

文章编号:1001-9014(2010)04-0264-04

Hf_xTi_{1-x}O₂ 电子结构与光学性质的第一性原理研究

段国玉¹, 宋思超², 魏昌东², 王松有^{2*}, 贾瑜³

(1. 鹤壁职业技术学院, 河南 鹤壁 458030; 2. 复旦大学 光科学与工程系, 上海 200433;

3. 郑州大学 物理工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:利用基于密度泛函理论的平面波超软赝势法,研究了金红石结构 TiO₂ 以及不同比例 Hf 替代 Ti 原子后形成的化合物 Hf_xTi_{1-x}O₂ 的几何结构、电子结构和光学性质. 计算结果表明,化合物 Hf_xTi_{1-x}O₂ 都是具有间接带隙的半导体, Hf 的替代使 TiO₂ 的禁带宽度有不同程度的增加, 静态光学介电常数减小, 但均高于 SiO₂, 因此能够满足微电子行业对于高 *k* 材料的要求.

关键词:高 *k* 材料; 第一性原理; 电子结构; 光学性质

中图分类号:0472+.3 **文献标识码:**A

ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF Hf_xTi_{1-x}O₂ CALCULATED FROM FIRST PRINCIPLES

DUAN Guo-Yu¹, SONG Si-Chao², WEI Chang-Dong², WANG Song-You^{2*}, JIA Yu³

(1. Hebi Vocational and Technical College, Hebi 458030, China;

2. Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China;

3. School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The geometry, electronic structure and optical properties of pure rutile-phase TiO₂ and Hf_xTi_{1-x}O₂ formed by substituting Hf for Ti in TiO₂ were studied by using the plane-wave ultra-soft pseudo-potential method based on the density functional theory. The calculations show that all the compounds of Hf_xTi_{1-x}O₂ are indirect band gap semiconductors. The values of band gap for Hf_xTi_{1-x}O₂ are bigger than that for pure TiO₂. The static dielectric constant of Hf_xTi_{1-x}O₂ is smaller than that of pure TiO₂ but larger than that of silicon dioxide. The results suggest that Hf_xTi_{1-x}O₂ can meet the requirement on high *k* materials in microelectronics industry.

Key words: high-*k* material; first principle; electronic structure; optical properties

引言

随着科技进步,集成电路的集成度不断提高,器件密度按照摩尔定律平均每 18 个月增长一倍. 为了维持集成电路的核心器件——金属氧化物半导体场效应管(MOSFET)的稳定性,并保持良好的驱动电流,传统的栅极介电层材料 SiO₂ 的厚度须同步减小. 当厚度接近原子尺度时,量子隧道效应显现,漏电流显著增加,器件功耗、发热量变大,对器件性能造成不利影响,成为技术发展的瓶颈之一. 使用高介电常数(高 *k*)材料充当介电层,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,因其对集成电路的设计、工艺改动较小,成为了可行性较高的一种解决方案^[1].

TiO₂、HfO₂ 是目前研究较为广泛的两种高 *k* 材料. TiO₂ 具有较大的介电常数,但是与 Si 基底的相容性不好,结晶温度较低,薄膜漏电流较大,与硅基底之间易发生界面反应,生成 TiSi,进一步增大了漏电流^[2,3]; HfO₂ 与 Si 的相容性较好,带隙较大,界面原子的互扩散较小,但是介电常数相对较小^[4]. 实验上通过在 HfO₂ 中加入 Ti 可以提高该化合物的介电常数,同时保留 HfO₂ 与 Si 基底相兼容的优

收稿日期:2009-09-28,修回日期:2010-02-04

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)(No. 2010CB933700)

作者简介:段国玉(1962-),男,河南南召人,学士,讲师,从事材料设计和理论研究.

* 通信作者: E-mail: sywang@fudan. ac. cn.

Received date: 2009-09-28, revised date: 2010-02-04

点^[5,6]. Shao 等研究了利用化学气相沉积方法制备的 $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜的电学性质, 通过调节 Hf 的含量可以有效地控制 $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜的介电常数和漏电流的大小, $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜可以和 SiO_2 形成良好的界面^[5]. Triyoso 等^[6] 利用原子层沉积方法制备出 $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, Ti 的加入有利于促进薄膜非晶化, 当 Ti 的含量小于 10%, 薄膜依旧保留 HfO_2 的晶体结构. Ti 的加入有效减少了陷阱电荷, 有助于提高 HfO_2 的可扩展性.

目前对于铪钛三元氧化物的理论研究较少. 利用第一性原理赝势计算方法对 TiO_2 中不同浓度的 Hf 替代 Ti 情况下的形成的 $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 的几何结构进行了理论优化. 根据替代比例的不同采用不同的超原胞模型, 在获得准确的晶格结构的条件下, 计算了体系的能带、态密度、以及带间跃迁而引起的介电函数随能量的变化关系. 计算结果表明化合物体系较纯净金红石结构的 TiO_2 晶体的带隙变大, 静态光学介电常数减小, 但均高于 SiO_2 , 因此能够满足微电子行业对于高 k 材料的要求.

1 理论模型与计算方法

金红石相 TiO_2 及所研究的其它 $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 晶体超原胞模型如图 1 所示. 纯净的金红石晶体为四方结构, 属于 $P42/mnm$ 空间群, 以 R_0 表示. 通过对 TiO_2 原胞进行扩展, 并用 Hf 原子替代不同数量的 Ti 原子, 可以实现具有四方结构的 $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 化合物. 沿着晶体 c 轴方向排列三个金红石结构 TiO_2 晶胞, 并将体系中心处的 Ti 原子替换为 Hf 原子, 得到 $\text{Hf-Ti}_5\text{O}_{12}$ 模型 ($x=0.17$), 以 R_1 表示; 类似地, 沿 c 轴方向排列两个金红石结构 TiO_2 晶胞, 用 Hf 原子替代其中一个 Ti 原子, 可得 HfTi_3O_8 模型 ($x=0.25$), 以 R_2 表示; 直接将一个金红石结构 TiO_2 晶胞中心的 Ti 原子以 Hf 取代, 便得到了 HfTiO_4 模型 ($x=0.5$), 以 R_3 表示. 计算是使用 CASTEP 程序^[7] 进行的. CASTEP 是一个基于密度泛函理论 (DFT)^[8]、结合平面波赝势方法^[9] 从头算的量子力学计算程序. 计算中平面波截断能设置为 380eV, 总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案, 选择 k 空间取样为 $5 \times 5 \times 8$. 电子交换关联能使用广义梯度近似 (GGA) 的 PBE 方案^[10]. 所选取的三种原子的价电子组态分别为 Hf: $5d^2 6s^2$ 、Ti: $3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ 、O: $2s^2 2p^4$, 其它轨道电子作为离子实内电子处理. 在对模型进行几何优化的过程中, 使用 BFGS 算法^[11], 收敛标准设定为: 单原子能量 5.0×10^{-6} eV/

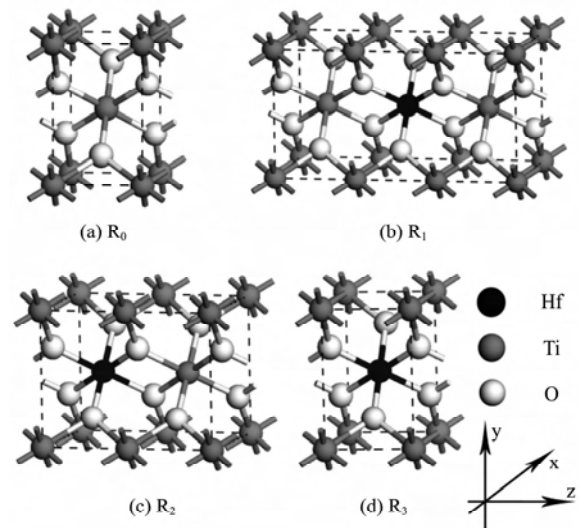


图 1 $R_0 \sim R_3$ 对应的超原胞结构

Fig. 1 Ball and stick model for $R_0 \sim R_3$ super cells

atom, 原子间相互作用力 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$, 晶体内应力 0.02 GPa , 原子最大位移 $5.0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$.

2 计算结果与讨论

首先通过对原胞结构和原子内坐标的理论优化, 计算了四种结构的晶格常数、键长等参数, 如表 1 所示. 为了比较 Hf 替代对晶胞尺寸的影响, 表 1 中给出了一个 MO_2 ($M = \text{Hf}, \text{Ti}$) 分子的平均体积, (R_0 、 R_3 晶胞体积除以 2, R_1 体积除以 6, R_2 体积除以 4). 对于纯净金红石相 TiO_2 的计算结果与实验结果^[12] 基本相符. 可以看到, 引入 Hf 后, R_1 、 R_2 与 R_3 的晶格常数 a 与 b 相差很小, 近似相等, 在两个方向上基本保持其原有的对称性. Ti-O 键和 Hf-O 键的平均键长随 Hf 比例增加略有增加. 由于 Hf 的原子半径比 Ti 大, 因此 Hf-O 键长略大于 Ti-O 的键长. 随着 Hf 比例的增加, 晶胞体积明显变大, 并且 Hf-O 键长也随之增大, 这与 Hf 较大的原子半径有关.

表 1 优化得到的四种晶体结构参数.

Table 1 Optimized structural parameters for the four crystals

模型编号	晶格常数			Ti-O	Hf-O	晶胞体积 $V/\text{\AA}^3$
	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	平均键长 $d_{\text{Ti}}/\text{\AA}$	平均键长 $d_{\text{Hf}}/\text{\AA}$	
R_0	4.64	4.64	2.97	1.980		32.03
实验值 ^[13]	4.59	4.59	2.96	1.965		31.22
R_1	4.72	4.72	9.10	1.985	2.152	33.83
R_2	4.75	4.75	6.14	1.990	2.154	34.69
R_3	4.86	4.86	3.16	1.994	2.170	37.31

实验表明,金红石相 TiO_2 为直接带隙半导体,禁带宽度为 3.0eV. 本文的计算结果表明,金红石的 TiO_2 属于直接带隙半导体,价带顶与导带底均位于 Γ 点,带隙为 1.86 eV,与实验^[13] 相差较大,这主要是由密度泛函理论方法本身的固有缺陷所带来的误差^[14]. 随着 Hf 原子的引入,体系的电子结构发生了较为明显的变化, R_1 、 R_2 、 R_3 均为间接带隙半导体,价带顶均位于 Γ 点, R_1 的带隙为 1.94eV,导带底位于 R 点处; R_2 的带隙为 1.905eV,导带底位于 X 点处; R_3 的带隙为 2.04eV,导带底位于 R 点处. 与 TiO_2 相比,三种结构的带隙都有所增大.

材料的性质主要由费米面附近电子的性质决定的,由于 Ti 原子的 s 和 p 轨道、O 原子的 s 轨道以及 Hf 原子的 s 和 p 轨道都具有较低的能量,它们在费米能级附近的态密度较小,因此在图 2 中仅给出了费米能级附近对总态密度具有较大贡献的分波态密度. 从图 2(a)中可以看出,金红石结构的 TiO_2 ,费米能级以下的价带主要由 O 原子 2p 轨道和 Ti 原子 3d 轨道构成,宽度为 5.5eV,价带部分具有明显的三个峰,分别位于 -1.6eV、-2.4eV 和 -4.2eV,其中 -4.1eV 处的峰是由 O 的 2p 电子和 Ti 的 3d 电子杂化而产生的,而另外两个峰主要是由 O 的 2p 电子产生的;带隙以上的导带主要由 Ti 原子 3d 轨道和 O 原子 2p 轨道组成,宽度为 6.5eV,且由两部分组成,其中能量较低的部分宽度为 3.1eV,能量较高的部分宽度为 3.4eV. 位于 3.07eV 和 6.2eV 附近的两个峰是由 O 的 2p 电子和 Ti 的 3d 电子杂化而产生的. 根据晶体场理论^[15],由 6 个 O 原子包围 Ti 原子形成八面体结构,Ti 原子的 3d 轨道分裂为能量较高的 e_g 轨道和能量较低的 t_{2g} 轨道,从而使导带分裂为两部分,计算结果与之相符. 在图 2(b)、(c)、(d)所示的分波态密度中,Hf 原子 5d 轨道对体系电子结构的影响最为明显. 由于 Hf 与 Ti 同属于 IVB 族过渡金属,出现了与 Ti 类似的 d 轨道分裂现象. 与纯净的 TiO_2 晶体的态密度曲线相比,Hf 的引入,对导带部分具有较大的影响,而价带部分的影响相对较小. 通过 Hf 的替换,体系的禁带宽度都有不同程度的增加. 价带部分仍主要是 O 原子的 2p 轨道的贡献,表现出较强的局域性. 导带的下部,主要是 Ti 原子 3d 轨道的贡献,随着 Hf 含量的上升,此部分有变窄的趋势;Hf 原子 5d 轨道对导带上部影响明显,且随着 Hf 含量增加有加宽的趋势.

材料的光学性质反映了材料和光相互作用后电子从价带到导带之间的跃迁的关系. 通过能带结构

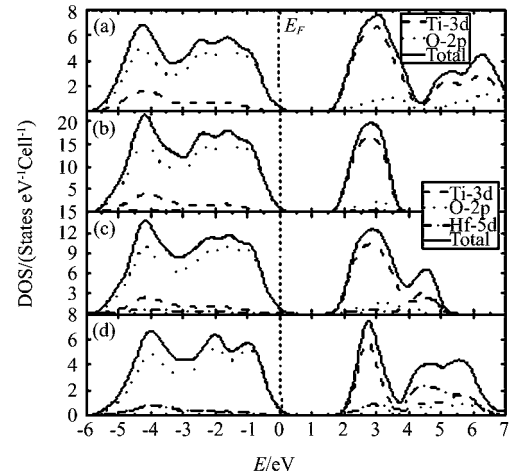


图 2 $R_0 \sim R_3$ 的总态密度和部分分波态密度曲线
Fig. 2 Total and partial density of states for $R_0 \sim R_3$

和态密度的计算,可以计算出介电常数的虚部,利用 Kramers-Krönig 关系计算出介电常数的实部.

由于理论计算的带隙比实验测量的真实值普遍偏小,这将直接影响到光学性质的计算,为了准确计算 $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 的光学性质,在光学常数计算中,采用 Scissors 算符对计算的带隙宽度进行了调整,使计算的禁带宽度接近于实验值. 由于缺少 $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 化合物体系的实验数据,这里近似的假设 $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 与纯净 TiO_2 在计算带隙时产生相同的误差(对理想的金红石结构的 TiO_2 为 1.14 eV). 金红石结构属于四方晶系,应具有各向异性,因此,其光学性质与电场极化方向有关. 由于对称性的关系,沿 x 、 y 两方向晶体结构基本相同,对应的介电函数差别不大,因此将只计算沿 x 、 z 两方向极化电场所对应的介电函数. 计算中,只考虑了电子在价带与导带间跃迁对于介电函数的贡献,忽略了其它因素的影响. 计算结果如图 3 所示.

TiO_2 的介电常数实部和虚部的计算结果如图 3(a)所示. 当频率趋于 0 时, $\epsilon_1(0)$ 对应的是材料的光频静态介电函数. 金红石相 TiO_2 沿 x 方向的 $\epsilon_{1x}(0)$ 为 5.80,沿 z 方向的 $\epsilon_{1z}(0)$ 为 6.98,平均值为 6.40. 而实验测定的值为 6.33^[16],计算结果与实验结果吻合较好,该结果表明本文采用的方法可以描述金红石结构的 TiO_2 的光学性质. 从图 3(a)中可以看出, $\epsilon_2(E)$ 存在两个峰,对应的能量为 4.7eV 与 8.5eV,和实验值 4.5eV 和 7.8eV 非常接近^[6],结合能带结构分析可知,这两个峰主要是由于价带顶的电子到导带的第 6 条能级之间的跃迁产生的.

图 3(b) ~ (d) 分别是 R_1 、 R_2 、 R_3 的介电常数

谱. R_1 对应的静态介电函数为:沿 x 方向为 3.74, 沿 z 方向为 4.39, 而平均值为 4.07; R_2 对应的静态介电函数为沿 x 方向为 4.28, 沿 z 方向为 4.90, 而平均值为 4.59; R_3 对应的静态介电函数为沿 x 方向为 4.90, 沿 z 方向为 5.70, 而平均值为 5.30. 三种结构的静态光频介电常数均大于 SiO_2 的 3.9. 值得一提的是, 静态光频介电函数的值和实验值 (~ 4.7 , Hf 和 Ti 的比例是 1:1) 非常接近^[6]. 另外, 随着 Hf 对 Ti 的替代, 原来 $\varepsilon_2(E)$ 中的两个峰变成了一个, 位于 8.5eV 附近的峰的强度逐渐减弱, 第一峰的宽度逐渐变宽. 三种结构的 $\varepsilon_2(E)$ 主峰的位置分别为 4.71eV、4.78eV 和 4.79eV. 引入 Hf 后的 TiO_2 的光频静态介电常数均大于 SiO_2 的. 因此单从由光学跃迁引起的静态介电常数来看, Hf 对位替换后的 TiO_2 , 有可能成为下一代集成电路中的高 k 栅材料.

3 结论

利用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 计算了金红石相 TiO_2 以及替换 Hf 后形成的 $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 的电子结构与光学性质, 计算了 4 种晶体的晶格常数、能带结构、态密度与复介电函数. 纯净金红石 TiO_2 结构的计算结果与实验结果符合的较好, 表明本文的计算方法准确可靠. 通过 Hf 原子的引入后, 体系转变为间接带隙半导体, 能隙均有不同程度的增加, Hf 原子 $5d$ 轨道主要对体系的导带具有较大的影响. 各体系静态介电常数均高于 SiO_2 , 能够满足微电子行业对于高 k 材料的要求, 可

以作为候选材料进行进一步的研究.

REFERENCES

- [1] Kingon A I, Maria J P, Streiffer S K. Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices[J]. *Nature*, 2000, **406**(6799):1032—1038.
- [2] Dalapati G K, Chatterjee S, Samanta S K, *et al.* Electrical characterization of low temperature deposited TiO_2 films on strained-SiGe layers[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **210**(3-4):249—254.
- [3] Fang Q, Zhang J Y, Wang Z M, *et al.* Investigation of TiO_2 -doped HfO_2 thin films deposited by photo-CVD[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **428**(1-2):263—268.
- [4] Han D D, Kang J F, Lin C H, *et al.* Reliability characteristics of high-K gate dielectrics HfO_2 in metal-oxide semiconductor capacitors[J]. *Microelectron Eng.*, 2003, **66**(1-4):643—647.
- [5] Shao Q Y, Li A D, Dong Y, *et al.* Chemical vapor deposition of $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ and $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ thin films using the composite anhydrous nitrate precursors[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**(8):2224—2228.
- [6] Triyoso D H, Hegde R I, Zollner S, *et al.* Impact of titanium addition on film characteristics of HfO_2 gate dielectrics deposited by atomic layer deposition[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(5):054104-1—8.
- [7] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14**(11):2717—2744.
- [8] Kohanoff J, Gidopoulos N I. *Handbook of molecular physics and quantum chemistry* [M]. John Wiley & Sons, 2003 Chapter 26.
- [9] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(11):7892—7895.
- [10] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**:3865—3868.
- [11] Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wave function optimization[J]. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(24):9768—9774.
- [12] Mattesini M, de Almeida J S, Dubrovinsky L, *et al.* High-pressure and high-temperature synthesis of the cubic TiO_2 polymorph[J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**(21):212101-1—4.
- [13] Pascual J, Camassel J, Mathieu H. Resolved quadrupolar transition in TiO_2 [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1977, **39**(23):1490—1493.
- [14] Mallia G, Harrison N M P. Magnetic moment and coupling mechanism of iron-doped rutile TiO_2 from first principles [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **75**(16):165201-1—11.
- [15] Asahi R, Taga Y, Mannstadt W, *et al.* Electronic and optical properties of anatase TiO_2 [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**(11):7459—7465.
- [16] Li M, Zhang Z, Campbell S A, *et al.* Electrical and material characterizations of high-permittivity $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ gate insulators Source [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(5):054506-1—8.

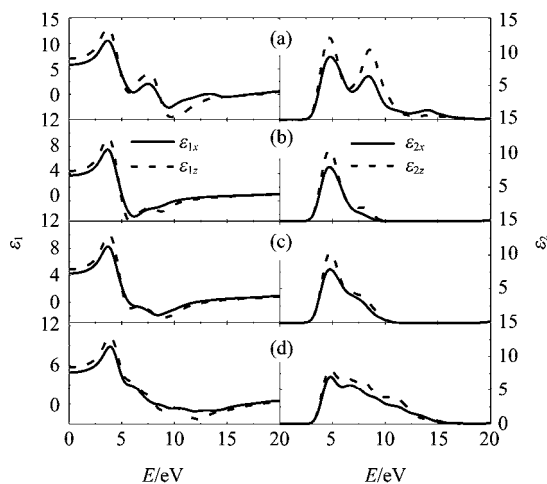


图3 计算得到的 $R_0 \sim R_3$ 的复介电函数

Fig. 3 The calculated dielectric functions for $R_0 \sim R_3$