

# 四角晶相 $\text{HfO}_2(001)$ 表面原子和电子结构研究\*

卢红亮 徐 敏 陈 玮 任 杰 丁士进 张 卫†

(复旦大学微电子学系, ASIC 与系统国家重点实验室, 上海 200433)

(2005 年 7 月 21 日收到, 2005 年 9 月 5 日收到修改稿)

采用基于第一性原理的密度泛函理论研究了四角晶相二氧化铪( $t\text{-HfO}_2$ )体相及其(001)表面的原子几何与电子结构. 理论计算结果表明  $t\text{-HfO}_2(001)$  表面不会产生重构现象. 与体相电子结构相比,  $t\text{-HfO}_2(001)$  表面态密度明显高于体相态密度. 其次, 表面原子的态密度更靠近费米能级( $E_F$ ), 价带往低能量处移动, 并有表面态产生. 计算结果表明了  $t\text{-HfO}_2$  表面禁带宽度明显低于体相的禁带宽度.  $t\text{-HfO}_2(001)$  的表面态产生以及表面禁带宽度减小是由于 Hf 原子与 O 原子的配位数减少, 表面原子周围的环境发生变化而引起的.

关键词: 密度泛函理论,  $t\text{-HfO}_2(001)$ , 表面电子结构

PACC: 7115, 7320

## 1. 引 言

随着 CMOS 器件尺寸的不断等比例缩小, 传统二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )栅介质层的厚度也需要相应地减薄. 然而, 当  $\text{SiO}_2$  栅介质层的厚度减小到 1.5 nm 以下时, 明显的量子隧穿效应将会产生不可接受的栅漏电流密度, 因此必须用一种新的有较高介电常数的介质(High- $k$ )材料来替代传统  $\text{SiO}_2$  栅介质<sup>[1-4]</sup>. 替代的 High- $k$  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, High- $k$  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( $\text{HfO}_2$ )材料由于其具有介电常数高、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<sup>[1, 5, 6]</sup>. 已经用各种实验方法在 Si 衬底上淀积制备了  $\text{HfO}_2$  薄膜, 并广泛地研究了其物理和电学性能, 发现器件特性受  $\text{HfO}_2$  薄膜的体相和表面电子结构, 包括禁带宽度、禁带增益等的影响很大<sup>[7]</sup>. 虽然已有文献用第一性原理研究了  $\text{HfO}_2$  的体相特性, 但并未涉及表面原子几何和电子结构方面的研究<sup>[8, 9]</sup>.

为此, 本文采用密度泛函理论(DFT)方法, 先研

究了四角晶相二氧化铪( $t\text{-HfO}_2$ )体相原子的几何与能带结构, 并在此基础上计算了  $t\text{-HfO}_2(001)$  表面原子几何与电子结构, 从而为理解、控制  $\text{HfO}_2$  表面与 Si 界面之间的行为提供相应的理论基础.

## 2. 模型构建和计算方法

### 2.1. 物理模型

四角晶相的  $\text{HfO}_2(t\text{-HfO}_2)$  空间群为  $P42/nmc$ , 对称型为  $D4h$ . 相应的晶体结构如图 1 所示. 从图 1 可以看出,  $\text{Hf}^{4+}$  离子的配位数为 8, 而  $\text{O}^{2-}$  的配位数为 4.  $t\text{-HfO}_2$  的晶体结构可以看成是立方晶相结构中一对 O 原子沿着  $z$  轴方向分别向上和向下偏移  $\Delta z$  后得到<sup>[9]</sup>. 因此用两个晶体结构参数( $a$  和  $c$ )以及一个表征 O 原子偏移量  $\Delta z$  的无量纲值  $dz$  ( $dz = \Delta z/c$ ) 就可以表示出  $t\text{-HfO}_2$  的几何结构.  $t\text{-HfO}_2$  晶胞中原子的坐标为

$$\begin{aligned} \text{Hf}^{4+} & (0, 0, 0)(0.5, 0.5, 0.5), \\ \text{O}^{2-} & (0, 0.5, u)(0.5, 0, 0.5 - u)(0, 0.5, \\ & 0.5 + u)(0.5, 0, 1 - u), \text{ 其中 } u = 0.185. \end{aligned}$$

在计算  $t\text{-HfO}_2(001)$  表面的原子几何结构和电子结构时, 采用平板(slab)模型模拟近似准二维的无限大晶体表面, 即取一定厚度原子层和一定厚度的

\* 国家自然科学基金(批准号: 60176013)和上海市科委重点项目(批准号: 04JC14013)资助的课题.

† E-mail: dwzhang@fudan.edu.cn

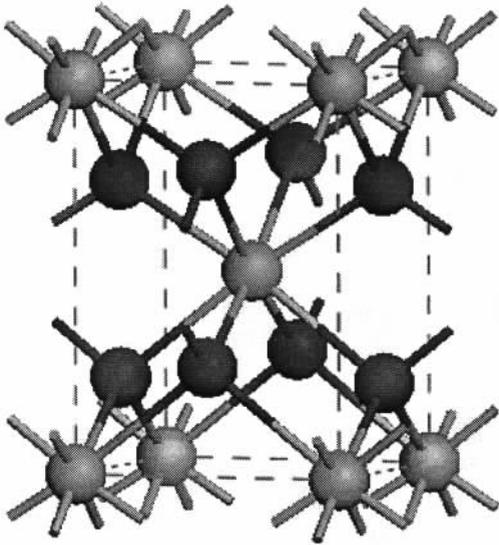


图1 t- $\text{HfO}_2$  晶体结构(灰球为 Hf 原子,黑球为 O 原子)

真空层,在垂直于该二维平面方向上周期重复排列而成超元胞结构.计算时采用表面 4 层原子来模拟 t- $\text{HfO}_2$ (001)表面,平板层中原子的序列选用 |O-Hf-O| |O-Hf-O|,并使得层中的原子是化学计量比的.同时保持在  $z$  轴方向上形成 t- $\text{HfO}_2$  与真空交替的超格子,如图 2 所示.

## 2.2. 模拟理论和计算方法

本文所有的结果都是利用 Materials Studio 软件中的 CASTEP(cambridge serial total energy package)模块根据密度泛函理论(DFT)进行计算完成的.在 DFT 中,单电子运动的薛定谔方程按原子单位可表示为

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_q \frac{Z_q}{|r - R_q|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V(r) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i(r), \quad (1)$$

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\psi_i(r)|^2, \quad (2)$$

其中  $Z_q$  为核电荷, $r$  为绕核运动电子的位置矢量, $R_q$  为两核之间的距离, $\rho(r)$  表示电子密度, $V(r)$  表示外势场, $\psi_i(r)$  表示单电子波函数, $\epsilon_i$  为单电子的能量, $n_i$  表示本征态的电子占据数.(1)式中第一项表示体系中有效电子动能;第二项表示体系中各原子核对电子的吸引库仑势,其具体形式是采用范德瓦耳特超软赝势或标准保守赝势来表达;第三项表

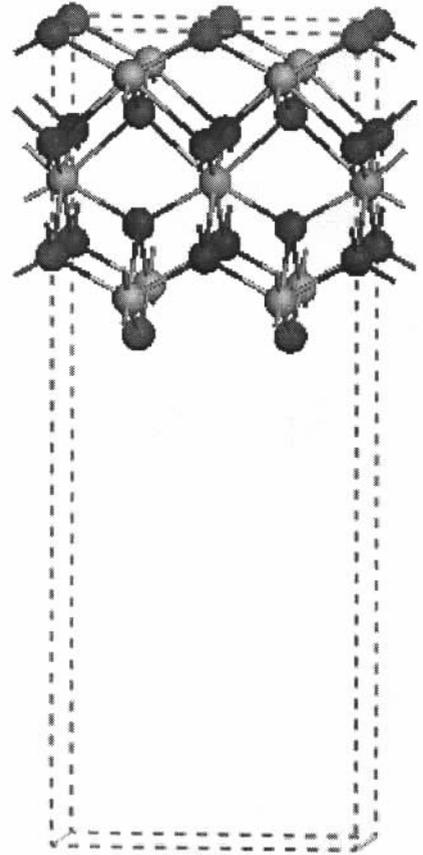


图2 t- $\text{HfO}_2$ (001)表面结构(灰球为 Hf 原子,黑球为 O 原子)

示电子库仑势,第四项表示交换和相关势,其具体形式由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)等方法来表达.

在计算过程中,采用周期性的边界条件,Kohn-Sham 方程的单电子轨道波函数满足布洛赫定理,可用平面波展开为

$$\psi_i^K(r) = e^{iK \cdot r} \sum_g C_i^K(g) e^{ig \cdot r}, \quad (3)$$

其中  $g$  是原胞的倒格矢, $K$  是第一布里渊区内的波矢, $C_i^K(g)$  是单电子轨道波函数的傅里叶系数.

用 LDA 处理交换积分比 GGA 得到的结果更接近实验值<sup>[10,11]</sup>,因此本文采用 LDA 方法对 Kohn-Sham 方程和能量泛函进行自洽求解.利用平面波超软赝势法先计算 t- $\text{HfO}_2$  体相特性,接着再计算其相应的(001)表面原子的几何和电子结构.平面波的截止能量为 500 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 0.07 Å.在这样的条件下,使原子间相互作用力收敛到 0.03 eV/Å,单胞能

量收敛到  $1 \times 10^{-5}$  eV.

### 3. 计算结果与讨论

#### 3.1. t-HfO<sub>2</sub> 体相理论计算

首先对 t-HfO<sub>2</sub> 体相结构进行优化,使得整个体系的总能量最小,优化后得到的晶胞参数及 Hf-O 键的键长如表 1 所示.从表 1 可知,优化的晶胞参数与 Zhao<sup>[6]</sup>和 Putherkovilakam<sup>[11]</sup>等人的计算结果一致,同时与实验测得的值( $a = 3.64 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.69 \text{ \AA}$ )<sup>[12]</sup>相差不大,表明所采用的理论模型和计算方法是合理的.优化后的 t-HfO<sub>2</sub> 中,四个 Hf-O 的键长为  $2.17 \text{ \AA}$ ,另外四个的键长为  $2.33 \text{ \AA}$ ,也与 Rignanese 等人用 DFT-LDA 方法计算得到的值( $2.13 \text{ \AA}$ ,  $2.32 \text{ \AA}$ )相接近<sup>[9]</sup>.

表 1 t-HfO<sub>2</sub> 晶体优化后的结构参数

参数	计算值	实验值 <sup>[12]</sup>
$a/\text{\AA}$	3.66	3.64
$c/\text{\AA}$	5.22	5.29
$d_z$	0.033	-
$d(\text{Hf-O})/\text{\AA}$	2.17 2.33	-

t-HfO<sub>2</sub> 体相的总体态密度(DOS)和各原子的分波态密度(PDOS)分别如图 3 和图 4 所示.由图 3 可知,t-HfO<sub>2</sub> 的原子能态在在  $-20 \text{ eV}$  和  $15 \text{ eV}$  之间,由三组带结构组成,分别位于  $-18 \text{ eV} - -15 \text{ eV}$ ,  $-6.2 \text{ eV} - -0.3 \text{ eV}$  和  $3.3 \text{ eV} - 12.8 \text{ eV}$  处.根据核外电子排布和分子轨道理论,结合图 4 的分波态密度可知, $-18 \text{ eV} - -15 \text{ eV}$  之间的峰为 O 的成键态,其态密度贡献来自于 O 的  $2s$  态; $-6.2 \text{ eV} - -0.3 \text{ eV}$  之间的峰主要是 O 的  $2p$  态,以及部分 Hf  $5d$  态混合而成;而  $3.3 \text{ eV} - 12.8 \text{ eV}$  之间主要由 Hf  $5d$  态形成,以及少量的 O  $2s$  态.由此可知,t-HfO<sub>2</sub> 晶体的价带主要由 O  $p$  态形成,而导带主要由 Hf  $d$  态形成.其中的价带和导带中分别存在的少部分 Hf  $d$  态和 O  $p$  态是由于 Hf, O 原子之间不完全的电荷转换造成的<sup>[11]</sup>.

如图 3 所示,单电子态最高占据轨道和最低未占据轨道的能级差为  $3.27 \text{ eV}$ ,比实验测定的 t-HfO<sub>2</sub> 禁带宽度值( $5 - 6 \text{ eV}$ )要小<sup>[12,13]</sup>.这是由于用 LDA 方法求解激发态能量时本身存在的不足,导致理论计算的禁带宽度低于实验值<sup>[8,14]</sup>.不过,这不会对定性

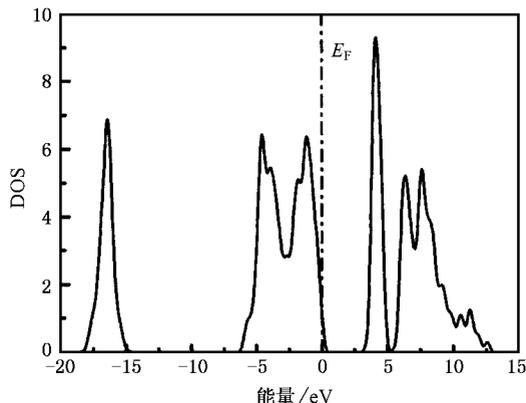


图 3 t-HfO<sub>2</sub> 晶体体相的总态密度

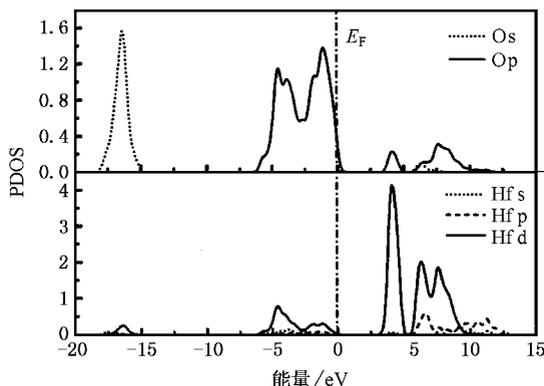


图 4 t-HfO<sub>2</sub> 晶体体相的分态密度

地分析介质体相和表面电子结构之间的差别产生很大的影响,而且理论计算的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<sup>[8,14-16]</sup>.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 1.67,与文献<sup>[11,15,16]</sup>报道的值 1.4—1.7 相符.

#### 3.2. t-HfO<sub>2</sub>(001) 表面的原子结构

与 t-HfO<sub>2</sub> 体相原子结构相比,t-HfO<sub>2</sub>(001) 表面层 Hf 和 O 原子的配位数均发生了变化,分别从原来的 8 个和 4 个下降到 6 个和 2 个.运用 DFT 对 t-HfO<sub>2</sub>(001) 表面进行结构优化,使体系能量达到最小.从优化后的 t-HfO<sub>2</sub>(001) 表面可知,距离表面最近的 O 原子和 Hf 原子沿着  $z$  方向分别向体内和体外移动了  $0.0041 \text{ nm}$  和  $0.0027 \text{ nm}$ ,但在  $x$  和  $y$  方向上原子位置没有变化.分析可得,t-HfO<sub>2</sub>(001) 表面的原子结构发生了弛豫,但并没有产生重构现象.

### 3.3. $t\text{-HfO}_2(001)$ 表面的电子结构

表面原子的成键构型与体相原子不同,使得表面的电子结构与体相的存在着差异,这将会对材料的性能产生很大的影响<sup>[17-19]</sup>.对几何优化计算完成后的  $t\text{-HfO}_2(001)$  面,采用上述模型对其电子结构进行理论计算.图 5 给出了  $t\text{-HfO}_2(001)$  表面的总体态密度,与图 3 所示的体相总体态密度进行比较, $t\text{-HfO}_2(001)$  表面各组态密度明显高于体相态密度,意味着表面电子具有很高的能量.在费米能级  $E_F$  附近,价带位置向能量更低的方向移动,使得表面带隙变窄( $E_g = 2.70 \text{ eV}$ ). $(001)$  表面费米能级处态密度与体相费米能级处的一样,都很低.根据结构稳定性与费米能级处的态密度关系,费米能级上的低态密度值对应于稳定结构,所以无重构的  $t\text{-HfO}_2(001)$  晶面是很稳定的.这与前面表面能理论计算结果及实验结果是一致的.除此之外,在  $-15 \text{ eV}$  处明显出现了一个新的峰,这是由于与表面 O 原子邻近的 Hf 原子不稳定,而引入的一个 O 原子的表面态.同时,在靠近价带的顶部,也存在一个肩峰,这可能是表面 O 原子悬挂键而引入的表面态.

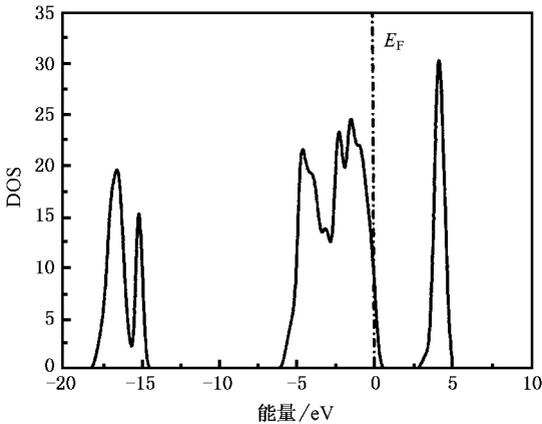


图 5  $t\text{-HfO}_2$  晶体 $(001)$  表面的总态密度

图 6 和图 7 分别给出了  $t\text{-HfO}_2(001)$  表面第一层和平板内层 Hf 原子与 O 原子的各个分轨道的态密度.根据平板理论模型,平板内层原子的电子态性质应该与体相中的原子类似.图 6 和图 7 分别与图 4 进行比较,可知表面第一层原子与体相中的原子的分态密度有很大的不同,表面原子的态密度更靠近  $E_F$ ,价带明显往低能量处移动,而平板内层原子与

体相内层原子的局域态密度相似.在价带中及其附近出现的表面态是由于表面层原子周围的环境发生变化而引起的.由于表面一般只影响层晶中表面几层的原子,内部原子的电子状态受表面的影响较小,所以态密度中与表面相关的峰也相应减弱.

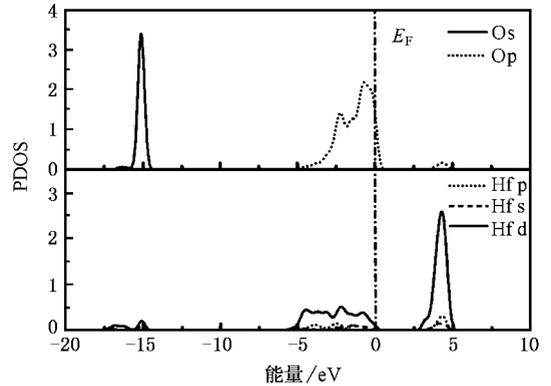


图 6  $t\text{-HfO}_2$  晶体 $(001)$  表面表面层原子的分态密度

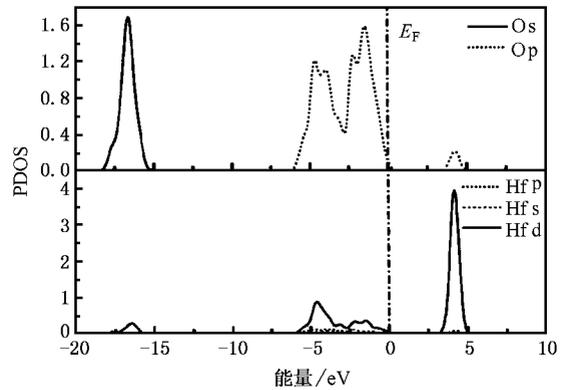


图 7  $t\text{-HfO}_2$  晶体 $(001)$  表面平板层内原子的分态密度

## 4. 结 论

用第一性原理的自洽赝势从头计算法,对  $t\text{-HfO}_2(001)$  表面的原子几何结构和电子结构进行了研究,并且分析对比了表面层原子和体相原子的分态密度.结果表明, $t\text{-HfO}_2(001)$  表面不发生重构现象,但有明显的弛豫.表面原子的态密度更靠近费米能级  $E_F$ ,并有表面态产生.表面禁带宽度( $2.70 \text{ eV}$ )低于体相的禁带宽度( $3.27 \text{ eV}$ ).表面态产生和表面禁带宽度减少是由于 Hf 原子和 O 原子的配位数减少而引起的.

- [ 1 ] Wilk G D , Wallace R M , Anthony J M 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5243
- [ 2 ] Green M L , Gusev E P , Degraeve R , Garfunkel E 2001 *J. Appl. Phys. Rev.* **90** 2057
- [ 3 ] McKee R A , Waker F J , Chisholm M F 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3014
- [ 4 ] Jung H , Im K , Hwang H , Yang D 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3630
- [ 5 ] Lee B H , Kang L , Qi W J , Nieh R , Onishi K , Lee J C 1999 *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* 133
- [ 6 ] Zhao X Y , Vanderbilt D 2002 *Phys. Rev. B* **65** 233106
- [ 7 ] Dey S K , Das A , Tsai M , Gu D , Floyd M , Carpenter R W , De Waard H , Werkhoven C , Marcus S 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 5042
- [ 8 ] Shang G , Peacock P W , Robertson J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 106
- [ 9 ] Rignanese G M , Gonze X , Jun G , Cho K , Pasquarello A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 184301
- [ 10 ] Juan Y M , Kaxiras E 1995 *Phys. Rev. B* **51** 9521
- [ 11 ] Puthenkovilakam R , Chang J P 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 2701
- [ 12 ] Wang J , Li H P , Stevens R 1992 *J. Mater. Sci.* **27** 5397
- [ 13 ] Robertson 2000 *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** 1785
- [ 14 ] Sammtary C B , Sim H , Hwang H 2004 *Microelectron. J.* **35** 655
- [ 15 ] Sammtary C B , Sim H , Hwang H 2005 *Appl. Surf. Sci.* **242** 121
- [ 16 ] Peacock P W , Robertson 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 4712
- [ 17 ] Ma J X , Jia Y , Liang E J , Wang X C , Wang F , Hu X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3156 ( in Chinese ) [ 马建新、贾瑜、梁二军、王晓春、王飞、胡行 2003 物理学报 **52** 3156 ]
- [ 18 ] Xiao Q , Qiu G Z , Hu Y H , Wang D Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2133 ( in Chinese ) [ 肖奇、邱冠周、胡岳华、王淀佐 2002 物理学报 **51** 2133 ]
- [ 19 ] Christensen A , Carter E A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 8050

## Geometries and the electronic structures of t-HfO<sub>2</sub>( 001 ) surface \*

Lu Hong-Liang Xu Min Chen Wei Ren Jie Ding Shi-Jin Zhang Wei<sup>†</sup>

( Department of Microelectronics , ASIC and System State Key laboratory , Fudan University , Shanghai 200433 , China )

( Received 21 July 2005 ; revised manuscript received 5 September 2005 )

### Abstract

The geometries and the electronic structures of t-HfO<sub>2</sub> and its( 001 ) surface have been studied by first-principle calculations using the density functional theory ( DFT ). The optimized results show that the t-HfO<sub>2</sub>( 001 ) surface has no surface reconstruction. Compared with the bulk electronic structure , the density of states ( DOS ) of t-HfO<sub>2</sub>( 001 ) surface is higher than that of the bulk. In addition , the DOS of t-HfO<sub>2</sub>( 001 ) surface is closer to the Fermi level. The valence band has the tendency to move toward the lower energy , resulting in the formation of a new surface state. The band gap of t-HfO<sub>2</sub>( 001 ) surface is much smaller than that of bulk band gap. The existence of a new surface state and the reduction of band gap are due to the reduction of the Hf and O surface coordination which are different from the bulk atoms.

**Keywords** : density functional theory ( DFT ) , t-HfO<sub>2</sub> , electronic structure of surface

**PACC** : 7115 , 7320

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60176013 ) and the Science & Technology Committee of Shanghai ( Grant No. 04JC14013 ).