

## Электронная структура $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : *ab initio* моделирование и сравнение с экспериментом

Т. В. Перевалов, А. В. Шапошников, В. А. Гриценко<sup>1)</sup>, Х. Вонг<sup>+2)</sup>, Ж. Х. Хан\*, Ч. В. Ким\*

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

<sup>+</sup>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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и сопоставлена с результатами экспериментов. Валентная зона  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  состоит из двух подзон, разделенных ионной щелью. Нижняя зона сформирована, в основном, 2*s*-состояниями кислорода. Верхняя зона сформирована 2*p*-состояниями кислорода с вкладом 3*s*-, 3*p*-состояний алюминия. Наблюдается сильная анизотропия эффективной массы для дырок –  $m_{h\perp}^* \approx 6.3m_0$ ,  $m_{h\parallel}^* \approx 0.36m_0$ . Значение эффективной массы электронов не зависит от направления  $m_{e\parallel}^* \approx m_{e\perp}^* \approx 0.4m_0$ .

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

Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\approx 50$  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].  $\text{Al}_2\text{O}_3$  относится к так называемым high-k диэлектрикам, обладающим высоким значением диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 10$ ) по сравнению с наиболее распространенным в настоящее время оксидом кремния  $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon = 3.9$ ). Продолжающаяся тенденция к уменьшению длины канала кремниевых полевых транзисторов требует сокращения эффективной толщины подзатворного  $\text{SiO}_2$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и оценка эффективных масс электронов и дырок.

В кристаллическом состоянии оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  существует в виде нескольких аллотропных модификаций, из которых наиболее распространенным и практически важным является корунд ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Кристалл корунда обладает гексагональной симметрией. На рис.1 приведена элементарная ячейка  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и первая зона Бриллюэна (б) 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  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  изучалась в [5]. Теоретически электронная структура  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  изучалась в работах [6–9].

Пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 150 Å осаждались на кремнии методом атомного наслаивания (Atomic Layer Deposition, ALD) из триметилалюминия  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ . Рентгеновские (X-ray photoelectron spectra, XPS) и ультрафиолетовые (ultraviolet

<sup>1)</sup>e-mail: grits@isp.nsc.ru

<sup>2)</sup>H. Wong, J. H. Han, C. W. Kim.

Таблица 1

Положение базисных атомов в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   
(пространственная группа симметрии  $R-3cH$ ), в  
собственных (кристаллических) координатах

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

$$a = b = 4.76 \text{ \AA}, c = 12.99 \text{ \AA}, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ.$$

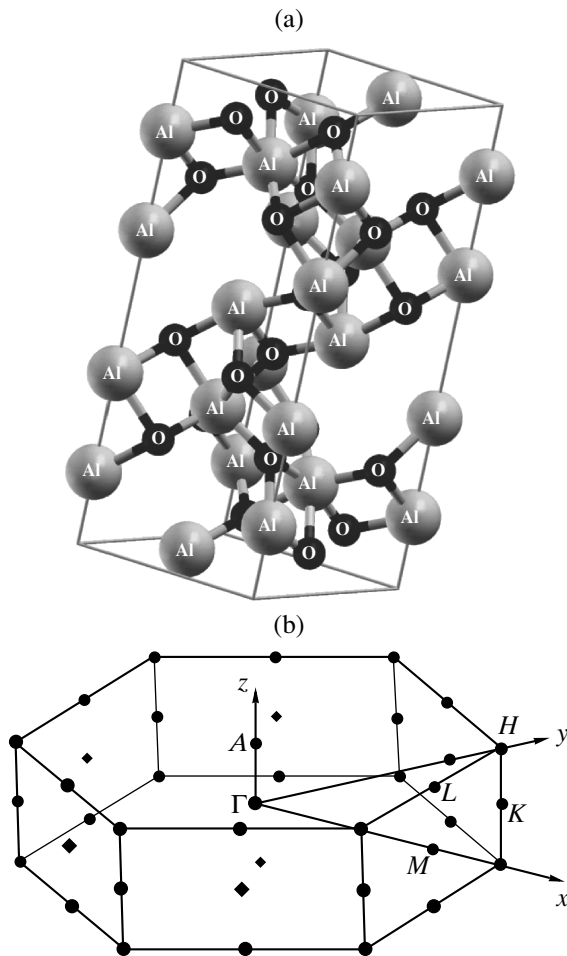


Рис.1. Элементарная ячейка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (вверху) и соответствующая ей зона Бриллюэна (внизу) с выделенными точками симметрии

photoelectron spectra, UPS) фотоэлектронные спектры измерялись на спектрометре Phi Quantum 2000. Возбуждение рентгеновских фотоэлектронных спектров осуществлялось монохроматизированным излучением  $\text{AlK}_\alpha$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$

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:  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$  и O:  $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ . Указанные состояния относились к валентным оболочкам, [Ne], [He] – к остову. Остовные электроны учитывались через использование ультрамягких (ultrasoft Vanderbilt) псевдо-потенциалов. Использовался локальный обменно-корреляционный 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-scfc) расчеты, при этом использовались полученные в предыдущем scf-расчете потенциалы.

На рис.2 представлен расчетный зонный спектр электронных состояний  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Экспериментально измеренная энергия плазменных колебаний валентных электронов составляет  $\hbar\omega_p = 23.7$  эВ. Интересно

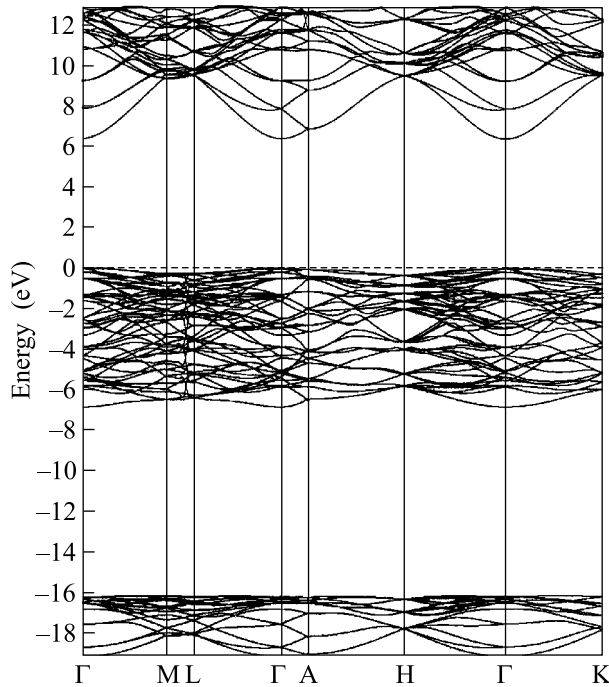


Рис.2. Зонная структура  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Нулевая энергия соответствует положению верха валентной зоны

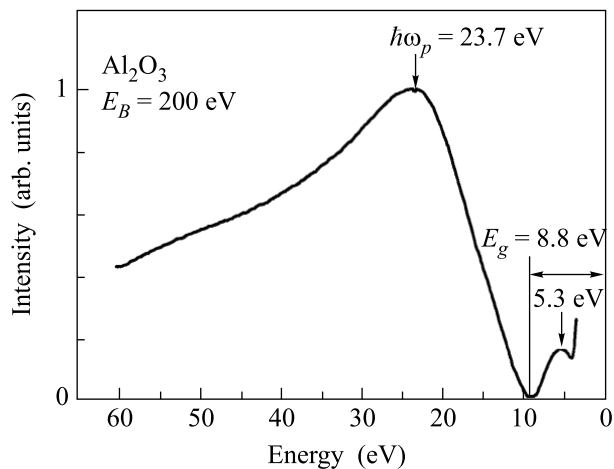


Рис.3. Спектр потерь энергии монохроматических электронов. Энергия падающего пучка 200 эВ. Нулевая энергия соответствует энергии упруго отраженных электронов

сравнить эту величину с простой оценкой для газа свободных электронов  $\omega_p$ , 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 2*p* и Al 3*s, 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 2*s* 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 ну-

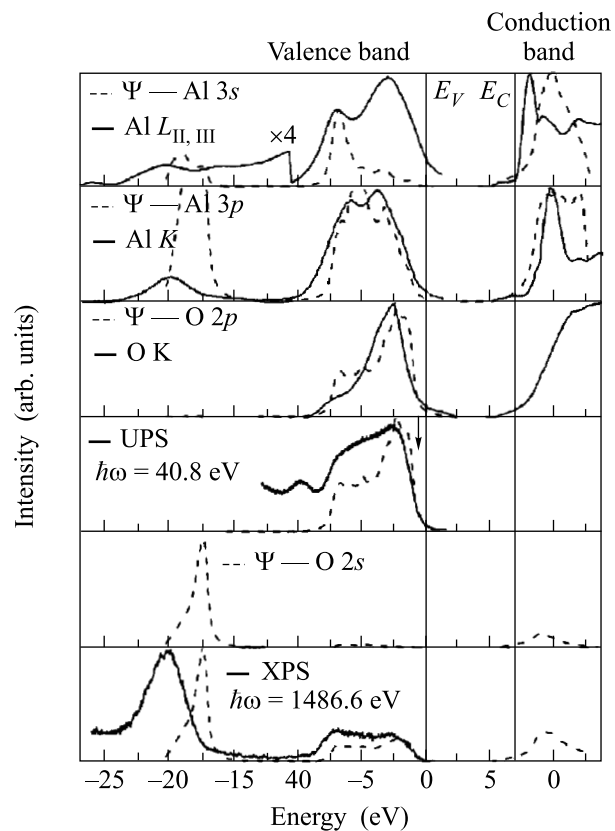


Рис.4. Экспериментальные рентгеновские спектры эмиссии и поглощения (первая, вторая, четвертая панели, отсчет сверху), данные из [5], ультрафиолетовый фотоэлектронный спектр (пятая панель сверху), рентгеновский фотоэлектронный спектр (седьмая панель сверху). Нулевая энергия (вертикальная линия) соответствует 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

левую энергию принято положение верха валентной зоны ( $E_v$ ). Сплошными линиями представлены ре-

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , подобно двуокиси кремния  $\text{SiO}_2$  состоит из двух подзон, разделенных ионной щелью [14, 15]. Нижняя валентная зона (при энергии  $\approx 20$  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  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [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  $\approx -3$  эВ. В  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , где наблюдается аналогичное расхождение, происхождение верхнего пика в валентной зоне связано с  $3d$ -орбиталями кремния и нелокальными (двух-центровыми) переходами [16]. Стоит отметить, что, согласно расчетам авторов, включение  $3d$ -орбиталей для кремния не приводит к существенному изменению эффективных масс дырок и электронов в  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Расчет зонной структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с корректным учетом вклада  $3d$ -орбиталей алюминия для описания рентгеновских спектров эмиссии не входил в задачи настоящей работы.

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  является прямозонным диэлектриком, вершина валентной зоны и дно зоны проводимости расположены в центре зоны Бриллюэна – точке  $\Gamma$  (рис.2). Расчетная ширина запрещенной зоны  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 6.29 эВ, что меньше экспериментального значения  $E_g \approx 8.7$  эВ. Это расхождение связано, по-видимому, 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  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Плоскому

Таблица 2

Эффективные массы дырок и электронов в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  вдоль выделенных направлений в зоне Бриллюэна

direction	$m_h/m_0$	$m_e/m_0$
$\Gamma$ -M	6.2	0.39
$\Gamma$ -A	0.36	0.41
$\Gamma$ -K	6.4	0.39

верху валентной зоны в плоскости призмы (рис.1) соответствуют “тяжелые” дырки в направлении  $\Gamma$ -M,  $\Gamma$ -K. В перпендикулярном направлении вдоль оси призмы наблюдаются “легкие” дырки. Следует отметить, что на вершине валентной зоны в  $\Gamma$ -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  $m_{h\parallel}^* \approx 0.36m_0$ . Расположенная ниже зона соответствует тяжелым дыркам, с массой в десятки раз больше.

Эффективная масса электронов лежит в диапазоне  $m_{e\parallel}^* \approx m_{e\perp}^* \approx 0.4m_0$ . Это значение следует сравнить с экспериментальными величинами туннельной эффективной массы для электронов в  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $m_e^* = (0.05-0.3)m_0$  [18],  $m_e^* = 0.3m_0$  [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. Ромашенко, *ФТТ* **20**, 664 (1978).

6. Y.-N. Xu and W.Y. Ching, Phys. Rev. B **43**, 4461 (1991).
7. K. Shiiki, M. Igarashi, 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. Ceram. Soc. **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).