

МЕХАНИЗМ ПОПЕРЕЧНОГО ТРАНСПОРТА ЗАРЯДА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

Д. Р. Исламов^{a,b*}, Т. В. Перевалов^a, А. А. Гисматулин^a, И. А. Азаров^a,

Е. В. Спесивцев^a, В. А. Гриценко^{a,c}

^a Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

^b Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, Россия

^c Новосибирский государственный технический университет
630073, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 1 июля 2022 г.,
после переработки 2 ноября 2022 г.
Принята к публикации 2 ноября 2022 г.

Изучен механизм поперечного транспорта заряда через многослойный гексагональный нитрид бора (h-BN) в структурах металл–диэлектрик–полупроводник. Экспериментальные данные по транспорту проанализированы в рамках различных моделей переноса заряда в диэлектриках. Показано, что транспорт заряда через h-BN описывается моделью фонон-облегченного туннелирования между нейтральными ловушками. Определены значения термической и оптической энергий фонон-связанных ловушек в h-BN. Из анализа транспортных измерений, рентгеновских фотоэлектронных спектров и электронной структуры собственных дефектов в h-BN, рассчитанной методом *ab initio*, установлено, что наиболее вероятным дефектом, ответственным за транспорт заряда в h-BN, является дивакансия бор–азот. При этом транспорт заряда осуществляется электронами.

DOI: 10.31857/S0044451023030112
EDN: QEYVJE

1. ВВЕДЕНИЕ

Гексагональный нитрид бора (h-BN) является слоистым диэлектрическим материалом с широкой запрещенной зоной 5.5–6 эВ [1], перспективным для использования в качестве диэлектрика в различных твердотельных и гибких микроэлектронных устройствах [2–4]; в элементах резистивной памяти [5]; генераторах истинно случайных чисел [6, 7]; электронных синапсах для нейроморфных систем [8]. Однако перенос заряда через ультратонкие диэлектрические слои h-BN при приложении электрического напряжения до сих пор изучен недостаточно. А это — ключевое свойство диэлектрического материала, определяющее надежность и срок службы элект-

ронных устройств. Решение этой задачи является актуальным для внедрения h-BN в производство электронных элементов при дальнейшем масштабировании технологических процессов.

Транспорт заряда поперек механически расслоенных чешуек h-BN при толщине пленок 1–31 монослоев изучался в работе [9] с использованием методики проводящей атомно-силовой микроскопии (АСМ) [10]. Авторы отметили, что при толщинах слоев более 1 нм ток через h-BN описывается туннелированием через треугольный барьер по Фаулеру–Нордгейму, а в случае сверхтонких пленок (моно-, двойные и тройные слои) экспериментальные данные при малых напряжениях описываются моделью прямого туннелирования (через трапециевидный барьер) с переходом в туннелирование по Фаулеру–Нордгейму по мере повышения напряжения. Высота потенциального барьера для электронов на границе Si/h-BN была оценена в 3.07 эВ [9], что сравнимо с 3.2 эВ для Si/SiO₂ [11]. Следует от-

* E-mail: damir@isp.nsc.ru, d.islamov@g.nsu.ru

метить, что применение методики проводящей АСМ может приводить к ложному обнаружению туннелирования через трапецевидный либо треугольный барьер из-за ограниченности сканируемой площади (примерно 50 нм^2 [12]) механически расслоенных чешуек h-BN, которые имеют малое количество точечных дефектов.

В настоящее время для синтеза слоев h-BN в электронных приборах широко используется метод химического осаждения из парогазовой фазы (chemical vapour deposition, CVD) [13]. Данный метод широко применяется в полупроводниковой промышленности, он дешевле и приводит к меньшему количеству точечных дефектов в h-BN по сравнению с образцом h-BN, полученным магнетронным распылением или молекулярно-лучевой эпитаксией [13, 14]. Однако для h-BN, синтезированного методом CVD, концентрация точечных дефектов (вакансий, примеси, оборванных связей и т. п.) существенно выше, чем в механически расслоенном h-BN. В свою очередь, высокая концентрация дефектов в h-BN приводит к большим токам утечки и, как следствие, к снижению производительности приборов при использовании h-BN в качестве пассивного или активного диэлектрика [15, 16].

Целью настоящей работы является выявление механизмов переноса заряда через h-BN (перпендикулярно слоям), синтезированного методом CVD, а также выяснение природы дефектов, ответственных за данную проводимость.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые в работе образцы представляли собой структуры металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) Ag/h-BN/Si. Многослойный h-BN толщиной 5–7 нм (17–19 слоев) был выращен на поликристаллической медной фольге методом CVD [17]. Далее h-BN был перенесен на подготовленные подложки p-Si ($2\text{--}4 \text{ мОм} \cdot \text{см}$) с использованием стандартного метода переноса через жидкость [17]. Верхние Ag-электроды толщиной 50 нм были нанесены на образцы h-BN/p-Si с помощью электронно-лучевого испарителя и теневой маски. Схематичное изображение полученных структур приведено на рис. 1а. Фотография пленки h-BN на подложке и напыленных контактных площадок приведена на рис. 1б. Видно, что пленка h-BN на части подложки образца повреждена. Поэтому для транспортных измерений использовалась группа контактов с поперечными размерами $50 \times 50 \text{ мкм}^2$.

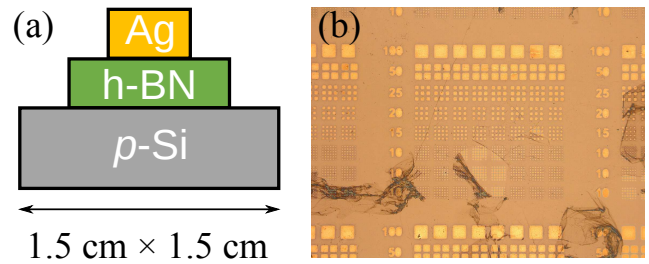


Рис. 1. МДП-структуры Ag/h-BN/Si: а — схематичное изображение поперечного среза; б — фотография пленки h-BN и контактных площадок. Числа в столбцах слева от структур соответствуют линейным размерам контактов в микрометрах

Морфология структур Ag/h-BN/p-Si контролировалась методами сканирующей АСМ (не приведено) и сканирующей эллипсометрии. 2D-профили толщины (d) и показателя преломления (n) h-BN на Si-подложке исследовались с помощью сканирующего монохроматического эллипсометра «Микроскан» (ИФП СО РАН, Новосибирск) [18]. Эллипсометрические углы Ψ и Δ измерялись при длине волны света $\lambda = 632.8 \text{ нм}$; угол падения луча на образец $\varphi = 60^\circ$. Пространственное разрешение прибора примерно 10 мкм (по осям x и y). Шаги сканирования по осям составляли 0.05 мм (x) и 0.02 мм (y). Измеренные значения эллипсометрических углов в каждой точке использовались для решения обратной задачи эллипсометрии. Для эллипсометрических расчетов далее использовалась оптическая модель: поглощающая подложка (Si) – прозрачная пленка (h-BN) – среда.

Измерение рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) h-BN проводилось на спектрометре SPECS (Германия) с полусферическим анализатором RHOIBOS-150-MCD-9 и монохроматором FOCUS-500 (излучение $\text{AlK}\alpha$, $h\nu = 1486.74 \text{ эВ}$, 200 Вт). Положения фотоэлектронных линий калибровались по линии $\text{C}1s$ (284.8 эВ). Атомные концентрации элементов в зоне анализа определялись по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, скорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности (0.486 для $\text{B}1s$, 1.0 для $\text{C}1s$, 1.8 для $\text{N}1s$ и 2.93 для $\text{O}1s$).

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) синтезированных МДП-структур измерялись при температурах в диапазоне $300\text{--}450 \text{ К}$ с помощью универсального анализатора полупроводниковых приборов Keithley 4200-SCS и зондовой станции Cascade M150. Измерения проводились при отрицательной поляри-

ности напряжения на металлическом электроде, чтобы исключить влияние подложки на транспорт. Ниже при анализе экспериментальных данных приводятся абсолютные значения электрического поля для упрощения изложения.

Моделирование ВАХ в рамках различных моделей осуществлялось минимизацией функции

$$S(\mathbf{p}) = \frac{1}{N_{F,T}} \sqrt{\sum_{F_i, T_j} (\ln(J_{expt}) - \ln(J_{calc}))^2} = \frac{1}{N_{F,T}} \sqrt{\sum_{F_i, T_j} \left(\ln \left(\frac{J_{expt}}{J_{calc}} \right) \right)^2}, \quad (1)$$

где $N_{F,T}$ — общее количество экспериментально измеренных значений плотности тока J_{expt} при различных электрических полях F_i и температурах T_j (в настоящей работе $N_{F,T} = 200$), J_{calc} — рассчитанная плотность тока для соответствующей пары (F_i, T_j) . Квадрат разности логарифмов токов в выражении (1) используется вместо $(J_{expt}/J_{calc} - 1)^2$ ввиду экспоненциальной зависимости тока от электрического поля и температуры (обсуждается ниже в разд. 3.3). Стоит также отметить, что $(J_{expt}/J_{calc} - 1)^2$ является разложением в ряд Тэйлора суммируемой функции в (1) при $J_{calc} \rightarrow J_{expt}$. Вектор параметров приближения \mathbf{p} соответствовал модели транспорта заряда, в рамках которой проводилось моделирование ВАХ. Минимизация функции S проводилась методом градиентного спуска с адаптивными шагами до достижения отклонения между итерациями l значения $|S_l - S_{l-1}| < 10^{-12}$. При этом целевая функция S достигала значения менее 10^{-2} .

Моделирование электронной структуры собственных дефектов в h-BN проводилось в рамках спин-поляризованной теории функционала плотности в модели периодической суперъячейки с плосковолновым базисом с энергией отсечки 1100 эВ и сохраняющими норму псевдопотенциалами Вандербиля [19] в программе QUANTUM ESPRESSO [20]. Использовался гибридный обменно-корреляционный функционал Хейда–Скузерии–Эрнцехофа [21]. Такой подход обеспечивает значение ширины запрещенной зоны h-BN, равное 5.75 эВ. Равновесные параметры решетки $a = 2.506 \text{ \AA}$, $c = 6.819 \text{ \AA}$ хорошо согласуются с экспериментальными значениями 2.504 Å и 6.661 Å [22]. При моделировании заряженных дефектов использовался метод нейтрализующего однородного фонового потенциала. Вакансия азота (V_N), вакансия бора (V_B) и дивакансия

бор–азот (V_{NB} , пара ближайших V_N и V_B) создавались удалением соответствующих атомов в 200-атомной суперъячейке h-BN, полученной $5 \times 5 \times 2$ -трансляцией элементарной ячейки, с последующей релаксацией. Такой размер суперъячейки разделяет периодические изображения дефектов на 12.5 Å в плоскости BN и на 14 Å по слоям. В расчетах использовались сетка $2 \times 2 \times 2$ k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна и сетка $2 \times 2 \times 2$ q -точек дискретизации оператора Фока. Расположение атомов оптимизировано с порогом сходимости полной силы 0.02 эВ/Å. Корректность сопоставления расчетных результатов для 3D-кристалла с данными для тонких пленок h-BN обуславливается идентичностью их ближнего порядка [23].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Эллипсометрия

С помощью сканирующей эллипсометрии получены 2D-профили толщины d (рис. 2a) и показателя преломления n для исследуемого образца h-BN. Значение n составило 1.51 ± 0.1 . Распределение толщины по поверхности сканирования приведено на рис. 2b. Видно, что максимум приходится на значение $d \approx 7$ нм с небольшим хвостом до 8.5 нм.

3.2. РФЭС

РФЭС-спектр h-BN помимо пиков, обусловленных В и N, иллюстрирует наличие С и О в зоне анализа пленки (глубина анализа около 3 нм). Спектры $V1s$ и $N1s$ имеют типичную для h-BN форму несимметричных гауссовых функций с максимумами при энергиях 190.6 и 398.2 эВ соответственно [24, 25] (рис. 3a). Наличие низкоинтенсивных пиков $V1s$ и $N1s$ со стороны больших значений энергии связи (191.8 и 399.5 эВ соответственно) является характерной особенностью CVD-пленок h-BN и обуславливается присутствием в пленке кислорода и углерода, формирующих связи О–В, О–В–N и С–N [24, 25]. Расчет соотношений атомных концентраций элементов показал, что доля С в зоне анализа составляет 20% и доля О — 9%. Столь высокое содержание С и О обусловлено особенностями технологии переноса пленки на Si-подложку, а также тем фактом, что пленки h-BN деградируют на воздухе. Отметим, что хранение и транспортировка

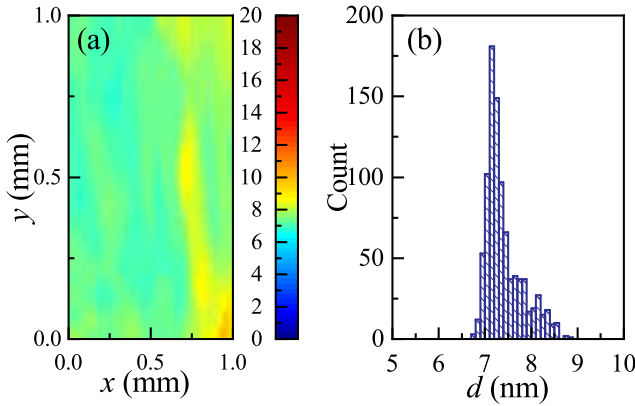


Рис. 2. Эллипсометрическое сканирование поверхности пленки h-BN на Si: *a* — карта толщин; *b* — распределение толщин

образца осуществлялась в специальном вакуумированном пакете.

Фотоэлектроны с уровня N1s, проходя через слой h-BN, теряют часть кинетической энергии на возбуждение межзонных переходов электронов, и спектр этих потерь отражается в высокоэнергетической части спектра N1s. По краю этого спектра потерь, путем его линейной интерполяции до уровня фона, оценивается значение ширины запрещенной зоны E_g h-BN (рис. 3*b*). Для исследуемого образца данный метод дает значение $E_g = 5.5$ эВ, что хорошо согласуется с данными других исследований [26, 27]. При этом полученное значение E_g для исследуемой пленки меньше, чем определенное для h-BN ранее $E_g = 6.0$ эВ [28, 29], вероятнее всего, ввиду относительно высокого содержания кислорода [30].

3.3. Транспорт

На рис. 4 символами представлены экспериментальные ВАХ для структуры Ag/h-BN/*p*-Si при различных температурах T в полупологарифмическом масштабе. Экспоненциальные зависимости тока от температуры и электрического поля показывают, что перенос заряда в структуре Ag/h-BN/*p*-Si не может быть описан ни туннельной инжекцией по Фаулера–Нордгейму, ни прямым туннелированием через трапециевидный барьер. Следовательно, контактно-ограниченный перенос заряда в структуре Ag/h-BN/*p*-Si может быть связан с эффектом Шоттки [31], когда ток ограничен термоэлектронной эмиссией электронов над барьером, который

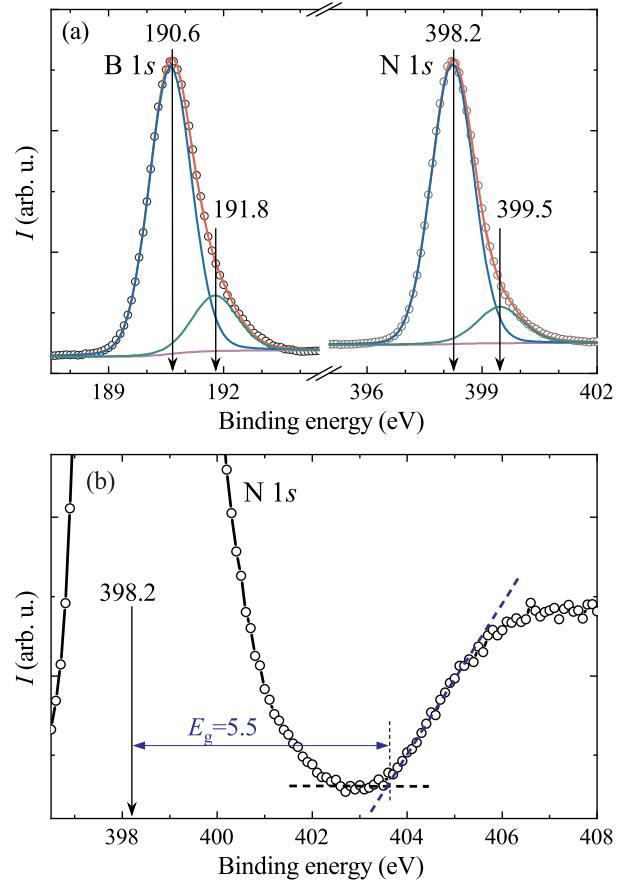


Рис. 3. *a*) Фрагменты РФЭС-спектра пленки h-BN: линии B1s и N1s (символы — экспериментальные данные, кривые — разложение на гауссовы функции. *b*) Фрагмент РФЭС-линии N1s, иллюстрирующий способ определения значения E_g пленки h-BN

уменьшается из-за сил изображения:

$$J = \frac{4\pi m^* k^2 e}{h^3} T^2 \exp\left(-\frac{\Phi - \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_\infty\epsilon_0} F}}{kT}\right). \quad (2)$$

Здесь m^* — эффективная масса носителя заряда в диэлектрике, k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона (абсолютное значение), h — постоянная Планка, Φ — потенциальный барьер на границе Ag/h-BN, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость диэлектрика, ϵ_0 — электрическая постоянная.

На рис. 4*a* линиями представлены рассчитанные зависимости $J-F-T$ при следующих значениях параметров: $\Phi = 0.2 \pm 0.02$ эВ, $\epsilon_\infty = 10 \pm 0.1$, $m^* = (1 \pm 0.1) \cdot 10^{-10} m_0$ (m_0 — масса свободного электрона). Значения параметров модели не соот-

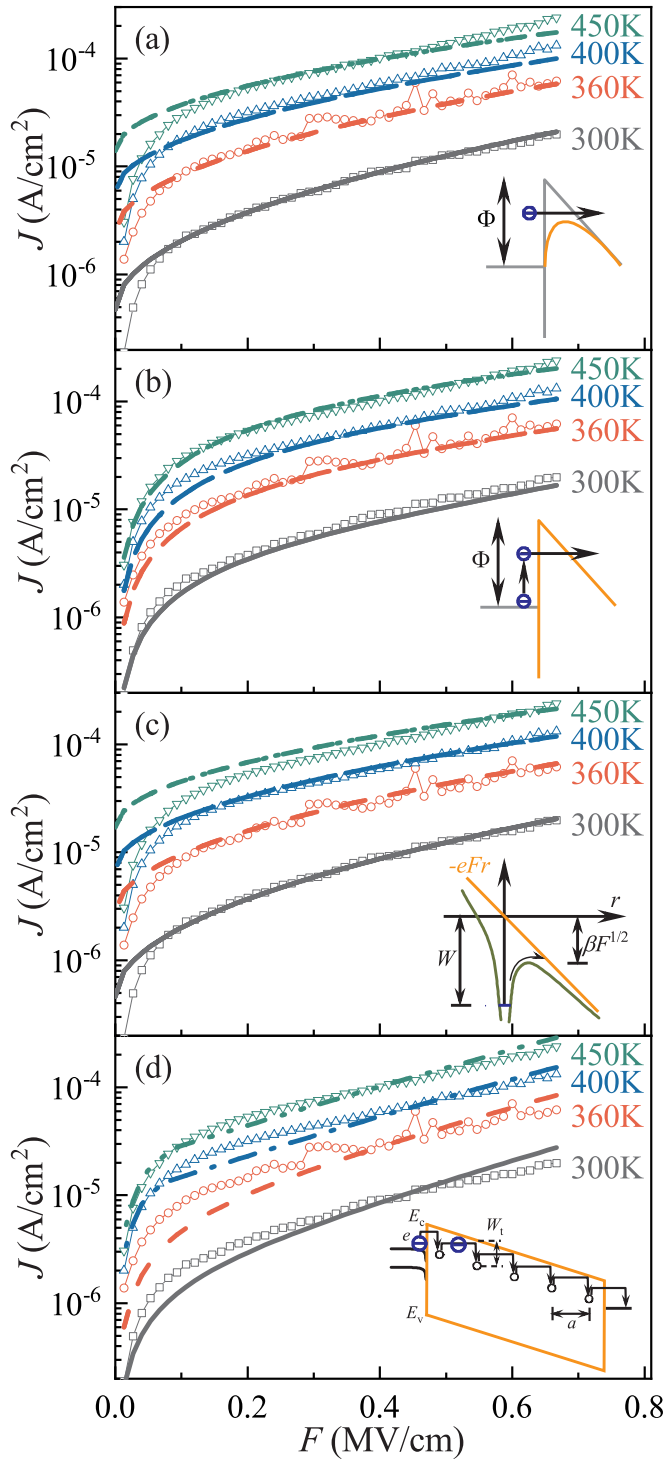


Рис. 4. Экспериментальные (символы) и рассчитанные для различных моделей (линии) ВАХ структуры Ag/h-BN/p-Si при различных температурах: *a* — эффект Шоттки; *b* — модель термически облегченного туннелирования; *c* — модель Френкеля; *d* — модель фонон-облегченного туннелирования между нейтральными ловушками. На вставках схематично представлены соответствующие сценарии переноса заряда в диэлектриках

ветствуют ожидаемым: $\Phi \approx 0.2$ эВ значительно ниже значения 3 эВ, ϵ_∞ существенно превышает поперечную компоненту тензора высокочастотной диэлектрической проницаемости h-BN $\epsilon_{\perp,\infty} = 3.3\text{--}3.8$ [32]. Эффективная масса электрона, при которой модельные кривые совпадают с экспериментальными данными, имеет нефизично малое значение. Можно сделать вывод, что перенос заряда через МДП-структуры на основе h-BN некорректно описывается моделью эффекта Шоттки.

Акт термически облегченного туннелирования из контакта можно условно разделить на два этапа. Вначале электрон возбуждается до некоторой энергии за счет поглощения фононов (вертикальная стрелка на вставке рис. 4*b*). На втором шаге он туннелирует через треугольный барьер (горизонтальная стрелка на вставке рис. 4*b*). Выражение для плотности тока для инжекции носителей из металла имеет следующий вид [33, 34]:

$$J = \sqrt{2\pi m^* kT} \left(\frac{e}{h}\right)^2 F \times \exp\left(-\frac{\Phi - \frac{1}{6} \left(\frac{ehF}{4\pi kT \sqrt{m^*}}\right)^2}{kT}\right). \quad (3)$$

Сравнение экспериментальных данных с рассчитанными в рамках модели термически облегченного туннелирования (3) приведено на рис. 4*b*. Эта модель описывает экспериментальные данные при разумном значении $m^* = (2.0 \pm 0.1)m_0$. Однако количественное согласие достигается при $\Phi = 0.2 \pm 0.02$ эВ и площади контакта 3 нм² при том, что реальная площадь металлического электрода в структуре Ag/h-NB/p-Si составляет 2500 мкм². Можно сделать вывод, что термически облегченное туннелирование также не объясняет транспорт в h-BN.

Экспоненциальная зависимость тока от напряжения (электрического поля) указывает на то, что модели омической проводимости и проводимости, ограниченной пространственным зарядом, не применимы в данном случае. Наиболее известной в литературе моделью переноса носителей заряда через ловушки, демонстрирующей такое поведение, является ионизация изолированной ловушки по Френкелю [35]:

$$P = \nu \exp\left(-\frac{W - \beta_F \sqrt{F}}{kT}\right), \quad \beta_F = \sqrt{\frac{e^3}{\pi \epsilon_\infty \epsilon_0}}, \quad (4)$$

где P , ν и W — скорость ионизации, частотный фак-

тор и энергия ионизации ловушки соответственно. Ток рассчитывается согласно выражению

$$J = eN^{2/3}P, \quad (5)$$

где N — концентрация ловушек. В приближении равномерного распределения ловушек можно определить среднее расстояние между ними как $a = N^{-1/3}$. Сравнение экспериментальных данных с рассчитанными в рамках модели Френкеля (4), (5) приведено на рис. 4с. Модель Френкеля предсказывает нефизично большое значение высокочастотной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_\infty = 40$. Значение энергии ионизации ловушки может быть определено из температурного разбега J - F - T -характеристик и составляет $W = 0.28 \pm 0.02$ эВ. В оригинальной работе [35] Френкель определил частотный фактор как $\nu \approx W/h$, и для энергии ловушки $W \approx 0.3$ эВ он составляет $\nu \sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$. В этом случае выражения

(4) и (5) описывают экспериментальные данные при концентрации ловушек $N \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, соответствующей неприемлемо большому расстоянию между ловушками $a \approx 200$ нм: на площадь 16-ти контактов изучаемых структур приходится только одна ловушка. Учитывая изложенные выше факты, можно сделать вывод, что эффект Френкеля количественно некорректно описывает перенос заряда через h-BN.

Ранее было показано, что транспорт во многих диэлектриках с высокой диэлектрической проницаемостью также не описывается моделью Френкеля, однако непротиворечивое объяснение экспериментальным данным удалось получить с привлечением модели фонон-облегченного туннелирования между нейтральными ловушками, предложенной Насыровым и Гриценко [36–42]. В настоящей работе мы проанализировали экспериментальные данные для структуры Ag/h-BN/ p -Si в рамках этой модели [43]:

$$P = \frac{\sqrt{2\pi}\hbar W_t}{m^* a^2 \sqrt{(W_o - W_t)kT}} \exp\left(-\frac{W_o - W_t}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{2a\sqrt{2m^*W_t}}{\hbar}\right) \text{sh}\left(\frac{eFa}{2kT}\right), \quad (6)$$

где W_t и W_o — термическая и оптическая энергии ловушки. В выражении (6) предэкспоненциальный множитель представляет собой частотный фактор, первая экспонента соответствует термической ионизации с энергией активации $W_{rlx}/2 = (W_o - W_t)/2$ (здесь и далее W_{rlx} — энергия релаксации ловушки), следующий множитель отражает туннельный фактор, последний член указывает на уменьшение энергии активации из-за внешнего электрического поля. Заметим, что согласно выражению (6) среднее расстояние между ловушками можно определить по наклону экспериментальных данных, отложенных в полулогарифмическом масштабе при фиксированной температуре. Ток рассчитывается согласно выражению (5). Результаты моделирования приведены на рис. 4d линиями с различной штриховкой. Хорошее согласие рассчитанных зависимостей с экспериментальными достигается при следующих значениях параметров: $W_t = 0.58 \pm 0.01$ эВ, $W_o = 0.9 \pm 0.01$ эВ, $m^* = (2.14 \pm 0.001)m_0$, $a = 2.42 \pm 0.01$ нм ($N = (7.2 \pm 0.1) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Этим значениям в изучаемом интервале температур соответствует частотный фактор $(1.2\text{--}1.5) \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Следует отметить, что модель фонон-облегченного туннелирования между нейтральными ловушками предсказывает эффективную массу носителей заряда в h-BN $m^* = 2.14m_0$, что близко к теоретически рассчитанным методом *ab initio* значениям

$m_{\perp}^* = 2.2m_0$ для электронов и $m_{\perp}^* = 1.33m_0$ для дырок [44]. Среднее расстояние между ловушками 2.42 нм в 6–8 раз больше расстояния между слоями h-BN. Это означает, что ловушки изолированы друг от друга и не образуют непрерывного канала. При этом расстояние между ловушками обеспечивает туннельную прозрачность энергетического барьера между ними, что подтверждает применимость модели (6) для описания транспорта в h-BN.

Ранее в рамках модели многофононной ионизации нейтральных ловушек для аморфного нитрида бора были определены значения термической $W_t = 1.0$ эВ и оптической $W_o = 2.0$ эВ энергий ловушек [45]. Различие в энергиях ионизации ловушек в гексагональном и аморфном BN обусловлено различным ближним порядком в структуре этих материалов [23].

3.4. Моделирование методом *ab-initio*

Открытым остается вопрос о природе ловушек, участвующих в транспорте заряда в h-BN. Наиболее вероятными кандидатами являются вакансии азота и бора, а также дивакансия бор–азот (V_{NB}) [46]. Результаты моделирования электронной структуры V_B и V_N в h-BN описаны в ряде статей, в которых изучаются свойства, связанные с энергией образования, структурной релаксацией, мультиплетностью

основного состояния и уровнями переходных состояний [47–49]. Недавно было показано, что V_{NB} является наиболее вероятным парамагнитным дефектом в h-BN [46]. Для выяснения природы дефектов, ответственных за транспорт заряда через исследуемые пленки h-BN, в настоящей работе методом *ab initio* были рассчитаны значения термической $W_t^{e/h}$ и оптической $W_o^{e/h}$ энергий электронной и дырочной ионизаций V_B , V_N и V_{NB} , а также значения энергии формирования E_{form} нейтральных дефектов по формулам

$$W_t^{e/h} = (E_p^{-1/+1} - E_d^0) - (E_p^0 - E_d^{-1/+1}), \quad (7)$$

$$W_o^{e/h} = W_t^{e/h} + W_{rlx}^{e/h} = W_t^{e/h} + (E_{d(q=-1/+1)}^0 - E_{d(q=0)}^0), \quad (8)$$

$$E_{form} = E_d - E_p + \mu. \quad (9)$$

Здесь $E_p^{+1/0/-1}$ и $E_d^{+1/0/-1}$ — энергии идеальной и дефектной суперъячеек с полным зарядом $q = +1/0/-1$ соответственно; $E_{d(q=-1/+1)}^0$ — энергия дефектной суперъячейки с зарядом $q = 0$, рассчитанная для геометрии, соответствующей зарядовому состоянию $q = +1/0/-1$; μ — химический потенциал удаляемого атома, который для азота считался равным половине полной энергии молекулы N_2 , для бора — энергии отдельного атома бора в стабильной кристаллической α -фазе.

Для всех моделируемых дефектов значения W_t положительны (таблица), а поскольку рассчитываемая величина также отражает выигрыш в энергии при локализации заряда, можно сделать вывод, что захват как электрона, так и дырки на V_B , V_N и V_{NB} в h-BN энергетически выгоден. Следовательно, дефекты вакансионного типа в h-BN являются ловушками и для электронов, и для дырок. Однако с учетом ошибки метода расчета величины W_t , составляющей ± 0.15 эВ, полученные значения W_t и W_o количественно согласуются с экспериментальными только для электронной ионизации и только для дивакансий бор–азот: $W_t = 0.4$ эВ и $W_o = 0.75$ эВ. Отметим, что энергия релаксации ловушки $W_{rlx} = W_o - W_t = 0.35$ эВ совпадает с полученным из транспортных измерений значением $W_{rlx} = (0.9 - 0.58)$ эВ = 0.32 эВ. Кроме того, согласно расчетам, E_{form} для V_{NB} значительно меньше, чем сумма E_{form} для V_B и V_N (а также $V_B + V_B$ и $V_N + V_N$). Этот результат, в свою очередь, согласуется с данными работы [46], согласно которым V_B может мигрировать, образуя стабильную дива-

Таблица. Рассчитанные значения электронной и дырочной термической W_t и оптической W_o энергий ионизации, а также энергии формирования (в эВ) вакансии бора (V_B), вакансии азота (V_N) и дивакансии бор–азот (V_{NB}) в h-BN

	V_B	V_N	V_{NB}
W_t^e (V^{-1})	4.9	1.7	0.4
W_o^e (V^{-1})	5.0	2.1	0.75
W_t^h (V^{+1})	0.15	3.6	4.2
W_o^h (V^{+1})	0.16	3.9	5.2
E_{form}	8.4	10.9	12.6

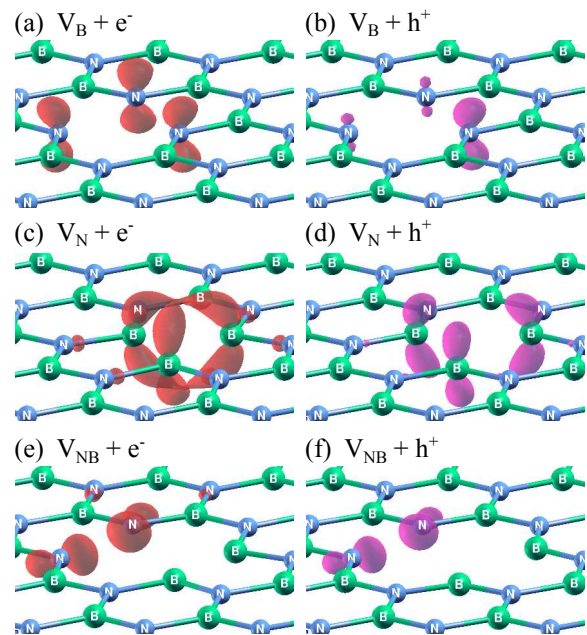


Рис. 5. Разница в распределении плотности полного заряда электронов для отрицательно заряженной и нейтральной суперъячеек h-BN для дефектов V_B (a), V_N (c) и V_{NB} (e), а также для нейтральной и положительно заряженной суперъячеек h-BN: V_B (b), V_N (d) и V_{NB} (f). Для простоты приведен один монослой суперъячейки h-BN, в котором находятся соответствующие дефекты

кансию V_{NB} . Следовательно, среди собственных дефектов вакансионного типа в h-BN ключевым является V_{NB} . Таким образом, по данным анализа транспортных измерений и рассчитанной методом *ab initio* электронной структуры собственных дефектов в h-BN можно заключить, что проводимость h-BN в исследуемых структурах Ag/h-BN/p-Si является электронной и осуществляется преимущественно по дивакансиям бор–азот.

Расчетное пространственное распределение электронной плотности добавленного в суперъячейку заряда подтверждает локализацию и электрона, и дырки на V_N , V_B и V_{NB} в h-BN, как показано на рис. 5. Дефекты вакансионного типа в h-BN способны локализовать как электроны, так и дырки. Для всех типов дефектов локализация заряда наблюдается на ближайших к вакансии атомах. Для V_B отрицательный заряд распределен равномерно, тогда как положительный заряд локализуется преимущественно на одном из атомов N. В структуре с V_N заряд равномерно распределяется между ближайшими атомами B. Для V_B и V_N распределение заряда имеет вид антисвязующих $2p^\pi$ -орбиталей, и в первом случае они перекрываются, а во втором — не перекрываются. Для V_{NB} добавленный заряд распределяется равномерно между парой ближайших атомов азота, причем распределение заряда принимает вид связующих σ -орбиталей.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показано, что поперечный транспорт заряда в тонких пленках гексагонального нитрида бора h-BN описывается фонон-облегченным туннелированием между нейтральными ловушками. Установлено, что энергетические параметры ловушек составляют $W_t = 0.58$ эВ и $W_o = 0.9$ эВ для термической и оптической энергий соответственно. Ловушки не перекрываются, разделены друг от друга несколькими слоями h-BN и не образуют непрерывного канала. Полученные данные в купе с результатами *ab initio*-моделирования указывают на то, что наиболее вероятным кандидатом на роль ловушки в h-BN является дивакансия бор–азот, а транспорт осуществляется электронами. Однако, ввиду поликристаллической природы исследуемых пленок h-BN, ловушки могут находиться как на границах зерен, так и вдали от них. Определение точного положения ловушек выходит за рамки настоящей работы.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Марио Ланца (Mario Lanza) за предоставление образцов и помощь при проведении транспортных измерений. За предоставление измерительного оборудования авторы благодарят ЦКП «ВТАН» НГУ. Моделирование осуществлялось на кластере НКС-30Т Центра коллективного пользования «Сибирский суперкомпьютерный центр СО РАН» (ЦКП ССКЦ СО РАН).

Финансирование. Работа была выполнена в рамках государственного задания ИФП СО РАН №0306-2019-0005 (код (шифр) научной темы FWGW-2022-0003), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №18-57-80006 БРИКС_т).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Cassabois, P. Valvin, and B. Gil, *Nature Photonics* **10**, 262 (2016).
2. K. L. Pey, A. Ranjan, N. Raghavan et al., in *2019 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS 2019)*, Monterey, California, USA (2019), p. 311.
3. M.-Y. Li, S.-K. Su, H.-S. P. Wong, and L.-J. Li, *Nature* **567**, 169 (2019).
4. D. Akinwande, C. Huyghebaert, C.-H. Wang et al., *Nature* **573**, 507 (2019).
5. J. Ge, H. Huang, Z. Ma et al., *Materials and Design* **198**, 109366 (2021).
6. A. Ranjan, N. Raghavan, S. J. O’Shea et al., *Sci. Rep.* **8**, 2854 (2018).
7. L. Jiang, Y. Shi, F. Hui et al., *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **9**, 39758 (2017).
8. Y. Shi, X. Liang, B. Yuan et al., *Nature Electronics* **1**, 458 (2018).
9. G.-H. Lee, Y.-J. Yu, C. Lee et al., *Appl. Phys. Lett.* **99**, 243114 (2011).
10. F. Hui and M. Lanza, *Nature Electronics* **2**, 221 (2019).
11. L. A. Kasprzak, R. B. Laibowitz, and M. Ohring, *J. Appl. Phys.* **48**, 4281 (1977).
12. C. Pan, Y. Shi, F. Hui et al., in *Conductive Atomic Force Microscopy*, ed. by M. Lanza, ch. 1, Wiley-VCH Germany (2017).
13. F. Hui, C. Pan, Y. Shi et al., *Microelectr. Eng.* **163**, 119 (2016).
14. K. S. Novoselov, V. I. Fal’ko, L. Colombo et al., *Nature* **490**, 192 (2012).
15. C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric et al., *Nature Nanotechnology* **5**, 722 (2010).
16. H. Pandey, M. Shaygan, S. Sawallich et al., *IEEE Trans. Electron Devices* **65**, 4129 (2018).

17. C. Pan, Y. Ji, N. Xiao et al., *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1604811 (2017).
18. С. В. Рыхлицкий, Е. В. Спесивцев, В. А. Швец, В. Ю. Прокопьев, ПТЭ № 3, 155 (2009).
19. D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **95**, 239906 (2017).
20. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
21. J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
22. V. L. Solozhenko, G. Will, and F. Elf, *Sol. St. Comm.* **96**, 1 (1995).
23. R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley-VCH, Germany (1998).
24. Z. H. Cui, A. J. Oyer, A. J. Glover et al., *Small* **10**, 2352 (2014).
25. H. Sediri, D. Pierucci, M. Hajlaoui et al., *Sci. Rep.* **5**, 16465 (2015).
26. L. Song, L. J. Ci, H. Lu et al., *Nano Lett.* **10** 3209 (2010).
27. H. Park, T. K. Kim, S. W. Cho et al., *Sci. Rep.* **7** 40091 (2017).
28. G. Cassabois, P. Valvin, and B. Gil, *Nature Photonics* **10**, 262 (2016).
29. K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, *Nature Materials* **3**, 404 (2004).
30. R. S. Singh, R. Y. Tay, W. L. Chow et al., *Appl. Phys. Lett.* **104** 163101 (2014).
31. W. Schottky, *Phys. Z.* **15**, 872 (1914).
32. A. Laturia, M. L. V. de Put, and W. G. Vandenberghe, *npj 2D Mater. Appl.* **2**, 6 (2018).
33. G. G. Roberts and J. I. Polanco, *Phys. Stat. Sol. (a)* **1**, 409 (1970).
34. V. A. Gritsenko, E. E. Meerson, and Y. N. Morokov, *Phys. Rev. B* **57**, R2081 (1998).
35. Я. И. Френкель, *ЖЭТФ* **8**, 1292 (1938).
36. A. V. Shaposhnikov, T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko et al., *Appl. Phys. Lett.* **100**, 243506 (2012).
37. D. R. Islamov, V. A. Gritsenko, C. H. Cheng, and A. Chin, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 222901 (2014).
38. D. R. Islamov, T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 102906 (2015).
39. Д. Р. Исламов, А. Г. Черникова, М. Г. Козодаев и др., *Письма в ЖЭТФ* **102**, 610 (2015) [D. R. Islamov, A. G. Chernikova, M. G. Kozodaev et al., *JETP Lett.* **102**, 544 (2015)].
40. Д. Р. Исламов, В. А. Гриценко, А. Чин, *Автометрия* **53**, 102 (2017) [D. R. Islamov, V. A. Gritsenko and A. Chin, *Optoelectr., Instrument. and Data Proc.* **53**, 184 (2017)].
41. V. A. Gritsenko, T. V. Perevalov, V. A. Voronkovskii et al., *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **10**, 3769 (2018).
42. D. R. Islamov, V. A. Gritsenko, T. V. Perevalov et al., *Materialia* **15**, 100980 (2021).
43. К. А. Насыров, В. А. Гриценко, *ЖЭТФ* **139**, 1172 (2011) [K. A. Nasyrov and V. A. Gritsenko, *JETP* **112**, 1026 (2011)].
44. Y.-N. Xu and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **44**, 7787 (1991).
45. Ю. Н. Новиков, В. А. Гриценко, *Письма в ЖЭТФ* **114**, 498 (2021) [Yu. N. Novikov and V. A. Gritsenko, *JETP Lett.* **114**, 433 (2021)].
46. A. Zobelli, C. P. Ewels, A. Gloter, and G. Seifert, *Phys. Rev. B* **75**, 094104 (2007).
47. T. T. Tran, K. Bray, M. J. Ford et al., *Nature Nanotechnology* **11**, 37 (2015).
48. A. Sajid, J. R. Reimers, and M. J. Ford, *Phys. Rev. B* **97**, 064101 (2018).
49. L. Weston, D. Wickramaratne, M. Mackoite et al., *Phys. Rev. B* **97**, 214104 (2018).