

Квантово-химическое моделирование некоторых реакций между нестехиометрическими кластерами  $Si_nO_m$ Н. В. Евстратов<sup>1,2</sup>, И. В. Матюшкин<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Московский физико-технический институт, Москва, Россия<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт молекулярной электроники, Москва, Россия

К настоящему времени накоплен большой опыт квантово-химических расчетов, прежде всего, в моделировании структуры био- и органических полимеров и молекул. Однако гораздо меньшее число работ посвящено соединениям кремния [1]. Есть некоторые работы по расчетам субоксидов и диоксида кремния [2]. Эти материалы являются перспективными для следующих приложений: резистивная память, в основе которой лежат фазовые превращения в пленке  $SiO_x$  (формирование проходящего канала под действием импульса напряжения); ультратонкий слой подзатворного  $SiO_2$  и high-k диэлектрики в субмикронных МДП транзисторах (субоксиды кремния при этом не теряют своего значения ввиду наличия буферного слоя);  $Si/SiO_2$ -сверхрешетки и системы nc- $Si/SiO_2$ , используемых в светодиодах и как плавающий затвор во флеш-памяти.

За отправную точку нами выбрана область резистивной памяти. Формирование проводящего канала, операции записи и считывания обычно объясняются термически активированными окислительно-восстановительными реакциями, причем локальный нагрев имеет джоулеву природу при протекании токов. В [3] экспериментально показано, что толщина слоя  $SiO_x$  (в диапазоне от 10 до 200 нм) не влияет на напряжение переключения в низкоомное состояние, которое определяется свойствами оксида кремния и несущественно зависит от материала электродов. В настоящей работе окислительно-восстановительные реакции рассматриваются как взаимодействия (быть может, и гипотетическое) различных кластеров  $Si_nO_m$ . Очевидно, что существуют две крайних формы стехиометрических кластеров –  $Si_5$  и  $SiO_4$ , которые соответствуют идеальным материалам кремния и диоксида кремния. Актуальна задача квантово-химического моделирования взаимодействия двух таких кластеров с образованием кластеров промежуточной стехиометрии по конкурирующим направлениям:



Были рассчитаны крайние формы стехиометрических кластеров -  $Si_5$ ,  $SiO_4$  и  $(SiO_4)_4$ . Мотивацией расчёта было сравнение характеристик тетраэдров  $Si_5$  и  $SiO_4$  в объемном материале кремния и диоксида кремния и в пределах малых кремниево-кислородных кластеров той же стехиометрии. В случае субоксидов сравнивалась величина эффективного заряда на ионе кислорода, например, в кристаллическом кварце она составляет  $(0.98 - 1.02)e^-$ , в кристобалите  $0.94e^-$ , а в стеклообразном кремнезёме  $(0.47-0.56)e^-$ . В нашем случае для  $(SiO_4)_4$  расчет показывает  $0.864e^-$ , а для  $SiO_4$  значение сильнее отличается от табличных –  $0.737e^-$ , что логично, так как с увеличением количества ячеек структура приближается к кристаллической. В целом, результаты хорошо согласуются с литературными данными, что оправдывает моделирование с насыщением оборванных связей атомами фиктивных водородов. Значения длин связей исследуемых структур хорошо согласуются с известными данными [4]. Столкновение электронов с атомами кластеров приводит к неравновесности системы и в окрестности проводящего филамента придают условный смысл энергии Гиббса как критерия протекания химической реакции.

Также проводились расчеты кластеров промежуточной стехиометрии (рис. 1) для реакций (1,2). Считалась энергия Гиббса при разных температурах. Для обеих реакций значения положительны: например, для реакции (1) при  $T = 400K$   $\Delta G = 73$  кДж/моль, для

(2)  $\Delta G = 91$  кДж/моль, а при  $T = 800$  К для (1)  $\Delta G = 77,5$  кДж/моль, для (2)  $\Delta G = 75,5$  кДж/моль. Для реакции (2) при температурах выше  $T = 1200$  К значение энергии Гиббса резко падает вплоть до  $\Delta G \sim 30$  кДж/моль, для реакций (1) оно незначительно растет. Результаты на порядок меньше табличных значений для термического окисления кремния [5], что говорит о высокой степени обратимости реакций (1,2).

Таким образом, подтверждается протекание реакции диспропорционирования нестехиометрических кластеров в кластеры, соответствующие стехиометрии чистого кремния и чистого  $\text{SiO}_2$ , что не исключает и протекания обратной реакции в специфических термоэлектрических условиях, а значит, теоретически обосновывает экспериментально наблюдаемый мемристивный эффект.

### Литература

1. *Gritsenko V.A, Wong H.* Atomic and Electronic Structures of Traps in Silicon Oxide and Silicon Oxynitride. - Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2011. - V. 36, N. 3. – P. 129-147
2. *Zang Q.J., Su Z.M., Lu W.C., Wang C.Z., Ho K.M.* Oxidation pattern of small silicon oxide clusters: structure and stability of  $\text{Si}_6\text{O}_8$ . - J Phys Chem A. – 2006. – N. 110. – P. 8151-8157
3. *Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J. M.* Intrinsic resistive switching and memory effects in silicon oxide. - Appl Phys A. – 2011. – N. 102. – P. 835–839
4. *Daniele U. R., Cagli I. C., Lacaita A. L.* Self-Accelerated Thermal Dissolution Model for Reset Programming in Unipolar Resistive-Switching Memory (RRAM) Devices. - IEEE Transactions on Electron Devices. – 2009. - V. 56, N. 2. – P. 193-200
5. *Гавриков А.В.* Многоуровневое моделирование физико-химических процессов на межфазных границах в системах металл-оксид-полупроводник. - Автореферат на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. - М.: Центр фотохимии РАН, 2014 – 26 с.

Рис. 1. Нестехиометрические кластеры  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{OH}_{10}$  и  $\text{Si}_2\text{O}_3\text{H}_6$ . Атомы кремния, кислорода и водорода изображены с одной, тремя полосками и без полосок, соответственно. Указаны длины связей между атомами.

