

立方晶相 HfO_2 电子结构与光学性质的 第一性原理计算

冯丽萍 刘正堂 许 冰

(西北工业大学材料学院凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要 利用密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法计算了立方晶相二氧化铪(c-HfO_2)的电子结构,得到了 c-HfO_2 的总态密度、分波态密度和能带结构。经带隙校正后,计算了 c-HfO_2 的光学线性响应函数随光子能量的变化关系,包括复介电函数、反射率、复折射率以及光学吸收系数,并从理论上给出了 c-HfO_2 材料光学性质与电子结构的关系。经比较发现,对 c-HfO_2 的电子结构和光学性质的计算结果与已有的实验数据和和其它理论研究吻合得较好,从而为 c-HfO_2 光电材料的设计与应用提供了理论依据。同时,计算结果也表明采用密度泛函理论的广义梯度近似来计算和预测 c-HfO_2 材料的电子结构和光学性质是比较可靠的。

关键词 材料; c-HfO_2 ; 光学性质; 电子结构; 密度泛函理论; 第一性原理

中图分类号 TN304.2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20082811.2191

First-Principles Calculations of Electronic Structure and Optical Properties of c-HfO_2

Feng Liping Liu Zhengtang Xu Bing

(State Key Laboratory of Solidification Processing, College of Materials Science and Engineering,
Northwestern Polytechnical University, Xian, Shaanxi 710072, China)

Abstract The electronic structures of c-HfO_2 were calculated by using first-principles ultra-soft pseudopotential approach of the plane wave based on the density function theory (DFT). The total density of state and partial density of states as well as the band structure of c-HfO_2 were obtained. With band gap correction, the optical linear response functions of c-HfO_2 as a function of photon energy were derived including the complex dielectric functions, reflectivity, complex refractive index and optical absorption coefficient. The relationships between optical properties and electronic structures of c-HfO_2 were investigated. The calculated results are in agreement with the experimental value and other theoretical results, offering theoretical data for the design and application of optoelectronic materials of c-HfO_2 . It is also indicated that using DFT generalized gradient approximation (GGA) approach to calculate and predict the electronic structure as well as the optical properties of c-HfO_2 is reliable.

Key words materials; c-HfO_2 ; optical properties; electronic structure; density functional theory; first-principles

1 引 言

随着 MOS 晶体管尺寸的不断缩小, SiO_2 栅介质的厚度已减小到纳米量级,通过 SiO_2 的漏电流随厚度减小成指数增长,巨大的漏电流严重影响到器件性能,最终导致 SiO_2 不能起到绝缘作用^[1]。使用高介电常数(高 k)材料替代 SiO_2 是目前最有希望

解决此问题的途径^[2]。高 k 栅介质首先要有较高的介电常数,使得在保持等效厚度不变的条件下,增加介质层的物理厚度,以减少直接隧穿效应。此外,高 k 栅介质还应具有较大的禁带宽度,在与硅(Si)衬底接触时,有较高的导带和价带偏移,从而有效地降低栅漏电流密度。在众多的替代介质中,二氧化铪

收稿日期: 2008-01-25; 收到修改稿日期: 2008-05-25

基金项目: 西北工业大学基础研究基金(NPU-FFR-W018108)资助课题。

作者简介: 冯丽萍(1977—),女,讲师,博士,主要从事光电功能材料的模拟计算与实验等方面的研究。

E-mail: flpmerry@yahoo.com.cn

(HfO₂)材料具有介电常数高、禁带宽度大、以及与硅之间热稳定性好等优点,在近年来得到了广泛地研究^[3,4]。目前,尽管对 HfO₂ 的物理性能、电子结构、缺陷态等方面进行了较多的理论和实验研究,但是有关 HfO₂ 的光学性能,以及 HfO₂ 的电子结构与光学性质之间的关系研究得较少。而光学性质的研究可为 HfO₂ 光电材料的设计与应用提供理论依据。

目前,对材料光学性质的研究理论和方法有很多^[5~7]。本文采用密度泛函理论(DFT)方法,先研究立方晶相二氧化铪(c-HfO₂)的电子结构,然后在此基础上计算 c-HfO₂ 的光学性质,并与相关文献进行比较。

2 理论模型和计算方法

c-HfO₂ 的空间群为 Fm3m, 对称型为 O_h⁵。c-HfO₂ 晶格常数采用结构优化后的结果,为 $a = 0.5249$ nm。相应的晶胞结构如图 1 所示。

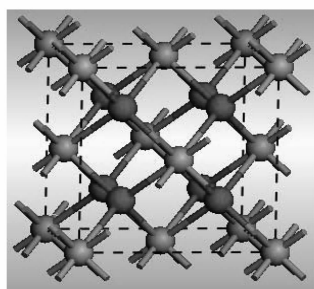
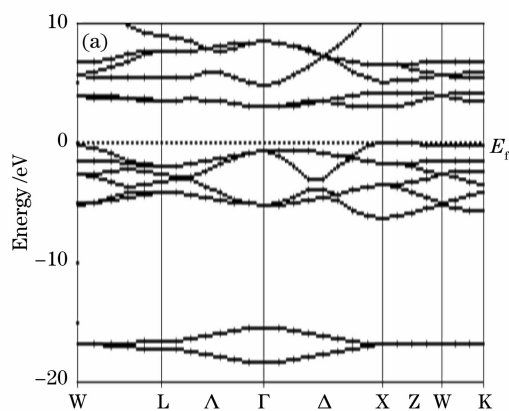


图 1 c-HfO₂ 晶胞结构。Hf 原子为深灰色;
O 原子为黑色

Fig. 1 c-HfO₂ cell structure. Hf, dark gray, O, black



本文结果是利用 Materials Studio 软件中的 CASTEP^[8] (Cambridge serial total energy package) 模块,根据密度泛函理论进行计算完成的。计算中选用基于广义梯度近似(GGA)交换关联法对 Kohn-Sham 方程和能量泛函进行自洽求解。利用平面波超软(Ultrasoft)赝势法先计算 c-HfO₂ 的电子结构,再计算其光学性质。能量计算都在倒易空间中进行,原子电子的相关轨道为 O ($2s^2 2p^4$), Hf ($5d^2 6s^2$)。分别对氧和铪的平面波基态能量进行迭代收敛计算,结果为 O: -430.940 eV, Hf: -403.069 eV。在倒易 K 空间中平面波的截止能量 $E_{\text{cut}} = 450$ eV,系统能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案来选择 K 空间网格点, K 点网格的间距为 4×10^{-3} nm。在这样的条件下,使原子间相互作用力收敛到 0.3 eV/nm,单胞能量收敛到 1×10^{-5} eV。为了得到稳定精确的计算结果,采取先优化晶胞的结构,得到晶胞参量后,再优化其内坐标的方法。

3 结果和讨论

3.1 能带结构及态密度

利用实验晶格参量建造 c-HfO₂ 晶胞,然后对晶体结构进行优化使得整个体系的总能量最小,优化后得到的晶胞参数 ($a = 0.5249$ nm) 与 Xinyuan Zhao 等人^[9] 的计算结果 ($a = 0.5248$ nm) 一致,与实验值相差不大。表明所采用的理论模型和计算方法是合理的。根据优化后的晶格常数,计算了理想 c-HfO₂ 晶体的电子结构,包括能带结构、总体态密度(DOS)、分波态密度。计算结果如图 2 所示。

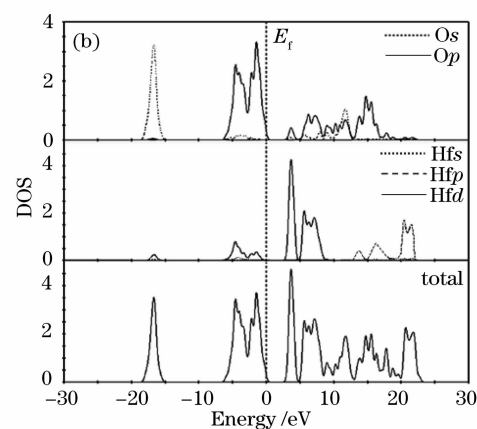


图 2 c-HfO₂ 晶体能带结构(a), 总态密度和分波态密度(b)

Fig. 2 Calculated energy band structure (a), total and partial density of (b) states of c-HfO₂

从计算的能带图 2(a)可以看出 c-HfO₂ 是一种直接禁带半导体,导带底和价带顶均位于布里渊区

中的 X 点处。c-HfO₂ 的价带基本上可以分为两个区域,即 $-18.2 \sim -15.4$ eV 的下价带区和 $-6.2 \sim$

0.0 eV 的上价带区。根据核外电子排布和分子轨道理论,结合图 2(b)的分波态密度可知, $-18.2 \sim -15.4$ eV 之间的峰为 O 的成键态,其态密度贡献来自于 O 的 $2s$ 态; $-6.2 \sim 0.0$ eV 之间的峰主要是 O 的 $2p$ 态,以及部分 $\text{Hf}5d$ 态混合而成。而 $3.7 \sim 10.0$ eV 之间的导带部分主要来源于 $\text{Hf}5d$ 态,以及少量的 $\text{O}2p$ 态。由此可知, $c\text{-HfO}_2$ 晶体的价带主要由 $\text{O}p$ 态形成,而导带主要由 $\text{Hf}d$ 态形成。其中的价带和导带中分别存在的少部分 $\text{Hf}d$ 态和 $\text{O}p$ 态是由于 Hf, O 原子之间不完全的电荷转换造成的^[10]。

尽管采用了广义梯度近似,计算得带隙值 $E_g = 3.7$ eV 与文献报道中^[11]晶态 HfO_2 的 E_g (5.6 eV) 相比,仍然偏低,这主要是由于广义梯度近似都存在 E_g 计算值偏低的普遍问题。对 HfO_2 晶体而言,主要是计算中过高地估计了 $\text{Hf}5d$ 的能量,造成 $\text{Hf}5d$ 与 $\text{O}2p$ 相互作用的增大,结果使价带带宽增大,带隙偏低。这并不影响对 $c\text{-HfO}_2$ 晶体电子结构的理论分析,尤其是对于 X 点处的能带结构与以前的理论研究完全相符^[12,13]。另外,理论计算值可以通过引入一个修正因子来校正,以便与实验结果相符合^[14,15]。通过与实验测定值比较,可以得出本次计算的修正因子约为 1.9。

3.2 光学性质计算

3.2.1 $c\text{-HfO}_2$ 的反射光谱

经带隙校正后,计算了 $c\text{-HfO}_2$ 的光学线性响应函数。图 3(a)为理论计算的随光子能量变化的反射光谱图(分析时采用了非极化方法,即垂直入射光不存在极化方向,是各种极化光的平均值)。由图 3(a)可以看到,反射谱在 5.6 eV 有明显的峰位临界点,来自 X 点附近的价带顶和导带底之间的直

接跃迁。此后随着光子能量的增加,在 10.6 eV, 13.2 eV, 15.4 eV, 18.7 eV, 26.1 eV 处出现了一系列的反射峰。反射谱的带间跃迁主要发生在大于 10 eV 的高能区,表明 $\text{O}2s$ 电子具有很深的能级。根据此次计算的结果可知, $c\text{-HfO}_2$ 的价带电子态不是均匀分布的,主要由 $\text{O}2s$ 态贡献的下价带区和 $\text{O}2p$ 态贡献的上价带区组成,其态密度表现出强烈的局域化特征,对 $c\text{-HfO}_2$ 电子结构及成键特征具有重要影响,其中向导带的跃迁过程是最主要的。因此反射光谱的带间跃迁主要分布于 10 eV 以上的高能量区就是可以理解的。反射光谱曲线的实验测量值^[16]只是在低波数范围内,通过比较可知理论计算结果与实验测量值基本符合。

3.2.2 $c\text{-HfO}_2$ 复介电函数

介电函数作为沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁,反映了固体能带结构及其它各种光谱信息。图 3(b)为理论计算的 $c\text{-HfO}_2$ 复介电函数随光子能量变化的曲线图。从图中可以看到,在低能段,介电实部 ϵ_1 随能量的增加而增大,当能量大约为 5.6 eV 时达到最大值,对应于反射谱中 $E=5.6$ eV 处的带边反射峰。然后随光子能量的增大而急剧下降,当光子能量位于 $5.6 \sim 9.4$ eV 时, $\epsilon_1 > 0$; 当光子能量位于 $9.4 \sim 10.5$ eV 时, $\epsilon_1 < 0$ 。此后,随光子能量的增大而缓慢上升,在 13.2 eV 处对应于反射光谱中的最强峰。介电虚部 ϵ_2 在 5.5 eV 之前基本上为零,此后随能量的增加而逐渐增大,在大约为 10.3 eV 时达到最大值,此后随能量的增加而呈下降趋势。 HfO_2 复介电函数的实验测量只是在低能段范围内,通过与实验图谱^[17]对比,可以发现理论计算值与实验值基本相符。

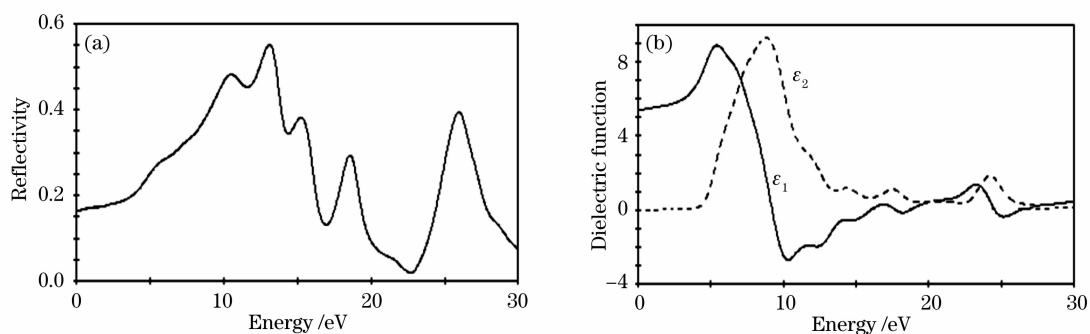


图 3 理论计算的 $c\text{-HfO}_2$ 反射光谱(a), 复介电函数(b)

Fig. 3 Theoretical reflection spectra (a), complex dielectric function (b) of $c\text{-HfO}_2$

3.2.3 $c\text{-HfO}_2$ 的光学吸收、光导及折射率

图 4 是 $c\text{-HfO}_2$ 的光学吸收、光导及折射率随光

子能量变化的曲线图。图 4(a)为 $c\text{-HfO}_2$ 的光学吸收系数。当光子能量位于 $0 \sim 5.6$ eV 时, $c\text{-HfO}_2$ 的

光学吸收为零。此后随着光子能量的增加,光学吸收在逐渐增大,并出现一系列峰值,与实验图谱^[17,18]的测量结果基本符合。图4(b)为c-HfO₂的光导,暂时还没有HfO₂的光导实验结果与之进行对比分析,希望本文对这方面的实验工作能有所帮助。图4(c)为c-HfO₂的折射率,包括折射系数 n 和消光系数 k 。从图4(c)可知, $n_0 = 2.12$,比实验值^[17]1.93稍大,与理论值 2.10 ^[19]基本相符。

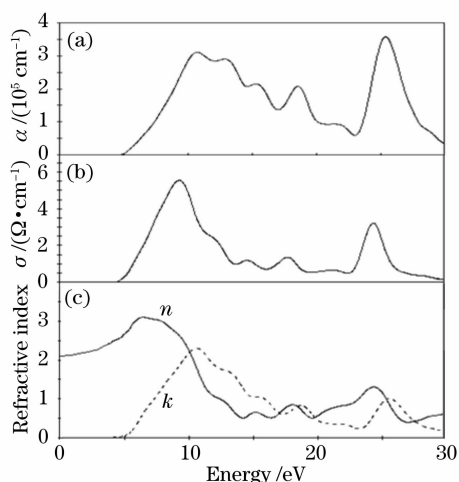


图4 c-HfO₂的光学吸收系数(a),光导(b),折射率(c)
Fig. 4 Theoretical optical absorption coefficient (a), optical conductivity (b) and refractive index (c) of c-HfO₂

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算了介质跃迁矩阵元,给出了c-HfO₂的电子结构、总态密度和分波态密度。c-HfO₂是一种直接禁带半导体材料,导带底和价带顶均位于布里渊区中的X点处。计算的直接带隙值为3.7 eV,比实验值小,这是由于广义梯度近似所引起的。经带隙校正后,利用第一性原理计算了c-HfO₂的基本光学函数与光子能量的关系,包括反射光谱、复介电函数、光学吸收系数、光导及折射率。计算结果与已有的实验数据和和其它理论研究吻合得较好,说明采用密度泛函理论的广义梯度近似来计算和预测c-HfO₂材料的电子结构和光学性质是比较可靠的。

参 考 文 献

- G. D. Wilka, R. M. Wallaceb, J. M. Anthony. High- k gate dielectrics: current status and materials properties considerations [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(10): 5243~5275
- M. Houssa, L. Pantisano, L.-A. Ragnarsson *et al.*. Electrical properties of high- k gate dielectrics; challenges, current issues, and possible solutions[J]. *Materials Science & Engineering R*, 2006, **51**: 37~85
- P. Taechakumput, S. Taylor, O. Buiu *et al.*. Optical and electrical characterization of hafnium oxide deposited by liquid injection atomic layer deposition [J]. *Microelectronics Reliability*, 2007, **47**: 825~829
- Liu Shijie, Kong Weijin, Shen Zicai *et al.*. Rigorous vector analysis of multi-layer dielectric film pulse compression gratings [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(5): 652~656
刘世杰, 孔伟金, 沈自才等. 多层介质膜脉宽压缩光栅的严格矢量分析[J]. *光学学报*, 2006, **26**(5): 652~656
- Gu Shaoxuan, Hu Haiping, Guo Haitao *et al.*. Second-order optical nonlinearity of electrical poling in GeS₂-Ga₂S₃-CdS chalcogenide glass[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(5): 687~691
顾少轩, 胡海平, 郭海涛等. GeS₂-Ga₂S₃-CdS 硫系玻璃的电致二阶非线性光学效应[J]. *中国激光*, 2006, **33**(5): 687~691
- Liu Jing, Sun Junqiang, Huang Dexiu *et al.*. Influence on resonant tunneling spectral character of two-dimensional magnetic optical quantum wells[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(5): 649~654
刘靖, 孙军强, 黄德修等. 二维磁性光量子阱对共振隧穿光谱特性的影响[J]. *中国激光*, 2007, **34**(5): 649~654
- Xiong Zhihua, Rao Jianping, Jiang Fengyi. Density functional calculations of electronic structure and optical properties on Mg and Ni-doped CdS[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(12): 2225~2228
熊志华, 饶建平, 江风益. CdS 掺 Mg 和 Ni 电子结构和光学性质的密度泛函理论研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(12): 2225~2228
- Zhang Fuchun, Deng Zhouhu, Yan Junfeng *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of ZnO[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1203~1209
张富春, 邓周虎, 阎军锋等. ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1203~1209
- Xinyuan Zhao, David Vanderbilt. First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide[J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**: 233106-1~233106-4
- Puthenkovilakam R, Chang J P. An accurate determination of barrier heights at the HfO₂/Si interfaces[J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**: 2701~2707
- H. Kato, T. Nango, T. Miyagawa *et al.*. Plasma-enhanced chemical vapor deposition and characterization of high-permittivity hafnium and zirconium silicate films[J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**: 1106~1111
- R. Terki, H. Feraoun, G. Bertrand *et al.*. First principles calculations of structural, elastic and electronic properties of XO₂ (X = Zr, Hf and Th) in fluorite phase [J]. *Computational Materials Science*, 2005, **33**: 44~52
- J. Dabrowski, V. Zavodinsky, A. Fleszar. Pseudopotential study of PrO₂ and HfO₂ in fluorite phase [J]. *Microelectron. Reliab*, 2001, **41**: 1093~1096
- Shang G, Peacock P W, Robertson J. Stability and band offsets of nitrogenated high-dielectric-constant gate oxides [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**: 106~108
- Sammntary C B, Sim H, Hwang H. First-principles study of electronic structure and electron energy-loss-spectroscopy (EELS) of transition-metal aluminates as high- k gate dielectrics [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **242**: 121~128
- V. Pervak, F. Krausz, A. Apolonski. Hafnium oxide thin films deposited by reactive middle-frequency dual-magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**: 7984~7989
- G. He, L. Q. Zhu, M. Liu *et al.*. Optical and electrical properties of plasma-oxidation derived HfO₂ gate dielectric films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**: 3413~3418
- Jaan Aarik, Hugo Mandar, Marco Kirm *et al.*. Optical characterization of HfO₂ thin films grown by atomic layer deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **466**: 41~47
- Masahiro Koike, Tsunehiro Ino, Yuuichi Kamimuta *et al.*. Dielectric properties of noncrystalline HfSiON [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**: 125123-1~125123-6