

АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ZrO_2

*А. В. Шапошников**, *Д. В. Гриценко*, *И. П. Петренко*, *О. П. Пчеляков*, *В. А. Гриценко*

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

С. Б. Эренбург, *Н. В. Бауск*, *А. М. Бадалян*, *Ю. В. Шубин*, *Т. П. Смирнова*

*Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

*Х. Вонг***

*Electronic Engineering Department, City University of Hong Kong
Tat Chee Avenue, Hong Kong*

*Ч. В. Ким****

*Samsung Advanced Institute of Technology, P. O. Box 111
Suwon 440-600, Korea*

Поступила в редакцию 18 октября 2005 г.

Методами рентгенофазового анализа и анализа тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения изучена атомная структура аморфных и кристаллических пленок ZrO_2 . По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и теоретических расчетов электронной зонной структуры методом функционала плотности валентная зона ZrO_2 состоит из трех подзон, разделенных ионной щелью. Верхняя подзона образована $2p$ -состояниями кислорода и $4d$ -состояниями циркония, средняя подзона образована $2s$ -состояниями кислорода, нижняя узкая подзона сформирована в основном $4p$ -состояниями циркония. Ширина запрещенной зоны аморфного ZrO_2 , определенная методом потерь энергии медленных электронов, составляет 4.7 эВ. Зонные расчеты кубической фазы ZrO_2 указывают на существование как легких ($0.3m_0$), так и тяжелых ($3.5m_0$) дырок (m_0 — масса свободного электрона). Эффективные массы электронов лежат в диапазоне (0.6 – 2.0) m_0 .

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 73.61.Ng, 77.22.-d

1. ВВЕДЕНИЕ

Уменьшение длины канала кремниевого полевого транзистора до величины примерно 600 \AA сопровождается уменьшением толщины подзатворного диэлектрика SiO_2 до величины 12 \AA . При этом туннельный ток через такой тонкий слой SiO_2 возрастает до неприемлемо больших величин, что приводит к дополнительному рассеянию мощности. Основное направление решения этой проблемы заключается в замене SiO_2 на так называемые альтернативные диэлектрики (диэлектрики с высоким значени-

ем диэлектрической проницаемости, high- k dielectrics) [1–3]. Второе применение альтернативных диэлектриков состоит в использовании их в качестве изолятора в запоминающем конденсаторе ячейки памяти оперативных запоминающих устройств [2, 3]. Третье применение альтернативных диэлектриков основано на применении их в качестве блокирующего диэлектрика во ФЛЭШ-элементах памяти [4, 5]. В качестве альтернативных диэлектриков в настоящее время интенсивно исследуются окись гафния (HfO_2 , $\epsilon = 25$), окись циркония (ZrO_2 , $\epsilon = 25$), окись иттрия (Y_2O_3 , $\epsilon = 15$), окись алюминия (Al_2O_3 , $\epsilon = 10$). Одним из наиболее перспективных альтернативных диэлектриков является ZrO_2 с широкой запрещенной зоной и высокими барьера-

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

**H. Wong.

***C. W. Kim.

ми для инжекции электронов и дырок на границе Si/ ZrO_2 [2, 3]. Двумя ключевыми диэлектриками в современных кремниевых приборах являются оксид SiO_2 и нитрид Si_3N_4 кремния. В настоящее время их атомная и электронная структуры детально исследованы [6, 7]. В то же время атомная и электронная структуры альтернативных диэлектриков, в частности тонких пленок ZrO_2 , только начинают изучаться.

При атмосферном давлении оксид циркония существует в аморфной фазе и в трех кристаллических полиморфных модификациях [8]. При «низких» температурах $T < 1400$ К стабильной является моноклинная модификация C_{2h}^5 (пространственная группа $P2_1/c$), в диапазоне температур от 1400 до 2600 К — тетрагональная модификация D_{4h}^{15} (пространственная группа $P4_2/nmc$) и выше 2600 К — кубическая фаза O_h^5 ($Fm\bar{3}m$). В кубической и тетрагональных фазах атом кислорода имеет координационное число 4, атом циркония — 8. В моноклинной фазе существуют два типа атомов кислорода — с координационными числами 3 и 4, атом циркония имеет координационное число 7.

В обычных условиях, при комнатных температурах, кристаллический ZrO_2 существует в виде моноклинной модификации. Кубическая фаза может быть стабилизирована при низких температурах добавлением примесей Ca, Mg и Y [9]. В ряде работ [10–13] сообщается о том, что в тонких пленках ZrO_2 и HfO_2 наблюдается формирование кубической модификации при толщине пленки 100–500 Å и температурах около 200 °С. При температурах 300–600 °С для пленок толщиной 100–500 Å формируется тетрагональная модификация с параметрами, существенно отличными от параметров высокотемпературной объемной фазы. Формирование стабильной моноклинной фазы наблюдается в пленках толщиной более 500 Å.

Одной из важнейших проблем для структур метал–диэлектрик–полупроводник (МДП) является наличие тока утечки на границе Si/диэлектрик. При комнатной температуре на границе Si/диэлектрик для барьеров в диапазоне 1.5–4.0 эВ инжекция носителей в диэлектрик осуществляется в соответствии с туннельным механизмом Фаулера–Нордгейма. Величина туннельного инжекционного тока экспоненциально зависит от величины эффективной массы m^* носителей заряда в диэлектрике [14, 15]. Согласно зонным расчетам и экспериментальным данным, в SiO_2 и Si_3N_4 существуют «легкие» электроны с эффективной массой $m_e^* \approx (0.3–1.4)m_0$ [15–19]. В то же время дырки в этих материалах «тяжелые» с эффек-

тивной массой $m_h^* \approx (2.5–10)m_0$ [16–18]. «Тяжелые» дырки в этих материалах связаны с наличием узкой зоны несвязующих $2p_\pi$ -орбиталей кислорода и $2p_\pi$ -орбиталей азота соответственно в SiO_2 и Si_3N_4 . Насколько нам известно, эффективные массы электронов и дырок в ZrO_2 не изучались теоретически и экспериментально. Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое изучение атомной и электронной структур ZrO_2 и теоретическая оценка эффективных масс электронов и дырок в этом диэлектрике.

2. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки ZrO_2 толщиной 200–600 Å осаждались путем распыления металлической мишени из циркония чистотой 99 % в смеси кислорода и аргона. Осаждение осуществлялось на подложке n -Si с ориентацией $\langle 100 \rangle$ с сопротивлением примерно 20 Ом·см при температуре 150 °С на установке плазменного напыления ARC-12M. Перед напылением окиси циркония кремниевая пластина подвергалась стандартной химической обработке. После откачки вакуумной камеры до давления 10^{-6} Торр в камеру напускалась смесь аргона с кислородом. Отношение потоков аргона и кислорода составляло 2 : 23. Во время осаждения пленки ZrO_2 давление в камере поддерживалось на уровне 10^{-3} Торр. Для получения кристаллических пленок часть образцов отжигалась в комнатной атмосфере при 800 °С в течение 30 мин.

Образцы пленок анализировались методом рентгенофазового анализа с использованием дифракции синхротронного излучения с длиной волны $\lambda = 1.5406$ Å. Рентгеновские дифрактограммы регистрировались на дифрактометре высокого разрешения Института ядерной физики СО РАН. Применялась схема скользящего падения ($\theta \approx 4^\circ$) с вращением образца вокруг нормали к поверхности пленки. Дифрактограммы записывались с шагом сканирования $\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$ в интервале $2\theta = 20–70^\circ$.

Эксперименты по измерению тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) линии ZrK в исследуемых пленках ZrO_2 проводились с использованием синхротронного излучения накопителя ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН. Режим работы накопителя во время измерений: энергия 2 ГэВ, ток 50–100 мА. Детектором служила ионизационная камера с наполнением Ag/Ne. В качестве двухкристального монохроматора использовался моноблочный прорезной монокристалл кремния ориентации $\langle 111 \rangle$. Спектры регистрировались

с помощью поверхностно-чувствительной флуоресцентной методики EXAFS. Этот способ определения коэффициента поглощения в рентгеновском диапазоне основан на измерении интенсивности вторичного (флуоресцентного) излучения, появляющегося в результате распада возбужденного «дырочного» состояния атома с вакансией на внутреннем уровне, возникшей в результате поглощения рентгеновского кванта. Интенсивность таких процессов пропорциональна частоте образования «дырок» и, следовательно, коэффициенту поглощения. Для устранения влияния рефлексов отражения от подложки монохроматического пучка синхротронного излучения столик с образцом вращался с частотой 10–15 Гц. Полученные EXAFS-данные обрабатывались с использованием программного пакета EXCURV92 [20]. При обработке данных фазовые и амплитудные характеристики рассчитывались в приближении $X\alpha$ -DW с помощью процедур пакета [20]. Для анализа локального окружения атомов использовалась процедура подгонки фурье-фильтрованных данных с весом k : $k\chi(k)$, где $\chi(k)$ — нормированная осциллирующая часть коэффициента поглощения, k — волновой вектор. Подгонка проводилась в диапазоне волновых векторов фотоэлектронов от 3 до 12 \AA^{-1} .

Рентгеновские и ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры измерялись на спектрометре VG ESCALAB 220i-XL с использованием монохроматизированного излучения $AlK\alpha$ с энергией $E = 1486.6 \text{ эВ}$ и гелиевой плазмы (HeI, $E = 21.2 \text{ эВ}$ и HeII, $E = 40.8 \text{ эВ}$).

Спектры потерь энергии электронов измерялись на оже-спектрометре LAS-3000 при энергии пучка электронов $E = 200\text{--}500 \text{ эВ}$. Исследования проводились на энергетическом анализаторе типа цилиндрическое зеркало с разрешением 0.25 %. Использовалась встроенная в анализатор коаксиальная электронная пушка. Угол падения электронного луча на образец составлял 90° , отраженные от образца электроны регистрировались под углом 43° .

МДП-структуры Si-ZrO₂-Al были получены путем осаждения ZrO₂ на кремниевые подложки n - и p -типов проводимости. Использовался кремний ориентации $\langle 100 \rangle$ с сопротивлением примерно $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Толщина пленок ZrO₂ определялась эллипсометрическим методом с помощью He-Ne-лазера на длине волны 6328 \AA . В качестве металлического контакта использовался алюминий площадью $5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$, напыленный через маску.

3. АТОМНАЯ СТРУКТУРА ПЛЕНОК ZrO₂ ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлен обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр аморфного ZrO₂. Анализ соотношения интенсивностей пиков Zr 3d и O 1s показал, что химический состав аморфной двуокиси циркония с точностью не хуже 5 % соответствует стехиометрической формуле ZrO₂.

Отожженные кристаллические пленки ZrO₂ имеют кубическую структуру с параметром решетки $a = 5.07 \text{ \AA}$. На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы пленок ZrO₂, свежесаженной и после отжига при 800°C в течение 30 мин, и приведена для сравнения порошкограмма кубического ZrO₂.

Образование высокотемпературной кубической структуры в процессе отжига при 800°C может быть объяснено существованием термодинамически неравновесной аморфной модификации ZrO₂ в исходном состоянии.

Образование стабильной моноклинной модификации, по всей видимости, может быть реализовано при более длительном отжиге, так как высокотемпературная форма имеет обратный переход в моноклинную форму при температурах ниже 1050°C .

На рис. 3 показаны модули фурье-образа функции $k^2\chi(k)$ EXAFS-спектра линии ZrK (радиальные структурные функции без учета фазовых поправок) для пленки ZrO₂ до и после отжига. Видно, что исходная пленка полностью аморфна, так как отсутствуют пики, соответствующие расстояниям Zr-Zr. Отжиг приводит к росту амплитуды пика Zr-O в

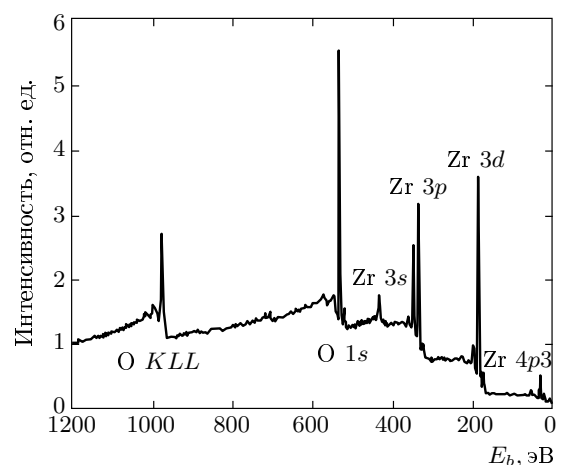


Рис. 1. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр аморфного ZrO₂

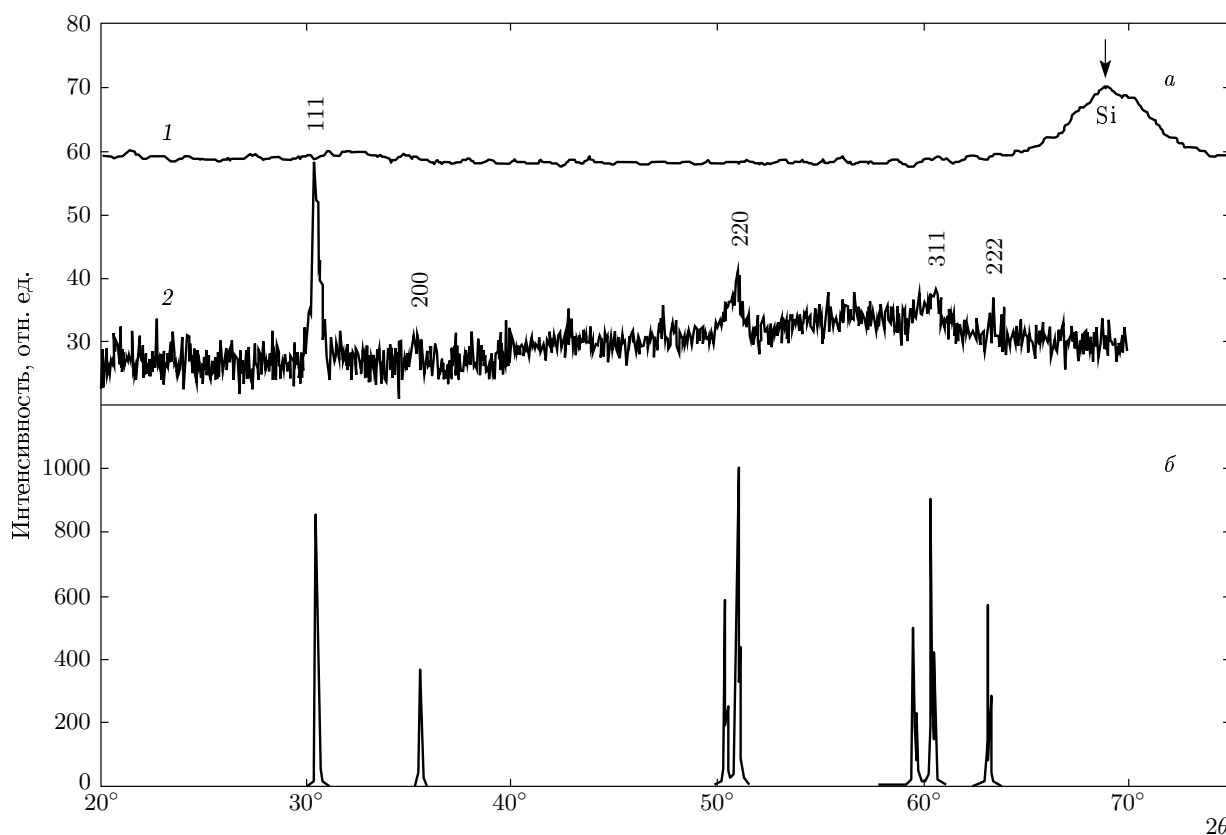


Рис. 2. а) Рентгеновские дифрактограммы пленок ZrO_2 : 1 — свежесажженной; 2 — после отжига при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. б) Порошковая дифрактограмма кубического ZrO_2

первой сфере окружения атомов металла (упорядочение) и появлению пика $Zr-Zr$, а также появлению пиков, соответствующих упорядоченно расположенным атомам кислорода в следующих координационных сферах циркония (рис. 3, кривая 2).

4. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АМОРФНОГО ZrO_2 ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 4 представлен ультрафиолетовый (возбуждение квантом 21.2 эВ) фотоэлектронный спектр валентной зоны аморфного ZrO_2 . На этом же рисунке показан спектр золота, измеренный для калибровки. Низкоэнергетическая часть спектра несет информацию о положении верха валентной зоны аморфного ZrO_2 . Работа выхода золота (положение уровня Ферми по отношению к уровню вакуума) составляет 5.1 эВ. Верх валентной зоны аморфного ZrO_2 по отношению к уровню Ферми золота смещен в направлении больших энергий

связи на величину 2.5 эВ. Таким образом, верх валентной зоны E_v аморфного ZrO_2 расположен на расстоянии 7.6 эВ по отношению к уровню электрона в вакууме. Уровень Ферми золота совпадает по энергии с положением верха валентной зоны кремния $E_v(\text{Si})$. Следовательно, величина барьера для инжекции дырок из кремния в аморфный ZrO_2 составляет 2.5 эВ. Полученное в настоящей работе значение дырочного барьера на границе Si/ZrO_2 близко к величине 2.3 эВ, измеренной методами внутренней фотоэмиссии и фотопроводимости [21]. В работе [22] было получено значение 3.15 эВ для дырочного барьера на границе Si/ZrO_2 .

Ширина запрещенной зоны аморфного ZrO_2 была оценена методом потерь энергии электронов при энергии монохроматического пучка электронов 200 эВ (рис. 5). Нулевая энергия на рисунке соответствует положению пика упруго отраженных электронов. Отрицательная энергия соответствует неупруго отраженным электронам. Ширина запрещенной зоны аморфного ZrO_2 , оцененная из рис. 5, составля-

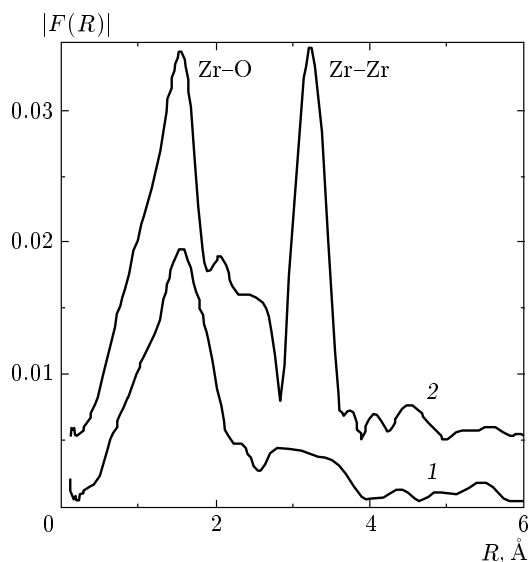


Рис. 3. Функция радиального распределения по данным края поглощения линии ZrK : 1 — исходная пленка ZrO_2 ; 2 — отожженная при $800^\circ C$ в течение 30 мин

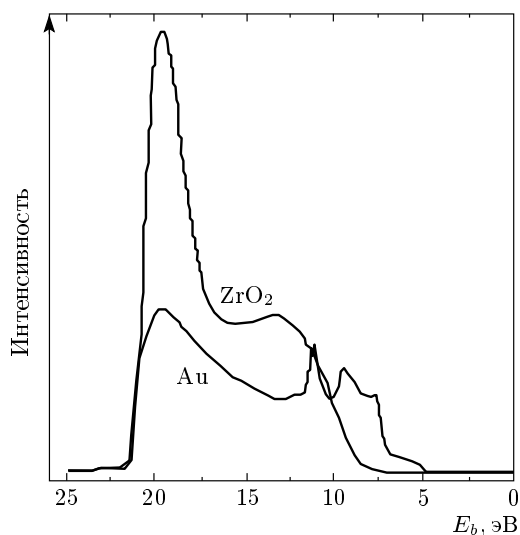


Рис. 4. Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры аморфного ZrO_2 и золота, возбужденные излучением $He I$ с энергией 21.2 эВ

ет $E_g = 4.7 \pm 0.4$ эВ. Для сравнения были получены величины 5.4 эВ из спектра фотопроводимости [21], 4.52–4.67 эВ из края фундаментального поглощения [22] и 5.5 эВ из спектра потерь энергии электронов [23].

На рис. 6 представлен рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной зоны аморфного ZrO_2 (возбуждение квантом 1486.6 эВ). Валентная зона

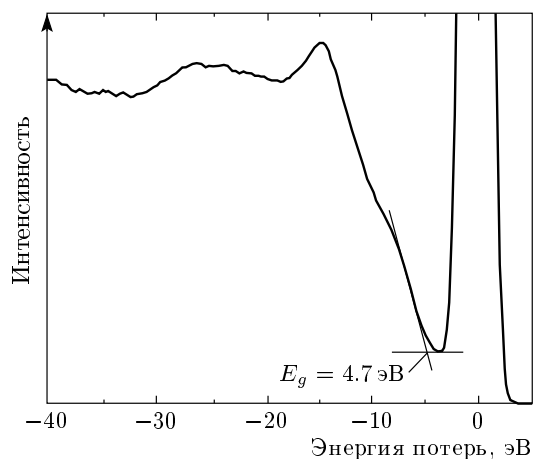


Рис. 5. Спектры потерь энергии электронов для аморфного ZrO_2 . Нулевая энергия соответствует пику упруго отраженных электронов

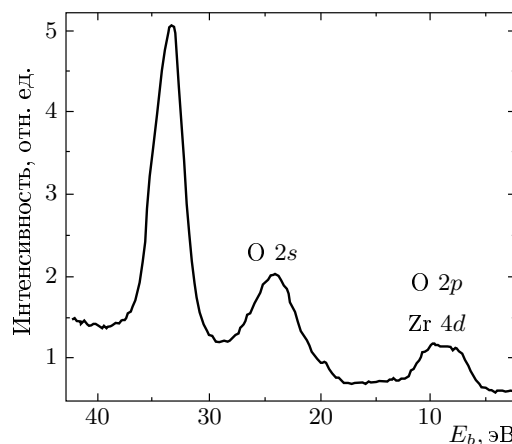


Рис. 6. Рентгеновский фотоэлектронный спектр аморфного ZrO_2 при энергии кванта 1486.6 эВ

ZrO_2 расщепляется на три подзоны с примерно одинаковыми полуширинами около 5 эВ. Доминирующий вклад в этот спектр дают $2p$ -состояния кислорода и $4d$ -состояния циркония [24]. Ультрафиолетовый фотоэлектронный спектр аморфного ZrO_2 при энергии кванта 40.8 эВ представлен на рис. 7. Доминирующий вклад в этот спектр дают $2p$ -состояния кислорода и $4d$ -состояния циркония.

На рис. 8 представлена вторая производная спектра потерь энергии медленных электронов в аморфном ZrO_2 , измеренная при энергии падающего пучка электронов 500 эВ. В эксперименте наблюдаются пики потерь при энергиях 14.0, 7.4 и 3.0 эВ. Энергии двух высокоэнергетических пиков превышают величину ширины запрещенной зоны,

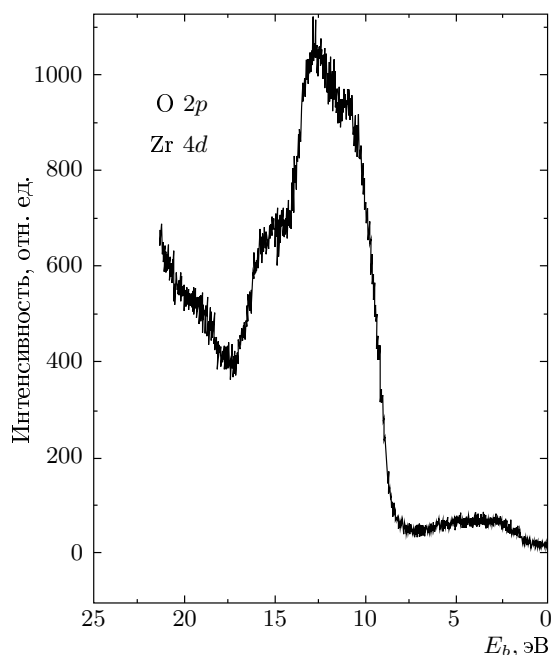


Рис. 7. Фотоэлектронный спектр аморфного ZrO₂ при энергии кванта 40.8 эВ

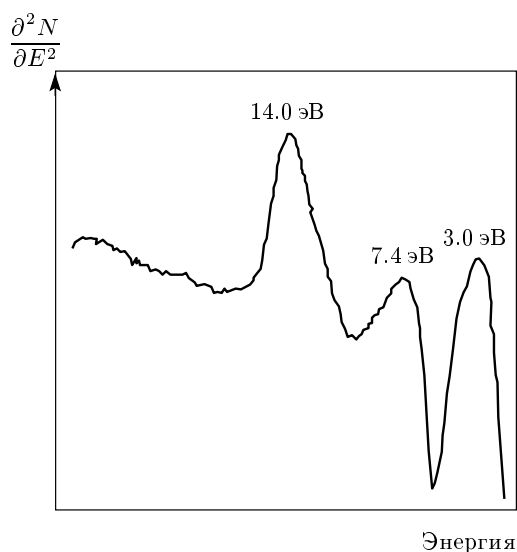


Рис. 8. Вторая производная от спектров потерь энергии электронов, измеренная для аморфного ZrO₂ при энергии падающего пучка электронов 500 эВ

поэтому их следует отнести к межзонным переходам электронов из валентной зоны в зону проводимости. Энергия низкоэнергетического пика (3.0 эВ) меньше ширины запрещенной зоны. Это означает, что этот пик обусловлен возбуждением электронных переходов на дефектах в ZrO₂. В работах [25, 26] изучались

собственные точечные дефекты в ZrO₂ и было обнаружено, что кислородные вакансии имеют глубину залегания около 3.3 эВ. Таким образом, переход с энергией 3.0 эВ можно, предположительно, отнести к возбуждению локализованных состояний, связанных с наличием кислородных вакансий в ZrO₂.

5. ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В СТРУКТУРАХ Si-ZrO₂-Al

Типичная величина барьера Φ^e для электронов на границе Si/диэлектрик лежит в диапазоне 1.0–4.0 эВ. Так, для Si/HfO₂ величина барьера составляет 2.0 эВ, для Si/Al₂O₃ — 2.0 эВ, для Si/ZrO₂, согласно данным, полученным в работе [21], барьер равен $\Phi^e = 2.0$ эВ. Эффективные массы $m_e^* \approx m_h^* \approx (0.15-0.5)m_0$ типичны для таких диэлектриков, как SiO₂, Si₃N₄, HfO₂, Al₂O₃, La₂O₃ [15, 19, 27]. При комнатной температуре инжекция электронов из полупроводника (металла) через барьер величиной около 2 эВ осуществляется туннельным механизмом Фаулера–Нордгейма [14]:

$$J = \frac{e^3 F^2}{16\pi^2 \hbar \Phi} \exp\left(\frac{4\sqrt{2}m^*\Phi^3}{3\hbar e F}\right).$$

Здесь F — электрическое поле, m^* — эффективная масса, Φ — высота барьера. На рис. 9

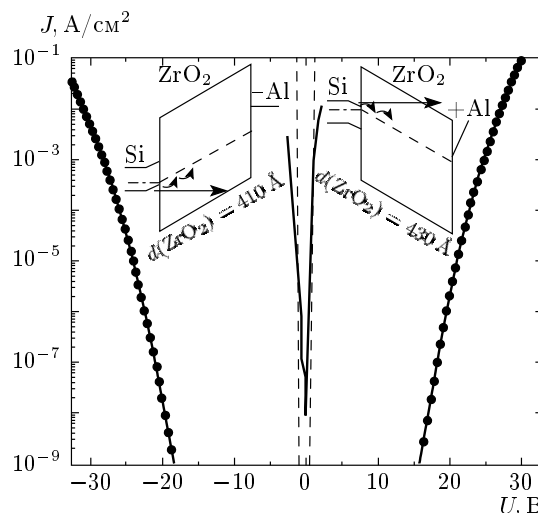


Рис. 9. Вольт-амперные характеристики n - p -структуры Si-ZrO₂-Al в режиме обогащения для двух полярностей на металле. Точки — данные эксперимента, сплошные линии — вольт-амперные характеристики для механизма Фаулера–Нордгейма при $m_e^* = m_h^* = 0.5m_0$, штриховые — расчетная зависимость при $m_e^* = m_h^* = 0.0005m_0$

сплошными линиями представлены экспериментальные вольт-амперные характеристики структур Si-ZrO₂-Al при двух полярностях потенциала на металле. Обе вольт-амперные характеристики измерены в режиме обогащения кремниевой подложки. На рисунке приведены вольт-амперные характеристики, рассчитанные для величин туннельных эффективных масс электронов и дырок $m_e^* = m_h^* = 0.5m_0$. В расчете для значения барьера 2.0 эВ величине тока 10^{-7} А/см² соответствует электрическое поле $F \approx 0.8 \cdot 10^6$ В/см (назовем это поле пороговым) В то же время в эксперименте величина порогового поля составляет $5 \cdot 10^4$ В/см, т. е. в эксперименте наблюдается аномально высокий уровень инжекции электронов и дырок из кремния и алюминия в ZrO₂. Штриховыми линиями на рис. 9 представлены расчетные вольт-амперные характеристики для барьера $\Phi^e = 2.0$ эВ, при этом величина эффективной массы подбиралась для получения согласия с экспериментом. Такое согласие наблюдается при аномально малом значении эффективной массы электронов в ZrO₂: $m_e^* \approx 0.0005m_0$. Как видно из последующих расчетов зонной структуры кубической модификации ZrO₂, существование аномально легких электронов не предсказывается. В известных кристаллических полупроводниках минимальные значения эффективной массы электронов составляют $0.01m_0$ [28].

Таким образом, на границах Si/ZrO₂ и Al/ZrO₂ существует аномально высокий уровень инжекции электронов. Важно отметить, что аномально большие токи утечки являются типичным свойством альтернативных диэлектриков. Так, например, аномально большие токи (отсутствие порога на вольт-амперной характеристике) наблюдались ранее в ZrO₂ [29], Ta₂O₅ [30], Y₂O₃, Gd₂O₃ [31], Pr₂O₃ [32], La₂O₃ [33], Sm₂O₃ [34], TiO₂ [35], Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ [36].

Отметим следующие обстоятельства.

1) Поскольку измеряемые токи наблюдаются в электрических полях, недостаточных по величине для туннельной инжекции на контакте, следует предполагать, что инжекция электронов из контактов осуществляется не прямо в зону проводимости, а на локализованные состояния (ловушки). Подобная модель рассматривалась ранее [30, 37].

2) Энергия локализованных состояний в диэлектрике в такой модели должна быть близка к энергии Ферми в контакте (см. рис. 9). Так, в системе Al/ZrO₂ для инжекции электронов на ловушки их энергия должна быть около 2.0 эВ.

3) Электрические поля, при которых протека-

ют токи, недостаточны по величине для ионизации электронов в зону проводимости. Это означает, что перенос электронов осуществляется по локализованным состояниям, подобно тому как это имеет место в прыжковой проводимости [38].

В работе [39] изучались вольт-амперные характеристики сверхтонких (толщиной около 50 Å) пленок ZrO₂ и было показано, что отжиг во влажном кислороде приводит к значительному снижению инжекционных токов. Вместе с тем, в фотоэлектронном спектре при отжиге наблюдается существенное понижение интенсивности сигнала, соответствующего металлическому цирконии, что свидетельствует о существенном понижении концентрации кислородных вакансий в отожженных пленках. В работе [25] изучались дефекты — кислородные вакансии в ZrO₂ — и было установлено, что они могут являться ловушками для электронов. Таким образом, эти результаты подтверждают нашу гипотезу о том, что проводимость в ZrO₂ осуществляется через локализованные состояния. Более детальное изучение механизма проводимости ZrO₂ не входит в задачи настоящей работы.

6. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КУБИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ZrO₂ ПО ДАННЫМ ЗОННЫХ РАСЧЕТОВ, СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Расчеты зонной структуры ZrO₂ проводились ранее [25, 26, 40, 41]. Однако данные по расчетам эффективных масс электронов и дырок отсутствуют, а ширина запрещенной зоны оказалась существенно меньше экспериментальной. Целью наших расчетов было получение информации об эффективных массах электронов и дырок и более точной оценки величины запрещенной зоны. Для проведения зонных расчетов была выбрана кубическая модификация *c*-ZrO₂, содержащая наименьшее число атомов в элементарной ячейке и, следовательно, требующая наименьших вычислительных затрат. В ряде работ [10, 11] сообщается о преимущественном формировании высокотемпературной кубической фазы в тонких пленках при температурах около 200 °С в условиях обеднения кислородом.

В кубической модификации ZrO₂ атомы циркония образуют гранецентрированную кубическую решетку с постоянной решетки 4.9 Å (рис. 10a), а атомы кислорода занимают тетраэдрические пустоты этой решетки. Примитивная ромбоэдрическая ячейка имеет длину ребра 3.47 Å и содержит три атома с координатами Zr (0,0,0), O1 (0.25, 0.25, 0.25)

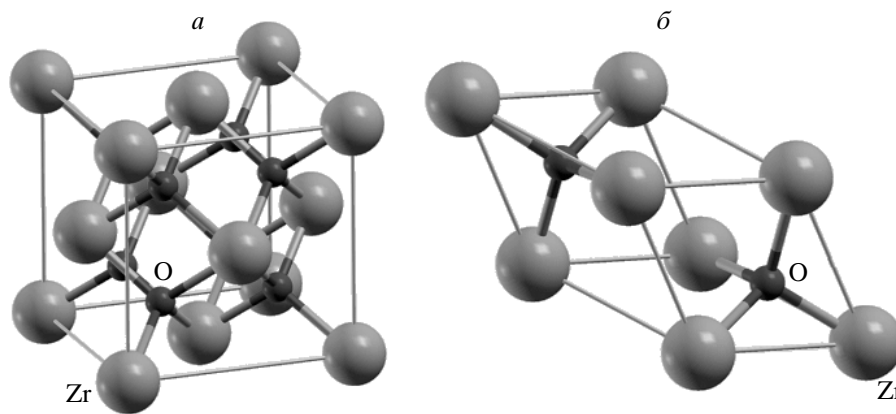


Рис. 10. Гранецентрированная кубическая (а) и примитивная ромбоэдрическая (б) ячейки ZrO_2

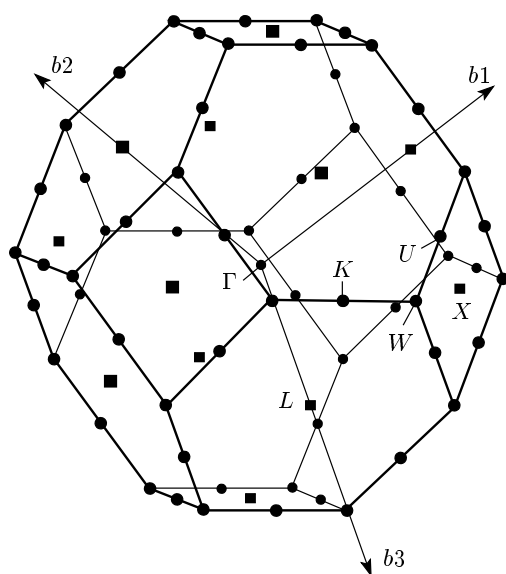


Рис. 11. Первая зона Бриллюэна и особые точки примитивной ромбоэдрической ячейки ZrO_2

и $O2(0.75, 0.75, 0.75)$ в кристаллической системе координат (рис. 10б). Все расстояния $Zr-O$ одинаковы и составляют 2.1 \AA . На рис. 11 изображены зона Бриллюэна и особые точки для примитивной ромбоэдрической ячейки.

Расчеты электронной структуры выполнены в приближении функционала плотности с нелокальным обменно-корреляционным потенциалом с градиентными поправками в параметризации PBE (Perdew – Burke – Ernzerhof) [42], реализованном в квантово-химических пакетах программ *v-ESPRESSO* [43] и *ADF-BAND* [44–46]. К валентным были отнесены атомные $4s$ -, $4p$ -, $4d$ - и

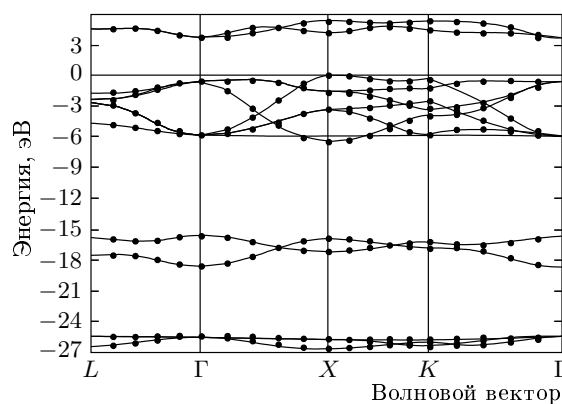


Рис. 12. Дисперсия $E(k)$, построенная вдоль особых точек в зоне Бриллюэна

$5s$ -электроны циркония и $2s$ - и $2p$ -электроны кислорода. Остовные электроны учитывались с помощью ультрамягких псевдопотенциалов в программе *v-ESPRESSO*. В программе *ADF-BAND* остовные электроны описывались в приближении замороженных орбиталей. В первом пакете использовался базис плоских волн [47], во втором базисными функциями были рассчитанные по программе Хермана – Скилманна численные атомные орбитали и слэйтеровские функции. Обрезание базиса плоских волн происходило при энергии 30 Ry . Расчеты обоими пакетами дают качественно одинаковые и близкие количественно результаты. Ниже приводятся данные, полученные с помощью программы *v-ESPRESSO*.

На рис. 12 представлена теоретически рассчитанная дисперсия $E(k)$, построенная вдоль особых точек в зоне Бриллюэна (см. рис. 11). Дно зоны про-

проводимости находится в точке Γ , вершина валентной зоны — в точке X . Таким образом, кубическая модификация ZrO_2 является непрямозонным диэлектриком.

Ширина запрещенной зоны E_g , оцененная как разность энергий между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости, составляет примерно 3.2 эВ, что значительно меньше экспериментального значения (4.7–5.5 эВ по разным данным).

Еще одна оценка для E_g может быть получена по разности энергий возбуждения электронов на дне зоны проводимости (E_c^{exc}) и на вершине валентной зоны (E_v^{exc}):

$$E_g = E_c^{exc} - E_v^{exc}.$$

Для оценки значений E_c^{exc} и E_v^{exc} рассчитывались полные энергии для нейтральной ячейки (E_0), ячейки, содержащей дополнительный электрон (E_e), и ячейки с дыркой (E_h) [48]:

$$E_c^{exc} = E_e - E_0, \quad E_v^{exc} = E_0 - E_h,$$

$$E_g = E_e + E_h - 2E_0.$$

Для расчета полной энергии элементарных ячеек, содержащих дополнительный электрон или дырку, вводился равномерно размазанный по ячейке компенсирующий заряд. Нейтральная ячейка с дополнительным электроном или дыркой становится металлической системой и может требовать для корректного расчета большего количества k -точек. Для оценки связанной с этим погрешности проводился расчет полных энергий E_0 , E_e и E_h с использованием сеток $24 \times 24 \times 24$ (256 k -точек), $16 \times 16 \times 16$ (145 k -точек). Разность полных энергий составила менее 10^{-4} Ry. Полученная таким образом величина для E_g составляет 5.2 эВ, что близко к полученным в данной работе для аморфных пленок значениям 4.7 ± 0.5 эВ. При вычислении E_g по описанному выше методу использовались следующие приближения: во-первых, не учитывалось кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой, во-вторых, при расчете полной энергии заряженной ячейки дополнительный заряд, связанный с электроном или дыркой, по необходимости оказывался локализованным в пределах элементарной ячейки.

Дисперсия $E(k)$ для электронов в окрестности дна зоны приведена на рис. 13а. В точке Γ имеется двукратно вырожденное состояние, которое расщепляется вдоль направлений $\Gamma-X$ и $\Gamma-K$ и остается нерасщепленным в направлении $\Gamma-L$. Соответствующие

Таблица 1. Эффективные массы электронов в точке Γ

| Направление в зоне Бриллюэна | $(m_e^*)_1/m_0$ | $(m_e^*)_2/m_0$ |
|------------------------------|-----------------|-----------------|
| $\Gamma-X$ | 2.01 | 0.58 |
| $\Gamma-L$ | 0.78 | 0.78 |
| $\Gamma-K$ | 1.25 | 0.64 |

Таблица 2. Эффективные массы дырок в точке X

| Направление в зоне Бриллюэна | m_h^*/m_0 |
|------------------------------|-------------|
| $X-\Gamma$ | 0.32 |
| $X-U$ | 2.64 |
| $X-W$ | 3.05 |

этому закону дисперсии эффективные массы m_e^* рассчитывались по формуле

$$m_e^* = \frac{\Delta k^2}{2\Delta E},$$

где ΔE — разность энергий в точке Γ и в точке, лежащей на расстоянии Δk в обратном пространстве в соответствующем направлении. Полученные значения эффективных масс электронов приведены в табл. 1. Расчеты показывают, что эффективные массы электронов для разных направлений в зоне Бриллюэна лежат в диапазоне $(0.6-2.0)m_0$ (см. табл. 1). Таким образом, предположение о наличии в ZrO_2 сверхлегких электронов с массой $m_e^* \approx (10^{-4}-10^{-3})m_0$, высказанное при интерпретации проводимости, не подтверждается зонными расчетами.

Дисперсия $E(k)$ для дырок в окрестности точки X приведена на рис. 13б. Эффективные массы дырок, рассчитанные по аналогичной методике, приведены в табл. 2. Расчет показывает, что в $c-ZrO_2$ имеются как тяжелые ($m_h^* \approx 3.5m_0$), так и легкие ($m_h^* \approx 0.3m_0$) дырки.

На рис. 14 представлены рассчитанные парциальные плотности состояний для $4p$ - и $4d$ -состояний циркония и $2s$ - и $2p$ -состояний кислорода, а также полная плотность состояний. За начало отсчета энергии принята вершина валентной зоны. При расчетах учитывалось гауссовское уширение (ширина

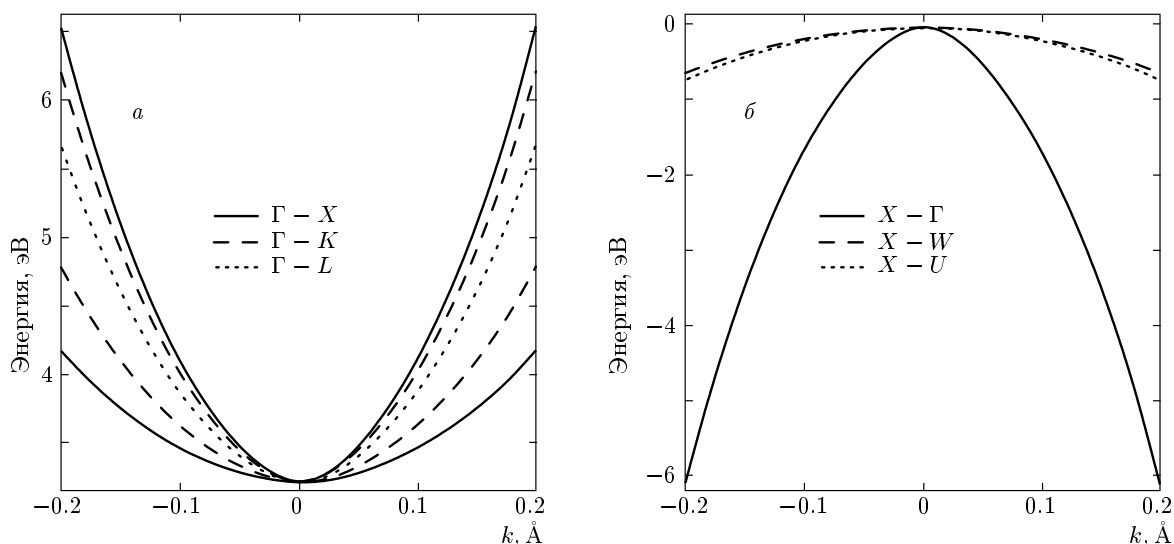


Рис. 13. Законы дисперсии для электронов в окрестности точки Γ (а) и для дырок в окрестности точки X (б)

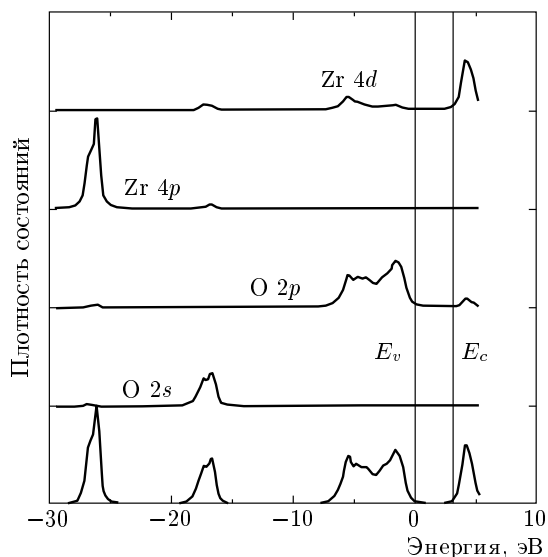


Рис. 14. Рассчитанные парциальные плотности состояний для циркония и кислорода, а также полная плотность состояний (нижняя кривая)

гауссовской кривой составляла 0.25 эВ). Из расчетов следует, что вклад $4s$ -, $5s$ -, $5p$ -состояний циркония во все три валентные подзоны пренебрежимо мал и их парциальные вклады в плотность состояний на рис. 14 не приводятся. Расчет показывает, что нижняя подзона практически полностью образована $4p$ -состояниями циркония, средняя подзона состоит из $2s$ -орбиталей кислорода с небольшой примесью $4d$ -состояний циркония. Вклад в эту подзону

дают только функции $Zr 4d$ с симметрией xy , xz и yz . Верхняя подзона состоит из $2p$ -состояний кислорода с примесью $4d$ -состояний циркония (xy , xz , yz , $x^2 - y^2$, z^2). Зона проводимости построена в основном из $4d$ -состояний циркония.

Перенос заряда по связи $Zr-O$, полученный на основе анализа заселенностей по Левдину, составляет $0.1e$. На атоме циркония имеется положительный заряд $\Delta q = 0.8e$, на атоме кислорода — отрицательный заряд $\Delta q = -0.4e$. Связь $Zr-O$ является ионно-ковалентной.

Сравнение полной плотности состояний с фотоэлектронным спектром валентной зоны для энергии 1486.6 эВ показывает хорошее качественное согласие (см. рис. 6 и рис. 14). Имеются три подзоны, разделенные ионной щелью. Однако обращает на себя внимание различие в ширинах вычисленных пиков на кривой для полной плотности состояний (два нижних пика имеют полуширины примерно 1.5 и 2.5 эВ) и соответствующих экспериментальных пиков (полуширина около 5 эВ). Причиной подобного расхождения может быть конечное время жизни дырки на основных уровнях, приводящее к уширению экспериментальных пиков. Учет процессов, приводящих к уширению пика (например, оже-процессов), требует значительно более сложной теоретической модели и выходит за рамки настоящей работы.

7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отжиг изначально аморфных пленок ZrO_2 при температуре $800^\circ C$ приводит к образованию высокотемпературной кубической фазы. Согласно литературным данным, равновесная температура образования кубической фазы равна $2600 K$. Таким образом, в тонких пленках возможно формирование неравновесных кристаллических фаз, что может оказывать существенное влияние на характеристики пленок диэлектриков.

Эксперименты по изучению спектра потерь энергии отраженных электронов показывают наличие пика при энергии $3.0 eV$, что меньше ширины запрещенной зоны ($4.7 eV$). Пик при энергии $3.0 eV$ может быть обусловлен возбуждением электронных переходов на дефектах в ZrO_2 , скорее всего, вакансий кислорода. Этот вывод подтверждается теоретическими работами [25, 26] и нашими собственными расчетами кислородной вакансии в ZrO_2 .

Эксперименты по изучению проводимости пленок показывают, что на границах Si/ZrO_2 и Al/ZrO_2 существует аномально высокий уровень инжекции электронов. Важно отметить, что аномально большие токи утечки являются типичным свойством альтернативных диэлектриков, а не только конкретных образцов. Для описания такой аномально высокой проводимости в простой модели инжекции электронов из полупроводника (металла) через барьер высотой около $2 eV$ туннельным механизмом Фаулера–Нордгейма требуется предположить существование носителей с нефизически малой эффективной массой $m_e^* \approx 0.0005m_0$, что не подтверждается зонными расчетами. Для объяснения аномальной проводимости предложена следующая гипотеза: перенос электронов осуществляется по локализованным состояниям, подобно тому как это имеет место в прыжковой проводимости [38].

Расчеты зонной структуры методом функционала плотности для кубической фазы ZrO_2 дают картину валентной зоны, качественно совпадающую с экспериментальными данными, полученными с помощью экспериментов по фотоэлектронной спектроскопии. Теоретически рассчитанная ширина запрещенной зоны ($5.2 eV$) близка к экспериментальной ($4.7 eV$).

Впервые теоретически рассчитаны эффективные массы электронов и дырок для кубической фазы ZrO_2 . Эффективные массы электронов для разных направлений в зоне Бриллюэна лежат в промежутке $(0.6-2.0)m_0$. Таким образом, предположение о наличии в ZrO_2 сверхлегких электронов с массой

$m_e^* \approx (10^{-4}-10^{-3})m_0$, высказанное при интерпретации проводимости, не подтверждается зонными расчетами. Расчет показывает, что имеются как тяжелые ($m_h^* \approx 3.5m_0$), так и легкие ($m_h^* \approx 0.3m_0$) дырки для разных направлений в зоне Бриллюэна. Существенная анизотропия электронных и дырочных масс может быть использована для подавления инжекции носителей в кремнии путем выращивания пленок ZrO_2 с требуемой ориентацией.

Настоящая работа поддержана интеграционным проектом №116 Сибирского отделения РАН, проектом №02.435.11.2012 Федерального агентства по науке и инновациям Министерства образования и науки Российской Федерации, исследовательским грантом CityU 1167/03E, Гонконг (UGC Competitive Earmarked Research Grant from the Research Grants Council of Hong Kong SAR Project No. CityU 1167/03E) и национальной программой терабитной памяти Корейского министерства науки и технологии (National Program for Tera-Level Nanodevice of the Korean Ministry of Science and Technology).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. I. Kingon, J.-P. Maria, and S. K. Streiffor, *Nature* **406**, 1032 (2000).
2. G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).
3. J. Robertson, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28**, 265 (2004).
4. V. A. Gritsenko, K. A. Nasyrov, Yu. N. Novikov et al., *Sol. St. Electron.* **47**, 1651 (2003).
5. В. А. Гриценко, К. А. Насыров, Д. В. Гриценко и др., *ФТП* **39**, 748 (2005).
6. В. А. Гриценко, *Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП-структурах*, Наука, Новосибирск (1993).
7. V. A. Gritsenko, in *Silicon Nitride in Electronics*, Elsevier Sci. Publ., New York (1988), p. 263.
8. C. J. Howard, R. J. Hill, and B. E. Reichert, *Acta Cryst. B* **44**, 116 (1988).
9. E. Ryshkewitch and D. W. Richerson, *Oxide Ceramics. Physical Chemistry and Technology*, Acad. Press, Orlando (1985).
10. J. P. Holgado, J. P. Espinos, F. Yubero et al., *Thin Solid Films* **389**, 34 (2001).

11. J. Aarik, A. Aidla, H. Mandar et al., *Thin Solid Films* **408**, 97 (2002).
12. R. R. Manory, T. Mori, I. Shimuzu et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**(2) (2002).
13. J. Schaefer, N. V. Edwards, R. Liu et al., *J. Electrochem. Soc.* **150** (4), 67 (2003).
14. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley & Sons, Taiwan, Taipei (1985), p. 868.
15. V. A. Gritsenko, E. E. Meerson, and Yu. N. Morokov, *Phys. Rev. B* **57**, 2081 (1997).
16. P. M. Schneider and W. B. Fowler, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 425 (1976).
17. J. R. Chelikowsky and M. Shluter, *Phys. Rev. B* **15**, 4020 (1977).
18. Y.-N. Xu and W. Y. Ching, *Phys. Rev.* **23**, 5454 (1981).
19. S. Zafar, K. A. Comrad, Q. Liu et al., *J. Appl. Phys. Lett.* **67**, 1031 (1995).
20. N. Binsted, J. W. Campbell, S. J. Gurman, and P. C. Stephenson, *SERC Daresbury Lab. Rep.* (1991).
21. V. V. Afanas'ev, M. Houssa, A. Stesmans, and M. M. Heyns, *J. Appl. Phys.* **91**, 3079 (2002).
22. S. Venkataraj, O. Kappertz, H. Weis et al., *J. Appl. Phys.* **92**, 3599 (2002).
23. S. Miyazaki, M. Narasaki, M. Ogasawara, and M. Hirose, *Microelectron. Eng.* **59**, 373 (2001).
24. J.-J. Yeh, in *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters*, Gordon and Breach Sci. Publ. (1993), p. 31.
25. A. S. Foster, V. B. Sulimov, F. Lopez-Gejo et al., *Phys. Rev. B* **64**, 224108 (2001).
26. A. S. Foster, V. B. Sulimov, F. Lopez-Gejo et al., *J. Non-Cryst. Sol.* **303**, 101 (2002).
27. Y.-C. Yeo, T.-J. King, and C. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2091 (2002).
28. И. М. Цидильковский, *Электроны и дырки в полупроводниках*, Наука, Москва (1972).
29. K. Kukli, M. Ritala, J. Aarik et al., *J. Appl. Phys.* **92**, 1833 (2002).
30. M. Houssa, M. Tuominen, M. Nali et al., *J. Appl. Phys.* **87**, 8615 (2000).
31. J. Kwo, M. Hong, A. R. Kortan et al., *J. Appl. Phys.* **89**, 3920 (2001).
32. A. Sakai, S. Sakashita, M. Sakashita et al., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5322 (2004).
33. J.-P. Maria, D. Wicaksana, and A. I. Kingon, *J. Appl. Phys.* **90**, 3476 (2001).
34. D. Yang, Li Jue Xue, and R. Devine, *J. Appl. Phys.* **93**, 9389 (2003).
35. V. Mikhelashvili and G. Eidenstein, *J. Appl. Phys.* **89**, 3256 (2000).
36. Ki H. Yoon, J. C. Lee, J. Park et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5497 (2001).
37. А. В. Чаплик, М. В. Энтин, *ЖЭТФ* **67**, 206 (1974).
38. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
39. S. Jeon and H. Hwang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 400 (2002).
40. G. Jomard, T. Petit, A. Pasturel et al., *Phys. Rev. B* **59**, 6 (1999).
41. R. H. French, S. J. Glass, F. S. Ohuchi et al., *Phys. Rev. B* **49**, 8 (1994).
42. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
43. S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli et al., <http://www.pwscf.org/>.
44. G. te Velde and E. J. Baerends, *Phys. Rev. B* **44**, 7888 (1991).
45. G. Wiesenekker and E. J. Baerends, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 6721 (1991).
46. BAND2004.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
47. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
48. S. T. Pantelides, D. J. Mickish, and A. B. Kubz, *Phys. Rev. B* **10**, 5203 (1974).