

УДК 004.94:621.3.049.77-022.532

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИДА НИОБИЯ С ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫМИ ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

ГВОЗДОВСКИЙ Д. Ч., СТЕМПИЦКИЙ В. Р.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(г. Минск, Республика Беларусь)

E-mail: gvozдовsky@bsuir.by, vstem@bsuir.by

Аннотация. В работе представлены результаты квантово-механического компьютерного моделирования, проведенного с целью исследования электронных свойств структур на основе наноструктурированного оксида ниобия, для оценки возможности применения данных материалов в устройствах современной электроники. Расчеты фундаментальных свойств квазидвумерных материалов выполнялись с использованием современных первопринципных методов, основанных на теории функционала плотности. В качестве среды моделирования использовался программный пакет VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), который предназначен для выполнения квантово-механических расчетов. В результате моделирования установлены следующие характеристики структур на основе оксида ниобия: бездефектный кристалл Nb₂O₅ является немагнитным материалом с запрещенной зоной равной 2,2 эВ; параметры элементарной ячейки: a=3.873 Å, b=4.061 Å, c=6.827 Å; α=90.08°, β=106.47°, γ=90.00°; у наноструктурированного оксида ниобия с вакансией иона ниобия и иона кислорода происходит увеличение ширины запрещенной зоны на 0,76 и 0,21 эВ, соответственно. Прямозонный тип проводимости сохраняется у всех исследуемых структур на основе наноструктурированного оксида ниобия. Полученные результаты количественно и качественно характеризуют электронные свойства кристаллических структур на основе Nb₂O₅ и могут быть использованы при разработке методов расчетов основных электрофизических параметров перспективных компонентов электроники.

Abstract. The article presents the results of quantum-mechanical computer simulation. The purpose of studying the electronic properties of structures based on nanostructured niobium oxide to assess the possibility of using this group of materials in modern electronic devices. Calculations of the fundamental properties of crystals were performed using first-principle methods based on the density functional theory. The VASP software package (Vienna Ab initio Simulation Package) was used as the simulation tool, which is designed to perform quantum-mechanical calculations. As a result of the simulation, the following characteristics of structures based on niobium oxide were established: Nb₂O₅ bulk crystal is a non-magnetic material with a band gap of 2.2 eV; unit cell parameters: a=3.873 Å, b=4.061 Å, c=6.827 Å; α=90.08°, β=106.47°, γ=90.00°; for nanostructured niobium oxide with a vacancy of a niobium ion and an oxygen ion, the band gap increases by 0.76 and 0.21 eV, respectively. The direct-gap type of conductivity is retained for all structures under study based on nanostructured niobium oxide. The results obtained quantitatively and qualitatively characterize the electronic properties of crystal structures based on Nb₂O₅ and can be used to develop methods for calculating the basic electrophysical parameters of promising electronic components.

Благодарность. Представленные результаты получены в рамках выполнения задач задания 3.3.06 «Структурные, электрофизические и мемристорные свойства наноразмерных легированных донорными примесями оксидных пленок с эффектом резистивного переключения для элементов памяти ИМС» по ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», подпрограмма «Микро- и нанoeлектроника». Для проведения компьютерного моделирования использовался вычислительный кластер БГУИР.

Введение

Одним из новых направлений в создании микропроцессорных устройств являются мемристоры (ReRAM элементы), физические принципы работы которого заключаются в изменении внутреннего сопротивления при прохождении тока [1]. В качестве диэлектрика в устройствах с эффектом резистивного переключения в многослойных структурах может быть использован наноразмерный слой легированного пористого оксида ниобия [2].

Моделирование атомно-структурных и электронных свойств наноразмерных объектов, в частности наноструктурированного оксида ниобия, является неотъемлемым инструментарием при оптимизации не только состава соединения, но и при получении оптимальных свойств материалов нанoeлектроники. Использование численного эксперимента позволяет удешевить, упростить и ускорить процесс поиска оптимального решения, а в некоторых случаях, дать объяснение возникающим низкоразмерным эффектам.

Экспериментальные образцы ReRAM-устройств были созданы в 2008 году [3, 4]. В полученных устройствах высокоомный слой Nb_2O_5 , помещался между верхним электродом из вольфрама W и нижним электродом из платины Pt. Таким образом, в качестве примесных атомов замещения были выбраны платина и вольфрам.

Теоретическое изучение структурных и электронных свойств наноструктурированного оксида ниобия проводится при помощи современных *ab initio* методов моделирования и позволяет установить закономерности изменения электронных свойств наноструктурированного оксида ниобия для различных структурных модификаций, а также зависимости от состава и наличия других точечных дефектов. На основании полученных данных о закономерностях и зависимостях энергетической дисперсии в наноструктурах на основе оксида ниобия, в состав которого внедрены атомы примеси и дефекты типа «вакансия», «вакансионный кластер» можно сформулировать ряд рекомендаций по применению наноструктурированного оксида ниобия в качестве материала элемента конструкции ReRAM.

Методика проведения моделирования

В качестве среды моделирования структурных и электронных свойств наноструктурированного оксида ниобия использовался программный пакет VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [5], который предназначен для выполнения *ab initio* расчетов квантово-механическими методами [6]. Расчеты выполнялись на основании теории функционала плотности DFT (Density functional theory) [7]. Для учета электронных волновых функций выбран подход проекционных присоединенных волн PAW (Projector augmented-wave) [8].

Проведена структурная оптимизация наноструктурированного оксида ниобия с термически активированными точечными дефектами (структур, имеющих в своем составе: вакансии атомов кислорода, вакансии атомов ниобия, атомы замещения платины и вольфрама). Оптимизация геометрии исследуемых структур считалась достигнутой, когда изменение энергии между двумя шагами составляло менее 10^{-6} эВ. Электронные волновые функции учитывались с помощью базисного набора плоских волн с энергией обрезания 600 эВ. Для расчетов наноструктурированного оксида ниобия интегрирование в импульсном пространстве осуществлялось по сетке k-точек $7 \times 7 \times 1$, сгенерированной по Monkhorst-Pack-схеме [9].

Нахождение основных энергетические состояния наноструктурированного оксида ниобия с термически активированными точечными дефектами проходит в несколько шагов:

1) Построение $2 \times 2 \times 2$ суперячейки кристалла Nb_2O_5 . Для устранения влияния волновых функций друг на друга из-за особенностей реализации квантово-механических расчетов в программном комплексе (трансляции ячеек) в суперячейках создан вакуумный слой толщиной 15 Å вдоль кристаллографического направления Z;

2) Проводится ряд несамосогласованных расчетов для определения наиболее стабильных положений атомов в квазидвумерной структуре на основе Nb_2O_5 (интегрирование в импульсном пространстве осуществлялось по сетке k-точек $4 \times 4 \times 1$, сгенерированной по Monkhorst-Pack-схеме).

3) Создание в квазидвумерной структуре на основе Nb_2O_5 точечных дефектов (вакансии атомов кислорода, вакансии атомов ниобия, примесные атомы замещения платины и вольфрама). Проведение дополнительных расчетов для определения наиболее стабильных положений атомов в полученных структурах.

4) Проведение статических самосогласованных расчетов с привлечением метода тетраэдра и поправок Блоха для наноструктурированного оксида ниобия с термически активированными дефектами. Наименьшая разница между рассчитанными и экспериментальными значениями параметров кристаллических решеток соответствует функционалу Пердью-Бюрке-Эрнцерхофа в сочетании со схемой дисперсионной коррекции Грина и поправками Бекке-Джонсона (PBE-D3(BJ)) [10].

Результаты и их обсуждение

По результатам квантово-механического моделирования установлено, что бездефектный кристалл Nb_2O_5 является немагнитным материалом с запрещенной зоной равной 2,2 эВ. Энергия кристаллической решетки составляет -3,0 эВ на атом. Параметры элементарной ячейки: $a=3.873$ Å, $b=4.061$ Å, $c=6.827$ Å; $\alpha=90.08^\circ$, $\beta=106.47^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$. Бездефектный кристалл Nb_2O_5 относится к моноклинной кристаллической системе (группа симметрии $C2/m$).

Получены плотности электронных состояний для наноструктурированного бездефектного Nb_2O_5 и оксида ниобия с термически активированными точечными дефектами (вакансия атома кислорода,

вакансия атома ниобия, примесный атом замещения платины и примесный атом замещения вольфрама). На рисунке 1 представлена плотность электронных состояний для бездефектного квазидвумерного Nb₂O₅.

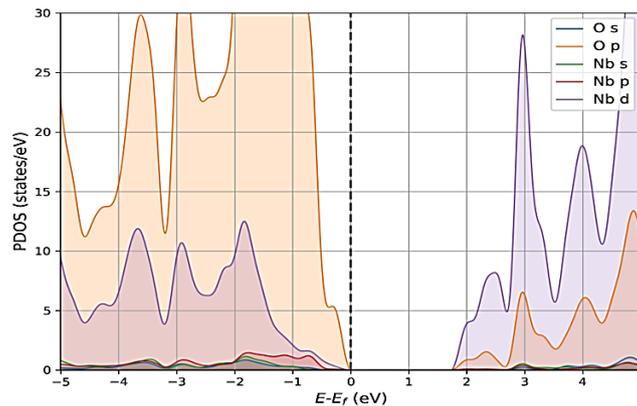


Рис. 1. Плотность электронных состояний бездефектного квазидвумерного Nb₂O₅

На рисунке 2 представлены плотности электронных состояний наноструктурированного оксида ниобия с точечными дефектами в виде вакансий атомов кислорода и ниобия.

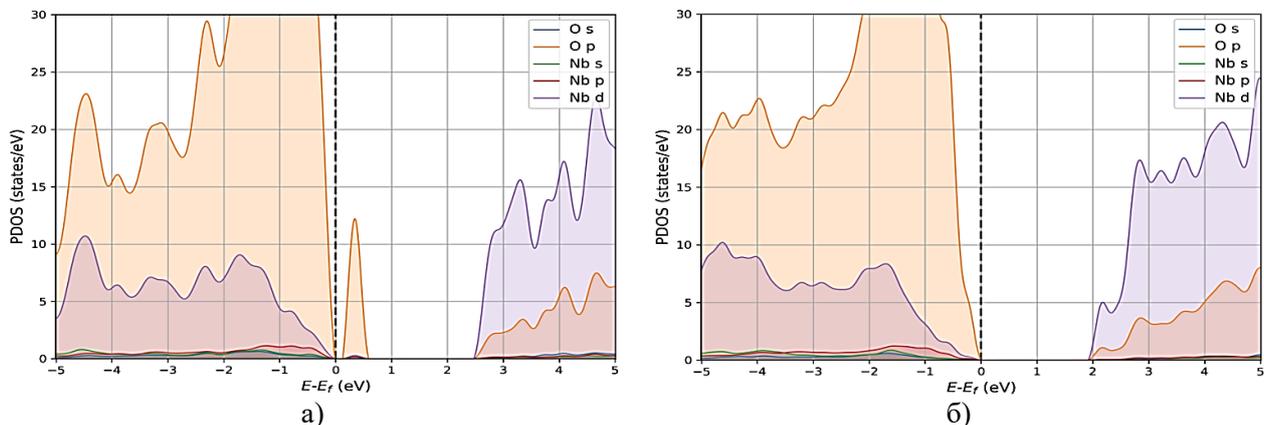


Рис. 2. Плотности электронных состояний наноструктурированного Nb₂O₅ с точечными дефектами: а – вакансия иона ниобия, б – вакансия иона кислорода

Как видно из рисунка 2(а) у наноструктурированного оксида ниобия с точечными дефектами в виде вакансии иона ниобия происходит увеличение ширины запрещенной зоны на 0,76 эВ по сравнению с бездефектным квазидвумерным Nb₂O₅. В запрещенной зоне кристалла оксида ниобия с вакансией иона Nb имеются дополнительные уровни ловушек с энергией 0,3-0,4 эВ, образованные нескомпенсированными *p*-электронами иона кислорода. Из рисунка 2(б) видно, что у наноструктурированного оксида ниобия с точечными дефектами в виде вакансии иона кислорода происходит увеличение ширины запрещенной зоны на 0,21 эВ по сравнению с бездефектным квазидвумерным Nb₂O₅. Установлено, что электронные состояния вблизи дна зоны проводимости заполнены в основном *d*-электронами ниобия, а электронные состояния вблизи потолка валентной зоны заполнены в основном *p*-электронами кислорода.

На рисунке 3 представлены плотности электронных состояний наноструктурированного оксида ниобия с точечными дефектами в виде примесных атомов замещения платины и вольфрама. Из рисунка 3(а) видно, что у наноструктурированного оксида ниобия с примесным атомом замещения платины происходит увеличение ширины запрещенной зоны на 0,47 эВ по сравнению с бездефектным квазидвумерным Nb₂O₅. В запрещенной зоне кристалла оксида ниобия с примесным атомом замещения платины имеются дополнительные уровни ловушек вблизи потолка валентной зоны с энергией 0,2-0,3 эВ, образованные нескомпенсированными *d*-электронами иона платины и *p*-электронами кислорода. Из рисунка 3(б) видно, что у наноструктурированного оксида ниобия с примесным атомом замещения вольфрама происходит увеличение ширины запрещенной зоны на 0,71 эВ по сравнению с бездефектным квазидвумерным Nb₂O₅.

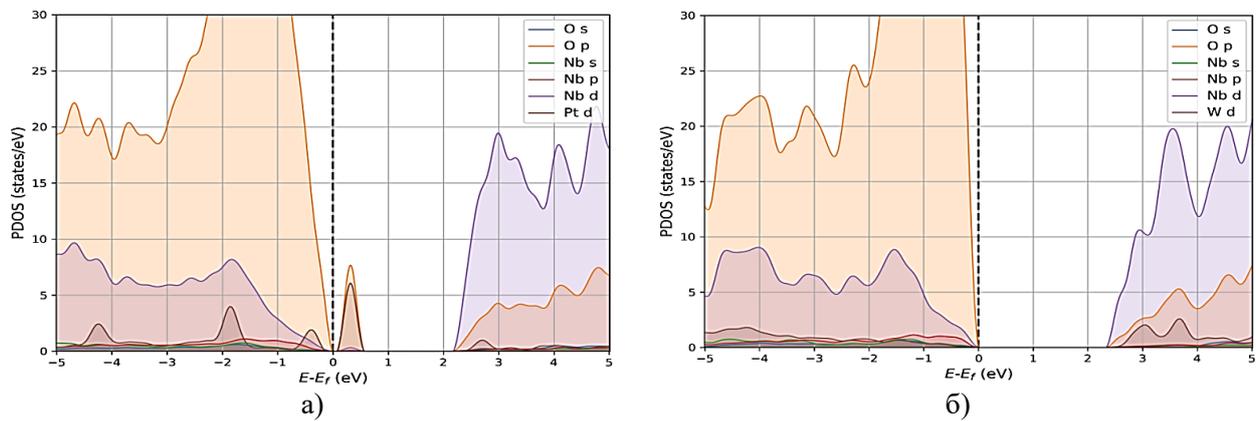


Рис. 3. Плотности электронных состояний наноструктурированного Nb_2O_5 с точечными дефектами: а – с примесным атомом замещения платины, б – с примесным атомом замещения вольфрама

Платина, в отличие вольфрама, в качестве примесного атома замещения оказывает большое влияние на окружающие ее атомы кислорода оксида ниобия. Это объясняется строением электронных оболочек атомов платины и вольфрама: $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^96s^1$ и $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^46s^2$, соответственно. У атома вольфрама $6s$ -оболочка заполнена полностью и не вступает во взаимодействие с электронами s - и p -электронами кислорода.

Заключение

С помощью *ab initio* моделирования структурных и электронных свойств наноструктурированного оксида ниобия с термически активированными точечными дефектами установлено, что кристаллы Nb_2O_5 с вакансиями иона ниобия и иона кислорода являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 2,96 и 2,41 эВ. В запрещенной зоне кристалла оксида ниобия с вакансией иона Nb имеются дополнительные уровни ловушек с энергией 0,3-0,4 эВ, образованные нескомпенсированными p -электронами иона кислорода. Для кристалла Nb_2O_5 с платиной в качестве примесного атома замещения характерен прямой переход с шириной запрещенной зоны 2,67 эВ. У кристалла оксида ниобия с примесью платины имеются дополнительные ловушечные уровни вблизи потолка валентной зоны, образованные свободными d -электронами платины.

Полученные результаты количественно и качественно характеризуют электронные свойства наноструктур на основе Nb_2O_5 с термически активированными точечными дефектами и могут быть использованы при разработке методов расчета основных электрофизических параметров перспективных ReRAM элементов на основе оксида ниобия по результатам *ab initio* моделирования без привлечения дорогостоящих экспериментов.

Список использованных источников

1. Strukov, D. B., Snider, G. S., Stewart, D. R. The missing memristor found. *Nature*, 2008; 453(7191): 80-83. DOI:10.1038/nature06932.
2. Kumar, S., Davila, N., Wang, Z. Spatially uniform resistance switching of low current, high endurance titanium–niobium-oxide memristors. *Nanoscale*, 2017; 9(5): 1793-1798. DOI:10.1039/c6nr07671h.
3. Liu, X., Nandi, S. K., Venkatachalam, D. K. Finite element modeling of resistive switching in Nb_2O_5 -based memory device. 2014 Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials & Devices, 2014. DOI:10.1109/commad.2014.7038711.
4. Liu, X., Sadaf, S. M., Park, S. Complementary Resistive Switching in Niobium Oxide-Based Resistive Memory Devices. *IEEE Electron Device Letters*, 2013; 34(2): 235-237. DOI:10.1109/led.2012.2235816
5. Kresse, G., & Furthmüller, J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 1996; 6(1): 15-50. DOI:10.1016/0927-0256(96)00008-0.
6. Hafner, J., & Kresse, G. The Vienna AB-Initio Simulation Program VASP: An Efficient and Versatile Tool for Studying the Structural, Dynamic, and Electronic Properties of Materials. *Properties of Complex Inorganic Solids*, 1997; 69-82. DOI:10.1007/978-1-4615-5943-6_10.
7. Parr, R. G., & Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
8. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1994; 50(24): 17953-17979. DOI: 10.1103/physrevb.50.17953.
9. Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 1976; 13(12): 5188-5192. DOI:10.1103/physrevb.13.5188.
10. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 2010; 132(15): 154104. DOI:10.1063/1.3382344.