Письма в ЖЭТФ, том 85, вып. 3, с. 197 – 201

Электронная структура α-Al_2O_3: *ab initio* моделирование и сравнение с экспериментом

Т. В. Перевалов, А. В. Шапошников, В. А. Гриценко[1)], *Х. Вонг*[+2)], *Ж. Х. Хан*[*], *Ч. В. Ким*[*]

Институт физики полупроводников Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

[+]*Electronic Engineering Department, City University of Hong Kong, Tat Chee Avenue, Hong Kong, Korea*

[*]*Memory Division, Semiconductor Business, Samsung Electronics Co. Ltd, 449-711 San24, Nongseo-Dong, Kiheung-Gu, Yongin-City, Kyunggi-Do, Korea*

Поступила в редакцию 21 сентября 2006 г.

После переработки 22 декабря 2006 г.

Методом ALD получены пленки Al_2O_3 толщиной 150 Å на кремнии и изучены рентгеновские XPS и ультрафиолетовые UPS фотоэлектронные спектры валентной зоны. Неэмпирическим *ab-initio* методом функционала плотности рассчитана электронная зонная структура корунда α-Al_2O_3 и сопоставлена с результатами экспериментов. Валентная зона α-Al_2O_3 состоит из двух подзон, разделенных ионной щелью. Нижняя зона сформирована, в основном, $2s$-состояниями кислорода. Верхняя зона сформирована $2p$-состояниями кислорода с вкладом $3s$-, $3p$-состояний алюминия. Наблюдается сильная анизотропия эффективной массы для дырок – $m^*_{h\perp} \approx 6.3m_o$, $m^*_{h\|} \approx 0.36m_0$. Значение эффективной массы электронов не зависит от направления $m^*_{e\|} \approx m^*_{e\perp} \approx 0.4m_0$.

PACS: 71.20.Ps, 72.80.Sk, 75.15.Mb, 77.84.Bw

Окись алюминия Al_2O_3 широко используется в качестве оптических элементов в лазерах и оптических приборах, в качестве катализаторов, как радиационно-устойчивый, прозрачный диэлектрик в устройствах ядерной энергетики. В последнее время тонкие пленки Al_2O_3 (≈ 50 Å) интенсивно изучаются для использования в кремниевых приборах в качестве подзатворного диэлектрика в полевых транзисторах и в качестве блокирующего слоя в быстродействующей ФЛЭШ памяти [1 – 3]. Al_2O_3 относится к так называемым high-k диэлектрикам, обладающим высоким значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 10$) по сравнению с наиболее распространенным в настоящее время оксидом кремния SiO_2 ($\epsilon = 3.9$). Продолжающаяся тенденция к уменьшению длины канала кремниевых полевых транзисторов требует сокращения эффективной толщины подзатворного SiO_2 до значений < 10 Å, при этом главным лимитирующим фактором становится прямая туннельная инжекция электронов и дырок через диэлектрик. Использование high-k диэлектриков позволяет увеличить толщину подзатворного слоя диэлектрика и снизить паразитную инжекцию. Инжекция электронов и дырок через идеальный (без дефектов) слой диэлектрика осуществляется туннельным механизмом. При этом темп инжекции электронов и дырок экспоненциально зависит от величин электронных, m^*_e, и дырочных, m^*_h, эффективных масс. Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое изучение электронной структуры Al_2O_3 и оценка эффективных масс электронов и дырок.

В кристаллическом состоянии оксид алюминия Al_2O_3 существует в виде нескольких аллотропных модификаций, из которых наиболее распространенным и практически важным является корунд (α-Al_2O_3). Кристалл корунда обладает гексагональной симметрией. На рис.1 приведена элементарная ячейка α-Al_2O_3 (a) и первая зона Бриллюэна (b) для 30-атомной ячейки. В расчете использовалась элементарная гексагональная ячейка с параметрами $a = 4.76$ Å, $c = 12.99$ Å, содержащая 12 шестикратно координированных атомов Al и 18 четырехкратно-координированных атомов O [4] [см. табл.1]. Экспериментально, методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии, электронная структура α-Al_2O_3 изучалась в [5]. Теоретически электронная структура α-Al_2O_3 изучалась в работах [6 – 9].

Пленки Al_2O_3 толщиной 150 Å осаждались на кремнии методом атомного наслаивания (Atomic Laeyr Deposition, ALD) из триметилалюминия $Al(CH_3)_3$. Рентгеновские (X-ray photoelectron spectra, XPS) и ультрафиолетовые (ultraviolet

[1)]e-mail: grits@isp.nsc.ru

[2)]H. Wong, J. H. Han, C. W. Kim.

Таблица 1

Положение базисных атомов в α-Al_2O_3 (пространственная группа симметрии $R-3cH$), в собственных (кристаллических) координатах

Atom	x	y	z
Al	0	0	0.35224
O	0.3065	0	0.25

$a = b = 4.76$ Å, $c = 12.99$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

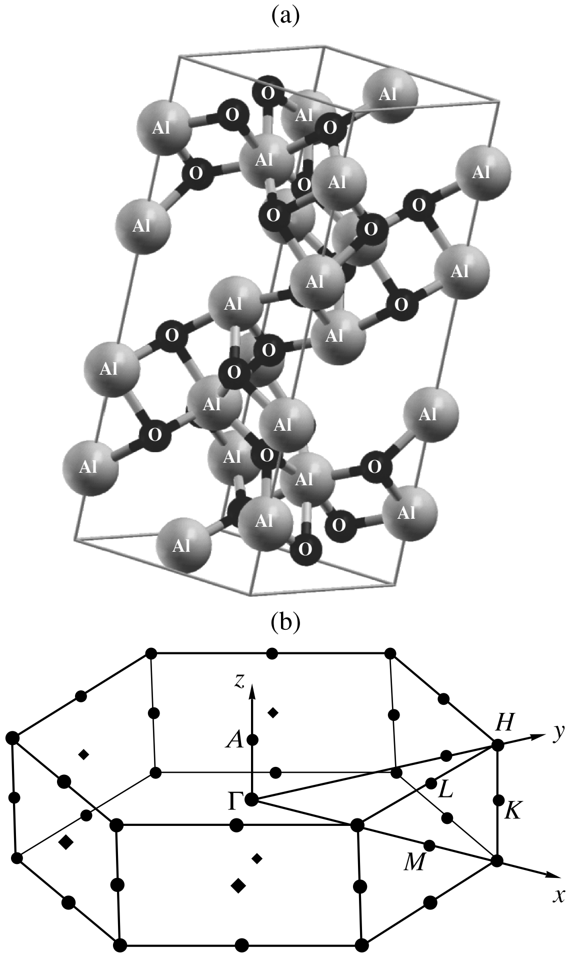

Рис.1. Элементарная ячейка α-Al_2O_3 (вверху) и соответствующая ей зона Бриллюэна (внизу) с выделенными точками симметрии

photoelectron spectra, UPS) фотоэлектронные спектры измерялись на спектрометре Phi Quantum 2000. Возбуждение рентгеновских фотоэлектронных спектров осуществлялось монохроматизированным излучением AlK_α с энергией $\hbar\omega = 1486.6$ эВ. Возбуждение ультрафиолетовых фотоэлектронных спектров осуществлялось линией HeII гелиевой плазмы с энергией $\hbar\omega = 40.8$ эВ. Ширина запрещенной зоны Al_2O_3 определялась методом потерь энергии монохроматических электронов при энергии электронного пучка 200 эВ на спектрометре LAS 3000.

Зонные расчеты электронной структуры проводились с использованием программного пакета Quantum-Espresso [10]. В основе лежит теория функционала плотности (DFT); в качестве принципиального расчетного базиса используются плоские волны и псевдо-потенциалы. Периодическая структура кристалла учитывается через граничные условия на границе элементарной ячейки.

В расчете использовались следующие электронные конфигурации для Al:[Ne] $3s^2 3p^1$ и O: [He] $2s^2 2p^4$. Указанные состояния относились к валентным оболочкам, [Ne], [He] – к остову. Остовные электроны учитывались через использование ультрамягких (ultrasoft Vanderbilt) псевдо-потенциалов. Использовался локальный обменно-корелляционный функционал (LDA) в параметризации PBE. Энергия обрезания плоских волн для самосогласованного расчета (scf) выбиралась таким образом, чтобы получить сходимость по полной энергии ячейки не хуже 0.001 Ридберг/атом, и равнялась 55 Ридберг. Плотность сетки k-points в обратном пространстве для самосогласованного расчета выбиралась из таких же соображений.

Численная оценка эффективных масс электронов и дырок проводилась по полученной совокупности точек $E(k)$ в зоне Бриллюэна путем аппроксимации дисперсионной кривой параболой в окрестности локального экстремума. Для точного определения положения экстремальных точек (вершины валентной зоны и дна зоны проводимости) и получения плотной дискретной сетки в окрестности экстремумов, проводились дополнительные несамосогласованные (non-scf) расчеты, при этом использовались полученные в предыдущем scf-расчете потенциалы.

На рис.2 представлен расчетный зонный спектр электронных состояний α-Al_2O_3. Рассчитанная ширина запрещенной зоны составляет 6.26 эВ. Ионная щель (зазор между верхней и нижней валентными зонами) составляет 8.9 эВ.

Спектр потерь энергии электронов в Al_2O_3 при энергии монохроматического пучка электронов 200 эВ представлен на рис.3. Оценка сверху на ширину запрещенной зоны дает величину $E_g \leq 8.8$ эВ. Это значение близко к величине 8.7 эВ, полученной из оптических спектров в [11,12]. Потери при энергии 5.3 эВ соответствуют, предположительно, возбуждению дефектов в Al_2O_3. Экспериментально измеренная энергия плазменных колебаний валентных электронов составляет $\hbar\omega_p = 23.7$ эВ. Интересно

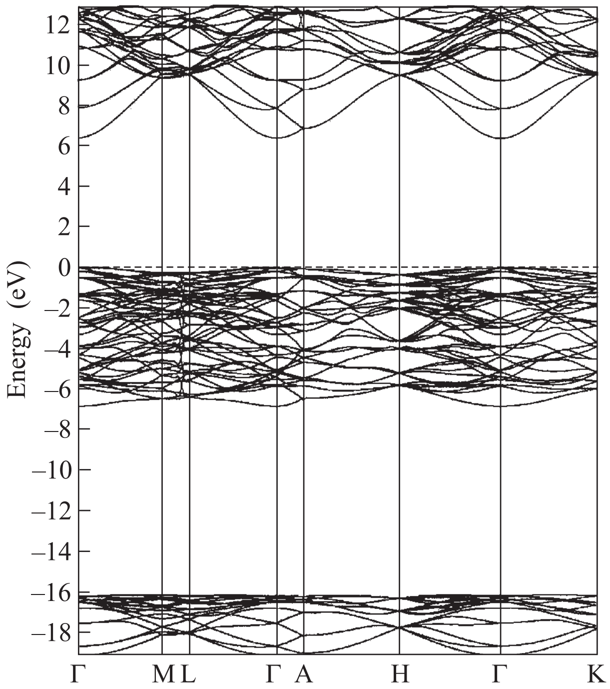

Рис.2. Зонная структура α-Al_2O_3. Нулевая энергия соответствует положению верха валентной зоны

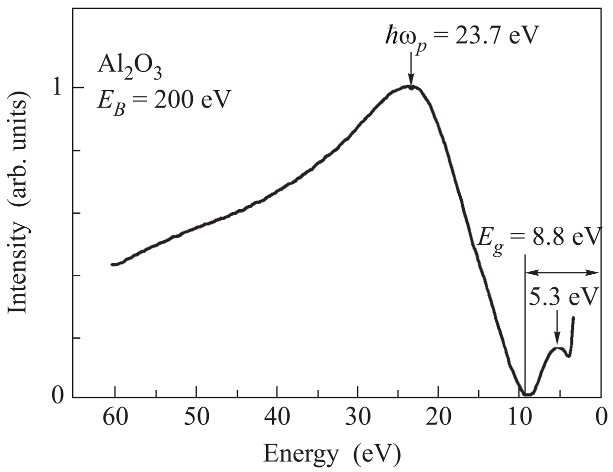

Рис.3. Спектр потерь энергии монохроматических электронов. Энергия падающего пучка 200 эВ. Нулевая энергия соответствует энергии упруго отраженных электронов

сравнить эту величину с простой оценкой для газа свободных электронов ω_p, которая дается формулой

$$\omega_p^2 = 4\pi N e^2/m.$$

Здесь N – концентрация валентных электронов, дающих вклад в плазменные колебания. При учете O $2p$ и Al $3s,p$ валентных электронов эта оценка дает величину $\hbar\omega_p = 24.2$ эВ, что близко к экспериментально измеренному значению 23.7 эВ. Если предположить, что O $2s$ состояния (нижняя валентная зона) также дают вклад в плазменные колебания, расчетная энергия плазмона составляет 27.9 эВ, что больше величины, наблюдаемой в эксперименте.

Совмещенные в единой энергетической шкале результаты рентгеновской эмиссионной спектроскопии (взяты из работы [5]), рентгеновской фотоэлектронной XPS и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии UPS представлены на рис.4. За нулевую энергию принято положение верха валентной зоны (E_v). Сплошными линиями представлены ре-

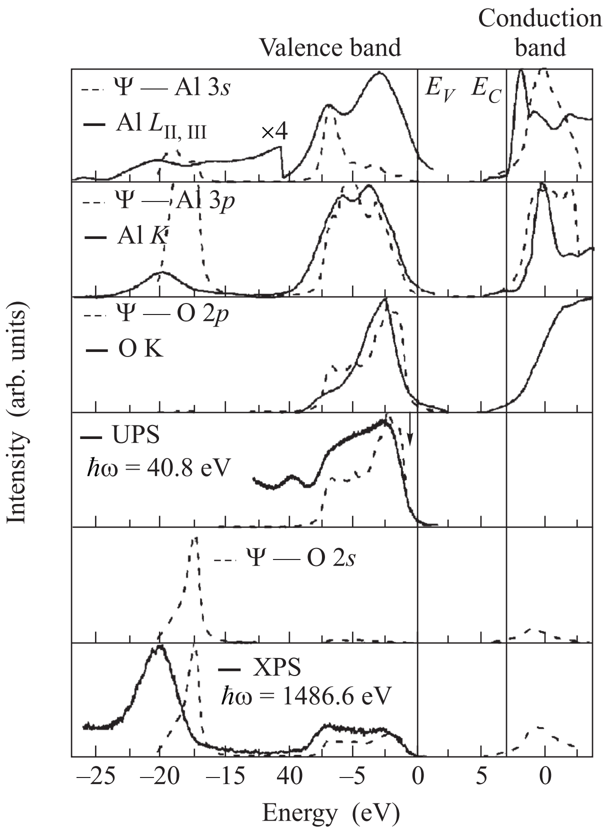

Рис.4. Экспериментальные рентгеновские спектры эмиссии и поглощения (первая, вторая, четвертая панели, отсчет сверху), данные из [5], ультрафиолетовый фотоэлектронный спектр (пятая панель сверху), рентгеновский фотоэлектронный спектр (седьмая панель сверху). Нулевая энергия (вертикальная линия) соответствует положению верха валентной зоны E_v. Дно зоны проводимости обозначено E_c. Пунктирными линиями представлены теоретические плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости. На каждой панели указана симметрия волновых функций электронов, принимающих участие в рентгеновских переходах, и симметрия волновых функций электронов парциальной плотности состояний

зультаты эксперимента, штриховыми – рассчитанные парциальные плотности состояний с заданной симметрией волновых функций. Расчетные спектры были уширены кривой Лоренца с полушириной 0.25 эВ.

На пятой и седьмой панелях представлены экспериментальные ультрафиолетовый UPS, и рентгеновский, XPS, фотоэлектронные спектры, соответственно. Штриховыми линиями представлены расчетные спектры, полученные суммированием парциальных плотностей состояний с учетом соответствующих сечений фотоионизации, взятых из [13].

Валентная зона Al_2O_3, подобно двуокиси кремния SiO_2 состоит из двух подзон, разделенных ионной щелью [14, 15]. Нижняя валентная зона (при энергии ≈ 20 эВ) сформирована, в основном, $2s$-орбиталями кислорода с примесью $3s$-, $3p$-орбиталей алюминия. Верхняя валентная зона (энергия в диапазоне 0–12 эВ в экспериментальном Si $L_{2,3}$ спектре) сформирована, в основном, $2p$-орбиталями кислорода и $3s$-, $3p$-орбиталями алюминия. Отметим, что расчетная относительная интенсивность пиков, соответствующих парциальной плотности Al $3p$-состояний в нижней валентной зоне существенно превышает интенсивность пиков в верхней валентной зоне. Ранее подобное расхождение для Si $3p$- пиков наблюдалось в SiO_2, Si_3N_4 [16, 17].

Следует отметить, что расчетная парциальная плотность для Al $3s$ не позволяет адекватно описать особенности структуры экспериментального Si $L_{2,3}$ спектра. В частности, в Al $3s$ спектре отсутствует верхний пик при энергии ≈ -3 эВ. В SiO_2 и Si_3N_4, где наблюдается аналогичное расхождение, происхождение верхнего пика в валентной зоне связано с $3d$-орбиталями кремния и нелокальными (двухцентровыми) переходами [16]. Стоит отметить, что, согласно расчетам авторов, включение $3d$-орбиталей для кремния не приводит к существенному изменению эффективных масс дырок и электронов в SiO_2 и Si_3N_4. Расчет зонной структуры Al_2O_3 с корректным учетом вклада $3d$-орбиталей алюминия для описания ренгеновских спектров эмиссии не входил в задачи настоящей работы.

α-Al_2O_3 является прямозонным диэлектриком, вершина валентной зоны и дно зоны проводимости расположены в центре зоны Бриллюэна – точке Г (рис.2). Расчетная ширина запрещенной зоны Al_2O_3 составляет 6.29 эВ, что меньше экспериментального значения $E_g \approx 8.7$ эВ. Это расхождение связано, повидимому, с тем, что метод функционала плотности DFT систематически недооценивает ширину запрещенной зоны в твердых телах.

В таблице 2 приведены рассчитанные величины электронных и дырочных масс в α-Al_2O_3. Плоскому

Таблица 2

Эффективные массы дырок и электронов в α-Al_2O_3 вдоль выделенных направлений в зоне Бриллюэна

direction	m_h/m_0	m_e/m_0
Г-M	6.2	0.39
Г-A	0.36	0.41
Г-K	6.4	0.39

верху валентной зоны в плоскости призмы (рис.1) соответствуют “тяжелые” дырки в направлении Г-M, Г-K. В перпендикулярном направлении вдоль оси призмы наблюдаются “легкие” дырки. Следует отметить, что на вершине валентной зоны в Г-точке расчет дает две близкие по энергии зоны ($\Delta E \approx 0.01$ эВ), имеющие существенно разный закон дисперсии. Расположенная выше зона соответствует легким дыркам с массой $m^*_{h\parallel} \approx 0.36 m_0$. Расположенная ниже зона соответствует тяжелым дыркам, с массой в десятки раз больше.

Эффективная масса электронов лежит в диапазоне $m^*_{e\parallel} \approx m^*_{e\perp} \approx 0.4 m_0$. Это значение следует сравнить с экспериментальными величинами туннельной эффективной массы для электронов в Al_2O_3 $m^*_e = (0.05-0.3) m_0$ [18], $m^*_e = 0.3 m_0$ [19] и $m^*_e = (0.22-0.42) m_0$ [20]. Следует отметить, что в работе [6] обнаружена анизотропия эффективных масс электронов, что не подтверждается в нашей работе.

Расчеты были выполнены с использованием программного пакета Quantum-ESPRESSO. Calculations in this work have been done using the Quantum-ESPRESSO package [12]. Настоящая работа поддержана проектом Российского фонда фундаментальных исследований # 16621-06-02, интеграционным проектом № 97 Сибирского отделения РАН и Корейским министерством науки и технологии в рамках программы терабитных наноприборов. (This work was supported by the Korea Ministry of Science and Technology under the National Program for Tera-Level Nanodevices).

1. A. I. Kingon, J. P. Maria, and S. K. Streiffer, Nature **406**, 1032 (2000).
2. G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, J. Appl. Phys. **89**, 5243 (2001).
3. V. A. Gritsenko, K. A. Nasyrov, Yu. N. Novikov et al., Solid State Electronics **47**, 1651 (2003).
4. ICSD 2003 Collection, Entry # 88029.
5. И. А. Брытов, Ю. Н. Ромащенко, ФТТ **20**, 664 (1978).

6. Y.-N. Xu and W.Y. Ching, Phys. Rev. B **43**, 4461 (1991).
7. K. Shiiki, M. Igorashi, and H. Kaijyu, Jap. J. Appl. Phys. **42**, 5185 (2003).
8. J. Robertson, J. Appl. Phys. **92**, 4712 (2002).
9. J. Robertson, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **28**, 265 (2004).
10. S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli et al., http://www.pwscf.org/.
11. M.I. Boltz and R.H. French, Appl. Phys. Lett. **55**, 1955 (1989).
12. R.H. French, H. Mullejans, and D.J. Jones, J. Am. Cheram. Sos. **10**, 2549 (1998).
13. J.-J. Yeh, *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Section and Asymmetry Parameters*, Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam, 1993.
14. E.K. Chang, M. Rohlfing, and S.G. Louie, Phys. Rev. Lett. **85**, 2613 (2000).
15. Y.-N. Xu and W.Y. Ching, Phys. Rev. B **51**, 17379 (1995).
16. В.А. Гриценко, Ю.Н. Новиков, В.А. Шапошников, Ю.Н. Мороков, ФТП **35**, 1041 (2001).
17. В.А. Гриценко, Р.М. Иванов, Ю.Н. Мороков, ЖЭТФ **108**, 2216 (1995).
18. Z. Burstein and J. Levinson, Phys. Rev. B **12**, 3453 (1975).
19. Y.-C. Yeo, T.-J. King, and C. Hu, IEEE Transaction on Electron Devices **50**, 1027 (2003).
20. A. Kerber, E. Cartier, R. Degraeve et al., IEEE Transaction on Electron Devices **50**, 1261 (2003).