

04,09

## Происхождение синей полосы люминесценции в оксиде циркония

© Д.В. Гуляев<sup>1</sup>, Т.В. Перевалов<sup>1,2</sup>, В.Ш. Алиев<sup>1</sup>, К.С. Журавлев<sup>1,2</sup>, В.А. Гриценко<sup>1,2</sup>,  
А.П. Елисеев<sup>3</sup>, А.В. Заблоцкий<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,  
Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
Новосибирск, Россия

<sup>4</sup> Московский физико-технический институт (Государственный университет),  
Долгопрудный, Россия

E-mail: timson@isp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 5 ноября 2014 г.

В окончательной редакции 14 января 2015 г.)

Проведено исследование спектров возбуждения фотолюминесценции и стационарной фотолюминесценции нестехиометрических пленок оксида циркония с высокой концентрацией вакансий кислорода. В спектрах фотолюминесценции полученных пленок доминирует полоса с энергией около 2.7 eV в синей области спектра. Интенсивность фотолюминесценции данной полосы увеличивается с ростом обеднения пленок оксида циркония кислородом. Максимум возбуждения синей полосы фотолюминесценции соответствует энергии 5.2 eV. Методом квантово-химического моделирования установлено, что пик оптического поглощения вакансии кислорода в кристаллическом оксиде циркония находится при энергии 5.1 eV. Анализ результатов показал, что синяя полоса фотолюминесценции 2.7 eV с пиком возбуждения вблизи 5.2 eV обусловлена вакансиями кислорода в оксиде циркония.

Работа выполнена в рамках соглашения № 14.575.21.0027 от 30.06.2014 г. о предоставлении субсидии Министерством образования и науки РФ, уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57514X0027. Моделирование выполнено на вычислительном кластере ИФП СО РАН.

### 1. Введение

Одним из стратегических направлений развития элементной базы кремниевой микро- и нанoeлектроники является применение диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью, таких как  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Ta_2O_5$  и др. [1,2]. Так, исследованный в настоящей работе оксид циркония ( $ZrO_2$ ) является многообещающим кандидатом на роль активной среды в элементах резистивной флэш-памяти нового поколения [3]. Известно, что оптические и транспортные свойства  $ZrO_2$ , как и других оксидных диэлектриков, определяются наличием в структуре дефектов, создающих локализованные состояния в запрещенной зоне. Помимо этого дефекты способны приводить к трансформации атомной структуры материала за счет снижения барьеров при переключении химических связей в термически активированных процессах, таких, например, как резистивное переключение [4].

Люминесцентная спектроскопия является информативным методом получения данных об электронной структуре дефектов в диэлектриках [5,6]. Известно, что для  $ZrO_2$  характерна люминесценция в синей области спектра с энергией около 2.7 eV [7–11], которая возбуждается при энергии около 5.2 eV [9–11]. Однако вопрос о происхождении синей люминесценции в  $ZrO_2$ , т.е. о том с каким дефектом она связана, остается открытым. Наиболее вероятными и распространенными

дефектами в оксидных диэлектриках являются кислородные вакансии [12]. Люминесценция кислородных вакансий характерна для многих оксидных диэлектриков, например  $SiO_2$  [13,14],  $Al_2O_3$  [15–17],  $HfO_2$  [10,18,19]. В работе [8] было показано, что синяя люминесценция оксида циркония обусловлена собственными дефектами. Таким образом, напрашивается предположение, что за синюю полосу люминесценции 2.7 eV оксида циркония ответственны кислородные вакансии. Однако в [10] утверждается, что пик люминесценции при 2.7 eV в  $ZrO_2$  не связан с кислородными вакансиями. В других работах природа этого пика не интерпретировалась.

Раскрыть происхождение люминесценции с энергией 2.7 eV в оксиде циркония в принципе может сравнение эксперимента с соответствующими *ab initio* теоретическими расчетами. Однако моделирование люминесценции дефектов в твердых телах из первых принципов — чрезвычайно сложная задача. В то же время современный уровень развития вычислительных методов и техники позволяет рассчитывать спектры оптического поглощения твердых тел. Для наиболее значимых и изученных диэлектриков, таких как  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ , установлено, что максимум оптического поглощения на кислородной вакансии совпадает с соответствующим максимумом спектра возбуждения люминесценции (СВЛ). Так, в  $SiO_2$  вакансия кислорода имеет полосу люминесценции 4.4 eV и возбуждения этой полосы с максимумом 7.6 eV [13,14].

Спектр оптического поглощения  $\text{SiO}_2$  имеет максимум также при 7.6 eV [14,20]. В  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вакансии кислорода имеют полосу люминесценции 3.0 eV, которая возбуждается при 6.0 eV [15–17]. В работах [16,17] показано, что полоса возбуждения люминесценции вакансии кислорода в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  совпадает с максимумом оптического поглощения вакансии кислорода (6.0 eV).

Несмотря на многочисленные *ab initio* исследования электронной структуры кислородных вакансий в  $\text{ZrO}_2$  [21–25], спектр оптического поглощения данного дефекта не моделировался. Экспериментально оптические свойства кислородных вакансий в оксиде циркония также не изучались.

Таким образом, цель настоящей работы заключается в проверке гипотезы, состоящей в том, что кислородные вакансии ответственны за синюю полосу люминесценции 2.7 eV в оксиде циркония, посредством сопоставления экспериментальных спектров возбуждения синей люминесценции пленок оксида циркония, обедненных кислородом, с теоретическими спектрами оптического поглощения кристаллического оксида циркония с кислородными вакансиями.

## 2. Методика эксперимента

Для исследования пленок, содержащих вакансии кислорода, синтезировался нестехиометрический оксид циркония ( $\text{ZrO}_x$ ), обедненный кислородом ( $x \leq 2$ ). Пленки  $\text{ZrO}_x$  осаждались на кремний методом ионно-лучевого распыления-осаждения. Подложка размещалась вблизи мишени из металлического циркония (содержание Zr > 99.6 at.%). Мишень распылялась пучком ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 1.2 keV и плотностью тока 1.5 mA/cm<sup>2</sup>. Одновременно в область мишени и подложки подавался кислород высокой чистоты (> 99.999%). Поток распыленных частиц от мишени падал на поверхность подложки, образуя пленку  $\text{ZrO}_x$ . При фиксированной плотности ионного тока на мишень стехиометрия пленок (величина  $x$ ) задавалась парциальным давлением кислорода в ростовой камере. Давление кислорода в ростовой камере варьировалось для различных образцов в диапазоне  $0.44 \cdot 10^{-3}$ – $3.7 \cdot 10^{-3}$  Pa. Пленки  $\text{ZrO}_x$  выращивались при комнатной температуре. По данным электронной дифракции полученные пленки  $\text{ZrO}_x$  являются аморфными. Толщина пленок по эллипсометрическим измерениям варьировалась для разных образцов в интервале 70–90 nm.

Для возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) использовались азотный лазер с максимальной мощностью возбуждения 50 mW и длиной волны 337 nm (3.7 eV), а также четвертая гармоника от лазера на Nd:YAG с максимальной мощностью возбуждения 2 mW на длине волны 263 nm (4.7 eV). Диаметр лазерного пучка на образце составлял около 300  $\mu\text{m}$ . При возбуждении азотным лазером регистрация ФЛ проводилась с помощью двойного дифракционного монохроматора, осна-

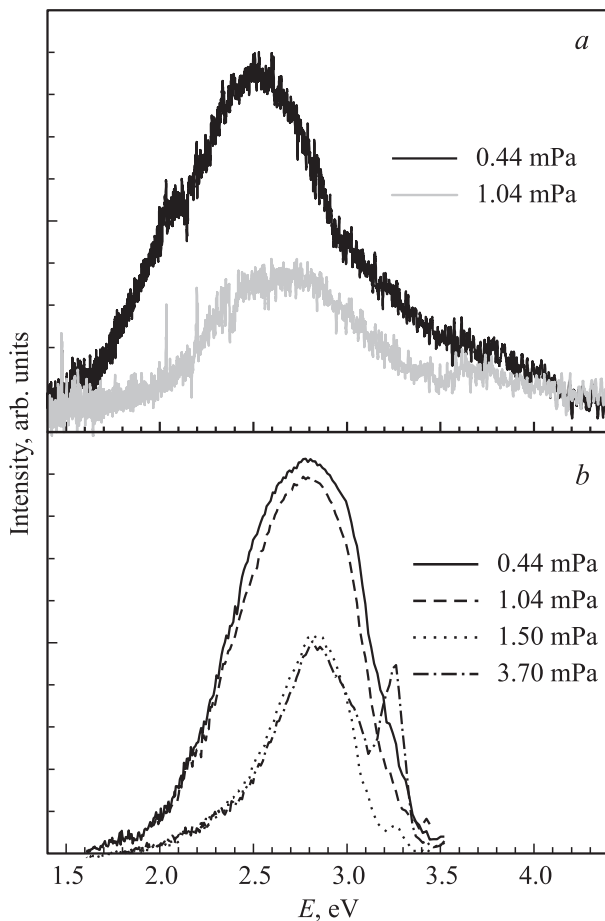
щенного охлаждаемым фотоэлектронным умножителем с фотокатодом типа S-1, работающим в режиме счета фотонов с разрешением по времени. При возбуждении Nd:YAG-лазером регистрация ФЛ проводилась спектрографом на основе одинарного дифракционного монохроматора, оснащенного кремниевой ПЗС-матрицей (ПЗС — прибор с зарядовой связью). Измерения проводились при комнатной температуре.

СВЛ записывались на спектрометре, где в качестве источника излучения использовалась дейтериевая лампа ДДС400 и длина волны сканировалась с помощью дифракционного монохроматора МДР2. Луч фокусировался в пятно диаметром около 2 mm; нужный диапазон свечения выделялся с помощью светофильтра из набора цветного стекла. В случае полосы 2.7 eV использовался фильтр СС5, пропускающий в диапазоне 2.4–3.2 eV с максимумом пропускания около 2.9 eV. Полученные СВЛ нормировались на распределение квантов в спектре лампы после прохождения монохроматора с помощью салицилата натрия, который имеет постоянный квантовый выход в нужном спектральном диапазоне.

Моделирование осуществлялось в программном пакете Quantum-ESPRESSO в рамках теории функционала плотности в модели периодических суперъячеек [26]. Использовались гибридные обменно-корреляционные функционалы B3LYP, корректно описывающие значение ширины запрещенной зоны  $\text{ZrO}_2$ . В расчетах учитывались  $4s^2 4p^6 5s^2 5d^2$ -электроны для атомов Zr и  $2s^2 2p^4$ -электроны для атомов O. В качестве базисных волновых функций использовались плоские волны с энергией отсечки 60 Ry, обеспечивающей порог сходимости по полной энергии 0.005 eV/atom. Вакансии кислорода моделировались удалением одного атома кислорода с последующей релаксацией всех атомов в кубической 81-атомной суперъячейке оксида циркония (*c*- $\text{ZrO}_2$ ). Выбор кубической фазы обусловлен простотой ее структуры и тем фактом, что электронные свойства определяются главным образом сортом атомов и ближним порядком.

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры стационарной ФЛ пленок  $\text{ZrO}_x$ , синтезированных при различном давлении кислорода, при возбуждении Nd:YAG-лазером (а), а также азотным лазером (б). В спектрах ФЛ всех образцов наблюдается широкая полоса ФЛ с положением максимума 2.6–2.8 eV. Спектры излучения различных образцов  $\text{ZrO}_x$  незначительно сдвинуты относительно друг друга (и среднего максимума 2.7 eV), что может быть объяснено их разной стехиометрией. В спектрах ФЛ образцов, полученных при высоком давлении кислорода в ростовой камере ( $1.5 \cdot 10^{-3}$  и  $3.7 \cdot 10^{-3}$  Pa), помимо полосы ФЛ с максимумом вблизи 2.7 eV дополнительно появляется узкая полоса ФЛ с максимумом при 3.27 eV (380 nm) (рис. 1, б). Похожий пик ФЛ пленок оксида



**Рис. 1.** Спектры ФЛ пленок  $ZrO_x$ , выращенных при различных давлениях кислорода, измеренные при возбуждении Nd:YAG- (*a*) и  $N_2$ -лазерами (*b*).

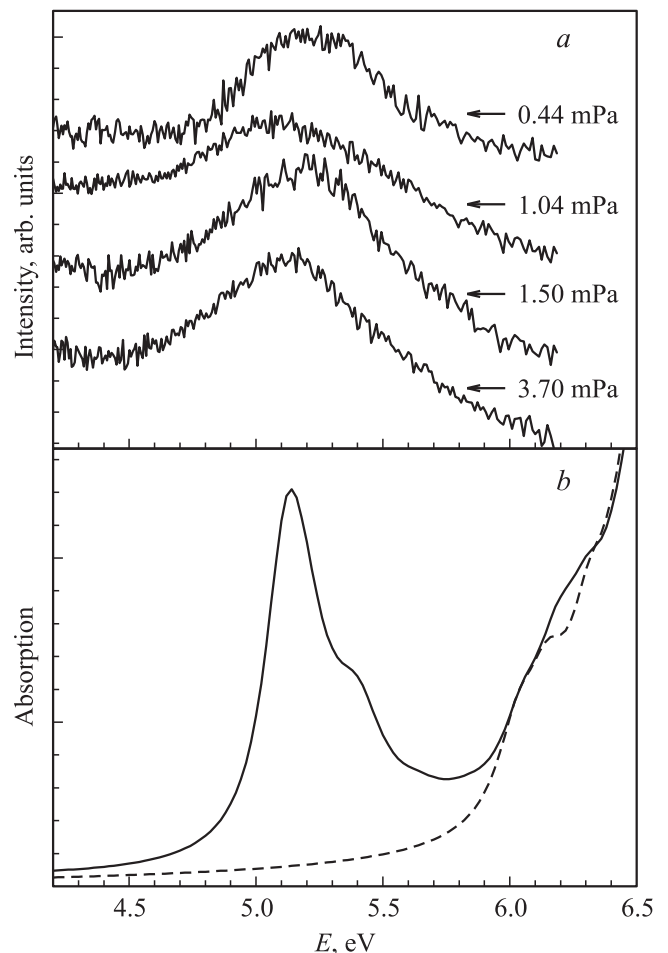
циркония с максимумом  $3.17\text{ eV}$  наблюдался ранее в работе [11]. Авторы не дают однозначной интерпретации этого пика, однако предполагают, что он обусловлен заряженными кислородными вакансиями.

Спектры возбуждения люминесценции пленок  $ZrO_x$ , синтезированных при разном давлении кислорода, имеют максимум при энергии  $5.1\text{--}5.2\text{ eV}$  (рис. 2, *a*). Поскольку синяя ФЛ  $ZrO_x$  возбуждается энергией кванта меньшей значения ширины запрещенной зоны оксида циркония, равной  $5.5\text{--}5.6\text{ eV}$  [27,28], можно сделать вывод, что ФЛ с энергией  $2.7\text{ eV}$  обусловлена излучательными переходами на дефектах, которые имеют электронные состояния в запрещенной зоне.

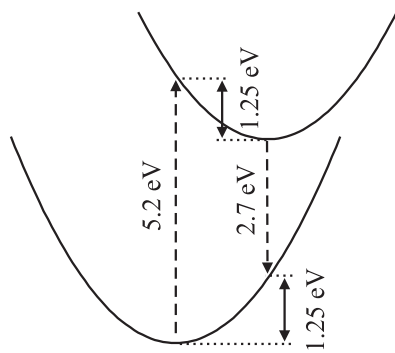
На рис. 2, *b* представлены расчетные спектры оптического поглощения кубической фазы оксида циркония для бездефектного кристалла и кристалла с кислородными вакансиями. Наличие кислородных вакансий приводит к появлению в спектре поглощения  $c\text{-}ZrO_2$  пика при  $5.1\text{ eV}$ . Положение теоретически рассчитанного максимума оптического поглощения  $5.1\text{ eV}$  хорошо согласуется с положением экспериментально определенного пика СВЛ  $5.2\text{ eV}$  в аморфных нестехиометрических

пленках оксида циркония. Таким образом, можно сделать вывод, что синяя ФЛ при  $2.7\text{ eV}$  в оксиде циркония обусловлена вакансиями кислорода.

Сопоставление теоретических данных, полученных для кубической фазы оксида циркония, с экспериментальными данными для аморфных пленок оправдывается тем фактом, что электронная структура определяется главным образом сортом атомов и ближним порядком. На рис. 2, *a* можно увидеть наличие заметной интенсивности в спектрах возбуждения синей полосы ФЛ при энергиях, значительно меньших  $5.2\text{ eV}$ . Ранее эта особенность СВЛ оксида циркония не наблюдалась, и ее идентификация не входила в задачи настоящей работы. В расчетном оптическом спектре поглощение в этом диапазоне энергий кванта отсутствует. Строго говоря, оптическое поглощение и возбуждение люминесценции — разные физические явления. Известно лишь, что совпадают максимумы этих спектров, обусловлен-



**Рис. 2.** *a*) Спектры возбуждения ФЛ полосы  $2.7\text{ eV}$  пленок  $ZrO_x$ , выращенных при различных давлениях кислорода. *b*) Рассчитанные из первых принципов спектры оптического поглощения  $c\text{-}ZrO_2$  с кислородной вакансией (сплошная кривая) и бездефектного кристалла (штриховая кривая). Для наглядности кривые смещены по оси интенсивности с сохранением масштаба



**Рис. 3.** Конфигурационная диаграмма оптических переходов на нейтральной кислородной вакансии в оксиде циркония. Стрелками обозначены переходы из основного заполненного состояния в возбужденное незаполненное состояние (5.2 eV), а также излучательный переход с энергией 2.7 eV.

ные кислородными вакансиями. Наконец, несовпадение расчета и эксперимента может быть обусловлено несовершенством используемой теоретической модели.

В теоретическом спектре оптического поглощения помимо основного пика при 5.1 eV также имеется пик при энергии 5.4 eV (рис. 2, b). Интересно отметить, что в работе [27] спектр оптического поглощения кубической фазы оксида циркония, стабилизированного иттрием, имеет широкий пик поглощения при энергии вблизи 5 eV. В то же время в [9] спектр оптического поглощения пленок демонстрирует пик при энергии 5.4 eV.

Как видно из рис. 1, максимальная интенсивность ФЛ данной полосы возрастает при уменьшении давления кислорода, при котором выращивались пленки  $ZrO_x$ . Эта зависимость свидетельствует о том, что полоса 2.7 eV связана с вакансиями кислорода, поскольку при повышении давления кислорода в ростовой камере состав слоев  $ZrO_x$  приближается к стехиометрическому и концентрация вакансий кислорода в пленках уменьшается.

На рис. 3 представлена конфигурационная диаграмма оптических переходов для нейтральной вакансии кислорода в оксиде циркония. Показаны основное и возбужденное состояния дефекта. Вертикальный переход с энергией 5.2 eV соответствует оптическому возбуждению электрона из равновесного основного состояния в возбужденное состояние, а переход с энергией 2.7 eV — релаксации из возбужденного в основное состояние. Термическую энергию ловушки ( $W_t$ ) для кислородной вакансии в оксиде циркония можно оценить по эмпирическому правилу, утверждающему, что она составляет половину от стоксового сдвига люминесценции:  $W_t = 1.25$  eV. Полученный нами результат хорошо согласуется с имеющимися литературными данными. Так, теоретически рассчитанное значение  $W_t$  для отрицательно заряженных кислородных вакансий в оксиде циркония составило 1.23 eV [24], а экспериментально определенное исходя из транспортных измерений — 1.15 eV [29]. Такое совпадение указывает на то, что

именно вакансии кислорода в  $ZrO_2$  выступают в качестве ловушки, ответственной за транспорт носителей заряда в оксиде циркония.

## 4. Заключение

Таким образом, сопоставление экспериментально полученных спектров возбуждения люминесценции 2.7 eV нестехиометрических аморфных пленок оксида циркония с расчетными спектрами оптического поглощения  $ZrO_2$  с кислородными вакансиями позволило нам косвенным путем идентифицировать дефект, ответственный за синюю люминесценцию  $ZrO_2$ . Показано, что синяя ФЛ с энергией 2.7 eV и соответствующая ей полоса возбуждения 5.2 eV в оксиде циркония обусловлены оптическими переходами на вакансиях кислорода. Установлено, что интенсивность люминесценции с энергией 2.7 eV возрастает с увеличением степени обеднения кислородом оксида циркония (увеличением концентрации вакансий кислорода). Оценка значения термической энергии ловушки 1.25 eV в оксиде циркония согласуется с соответствующими литературными данными для кислородных вакансий.

## Список литературы

- [1] J. Robertson. Rep. Progr. Phys. **69**, 327 (2006).
- [2] Т.В. Перевалов, В.А. Гриценко. УФН **180**, 587 (2010).
- [3] H. Zhang, B. Gao, B. Sun, G. Chen, L. Zeng, L. Liu, X. Liu, J. Lu, R. Han, J. Kang, B. Yu. Appl. Phys. Lett. **96**, 123 502 (2010).
- [4] J. Borghetti, G.S. Snider, P.J. Kuekes, J.J. Yang, D.R. Stewart, R.S. Williams. Nature **464**, 873 (2010).
- [5] R. Tohmon, Y. Shimogaichi, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama. Phys. Rev. Lett. **62**, 1388 (1989).
- [6] H. Hosono, H. Kawazoe, N. Matsunami. Phys. Rev. Lett. **80**, 317 (1998).
- [7] М.В. Заморянская, Б.Е. Бураков. Неорган. материалы **36**, 1011 (2000).
- [8] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, J. Grabis, W. Lojkowski. J. Lumin. **131**, 2058 (2011).
- [9] J. Aarik, H. Mandar, M. Kirm. Proc. Estonian Acad. Sci. Phys. Math. **52**, 289 (2003).
- [10] T. Ito, M. Maeda, K. Nakamura, H. Kato, Y. Ohki. J. Appl. Phys. **97**, 054 104 (2005).
- [11] K. Joy, I.J. Berlin, P.B. Nair, J.S. Lakshmi, G.P. Daniel, P.V. Thomas. J. Phys. Chem. Solids **72**, 673 (2011).
- [12] M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer. Surf. Sci. Rep. **62**, 219 (2007).
- [13] C.V. Gee, M. Kastner. Phys. Rev. Lett. **42**, 1765 (1979).
- [14] V.A. Gritsenko, H. Wong. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **36**, 129 (2011).
- [15] K.H. Lee, J.H. Crafword, Jr. Phys. Rev. B **19**, 3217 (1979).
- [16] Т.В. Перевалов, О.Е. Терешенко, В.А. Гриценко, В.А. Пустоваров, А.Р. Yelisseyev, С. Park, J.H. Han, C. Lee. J. Appl. Phys. **108**, 013 501 (2010).

- [17] А.А. Расторгуев, А.П. Елисеев, В.Н. Снытников, В.А. Пустоваров, В.О. Стояновский. Синтез, свойства и применение диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью в кремниевых приборах. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2001). С. 54–92.
- [18] A.A. Rastorguev, V.I. Belyi, T.P. Smirnova, M.V. Zamoryanskaya, L.V. Yakovkina, V.A. Gritsenko, H. Wong. *Phys. Rev. B* **76**, 235 315 (2007).
- [19] T.V. Perevalov, V. Sh. Aliev, V.A. Gritsenko, A.A. Saraev, V.V. Kaichev, E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 071 904 (2014).
- [20] H. Hosono, Y. Abe, H. Imagawa, H. Imai, K. Arai. *Phys. Rev. B* **44**, 12 043 (1991).
- [21] A.S. Foster, V.B. Sulimov, F.L. Gejo, A.L. Shluger, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. B* **64**, 224 108 (2001).
- [22] J.X. Zheng, G. Ceder, T. Maxisch, W.K. Chim, W.K. Choi. *Phys. Rev. B* **75**, 104 112 (2007).
- [23] C. Arhammar, C.M. Araujo, R. Ahuja. *Phys. Rev. B* **80**, 115 208 (2009).
- [24] P.J. Shen, S.P. Jiang, K.P. Ong, W.Z. Ding, P.-L. Mao, X.G. Lu, C.H. Li, P. Wu. *J. Alloys Comp.* **506**, 898 (2010).
- [25] J.-H. Hur, S. Park, U.-I. Chung. *J. Appl. Phys.* **112**, 113 719 (2012).
- [26] P. Giannozzi, S. Baroni, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, Ch. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Uniari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 395 502 (2009); arXiv: 0906.2569; <http://www.pwscf.org/>
- [27] I. Kosacki, V. Petrovsky, H.U. Anderson. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 341 (1999)
- [28] V.V. Afanas'ev, A. Stesmans. *J. Appl. Phys.* **102**, 081 301 (2007).
- [29] G. Jegert, A. Kersch, W. Weinreich, U. Schröder, P. Lugli. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 62 113 (2010).