомные орбитали. Важнейшим для расчета локальной электронной структуры является определение матричных элементов Гамильтониана сильной связи. В простейшем варианте метода сильной связи диагональные элементы матрицы Гамильтониана сильной связи $H_i\alpha, i\alpha$ принимаются равными энергии атомного уровня α-й орбитали i-го атома в изолированном состоянии. Недиагональные элементы считаются пропорциональными интегралам перекрытия орбиталей соседних атомов решетки. В этом варианте не учитывается перенос заряда между атомами кристалла, который имеет место в ионных и ионно-ковалентных кристаллах. Также не учитывается изменение области локализации валентных электронов при встраивании изолированных атомов в кристалл. Как будет показано далее, перенос заряда и изменение области локализации валентных электронов атомов твердого тела существенно влияют на величину матричных элементов Гамильтониана сильной связи. Заметим, что в работах [22, 23] перенос заряда был учтен введением внутриатомной кулоновской корреляции, пропорциональной величине перенесенного заряда. Однако не было учтено то, что изменение зарядового состояния ведет к изменению области локализации встроенных атомов и что межатомное растояние в твердом теле не равно сумме ковалентных радиусов атомов, составляющих диэлектрик. Поэтому предложенные в [22, 23] поправки не дали количественного согласия расчета электронной структуры и экспериментальных данных. Для согласования расчета и эксперимента авторам [23] пришлось проводить подгонку матричных элементов Гамильтониана сильной связи под экспериментальный результат, что уменьшало предсказательную достоверность расчетов.

В настоящей работе учтены изменения области локализации валентных электронов кремния и кислорода при встраивании их атомов в SiO_x. Рассчитаны связанные с этим изменения потенциальной внутриатомной энергии валентных электронов и их кинетической энергии. Вычислены изменения матричных элементов Гамильтониана сильной связи для SiO_x. В частности, диагональный элемент $H_{i\alpha,i\alpha} = E_{i\alpha}$ i-го узла с α-м типом волновой функции можно записать в виде)

$$H_{i\alpha,i\alpha} = H^0_{i\alpha,i\alpha} + U_{i\alpha} - T_{i\alpha}, \tag{3}$$

где $H^0_{i\alpha,i\alpha}$ – диагональный элемент изолированного атома, $T_{i\alpha}$ – изменение внутриатомной кинетической энергии, $U_{i\alpha}$ – дополнительное кулоновское отталкивание, возникшие из-за изменения области локализации валентных электронов при образовании твёрдого тела. Эти изменения можно представить в виде:

$$T_{i\alpha} = T^0_{i\alpha}\left(\frac{a^0_i}{a_i}\right)^2, \qquad U_{i\alpha} = U^0_{i\alpha}\left(\frac{a^0_i}{a_i}\right). \tag{4}$$

Величины $T^0_{i\alpha} = \frac{\hbar^2}{2m(a^0_i)^2}$ и $U^0_{i\alpha}$ являются параметрами изолированных атомов. Здесь a^0_i – радиус i-го атома в изолированном состоянии, a_i – ионный радиус этого атома, с зарядом, соответствующим его зарядовому состоянию в твердом теле. Нами в дальнейшем будет использована квадратичная интерполяция зависимости радиуса атома от его зарядового состояния

$$\tilde{a}_i = a^0_i + k_{1i}\delta N_i + k_{2i}\delta N^2_i. \tag{5}$$

Здесь $\delta N_i = N_i - N^0_i$ – изменение числа электронов на i-м атоме при его встраивании в твердое тело,

$N_i = \sum_\alpha n_{i\alpha}$. Коэффициенты $k_1 i, k_2 i$ получены экстраполяцией ионных радиусов атомов на дробные заряды.

Недиагональные матричные элементы $H_{i\alpha,j\beta}$ являются линейными комбинациями двуцентровых параметров. Выражения для двуцентровых параметров даны в [23] и не приводятся здесь из-за громоздкости. Для расчета мы используем формулу, предложенную в [18],

$$V_{i\alpha,j\beta} = \pm\sqrt{T_{i\alpha}T_{j\beta}n_{i\alpha}n_{j\beta}}, \tag{6}$$

где $n_{i\alpha}$ вычисляется по формуле:

$$n_{i\alpha} = \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}(G_{i\alpha,i\alpha})dE. \tag{7}$$

При таком определении диагональные и недиагональные матричные элементы становятся зависящими от атомных уровней исходных атомов и локальной координации их в решетке через числа заполнения и должны определяться самосогласованно.

Значения исходных атомных и ионных радиусов, заимствованные из [24], приведены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость радиусов атомов кремния и кислорода от их зарядового состояния

Ион	(−3e)	(−2e)	(0)	(+4e)	(+5e)
a_i(Si)	1.98	–	1.17	0.39	–
a_i(O)		1.32	0.75	–	0.15

Как видно из табл. 1 радиус встроенного атома заметно зависит от его зарядового состояния и также должен определяться самосогласованно. Поскольку расстояние между атомами в твердом теле не равно сумме ионных радиусов, определенных по формуле (6), авторами для встроенных в оксид кремния атомов Si и O, найденные радиусы дополнительно масштабировались посредством выражения

$$a_i = \tilde{a}_i\frac{d}{a_{\mathrm{Si}} + a_{\mathrm{O}}}. \tag{8}$$

Диагональные матричные элементы Гамильтониана изолированных атомов Si и O H_s^0 и H_p^0, $H_{s^*}^0$ и встроенных в оксид кремния H_s и H_p, H_{s^*} приведены в табл. 2. Величина внутриатомного кулоновского отталкивания взята из [13] и равна 7.64 и 13.15 эВ для кремния и кислорода, соответственно.

Аморфный SiO_x можно рассматривать как непрерывную цепочку атомов кремния, случайным образом связанных либо с атомами кислорода либо кремния. Такая структура смоделирована с помощью ОРБ, в которой с вероятностью (p) реализуется

Таблица 2. Диагональные матричные элементы Гамильтониана

Атом	H_s^0/H_s	H_p^0/H_p	H_{s*}^0/H_{s*}
Si	−14.79/−8.301	−8.08/−1.701	−3.11/−3.269
O	−33.85/−26.233	−17.19/−9.573	−7.94/−0.323

связь Si–O, а с вероятностью $(1-p)$ связь Si–Si. Поскольку атом кремния четырехкратно координирован, а атом кислорода двухкратно, SiO_x можно представить как набор случайных тетраэдров $\mathrm{Si{-}Si_\nu O_{4-\nu}}$ с атомом Si в центре тетраэдра. Индекс ν обозначает число Si–Si связей, а $4-\nu$ число Si–O связей в ν-том тетраэдре. Индекс ν принимает целочисленные значения от нуля до четырех. Распределение таких тетраэдров подчиняется биномиальному закону:

$$W_\nu(p) = C_4^\nu p^{(4-\nu)}(1-p)^\nu. \tag{9}$$

В этой модели вероятность $p = x/2$ и меняется от 0 до 1 при переходе $\mathrm{Si} \to \mathrm{SiO_2}$.

Модель ОРБ характеризуется частичным учетом замкнутых колец связей между узлами решетки и в сочетании с методом сильной связи применяется при моделировании электронной структуры неупорядоченных сред (например, [17]). Топология ОРБ, как было показано в работе [13], оказалась хорошо имитирующей разупорядоченную топологию колец связей в аморфных структурах при расчете особенностей в энергетической плотности состояний. В частности, при использовании ОРБ центры тяжести зон остаются на месте, и не происходит перераспределения зарядового заполнения энергетических зон и локальной парциальной плотности состояний (ЛППС), т.е. чисел заполнения, фигурирующих в формулах (7), (8). По этой причине модель ОРБ может надежно использоваться для расчета зарядового состояния атомов решетки и матричных элементов Гамильтониана сильной связи. Рассчитанное с учетом табл. 2 зарядовое состояние атомов кремния Q в единицах модуля заряда электрона $|e|$ в зависимости от состава SiO_x приведено на рис. 1.

Верификацию параметров, используемых при расчете электронной структуры SiO_x мы провели, рассчитав хорошо известные параметры электронной структуры SiO_x при $x = 0$, т.е. для кремния и $x = 2$, т.е. для оксида кремния. Результаты такого расчета в сравнении их с результатами работ [12, 13] и с экспериментом представлены в табл. 3.

Из табл. 4 следует, что наши результаты существенно ближе к экспериментальным данным, чем полученные в работах [12, 13].

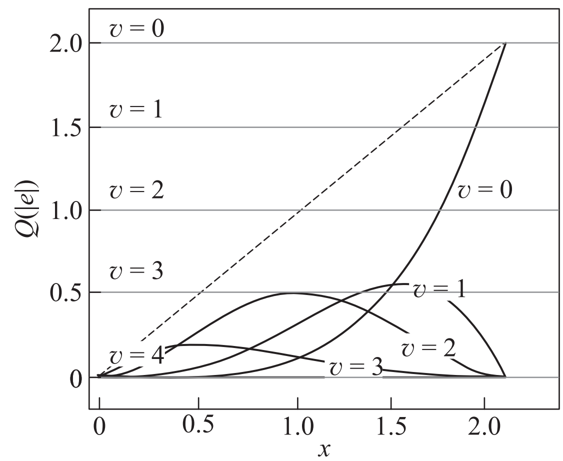

Рис. 1. Заряд на атомах кремния Q. Горизонтальные линии – заряд на Si в ν-м тетраэдре, сплошные кривые – заряд на Si в ν-м тетраэдре, умноженный на вероятность содержания этого тетраэдра в SiO_x, штриховая линия-заряд на Si в зависимости от x

Таблица 3.* Сравнение расчитанных и экспериментальных ширины запрещенной зоны E_g и положения вершины валентной зоны E_v в кремнии и оксиде кремния

Параметр	Материал	Наш результат	[9]	[10]	Эксперимент [4]
E_v	Si	–5.15	6.9	– 4	–5.2
	SiO_2	–8.97	–10.0	–10.5	–9.0
E_g	Si	1.6	1.2	2.94	1.6
	SiO_2	8.0	9.0	9.5	8.0

*В таблице приняты обозначения:
E_v – положение вершины валентной зоны;
E_g – ширина запрещенной зоны.

Зависимость положения дна зоны проводимости E_c и вершины валентной зоны $E_v x$ представлена на рис. 2.

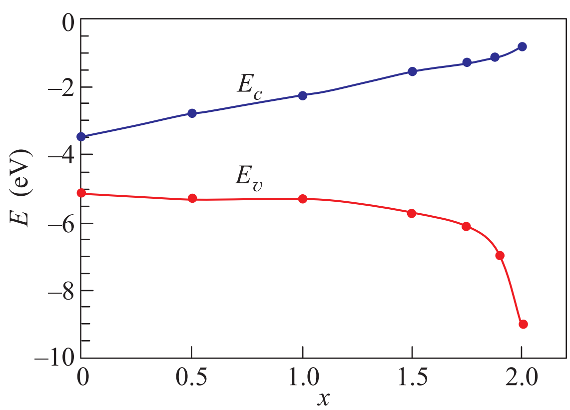

Рис. 2. (Цветной онлайн) Энергетическая диаграмма SiO_x при переходе $Si \to SiO_x \to SiO_2$

На рисунке 2 виден характерный излом кривой E_v при $x \simeq 1.75$. Заметим, что такое значение x близко к величине порога протекания в аморфных структурах. Впервые на это обстоятельство обратил внимание K. Hubner [12], однако пороговое значение x в его работе лежит в диапазоне $1.25 \div 1.5$. Расхождение с нашими результатами можно объяснить тем, что в [12] была построена качественная теория.

Зависимость ширины запрещенной зоны E_g от x в сравнении с предыдущими расчетами [9, 13] и с экспериментом [25] представлена на рис. 3.

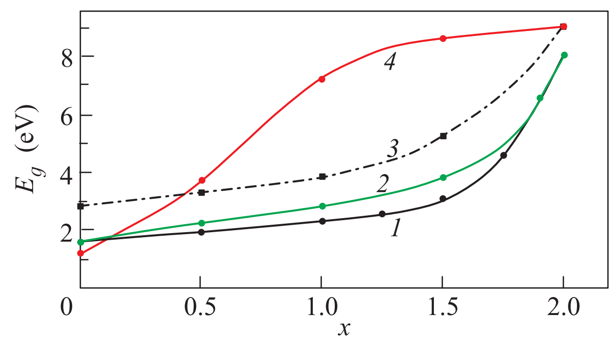

Рис. 3. Эволюция ширины запрещенной зоны SiO_x при переходе $Si \to SiO_x \to SiO_2$: *1* – эксперимент [22], *2* – наш расчет, *3* – [10], *4* – [9]

Из рисунка 3 видно, что наш расчет лучше совпадает с экспериментальными данными, чем результаты предыдущих расчетов.

Результат расчета высоты энергетических барьеров для электронов Φ^e и дырок Φ^h представлен на рис. 4.

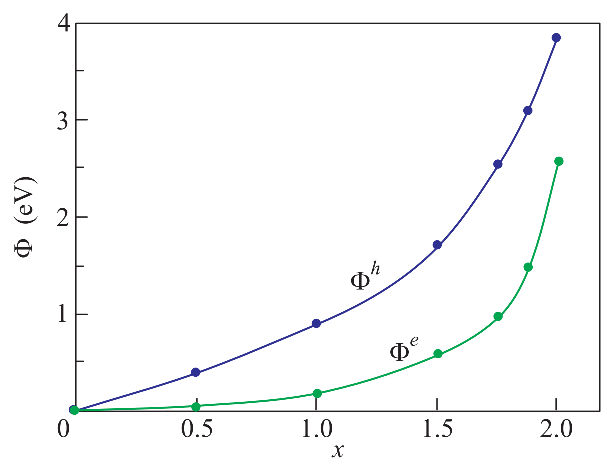

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость высоты барьера Φ для электронов $\Phi^e = Ec(x) - Ec(0)$ и для дырок $\Phi^h = E_v(0) - E_v(x)$ от x в SiO_x

В таблице 4 представлено сравнение расчитанных и экспериментальных высот барьера Φ при инжекции электронов Φ^e и для дырок Φ^h в SiO_2.

Таблица 4. Расчитанные и экспериментальные высоты барьеров для инжекции электронов и дырок в SiO_2

Φ (эВ)	Наш результат	Эксперимент [4]
Φ^e (эВ)	2.58	2.6
Φ^h (эВ)	3.85	3.8

В настоящей работе впервые рассчитаны энергетические барьеры инжекции электронов и дырок из кремния в оксид кремния переменного состава.

Показано, что изменение области локализации валентных электронов атомов кремния и кислорода играет важную роль в формировании электронной структуры SiO_x. С учетом этого изменения рассчитана электронная структура обогащенного кремнием оксида кремния SiO_x и ее зависимость от степени обогащения. Расчет проведен *ab initio* методом сильной связи в рамках модели ОБР без использования подгоночных процедур. Определено зарядовое состояние атомов кремния и кислорода в зависимости от степени обогащения кремнием оксида кремния.

Получена зависимость ширины запрещенной зоны SiO_x от параметра x.

Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Настоящая работа поддержана грантом РФФИ # 17-02-01827, грантом РНФ # 18-49-08001, грантом MOST # 107-2923-E-009-001-MY3, Тайвань.

1. Т. В. Перевалов, В. А. Гриценко, УФН **180**, 587 (2010).
2. N.-M. Park, S. H. Kim, G. Y. Sung, and S.-J. Park, Phys. Rev. Lett. **86**, 1355 (2001).
3. J. Borghetti, G. S. Snider, Ph. J. Kuekes, J. J. Yang, D. R. Stewart, R. S. Williams, Nature **464**, 873 (2011).
4. В. А. Гриценко, Д. Р. Исламов, *Физика Диэлектрических Пленок: Механизмы Транспорта Заряда и Физические Основы Приборов Памяти*, Параллель, Новосибирск (2017), с. 352.
5. M.-J. Lee, Ch. B. Lee, D. Lee, S. R. Lee, M. Chang, J. H. Hur, Y.-B. Kim, Ch.-J. Kim, D. H. Seo, S. Seo, U-In Chung, In-K. Yoo, and K. Kim, Nat. Mater. **10**, 625 (2011).
6. J. Yao, Zh. S. L. Zhong, D. Natelson, and J. M. Tour, Nano Lett. **10**, 4105 (2010).
7. G. Wang, Y. Yang, J. H. Lee, V. Abramova, H. Fei, G. Ruan, and E. L. Thomas, Nano Lett. **14**, 4694 (2014).
8. A. Mehonic, M. Buckwell, M. Bosman, and A. L. Shluger, Adv. Mater. **28**, 7486 (2016).
9. H. M. Kittur and A. Chin, Sci. Rep. **7**, 42375 (2017).
10. К. А. Насыров, С. С. Шаймеев, В. А. Гриценко, ЖЭТФ **136**, 910, (2011).
11. К. А. Насыров, В. А. Гриценко, УФН **183**, 1099 (2013).
12. K. Hubner, J. Non-Cryst. Solids **36**, 1011 (1980).
13. E. Martinez and F. Yndurain, Phys. Rev **24**, 5718 (1981).
14. М. В. Иванов, Т. В. Перевалов, В. Ш. Алиев, В. А. Гриценко, В. В. Каичев, ЖЭТФ **139**, 1182 (2011).
15. V. A. Svets, V. Sh. Aliev, D. V. Gritsenko, S. S. Shaimeev, E. V. Fedosenko, S. V. Rykhlitski, V. V. Atuchin, V. A. Gritsenko, V. M. Tapilin, and H. Wong, J. Non-Crystal. Solids **354**, 3025 (2008).
16. T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, S. B. Erenburg, A. M. Badalyan, H. Wong, and C. W. Kim, J. Appl. Phys. **101**, 053704 (2007).
17. A. A. Karpushin, A. N. Sorokin, I. Yu. Semenova, and M. Tomashek, Phys. Stat. Sol. (b) **136**, 331 (1986).
18. A. N. Sorokin, A. A. Karpushin, V. A. Gritsenko, and H. Wong, J. Non-Crystal. Solids **354**, 1531 (2008).
19. A. N. Sorokin, A. A. Karpushin, V. A. Gritsenko, and H. Wong, J. Appl. Phys. **105**, 073706 (2009).
20. А. Н. Сорокин, А. А. Карпушин, В. А. Гриценко, Письма в ЖЭТФ **98**, 801 (2013).
21. А. А. Карпушин, А. Н. Сорокин, В. А. Гриценко, Письма в ЖЭТФ **103**, 188 (2016).
22. W. A. Harrison, Phys. Rev. B **31**, 2121 (1982).
23. W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman and Company, San Francsco (1980).
24. M. I. Shaskol'skaya, *Crystallography*, Vysshaya Skola, Moscow (1976).
25. E. Holzenkampfer, F. W. Richter, J. Stuk, and U. Vogel-Grote, J. Non-Cryst. Solids **32**, 327 (1979).