

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА РУТИЛА $\text{TiO}_2$ С ВАКАНСИЯМИ КИСЛОРОДА: РАСЧЕТЫ *ab initio* И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Т. В. Перевалов\*, В. А. Гриценко\*\*

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 7 мая 2010 г.

Изучена электронная структура перспективного диэлектрика рутила  $\text{TiO}_2$  с вакансиями кислорода. Проведены расчеты *ab initio* на основе теории функционала плотности и сравнительный анализ результатов, полученных в спин-поляризованном обобщенном градиентном приближении  $\sigma$ -GGA и методом  $\sigma$ -GGA+ $U$ , учитывающим кулоновские корреляции  $d$ -электронов атомов титана в приближении Хартри – Фока для модели Хаббарда. Обнаружено, что эффективная масса электронов в рутиле анизотропна и имеются как легкие ( $m_e^* = (0.6\text{--}0.8)m_0$ ,  $m_0$  — масса свободного электрона), так и тяжелые ( $m_e^* > 1m_0$ ) электроны, тогда как дырки в рутиле только тяжелые ( $m_h^* \geq 2m_0$ ). Установлено, что метод  $\sigma$ -GGA+ $U$  дает глубокий заполненный уровень в запрещенной зоне. Установлено, что вакансия кислорода в рутиле является электронной и дырочной ловушкой.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид титана кристаллизуется в три различные модификации: рутил, анатаз и брукит. Наиболее распространенной и термодинамически стабильной кристаллической модификацией является рутил. Рутил также привлекает внимание тем, что структурно и химически аналогичен стишовиту ( $\text{SiO}_2$ ) и ряду других соединений [1]. Технологическая важность рутила стимулировала большое количество теоретических [2–13] и экспериментальных [14–20] исследований его электронных свойств.

Практическая важность  $\text{TiO}_2$  иллюстрируется широким спектром его технологических применений в катализе [21] и электрохимии [22], в качестве пигмента для красок и полимеров, в диэлектрических материалах микроэлектроники и в солнечных элементах [23]. Поскольку  $\text{TiO}_2$  обладает большим значением статической диэлектрической проницаемости ( $\epsilon \approx 80$ ), он считается перспективным материалом микроэлектроники (так называемый ДВДП — диэлектрик с высокой диэлектрической проницаемостью; принятый в англоязычной литературе термин *high- $k$  dielectric*). В частности,  $\text{TiO}_2$  потенци-

ально представляет большой интерес для использования в качестве подзатворного диэлектрика в следующем поколении кремниевых приборов металл–диэлектрик–полупроводник [24–29]. Высокая диэлектрическая проницаемость  $\text{TiO}_2$  позволяет увеличить толщину подзатворного слоя, что приводит к подавлению неприемлемо высоких туннельных токов утечки, которые неизбежны при дальнейшем масштабировании интегральных схем [30]. Другое важное применение  $\text{TiO}_2$  как ДВДП связано с его использованием в качестве изолятора в запоминающем конденсаторе динамических оперативных запоминающих устройств [31, 32]. Использование  $\text{TiO}_2$  приводит к увеличению их информационной емкости за счет уменьшения площади ячеек запоминающих конденсаторов. Кроме того, в настоящее время  $\text{TiO}_2$  рассматривается как перспективный материал для устройств резистивной энергонезависимой памяти [33].

Собственные дефекты в  $\text{TiO}_2$  могут существенно менять его электронные и оптические свойства. В обычных условиях роста формируется кислородно-обедненный рутил  $\text{TiO}_{2-x}$ . Из этого можно заключить, что доминирующими собственными дефектами в рутиле являются кислородные вакансии и междоузельные атомы титана [34]. Однако недав-

\*E-mail: timson@isp.nsc.ru

\*\*E-mail: grits@isp.nsc.ru

нее теоретическое изучение [35] показало, что формирование кислородных вакансий энергетически более выгодно, чем внедрение атома титана в междоузлие. Кислородные вакансии могут формировать дефектные центры, выступающие в роли электронных ловушек, и тем самым способствовать переносу заряда [26]. Высокие токи утечки являются одной из существенных проблем на пути внедрения ДВДП в кремниевых приборах. На сегодняшний день природа (атомная и электронная структура) центров, ответственных за перенос заряда в  $\text{TiO}_2$  не ясна [30].

Таким образом, изучение электронной структуры рутила, в частности, определение эффективных масс электронов и дырок, а также исследование способности кислородных вакансий захватывать носители заряда, т. е. участвовать в проводимости, является важной задачей. Кислородные вакансии в рутиле интенсивно изучались как экспериментально [36–40], так и теоретически [30, 41–52]. Литературные данные служат базисом для сравнения с результатами, полученными в настоящей работе.

Целью данной работы является изучение атомной и электронной структуры наиболее вероятного собственного дефекта — вакансии кислорода в кристалле рутила. Проводится моделирование *ab initio* в рамках теории функционала плотности (ТФП). Учет электрон-электронных кулоновских корреляций между *d*-электронами атомов титана осуществляется в приближении Хартри–Фока для модели Хаббарда [53–55]. Результаты моделирования сопоставляются с экспериментальными данными для рутила и аморфного  $\text{TiO}_2$ . Изучаются зарядовые состояния кислородной вакансии в рутиле и рассчитываются энергии локализации электронов и дырок на кислородной вакансии.

## 2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проводится в рамках ТФП Кона–Шема [56] с обменно-корреляционным функционалом обобщенного градиентного приближения (GGA) в спин-поляризованном варианте с учетом кулоновского взаимодействия *3d*-электронов атомов титана в модели Хаббарда ( $\sigma$ -GGA + *U*). Расчеты выполняются с использованием программного пакета Quantum-ESPRESSO [57]. Блоховские функции электронов в кристалле ищутся в виде разложения по плоским волнам с энергией отсечки, равной 40 Ry. Потенциалы ядер и остовных электронов атомов титана и кислорода учитываются через ультрамягкие атомные псевдопотенциалы [58]. В расчетах

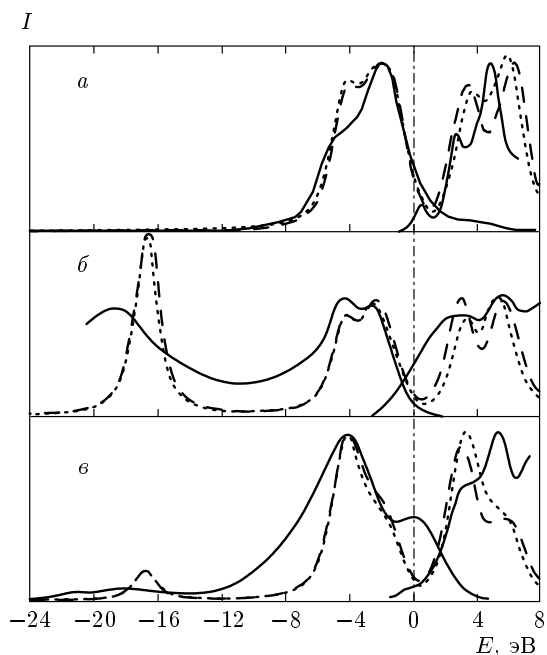
используется метод GGA в параметризации PBE (Perdew–Burke–Erzerhof) [59]. Величина параметра *U* для *d*-электронов атомов титана, равная 3.4 эВ, рассчитана с использованием приближения линейного отклика, предложенного в работе [54]. Для моделирования стехиометрического рутила, а также кислородных вакансий в нем, создана суперячейка из 96 атомов трансляцией  $2 \times 2 \times 4$  примитивной ячейки рутила. Расчеты суперячейки проводятся с использованием равномерной сетки *k*-точек  $2 \times 2 \times 2$  в зоне Бриллюэна. Для минимизации механических напряжений в суперячейке осуществлялась процедура оптимизации геометрии, которая считалась выполненной, когда сила, действующая на каждый отдельный ион, оказывалась меньше 0.01 эВ/Å.

Известно, что величина прямого кулоновского одноузельного взаимодействия *U* способна существенно влиять на глубину дефектных состояний в запрещенной зоне, а также на степень локализации заряда. В настоящей работе для более корректного описания электронной корреляции по сравнению с  $\sigma$ -GGA-расчетами используется метод  $\sigma$ -GGA + *U*. Аналогичный подход применялся в работе [52]. Как показывают  $\sigma$ -GGA-расчеты, кислородная вакансия образует мелкий дефектный уровень вблизи дна зоны проводимости [35]. В работе [52] установлено, что использование метода  $\sigma$ -GGA + *U*, так же как и гибридных функционалов, приводит к тому, что кислородная вакансия образует глубокий дефектный уровень в запрещенной зоне.

Кристаллическая структура рутила  $\text{TiO}_2$  описывается простой тетрагональной решеткой Браве и имеет пространственную группу симметрии  $P4/2mnm (D_{4h}^{14})$ . Элементарная ячейка рутила содержит две формульные единицы  $\text{TiO}_2$ . Атомы титана шестикратно координированы атомами кислорода, причем имеются четыре ближайших атома кислорода на расстоянии 1.945 Å и два атома кислорода на расстоянии 1.985 Å. Направлению длинных связей соответствует направление [110]. Атомы кислорода трехкратно координированы атомами титана.

## 3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА БЕЗДЕФЕКТНОГО РУТИЛА

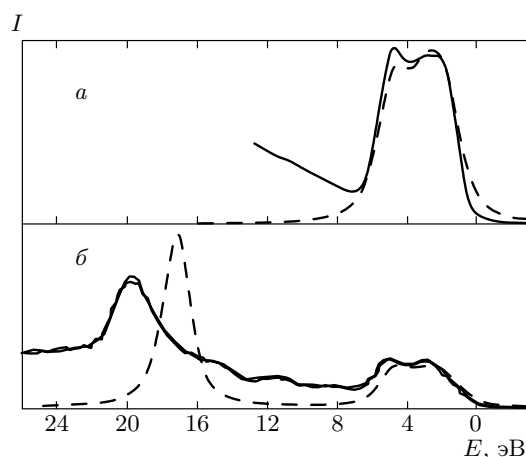
Прежде всего проведено моделирование электронной структуры бездефектного кристалла рутила двумя расчетными методами,  $\sigma$ -GGA и  $\sigma$ -GGA + *U*. По результатам расчетов рутил является прямозонным диэлектриком с вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости в точке



**Рис. 1.** Сравнение экспериментальных спектров эмиссии и квантового выхода  $OK$  (*а*),  $TiK$  (*б*),  $TiL_{III}$  (*в*) (сплошные кривые) рутила с соответствующими спектрами ППС  $O2p$  (*а*),  $Ti3p$  (*б*),  $Ti3d$  (*в*), полученными в расчетах  $\sigma$ -GGA (штриховые линии) и  $\sigma$ -GGA +  $U$  (пунктирные линии). Расчетные спектры уширены функцией Лоренца с полушириной 0.7 эВ

$\Gamma$  зоны Бриллюэна. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  составляет 1.9 эВ в  $\sigma$ -GGA-расчетах и 2.2 эВ в  $\sigma$ -GGA +  $U$ -расчетах. Экспериментальные значения  $E_g$  для рутила лежат в интервале 3.0–3.2 эВ [14–17, 60]. Расхождение экспериментальных и расчетных значений связано с систематической недооценкой  $E_g$  методами ТФП.

Совмещенные в единой энергетической шкале экспериментальные спектры  $OK$ ,  $TiL_{III}$  и  $TiK$  и рентгеновские спектры эмиссии и квантового выхода для рутила (взяты из работы [15]), а также соответствующие расчетные парциальные плотности состояний (ППС; partial density of states, PDOS) представлены на рис. 1. За нуль отсчета энергии принято положение потолка валентной зоны. В спектрах  $TiL_{III}$  регистрируются переходы из  $4s$ - и  $3d$ -состояний титана в валентной зоне на уровне  $Ti2p$ . В спектрах  $TiK$  регистрируются переходы из  $Ti3p$ -состояний на  $Ti2s$ -уровень. Спектры эмиссии  $OK$  наблюдаются при переходе электронов с  $2p$ - на  $1s$ -уровни кислорода. С точностью до зависимости матричного элемента перехода от энергии, рентгеновские эмиссионные спектры, а также спек-



**Рис. 2.** Сравнение экспериментальных (сплошные линии) УФЭС (*а*, энергия возбуждения спектра  $h\nu = 47$  эВ) и РФЭС (*б*,  $h\nu = 1486.6$  эВ) валентной зоны рутила  $TiO_2$  с соответствующими расчетными спектрами (штриховые линии). Расчетные спектры уширены функцией Лоренца с полушириной 0.7 эВ

тры квантового выхода отражают ППС. Поскольку расчетные спектры ППС  $Ti4s$  дают пренебрежимо малый вклад в формирование валентной зоны по сравнению со спектрами  $Ti3d$ , на рис. 1 экспериментальный спектр  $TiL_{III}$  совмещен только с расчетным спектром  $Ti3d$ .

Спектры валентной зоны рутила, полученные двумя расчетными методами, практически совпадают, тогда как для состояний зоны проводимости имеются заметные расхождения. Кроме того, наблюдается удовлетворительное качественное согласие между рассчитанными и экспериментальными спектрами по положению и числу пиков. Согласие расчетных спектров  $Ti3p$  со спектром эмиссии  $TiK$  наблюдается только для верхней валентной зоны и зоны проводимости. Расчетные пики  $Ti3p$  в нижней валентной зоне превосходят по интенсивности соответствующий экспериментальный пик. Подобное расхождение с экспериментом наблюдалось в  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$  [61], а также в  $Al_2O_3$  [62]. Расчетный спектр ППС  $Ti3d$  не описывает верхний пик валентной зоны экспериментального спектра  $TiL_{III}$ . В  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$  происхождение верхнего пика в экспериментальных спектрах  $SiL$  валентной зоны связывается с  $3d$ -орбиталями кремния и нелокальными (двух-центровыми) переходами [61].

На рис. 2 представлено сравнение экспериментальных ультрафиолетовых фотоэлектронных спектров (УФЭС) [63] и рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) [64] монокристаллов рутила с

**Таблица 1.** Расчетные минимальные и максимальные значения эффективных масс электронов  $m_e^*$  и дырок  $m_h^*$  в рутиле с указанием соответствующих направлений в зоне Бриллюэна

Тип расчета	Эффективная масса	
	$m_e^*/m_0$	$m_h^*/m_0$
$\sigma$ -GGA	0.6 ( $\Gamma \rightarrow Z$ )	2.6 ( $\Gamma \rightarrow X$ )
	1.2 ( $\Gamma \rightarrow M$ )	4.8 ( $\Gamma \rightarrow Z$ )
$\sigma$ -GGA + $U$	0.8 ( $\Gamma \rightarrow Z$ )	2.0 ( $\Gamma \rightarrow X, M$ )
	12 ( $\Gamma \rightarrow M$ )	3.4 ( $\Gamma \rightarrow Z$ )

соответствующими расчетными спектрами. За нуль отсчета энергии принято положение потолка валентной зоны. Расчетные УФЭС и РФЭС получены суммированием ППС валентных орбиталей с весовыми множителями, равными соответствующим сечениям фотоионизации, взятыми из [65]. Поскольку используемые в настоящей работе расчетные модели дают одинаковые спектры ППС валентной зоны (см. рис. 1), фотоэлектронные спектры на рис. 2 рассчитаны только методом  $\sigma$ -GGA +  $U$ . Видно, что относительные интенсивности основных пиков расчетных УФЭС и РФЭС рутила согласуются с относительными интенсивностями пиков соответствующих экспериментальных спектров. Основной вклад в расчетные УФЭС (рис. 2а) дают орбитали  $O\ 2p$ . На рис. 2б для РФЭС видны две зоны, которые соответствуют фотоэмиссии из состояний  $O\ 2s$  и  $Ti\ 3p$ . Несоответствие положений основных пиков, по-видимому, вызвано заниженным расчетным значением ширины верхней и нижней валентных зон, что характерно для ТФП-расчетов. Различие в ширине экспериментальных и соответствующих расчетных пиков может быть вызвано также конечным временем жизни дырки на основных уровнях, приводящее к уширению экспериментальных пиков. Учет процессов, приводящих к уширению пика (например, процессов Оже) требует значительно более сложной теоретической модели.

Таким образом, из согласия расчетных и соответствующих экспериментальных спектров можно сделать вывод, что проведенные зонные расчеты дают качественно правильную картину электронной структуры рутила.

В табл. 1 приведены расчетные значения максимальных и минимальных эффективных масс электронов  $m_e^*$  и дырок  $m_h^*$  в кристалле рутила с указанием соответствующих направлений в зоне Бри-

ллюэна. Эффективные массы вычислены квадратичной аппроксимацией рассчитанного закона дисперсии  $E(\mathbf{k})$  вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости с использованием формулы

$$m_{\alpha\beta}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}. \quad (1)$$

В рутиле присутствуют как тяжелые электроны (в направлении  $\Gamma \rightarrow M$ ), так и легкие (в направлении  $\Gamma \rightarrow Z$ ). Эффективная масса электронов в кристалле рутила, полученная из экспериментальных данных, имеет широкий разброс значений:  $m_e^* = (0.71-1.26)m_0$  [66],  $m_e^* = 3m_0$  [67] и  $m_e^* = 8.4m_0$  [16] ( $m_0$  — масса свободного электрона). Экспериментальные значения эффективных масс дырок в  $TiO_2$  в литературе не приводятся. Согласно расчетам, дырки в кристалле рутила тяжелые,  $m_h^* \geq 2.0m_0$ . Видно, в расчетах  $\sigma$ -GGA +  $U$  эффективные массы электронов становятся больше, тогда как эффективные массы дырок — меньше. В направлении  $\Gamma \rightarrow M$  эффективная масса электронов возрастает на порядок. Эффективные массы дырок уменьшаются незначительно.

#### 4. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ В РУТИЛЕ

Положение атомов  $Ti$  и  $O$  в плоскости (110) объемного кристалла рутила представлено на рис. 3а. Равновесное положение тех же атомов после удаления одного атома кислорода представлено на рис. 3б,в. Видно, что смещения, вызванные наличием вакансии кислорода, изменяют длины связей  $Ti-O$ , однако не меняют форму локального расположения ближайших и следующих за ближайшими атомами. Удаление атома  $O$  вызывает смещение окружающих атомов  $Ti$  в плоскости (110) в направлении от вакансии на  $0.28-0.29\ \text{\AA}$  в расчете  $\sigma$ -GGA и на  $0.04-0.17\ \text{\AA}$  в расчете  $\sigma$ -GGA +  $U$ . Полученный результат по релаксации в расчете  $\sigma$ -GGA +  $U$  практически совпадает с данными работ [35, 51]. Смещение атомов  $Ti$  от вакансии объясняется тем, что при удалении иона кислорода отталкивание между ближайшими к вакансии ионами  $Ti$  увеличивается. Такая релаксация положения атомов  $Ti$  эффективно экранирует положительный заряд  $q$  кислородной вакансии. Анализ заселенности по Лоудину показывает, что  $q = 1.62e$  на удаленных от вакансии атомах  $Ti$ , тогда как  $q = 1.54e$  на трех ближайших к вакансии атомах  $Ti$  в расчете  $\sigma$ -GGA и соответственно

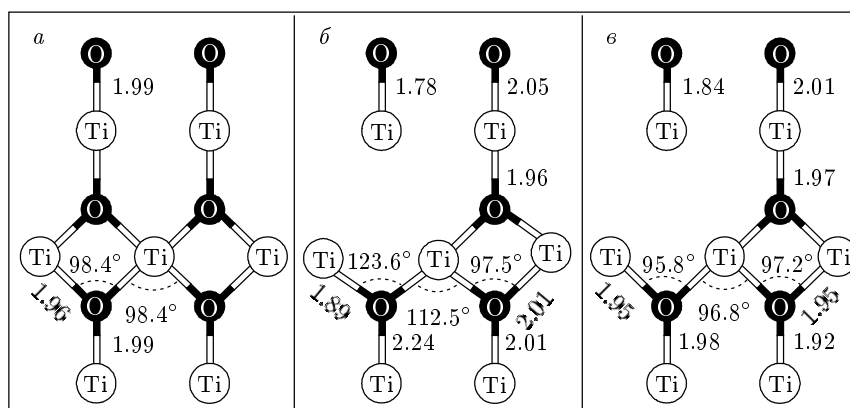


Рис. 3. Оптимизированное положение атомов Ti и O в плоскости (110) в бездефектном рутиле (а), а также в рутиле с вакансией кислорода, рассчитанное в приближениях  $\sigma$ -GGA (б) и  $\sigma$ -GGA+U (в). Межатомные расстояния указаны в ангстремах

$q = 1.62e$  и  $q = 1.55e$  в расчете  $\sigma$ -GGA+U. Более слабое изменение заряда на ближайших к вакансии атомах Ti в расчетах  $\sigma$ -GGA+U объясняет более слабую релаксацию положения атомов (рис. 3б,в).

На рис. 4 представлены рассчитанные спектры дисперсии  $E(\mathbf{k})$  бездефектного кристалла рутила, а также рутила с кислородной вакансией. Нулевая энергия соответствует положению верха валентной зоны. Наличие кислородной вакансии в рутиле приводит к появлению в его запрещенной зоне дефектного уровня. Этот уровень заполнен двумя электронами. В случае  $\sigma$ -GGA-моделирования дефектный уровень практически совпадает с дном зоны проводимости (рис. 4б), тогда как учет поправки Хартри–Фока в рамках GGA дает дефектный уровень на 0.6 эВ отстоящий от дна зоны проводимости (рис. 4в). Анализ расчетных ППС показывает, что дефектный уровень практически полностью формируется из  $3d$ -состояний атомов титана с примесью  $2p$ -состояний кислорода. Практически плоский вид кривой закона дисперсии для дефектного уровня свидетельствует о сильной локализации в реальном пространстве.

Таким образом, исходя из полученных данных, можно предположить, что кислородная вакансия в рутиле играет роль глубокого донора. Наличие глубоких уровней согласуется с экспериментальными данными для рутила [38, 68], из которых следует, что кислородные вакансии формируют заполненные электронами уровни в запрещенной зоне примерно на 1 эВ ниже дна зоны проводимости. Кроме того, в теоретических работах [50, 52] также был полу-

чен глубокий заполненный уровень в запрещенной зоне рутила, обусловленный наличием кислородной вакансии. Полученное в настоящих расчетах положение дефектного уровня относительно потолка валентной зоны и дна зоны проводимости, по всей видимости, недооценено вследствие заниженного значения ширины запрещенной зоны.

На рис. 5 представлено сравнение расчетного УФЭС рутила с периодическим собственным дефектом — вакансией кислорода, и экспериментального УФЭС обедненного кислородом кристалла  $\text{TiO}_2$  [63]. Экспериментальный спектр получен на кристалле рутила с концентрацией дефектов  $10^{17}$ – $10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ , облученном ионами аргона  $\text{Ar}^+$ . За нуль энергии принято положение потолка валентной зоны. В расчетном УФЭС выше потолка валентной зоны на 1.6 эВ имеется пик, связанный с наличием кислородных вакансий и, очевидно, соответствующий экспериментальному пику при энергии 2.8 эВ. Этот результат свидетельствует о наличии высокой концентрации нейтральных кислородных вакансий в кристалле рутила, облученном ионами аргона.

Для изучения возможности захвата электрона/дырки на кислородную вакансию в рутиле в расчетные структуры добавлялся/удалялся один электрон. Нужно сказать, что в используемой расчетной модели при добавлении избыточного заряда для поддержания электронейтральности системы вводятся однородный фоновый компенсирующий заряд. Энергия локализации заряда оценивалась, как разность электронного сродства и энергии ионизации для дефектных и бездефектных ячеек [69]:

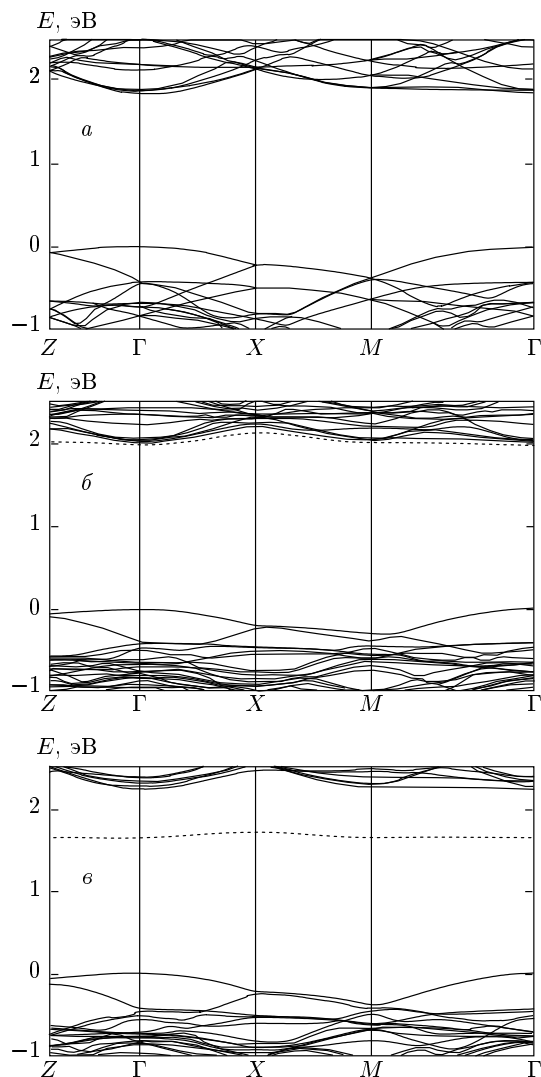


Рис. 4. Рассчитанная зонная структура рутила, построенная вдоль высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна: *a* — для бездефектного рутила; *b* и *в* — для рутила с вакансией O в приближениях соответственно  $\sigma$ -GGA и  $\sigma$ -GGA +  $U$ . Пунктирной линией указан уровень вакансии кислорода

$$\Delta\epsilon^{e/h} = (E_{perfect}^{q=-1/+1} - E_{perfect}^{q=0}) - (E_{defect}^{q=-1/+1} - E_{defect}^{q=0}). \quad (2)$$

Обнаружено, что захват и электрона, и дырки на кислородную вакансию в рутиле энергетически выгоден. В табл. 2 представлены расчетные значения энергий локализации электронов и дырок на вакансии кислорода. Стоит заметить, что расчеты на базе ТФП в принципе дают неверное положение дна зоны проводимости и, соответственно, имеют тенденцию недооценивать степень локализации

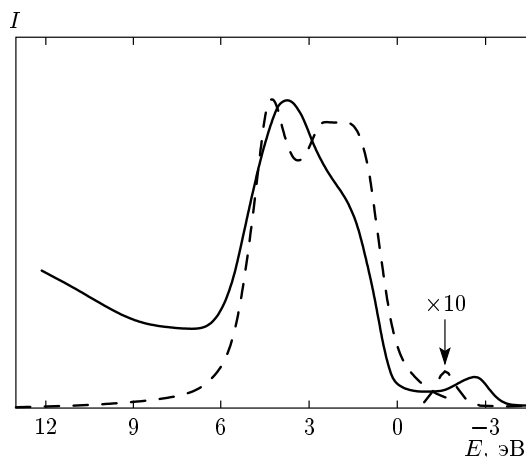


Рис. 5. Сравнение экспериментального УФЭС ( $h\nu = 47$  эВ) рутила, подвергнутого бомбардировке аргоном (сплошная кривая) [63], с расчетным УФЭС рутила с кислородной вакансией (штриховая кривая). Расчетный спектр уширен функцией Лоренца с полушириной 0.4 эВ

Таблица 2. Расчетные значения энергии локализации электронов и дырок на вакансии кислорода в рутиле

Тип расчета	Энергия локализации	
	$\Delta\epsilon^e$ , эВ	$\Delta\epsilon^h$ , эВ
$\sigma$ -GGA	0	1.9
$\sigma$ -GGA + $U$	0.1	2.3

электронов. Ошибка, связанная с неверным положением краев зон, зависит от типа дефекта, и ее невозможно оценить без тщательной калибровки с использованием экспериментальных данных. Таким образом, согласно проведенным расчетам, кислородная вакансия в рутиле способна выступать в роли центра локализации (ловушки) как для электрона, так и для дырки. Следовательно, наличие кислородных вакансий в рутиле может объяснять высокую электрическую проводимость рутила.

## 5. ВЫВОДЫ

Проведено детальное изучение методами *ab initio* атомной и электронной структур перспективного диэлектрика —  $\text{TiO}_2$  в модификации рутила. Проведен сравнительный анализ результатов  $\sigma$ -GGA- и  $\sigma$ -GGA +  $U$ -расчетов.

Учет кулоновского взаимодействия в статическом приближении для модели Хаббарда используется для более корректного описания электрон-электронных корреляции  $3d$ -электронов атома титана. Согласие между расчетными и соответствующими экспериментальными данными показывает, что используемая теоретическая модель удовлетворительно описывает основные особенности рентгеновских спектров и фотоэлектронных спектров валентной зоны.

Расчеты  $\sigma$ -GGA +  $U$  дают большее значение ширины запрещенной зоны по сравнению с результатами расчетов  $\sigma$ -GGA, однако все еще существенно меньше экспериментального значения. Кроме того, расчеты  $\sigma$ -GGA +  $U$  дают более тяжелые электроны и более легкие дырки по сравнению с данными расчетов  $\sigma$ -GGA. Обе расчетные методики показывают наличие в рутиле как легких ( $m_e^* = (0.6-0.8)m_0$ ), так и тяжелых ( $m_e^* > 1m_0$ ) электронов и только тяжелых дырок ( $m_h^* \geq 2m_0$ ). Можно сделать вывод, что в рутиле электронная компонента тока может превалировать над дырочной вследствие большей подвижности электронов.

Моделирование электронной структуры наиболее распространенного собственного дефекта в рутиле  $\text{TiO}_2$  — вакансии кислорода — показывает, что учет кулоновского взаимодействия  $U$  для  $\text{Ti } 3d$ -электронов существенно влияет на глубину дефектных состояний в запрещенной зоне. Тогда как в расчетах  $\sigma$ -GGA дефектный уровень практически сливается с дном зоны проводимости, расчет  $\sigma$ -GGA +  $U$  дает глубокий заполненный уровень, на 0.6 эВ отстоящий от дна зоны проводимости.

Изучение вопроса локализации носителей заряда в рутиле на дефектах показывает, что захват и электрона и дырки на вакансию кислорода энергетически выгоден. Это означает, что кислородные вакансии в рутиле способны захватывать и электроны и дырки и, соответственно, работать как электронные и дырочные ловушки. Неточность данного расчета заключается в систематической недооценке ширины запрещенной зоны в методах ТФП, вследствие чего получается заниженная оценка энергии локализации. Полученные результаты дают основание полагать, что большие токи утечки рутила могут быть вызваны кислородными вакансиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-07-00531-а) и интеграционного проекта № 70 Сибирского отделения Российской академии наук. Расчеты частично осуществлялись

в Сибирском суперкомпьютерном центре СО РАН NKS-160.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience, New York (1974).
2. H. M. Lawler, J. J. Rehr, F. Vila et al., *Phys. Rev. B* **78**, 205108 (2008).
3. P. K. Schelling, N. Yu, and J. W. Halley, *Phys. Rev. B* **58**, 3, 1279 (1998).
4. A. F. Fahmi, C. Minot, B. Silvi et al., *Phys. Rev. B* **47**, 18, 11717 (1993).
5. L. B. Lin, S. D. Mo, and D. L. Lin, *J. Phys. Chem. Sol.* **54**, 907 (1993).
6. S. D. Mo and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **51**, 13023 (1995).
7. K. M. Glassford and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **46**, 3, 1284 (1992).
8. K. M. Glassford and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **45**, 3874 (1992).
9. B. Poumellec, P. J. Durham, and G. Y. Guo, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 8195 (1991).
10. P. Reinhardt, B. A. Heb, and M. Causa, *Int. J. Quant. Chem.* **58**, 297 (1996).
11. M. A. Khan, A. Kotani, and J. C. Parlebas, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 1763 (1991).
12. Т. В. Перевалов, В. А. Гриценко, *УФН* **180**, 587 (2010).
13. В. А. Гриценко, Т. В. Перевалов, в сб. *Диэлектрики в микроэлектронике*, под ред. А. Л. Асеева, Изд-во СО РАН, Новосибирск (2010), с. 258.
14. A. Amtout and R. Leonelli, *Phys. Rev. B* **51**, 11, 6842 (1995).
15. D. Fischer, *Phys. Rev. B* **5**, 11, 4219 (1972).
16. J. Pascual, J. Camassel, and H. Mathieu, *Phys. Rev. B* **18**, 5606 (1978).
17. C. Ting, S. Chen, and D. Liu, *J. Appl. Phys.* **88**, 4628 (2000).
18. J. B. Goodenough, *Progr. Sol. St. Chem.* **5**, 145 (1971).
19. V. E. Henrich, *Rep. Prog. Phys.* **48**, 1481 (1985).
20. M. Mosaddeq-ur-Rahman, G. Yu, T. Soga et al., *J. Appl. Phys.* **88**, 4634 (2000).

21. S. J. Tauster, S. C. Fung, and R. L. Garten, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 170 (1978).
22. D. J. Dwyer, S. D. Cameron, and J. Gland, *Surf. Sci.* **159**, 430 (1985).
23. S. Sato and J. M. White, *J. Phys. Chem.* **85**, 592 (1981).
24. J. Yan, D. C. Gilmer, S. A. Campbell et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1706 (1996).
25. H.-S. Kim, D. C. Gilmer, S. A. Campbell et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3860 (1996).
26. S. A. Campbell, D. C. Gilmer, X.-C. Wang et al., *IEEE Trans. Electron Devices* **44**, 104 (1997).
27. H.-S. Kim, S. A. Campbell, and D. C. Gilmer, *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 465 (1997).
28. H.-S. Kim, S. A. Campbell, D. C. Gilmer et al., *J. Appl. Phys.* **85**, 3278 (1999).
29. C. K. Maiti, S. K. Samanta, G. K. Dalapatiet et al., *Microelectron. Engin.* **72**, 253 (2004).
30. A. I. Kingon, J.-P. Maria, and S. K. Streiffer, *Nature* **406**, 1032 (2000).
31. J. Robertson, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28**, 265 (2004).
32. S. K. Kim, W.-D. Kim, K.-M. Kim et al., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4112 (2004).
33. В. К. Ярмаркин, С. Г. Шульман, В. В. Леманов, *ФТТ* **50**, 1767 (2008).
34. K. Hoshino, N. L. Peterson, and C. L. Wiley, *J. Phys. Chem. Sol.* **46**, 1397 (1985).
35. E. Cho, S. Han, H.-S. Ahn et al., *Phys. Rev. B* **73**, 193202 (2006).
36. V. E. Henrich, G. Dresselhaus, and H. J. Zeiger, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1335 (1976).
37. R. H. Tait and R. V. Kasowski, *Phys. Rev. B* **20**, 5178 (1979).
38. V. E. Henrich and R. L. Kurtz, *Phys. Rev. B* **23**, 6280 (1981).
39. M. A. Henderson, *Surf. Sci.* **400**, 203 (1998).
40. U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
41. S. Munnix and M. Schmeits, *Phys. Rev. B* **31**, 3369 (1985).
42. M. Ramamoorthy, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **49**, 7709 (1994).
43. N. Yu and J. W. Halley, *Phys. Rev. B* **51**, 4768 (1995).
44. P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, M. J. Gillan et al., *Phys. Rev. B* **55**, 15919 (1997).
45. T. Bredow and G. Pacchioni, *Chem. Phys. Lett.* **355**, 417 (2002).
46. J. He and S. B. Sinnott, *J. Amer. Ceram. Soc.* **88**, 737 (2005).
47. V. I. Anisimov, M. A. Korotin, I. A. Nekrasov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 1695 (2006).
48. H. Iddir, S. Ogut, P. Zapol et al., *Phys. Rev. B* **75**, 073203 (2007).
49. C. D. Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 166803 (2006).
50. M. M. Islam, T. Bredow, and A. Cerson, *Phys. Rev. B* **76**, 045217 (2007).
51. L. Liborio and N. Harrison, *Phys. Rev. B* **77**, 104104 (2008).
52. G. Mattioli, F. Filippone, P. Alippi et al., *Phys. Rev. B* **78**, 241201 (2008).
53. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
54. M. Cococcioni and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **71**, 035105 (2005).
55. H. J. Kulik, M. Cococcioni, D. A. Scherlis et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 103001 (2006).
56. W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
57. S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli et al., <http://www.quantum-espresso.org/>.
58. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
59. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
60. S. Yamamoto, T. Sumita, Sugiharuto et al., *Thin Solid Films* **401**, 88 (2001).
61. В. А. Гриценко, Ю. Н. Новиков, В. А. Шапошников и др., *ФТП* **35**, 1041 (2001).
62. Т. В. Перевалов, А. В. Шапошников, В. А. Гриценко и др., *Письма в ЖЭТФ* **85**, 197 (2007).
63. Z. Zhang, S. P. Jeng, and V. E. Henrich, *Phys. Rev. B* **43**, 12004 (1991).
64. S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, L. Ley et al., *Sol. St. Comm.* **23**, 161 (1977).
65. J.-J. Yeh, *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Section and Asymmetry Parameters*, Gordon and Breach Sci. Publ., Amsterdam (1993).
66. M. D. Stamate, *Appl. Surf. Sci.* **205**, 353 (2003).
67. J. Pascual, J. Camassel, and H. Mathieu, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1490 (1977).
68. D. C. Cronemeyer, *Phys. Rev.* **113**, 1222 (1959).
69. A. X. Chu and W. B. Fowler, *Phys. Rev. B* **41**, 5061 (1990).