

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ВАКАНСИИ КИСЛОРОДА В Al_2O_3 ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ *ab initio* И ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В. А. Пустоваров^a, В. Ш. Алиев^b, Т. В. Первалов^{b*}, В. А. Гриценко^{b,**}, А. П. Елисеев^c

^a Уральский государственный технический университет
620002, Екатеринбург, Россия

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

^c Институт геологии и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 7 мая 2010 г.

Рассчитана электронная структура вакансии кислорода в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Расчет предсказывает существование пика поглощения при энергиях 6.4 и 6.3 эВ соответственно в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Измерены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции в аморфном Al_2O_3 с использованием синхротронного излучения. Наличие полосы люминесценции при 2.9 эВ и пика при 6.2 эВ в спектре возбуждения люминесценции указывает на существование в аморфном Al_2O_3 вакансий кислорода.

1. ВВЕДЕНИЕ

Наиболее стабильной фазой кристаллического оксида алюминия является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд, или сапфир). Сапфир имеет большую ширину запрещенной зоны (8.7 эВ) и широко используется в оптических устройствах. Сапфир, легированный хромом и титаном, используется в качестве активной среды в лазерах. В атомной энергетике сапфир используется как радиационно-стойкий материал и в качестве детектора излучения, в микроэлектронике — в качестве подложек для роста кремния и нитрида галлия GaN.

В последнее время аморфный оксид алюминия интенсивно используется как диэлектрик для замены подзатворного оксида кремния [1–3] и в качестве блокирующего слоя в флэш-памяти нового поколения на основе эффекта памяти в нитриде кремния [4–6]. Для применений в кремниевых приборах оксид алюминия должен иметь малые токи утечки, низкую концентрацию ловушек. Установлено, что проводимость аморфного Al_2O_3 осуществляется по

ловушкам [7, 8]. Накопление электронов на ловушках приводит к нестабильности порогового напряжения кремниевых приборов, к низкой надежности. Выявление природы ловушек (атомной и электронной структуры) является актуальной задачей.

Многочисленные исследования указывают на то, что, как правило, в качестве ловушек в оксидах металлов (ZrO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 , La_2O_5 и др.) выступают вакансии кислорода. Можно предположить, что и в аморфном Al_2O_3 в качестве ловушек для электронов выступают вакансии кислорода. Электронная структура вакансий кислорода в кристаллическом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ изучалась в работах [9–17] фотолюминесцентными методами. В настоящее время надежно установлено, что вакансия кислорода в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет полосу люминесценции с энергией около 3 эВ. Спектр возбуждения этой полосы имеет максимум около 6 эВ. Насколько нам известно, электронная структура вакансии кислорода в аморфном Al_2O_3 не изучена. Целью настоящей работы является изучение атомной и электронной структур вакансии кислорода в аморфном оксиде алюминия как наиболее вероятного кандидата на роль ловушки, ответственной за проводимость диэлектрика.

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

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

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Пленки Al_2O_3 осаждались на кремниевые полированные подложки методом ионнолучевого распыления–осаждения (Ion Beam Sputtering Deposition, IBSD) [18]. Кремниевая подложка размещалась вблизи мишени из металлического алюминия (марка А999, содержание алюминия более 99.98). Мишень распылялась пучком ионов Ar^+ , и одновременно в область мишени и подложки подавался кислород высокой чистоты ($\text{O}_2 > 99.9\%$). Поток распыленных частиц от мишени падал на поверхность подложки, образуя пленку Al_2O_3 . Пучок ионов Ar^+ для распыления материала мишени формировался источником типа Кауфмана (Клан-52, изготовитель Platar.Ltd, Москва) [19]. Энергия ионов Ar^+ была равна 1.2 кэВ, плотность ионного тока на мишень из алюминия составляла 1.5 мА/см². Толщина и скорость осаждения слоя контролировались кварцевым датчиком (ТМ-400, Maxtec.Inc), размещенным вблизи подложки. Пленки были выращены при скорости осаждения 0.15 нм/с и парциальном давлении кислорода $8.7 \cdot 10^{-3}$ Па (предельное давление в ростовой камере 10^{-6} Па).

Кремниевые подложки перед установкой в вакуумную камеру обрабатывались в растворе HF для удаления естественного окисла. Пленки наносились при комнатной температуре. По данным дифракции быстрых электронов полученные пленки Al_2O_3 являются аморфными. Толщина пленок Al_2O_3 , определенная с помощью эллипсометрических измерений, составляет около 100 нм, показатель преломления $n = 1.65$ на длине волны 632.8 нм. После отжига в течение 2 ч в вакууме наблюдается частичная кристаллизация исходно аморфной пленки: усиливается рассеяние света от микрокристаллов в объеме пленки и фиксируется появление линий в рентгеновских дифрактограммах.

3. МЕТОДИКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Люминесценция вакансии кислорода в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается при энергии возбуждения около 6 эВ. В качестве источника излучения обычно используются водородная или ксеноновая лампы. Изучение вакансии кислорода в объемных (толстых) образцах корунда не вызывает принципиальных затруднений. Аморфные пленки Al_2O_3 имеют типичную толщину 10–100 нм. Интенсивность люминесценции, возбуждаемой ламповыми источниками, невелика, для нее характерно небольшое соотношение

сигнал/шум. Интенсивность синхротронного излучения в ультрафиолетовой области спектра на порядки превышает интенсивность ламповых источников. В связи с этим в настоящей работе для возбуждения люминесценции в ультрафиолетовой области спектра в тонких аморфных пленках Al_2O_3 использовалось синхротронное излучение.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения люминесценции (ВЛ) измерены при температуре 7.5 К в стационарном режиме и в режиме с временным разрешением с использованием синхротронного излучения станции SUPERLUM в лаборатории DESYLAB (Hamburg, Germany) [20]. Для возбуждения ФЛ в диапазоне 3.7–26 эВ использовался двухметровый вакуумный монохроматор со спектральным разрешением 3.2 Å. Излучение ФЛ регистрировалось с помощью монохроматора ARC Spectra Pro-308i (длиной 0.3 м) и фотоумножителя R6358P Hamamatsu. С учетом кинетики люминесценции были выбраны времена задержки δt относительно импульса возбуждения и ширина Δt временного окна. Использовались два временных окна: $\delta t_1 = 2.7$ нс, $\Delta t_1 = 11.8$ нс для быстрой компоненты и $\delta t_2 = 60$ нс, $\Delta t_2 = 92$ нс для медленной. При измерении спектров ВЛ нормировка на одинаковое число падающих фотонов проводилась с использованием салицилата натрия, квантовый выход люминесценции в котором не зависит от энергии фотонов при $h\nu > 3.7$ эВ.

4. МЕТОДИКА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ *ab initio*

Известно, это электронная структура твердых тел определяется сортом атомов и ближним порядком в расположении атомов. В работе [21] методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии было установлено, что кристаллические α - и γ -модификации Al_2O_3 имеют качественно очень близкие электронные структуры и, более того, эти структуры близки к электронной структуре гидрированного алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. В настоящее время не существует строгой теории, позволяющей описывать электронную структуру аморфных твердых тел. На основании того, что электронная структура Al_2O_3 определяется ближним порядком связи, в настоящей работе проводятся зонные расчеты электронной структуры α - и γ - Al_2O_3 с вакансиями кислорода и результаты сопоставляются с экспериментальными данными для аморфного Al_2O_3 . Следует также заметить, что кристаллическая γ -фаза и

аморфная фаза Al_2O_3 имеют близкие атомные координаты и плотности [22–24].

Расчеты осуществлялись в программном пакете QUANTUM-ESPRESSO [25] в рамках теории функционала плотности (ТФП) [26, 27] в приближении локальной плотности с использованием базисного набора плоских волн и норма-сохраняющих псевдопотенциалов [28–30]. В данных расчетах используется приближение периодического дефекта в суперячейках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

5.1. Расчеты кислородной вакансии

Кристалл $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет тригональную элементарную ячейку (пространственная группа $R\text{-}3cR$), содержащую 10 базисных атомов. Атомы алюминия координированы шестью атомами кислорода, которые четырехкратно координированы атомами алюминия. Общепринято, что $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет структуру дефектной шпинели с вакансиями в катионных положениях. В настоящей работе используется атомная ячейка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащая 40 атомов и полученная из структуры шпинели с двумя катионными вакансиями в октаэдрических положениях, максимально удаленными друг от друга. Такая структура была предложена в работе [31], а также использовалась в работах [32, 33]. В данной структуре атомы алюминия имеют координационные числа 4 и 6, атомы кислорода имеют координационные числа 3 и 4. Для моделирования вакансии кислорода использовались суперячейки α - и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащие 160 атомов, из которых был удален один атом кислорода. Из структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ удалялся трехкратно координированный атом кислорода.

Расчеты показывают, что оба кристалла являются прямозонными диэлектриками с потолком валентной зоны и дном зоны проводимости в точке Γ зоны Бриллюэна и шириной запрещенной зоны 7.3 эВ для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 5.1 эВ для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Расчеты частичной плотности состояний (ППС) (partial density of states, PDOS) для бездефектных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1, штриховые кривые) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (не представлен) показывают, что валентная зона Al_2O_3 состоит из двух подзон, сформированных в основном состояниями $\text{O } 2s$ (нижняя подзона) и $\text{O } 2p$ (верхняя подзона) с примесью состояний $\text{Al } 3s$ и $\text{Al } 3p$. Зона проводимости формируется в основном состояниями алюминия. Рассчитанная электронная структура бездефектных кристаллов

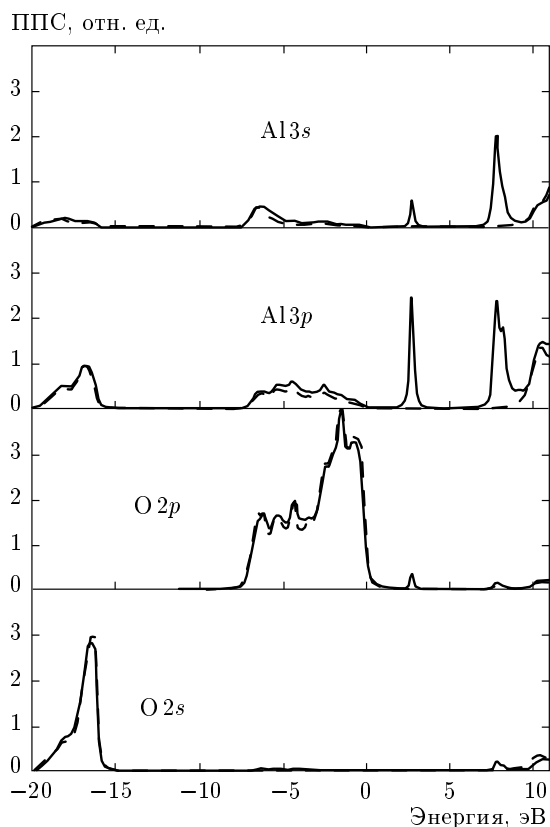


Рис. 1. Рассчитанные частичные плотности состояний для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с вакансиями (сплошные линии) и без вакансий (штриховые) кислорода. За нуль отсчета энергии принято положение потолка валентной зоны. Спектры уширены по формуле Лоренца с полушириной $\sigma = 0.1$ эВ

α - и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ хорошо согласуется с предыдущими ТФП-расчетами, выполненными в работах [34–38].

На рис. 1 спектры частичной плотности электронных состояний $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ показывают, что наличие кислородной вакансии приводит к появлению в энергетическом спектре кристалла дефектных уровней. Для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ получены аналогичные спектры и поэтому не приведены. Основному состоянию дефектного уровня (вакансии кислорода) соответствует положение в энергетическом спектре выше потолка валентной зоны на 2.8 эВ для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и на 1.2 эВ для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2). Первое возбужденное состояние вакансии кислорода расположено вблизи дна зоны проводимости. Дефектные уровни формируются $3s$ - и $3p$ -состояниями алюминия с незначительным вкладом $2p$ -состояний кислорода. Следует отметить систематическую ошибку в расчетном положении дефектных уровней, связанную с из-

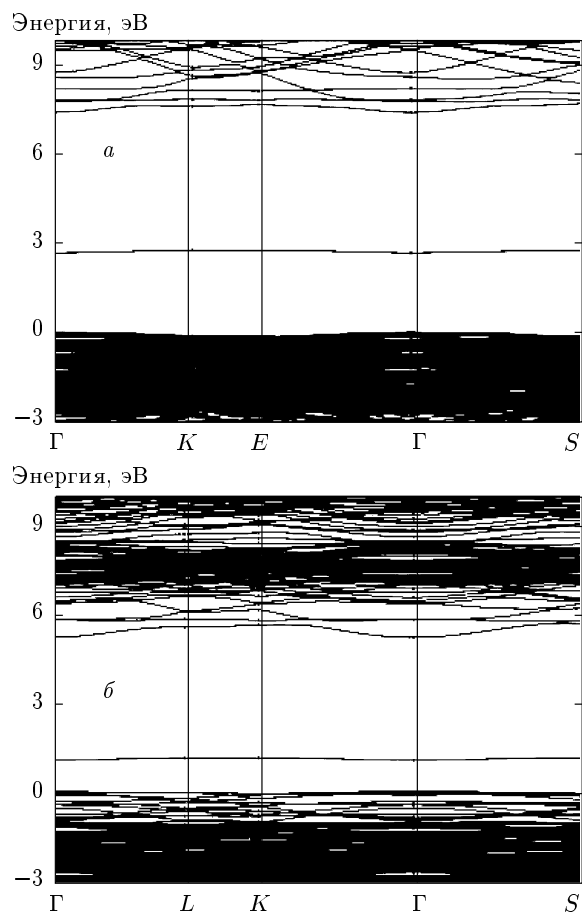


Рис. 2. Зонные структуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б), рассчитанные для 160-ти атомных ячеек с вакансиями кислорода и построенные вдоль высоко-симметричных направлений зоны Бриллюэна. За нуль отсчета энергии принято положение потолка валентной зоны

вестной недооценкой ширины запрещенной зоны в ТФП-расчетах.

Рассчитанные спектры показателя поглощения k для идеальных и дефектных кристаллов α - и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 3. Используемый в настоящей работе программный пакет позволяет учесть недооценку ширины запрещенной зоны в расчетах оптических свойств путем введения соответствующей поправки. В данной работе вводится поправка, увеличивающая ширину запрещенной зоны обеих фаз Al_2O_3 на 1.4 эВ. Расчетный спектр дисперсии показателя преломления для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ сравнивается с соответствующим экспериментальным спектром [39].

Оптические константы для обоих кристаллов имеют слабую анизотропию, и потому на рисунке

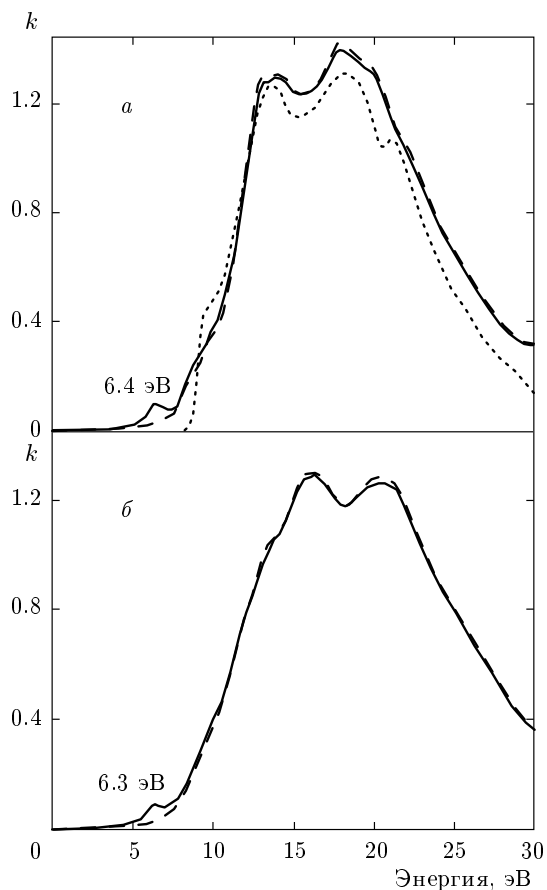


Рис. 3. Рассчитанные дисперсионные характеристики для коэффициента поглощения k для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б). Сплошные линии соответствуют кристаллам с вакансиями, штриховые — идеальным кристаллам (без вакансий), пунктирная — эксперименту [39]

приведены усредненные значения. Из рис. 3 видно, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют качественно близкие оптические спектры показателя поглощения. Стоит заметить, что в настоящей работе использовалась весьма ограниченная модель структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в которой содержатся катионные вакансии только в октаэдрических положениях.

Расчет *ab initio* дисперсии показателя поглощения k для обоих кристаллов Al_2O_3 показывает, что наличие кислородных вакансий приводит к появлению в спектрах пиков поглощения при энергиях 6.4 и 6.3 эВ соответственно для α - и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Эти значения, как будет видно далее, близки к экспериментально полученным энергиям для полос возбуждения ФЛ с энергией около 3 эВ. Происхождение расчетных пиков при энергиях 6.4 и 6.3 эВ в оптических спектрах, как можно увидеть из рис. 1, связано с переходами между состояниями алюминия.

Преимущественный вклад в формирование расчетных пиков дают переходы $Al3p-Al3s$. Спектры частичной плотности состояний на рис. 1 показывают энергию переходов, равную примерно 5 эВ для обеих модификаций Al_2O_3 . Однако, как упоминалось выше, в расчетах оптических свойств учитывалась недооценка ширины запрещенной зоны путем введения соответствующей поправки 1.4 эВ.

5.2. Люминесценция аморфного Al_2O_3

Для независимой идентификации вакансионных центров изучены низкотемпературные спектры ФЛ и ВЛ для аморфных пленок Al_2O_3 (рис. 4, 5). На рис. 6 показаны кривые затухания ФЛ. Как и в случае монокристаллов $\alpha-Al_2O_3$ [9–16], спектры ФЛ и ВЛ аморфного Al_2O_3 представляют собой набор широких полос: тонкая структура не обнаружена даже при низкой температуре (около 8 К). Таким образом, реализуется случай сильного электрон-фононного взаимодействия, и значения фактора Хуанга–Риса (S — среднее число участвующих фононов) варьируются в диапазоне 9–12 [10, 16]. В этом случае форма кривой близка к гауссовской.

В спектрах ФЛ исходных пленок Al_2O_3 при энергии возбуждения 6.26 эВ (рис. 4) в медленной компоненте доминирует широкий пик 2.87 эВ (шириной 1.00 эВ) в сопровождении слабых пиков около 2.2 и 4.2 эВ, которые сильнее выражены в спектре быстрой компоненты. После отжига при 900 °С в спектрах ФЛ также доминирует пик 2.87 эВ, но значительно сильнее проявляются пики с максимумами 2.14, 4.28 эВ, а также пик 3.78 эВ. Сплошными линиями на рис. 4б показаны результаты разложения спектра время-интегрированной люминесценции на четыре гауссовы компоненты. Ширина этих полос на полувысоте (FWHM) составляет соответственно 1.0, 0.21, 0.52 и 0.48 эВ. Как следует из измерений с временным разрешением (рис. 4, 6), наиболее медленно затухающей компонентой с затуханием по неэкспоненциальному закону является ФЛ в пике 2.87 эВ (фиксируется в течение сотен наносекунд), тогда как для полос 2.14, 3.78 и 4.28 эВ помимо этой медленной составляющей присутствует также экспоненциальная компонента с временем затухания $\tau \approx 5$ нс.

Следует отметить, что все эти переходы наблюдались ранее также и в кристаллическом $\alpha-Al_2O_3$ и относятся к собственным дефектам, которые образуются в процессе роста или термохимической обработки, а также при облучении частицами [9–17]. В работах [9–17] широкая полоса вблизи 3.0 эВ ши-

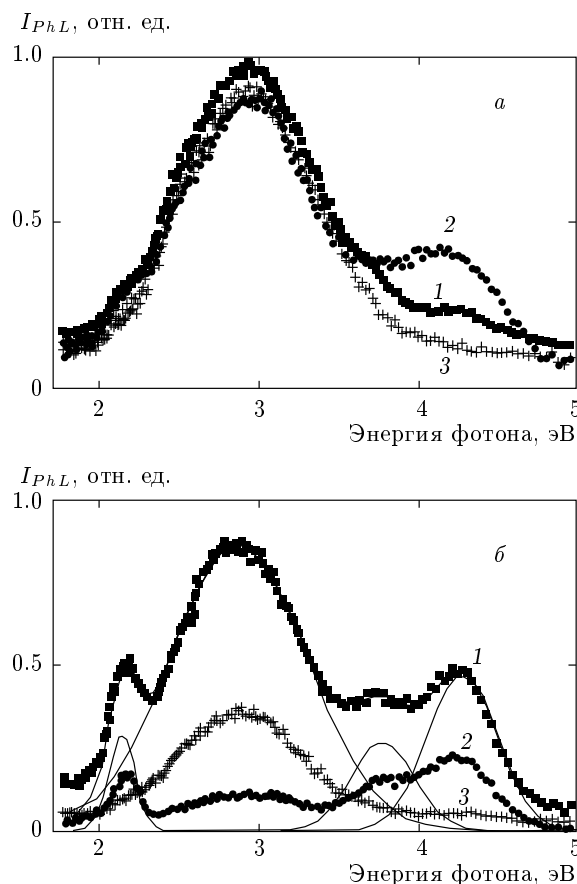


Рис. 4. Спектры ФЛ при энергии возбуждения 6.26 эВ для аморфной пленки Al_2O_3 до (а) и после отжига при 900 °С (б). Точками показаны спектры ФЛ, полученные при 8 К во время-интегрированном режиме (1), для быстрой (2) и медленной (3) компонент ФЛ. Сплошными линиями показаны результаты разложения спектра 1 (б) на гауссовы компоненты

риной FWHM = 0.40 эВ с низкоэнергетическим плечом и медленным затуханием ($\tau \approx 34$ мс) в объемном $\alpha-Al_2O_3$ отнесена к проявлению нейтральной кислородной вакансии (F -центра) [10, 16]. При этом «быстрая» полоса вблизи 3.8 эВ (FWHM = 0.34 эВ, $\tau \leq 7$ нс [14]) связывается с тем же центром, но положительно заряженным (F^+) [10, 15]. Соответствующие пики узнаваемы и в спектрах для аморфных пленок Al_2O_3 (см. рис. 5): в данном случае полосы F - и F^+ -центров имеют максимумы соответственно при 2.87 и 3.78 эВ. Низкоэнергетические полосы 1.95, 2.165 эВ наблюдаются при больших дозах облучения, а также в сильно восстановленных кристаллах Al_2O_3 [17]. Предполагается, что полосы 1.95, 2.165 эВ обусловлены какими-либо из парных дефектов (типа F_2 -центра). Другой вид простых донорных

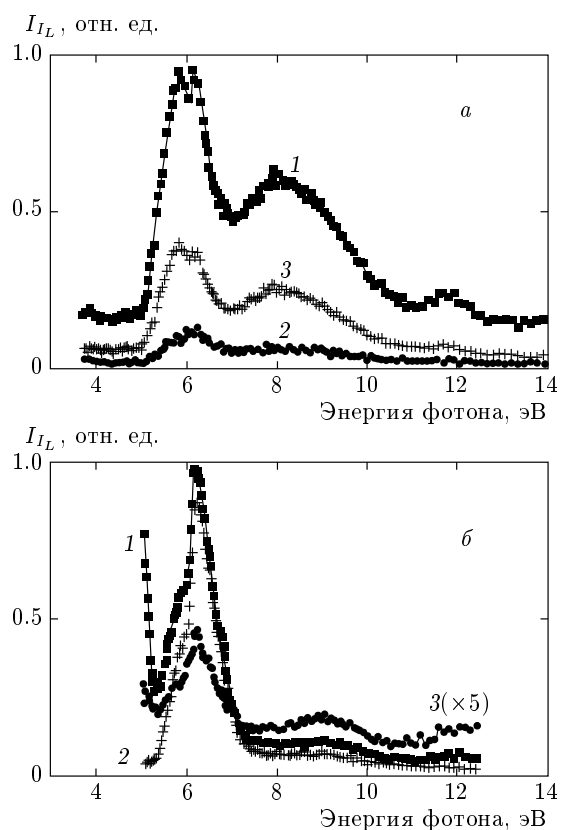


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции для аморфной пленки Al_2O_3 для свечения 2.9 эВ (а) и 4.3 эВ (б) при температуре 8 К. Показаны спектры ФЛ, полученные при 8 К во время-интегрированном режиме (1), для быстрой (2) и медленной (3) компонент ФЛ

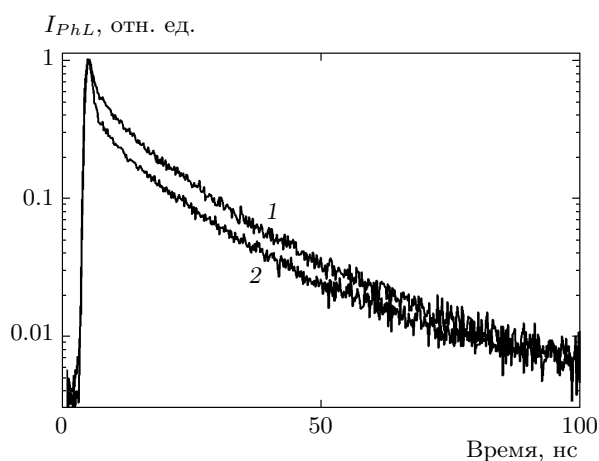


Рис. 6. Затухание ФЛ для свечения 4.13 эВ в аморфной пленке Al_2O_3 при $T = 8$ К до (1) и после отжига в течение 2 ч в вакууме при температуре 900°C (2). Энергия возбуждения 6.26 эВ

центров — это межузельные катионы. Оптические переходы в свободных Al^0 , Al^+ и Al^{2+} находятся в диапазоне от 3 до 7.5 эВ [17], но они сдвигаются в низкоэнергетическую сторону при введении этих ионов в решетку Al_2O_3 . Авторы работы [17] отнесли пики при 2.45 и 3.8 эВ к межузельному атому алюминия в сапфире, но их положение в аморфном Al_2O_3 может быть несколько другим. Вопрос о природе полос ФЛ 1.95, 2.165 эВ остается, таким образом, открытым и требует дополнительных исследований.

Спектры ВЛ для аморфного Al_2O_3 измерены с временным разрешением для люминесценции 2.9 эВ (F -центров) и 4.3 эВ в диапазоне 3.7–26 эВ. В спектрах ВЛ можно выделить три характерных диапазона: 5–7 эВ, 7–10 эВ и 18–26 эВ. Низкоэнергетический диапазон соответствует внутрицентровым возбуждениям в кислородной вакансии, второй представляет собой возбуждение зона–зона ($h\nu \approx E_g$, E_g — ширина запрещенной зоны) в экситонных системах, и, наконец, нарастание сигнала с увеличением энергии фотонов при $h\nu \geq 18$ эВ демонстрирует размножение электронных возбуждений при энергиях фотонов $h\nu \geq 2E_g$. В целом, время-разрешенные спектры ВЛ аморфных пленок похожи на спектры, полученные для кристаллического Al_2O_3 [16, 40]. Следует отметить, что для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ основной максимум во втором диапазоне ВЛ расположен около 9 эВ [8], тогда как в случае аморфной пленки Al_2O_3 он смещается к 8 эВ. Поскольку особенности этого диапазона определяются переходами зона–зона, это может означать меньшую ширину запрещенной зоны в аморфной пленке Al_2O_3 по сравнению с параметрами в кристаллическом Al_2O_3 .

Видно, что в первом диапазоне спектр ВЛ для свечения 2.87 эВ состоит из двух полос с максимумами около 5.8 и 6.15 эВ (см. рис. 5) и две полосы с максимумами 8 и 11.7 эВ можно выделить во втором диапазоне. УФ-свечение 4.2 эВ возбуждается лучше всего в полосе 6.21 эВ с низкоэнергетическим плечом примерно 5.77 эВ. Таким образом, для ФЛ 4.2 эВ наиболее эффективным является возбуждение непосредственно в полосу поглощения центра, тогда как перенос возбуждения от матрицы к центру достаточно затруднен (в отличие от F -центров). Для кристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ основные полосы в низкоэнергетическом диапазоне имеют максимумы при 5.6 и 6.3 эВ и вклад каждой существенно зависит от поляризации света и ориентации образца.

Сложный вид спектра ВЛ является результатом расщепления возбужденного состояния в кристаллическом поле симметрии C_2 для нейтральной кислородной вакансии. В кристаллическом Al_2O_3 полоса

6.3 эВ имеет аналоги в спектрах фотопроводимости [10] и экзоелектронной эмиссии [40]. Это означает, что верхние компоненты расщепленного возбужденного состояния находятся в зоне проводимости и возбуждение в этой полосе приводит к ионизации кислородной вакансии и уходу (потере) электрона.

Наличие универсальной для свечения F -центров и в полосе 4.3 эВ неэкспоненциальной компоненты в затухании ФЛ для аморфного Al_2O_3 существенно отличается от случая кристаллического Al_2O_3 , для которого хорошо известны экспоненциальное во времени затухание ФЛ с временами $\tau \approx 34$ мс [10, 16] и $\tau \leq 7$ нс [14] соответственно для F^- и F^+ -центров. Это, скорее всего, результат туннельной рекомбинации электронов, захваченных на ловушках в результате их возбуждения на ионизованных глубоких центрах [41]. Это, с одной стороны, согласуется с данными по фотопроводимости и экзоелектронной эмиссии для Al_2O_3 и предполагает ионизацию центров при возбуждении 6.26 эВ, а с другой стороны, предполагает наличие высокой концентрации центров захвата в аморфном Al_2O_3 . Время затухания при туннельной рекомбинации зависит от расстояния между взаимодействующими центрами и в случае различного расстояния между ними в сумме дает длительное, неэкспоненциальное затухание [41]. Ослабление этой компоненты после отжига и усиление быстрой экспоненциальной компоненты (см. рис. 6) согласуется с данными о частичной раскристаллизации первоначально аморфной пленки в процессе отжига. Представляется чрезвычайно важным сравнение концентрации и других параметров ловушек в аморфных и кристаллических образцах Al_2O_3 в прямых экспериментах (например, по термостимулированной люминесценции).

Так, люминесценция 2.87 эВ и полосы возбуждения 5.7, 6.3 эВ в спектрах ВЛ однозначно доказывают присутствие нейтральных кислородных вакансий в аморфных пленках Al_2O_3 . Положение максимума полосы в спектре ВЛ (около 6 эВ) достаточно хорошо согласуется с результатами квантово-химического *ab initio*-расчета полосы вакансий в дисперсионных спектрах для коэффициента поглощения найдены на 6.3 и 6.4 эВ соответственно для α - и γ - Al_2O_3 . На присутствие положительно заряженных кислородных вакансий указывает наличие быстрой компоненты ФЛ в пике 3.78 эВ.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В спектрах люминесценции аморфного оксида алюминия наблюдается полоса люминесценции с

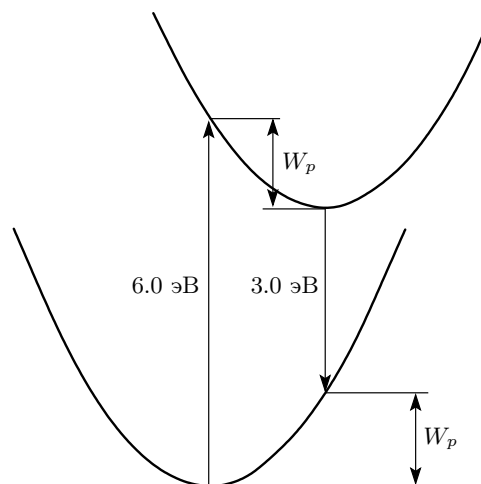


Рис. 7. Конфигурационная диаграмма вакансии кислорода в Al_2O_3 . Нижний терм соответствует занятому состоянию дефекта, верхний — незанятому возбужденному состоянию, W_p — энергия полярона. Стрелками указаны оптические переходы при возбуждении (6 эВ) и люминесценции (3 эВ)

энергией около 3 эВ, которая возбуждается при энергии около 6 эВ, подобно тому, как это имеет место в хорошо изученном кристаллическом сапфире α - Al_2O_3 . Принадлежность полос с энергиями 3 и 6 эВ вакансии кислорода в α - Al_2O_3 не вызывает сомнений. Независимо, принадлежность полосы возбуждения с энергией около 6 эВ вакансии кислорода подтверждается квантово-химическими расчетами, выполненными в настоящей работе. Эти результаты свидетельствуют о том, что за указанные выше полосы люминесценции и возбуждения люминесценции в аморфном Al_2O_3 ответственны вакансии кислорода.

На рис. 7 представлена конфигурационная диаграмма вакансии кислорода в Al_2O_3 . Возбуждение при энергии 6 эВ соответствует переходу дефекта в возбужденное состояние, переход при 3 эВ — излучательному переходу дефекта в основное состояние. Энергия полярона равна половине стоксовского сдвига $W_p = (6 - 3)/2 = 1.5$ эВ. Энергия полярона, определенная из спектров люминесценции совпадает с энергией электронной ловушки 1.5 эВ, определенной в экспериментах по переносу заряда в аморфном Al_2O_3 [7, 42]. Энергия полярона, оцененная из фотолюминесцентных измерений близка также к энергиям электронных ловушек, оцененным с помощью экспериментов по термоактивационной спектроскопии и равным 1.6 эВ [43] и 1.54 эВ [44].

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта № 70 Сибирского отделения Российской академии наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. I. Kingon, J.-P. Maria, and S. K. Streiffer, *Nature* **406**, 1032 (2000).
2. J. Robertson, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28**, 265 (2004).
3. Т. В. Перевалов, В. А. Гриценко, *УФН* **180**, 587 (2010).
4. V. A. Gritsenko, K. A. Nasyrov, Yu. N. Novikov et al., *Sol. St. Electron.* **47**, 1651 (2003).
5. C.-H. Cheng and J. Y.-M. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 192903 (2007).
6. К. А. Насыров, С. С. Шаймеев, В. А. Гриценко, *ЖЭТФ* **136**, 910 (2009).
7. N. Novikov, V. A. Gritsenko, and K. A. Nasyrov, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 222904 (2009).
8. Ю. Н. Новиков, В. А. Гриценко, К. А. Насыров, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 599 (2009).
9. G. W. Arnold and D. W. Compton, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 66 (1960).
10. B. G. Draeger and G. P. Summer, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1172 (1979).
11. P. W. M. Jacobs and E. A. Kotomin, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1411 (1992).
12. K. J. Caulfeld, R. Cooper, and J. F. Boas, *Phys. Rev. B* **47**, 55 (1993).
13. A. Stashans, E. Kotomin, and J.-L. Galais, *Phys. Rev. B* **49**, 14854 (1994).
14. B. D. Evans and M. Stapelbroek, *Phys. Rev. B* **18**, 7089 (1978).
15. K. Matsunaga, T. Tanaka, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, *Phys. Rev. B* **68**, 085110 (2003).
16. A. I. Surdo, V. S. Kortov, V. A. Pustovarov, and V. Yu. Yakovlev, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**, 527 (2005).
17. M. J. Springis and J. A. Valbis, *Phys. Stat. Sol. (b)* **123**, 335 (1984).
18. H. R. Kaufman, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 272 (1978).
19. H. R. Kaufman, J. J. Cuomo, and J. M. E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol.* **23**, 725 (1982).
20. G. Zimmerer, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **308**, 178 (1991).
21. И. А. Брытов, Ю. Н. Ромащенко, *ФТТ* **20**, 664 (1978).
22. F. R. Chen, J. G. Davis, and J. J. Fripat, *J. Catal.* **133**, 263 (1992).
23. H. Momida, T. Hamada, Y. Takagi et al., *Phys. Rev. B* **73**, 054108 (2006).
24. D. Liu and J. Robertson, *Microelectr. Eng.* **86**, 1668 (2009).
25. <http://www.quantum-espresso.org/>.
26. S. Baroni, A. D. Corso, S. Gironcoli et al., <http://www.pwscf.org>.
27. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
28. W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
29. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, and T. A. Arias, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 4 (1992).
30. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
31. G. Gutierrez, A. Taga, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **65**, 012101 (2001).
32. R. H. French, *J. Amer. Ceram. Soc.* **73**, 477 (1990).
33. C. Wolverton and K. C. Hass, *Phys. Rev. B* **63**, 024102 (2000).
34. S. D. Mo and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **57**, 15219 (1998).
35. B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan et al., *Phys. Rev. B* **59**, 12777 (1999).
36. C. K. Lee, E. Cho, H. S. Lee et al., *Phys. Rev. B* **76**, 245110 (2007).
37. Т. В. Перевалов, А. В. Шапошников, В. А. Гриценко и др., *Письма в ЖЭТФ* **85**, 197 (2007).
38. S. D. Mo, Y. N. Xu, and W. Y. Ching, *J. Amer. Ceram. Soc.* **80**, 1193 (1997).
39. E. T. Arakawa and M. W. Williams, *J. Phys. Chem. Sol.* **29**, 735 (1968).
40. A. I. Surdo, V. S. Kortov, and F. F. Sharafutdinov, *Radiat. Prot. Dosim.* **84**, 261 (1999).
41. В. Н. Пармон, Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замараев, *ФТТ* **166**, 2572 (1974).
42. C.-C. Yeh, T. P. Ma, N. Ramaswamy et al., *Appl. Phys. Lett.* **91**, 113521 (2007).
43. И. И. Мильман, В. С. Кортов, С. В. Никифоров, *ФТТ* **40**, 229 (1998).
44. A. I. Slesarev and V. S. Kortov, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**, 519 (2005).