

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$ 界面电子结构的研究

沈 清 林 理 彬

(四川大学物理系)

1985年3月27日收到

本文用 DV-SCC-X_a 方法计算了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体及 Si 界面的电子结构, 给出了对真实界面的模拟计算方法, 讨论了界面模型和计算结果, 得出了与实验相符的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$ 界面的定量结果, 如电导率、能隙、态密度等。

一、引言

在制作许多电子器件时都会涉及到绝缘体和半导体接触的问题, 界面性质的好坏对器件特性有很大影响。所以, 对界面问题进行理论方面的探讨, 成为近年来国内外受到广泛重视的课题。其中, 通过理论模拟计算, 了解界面的电子结构, 是一个正处于探索阶段的工作。近年来, 用格林函数法、LCAO 法等^[1]进行界面计算, 得到了与实验相符的结果, 揭示了界面结构的特点。但由于这些方法的局限性, 计算不能定量给出界面过渡区的电性质, 也不能正确反映体内性质对界面性质的影响。

本文的目的是找出一种正确反映界面过渡区结构、性质的方法。我们采用了 Ellis, Rosen 等人的 DV (Discrete Variational Method)-SCC (Self-Consistent-Charge)-X_a-原子簇 (Cluster) 方法^[2-6] 对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$ 晶体界面电子结构进行了研究, 讨论了它的界面结构和性质。这里, 单电子近似理论把电子之间的相互作用作了统计近似, 则 X_a 方法既可给出定义明确的哈密顿量、又可比从头计算法速度快; DV 方法简化了 Kohn-Sham-Slater 方程的求解, 对基函数和势函数又无限制; SCC 方法简化了对电荷分布分析的计算; 原子簇方法去除了因周期性被破坏所引起的计算复杂性。基于上述优点, 我们用 DV-SCC-X_a-Cluster 方法对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$ 界面性质进行研究, 得到了与实验结果相符的界面态 U 形曲线, 界面区禁带宽度变化曲线、界面区电导率变化曲线以及介电常数变化曲线。

在本文中, 我们先扼要地介绍计算方法, 然后给出计算模型, 最后给出计算结果并对结果作分析讨论。

二、计算方法

在晶体界面处, 存在着化学组分的变化, 我们用掺杂浓度的变化模拟 (详见第三部分)。掺杂晶体我们选用原子簇方法描述。因为原子簇大小可以任意选取, 我们能够任意变化掺杂浓度、对界面化学组分变化情况进行模拟。

原子簇的非相对论单电子 X_a 方程为:

$$[K + V_{\text{Coul}} + V_{xc}] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (1)$$

这里 V_{xc} 是交换关联势。

方程(1)的求解我们采用了 DV-SCC-X_a 方法。由于该方法可以处理非球形势，我们采用了原子迭加势。考虑到体内晶体场对界面计算的影响，我们将掺杂的原子簇嵌入晶体“介质”的相应势场中。这里“介质”是由相应晶体的固体物理学原胞在三维空间平移所得的超大原子簇组成。对簇外部的原子，取 $V_F = E_F$ 的赝势势井。该势模仿泡利不相容原理的影响，平衡簇和晶体的电荷转移，阻止簇电子向外部局部的电荷填充态转移^[12]。

三、计算模型

我们的研究对象是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$ 晶体界面。半导体生产中常用的 Al_2O_3 是菱形结构的 α 型晶体，属空间群 D_{3d}^6 ^[7]。

组成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的固体物理学原胞包含 10 个不等价原子，在我们的计算中采用了 Slater 的描述方法^[8]。我们选用了 16 个原子的初始原子簇来计算 Al_2O_3 晶体的性质。（见图 1）

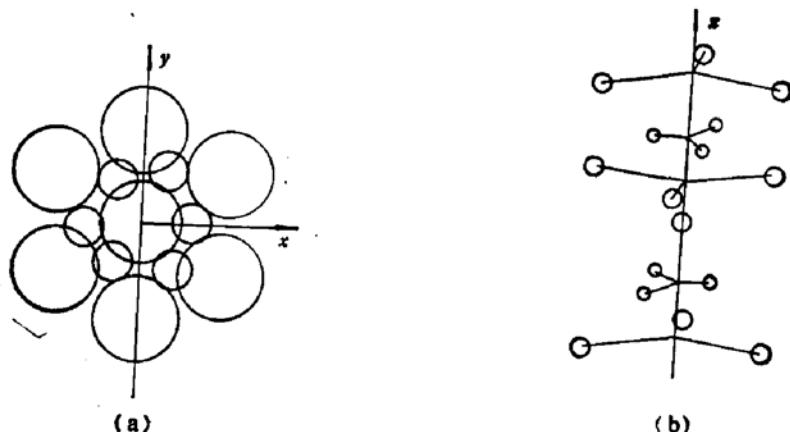


图 1 计算 Al_2O_3 晶体的初始原子簇中原子分布

(a) 俯视 (b) 主视

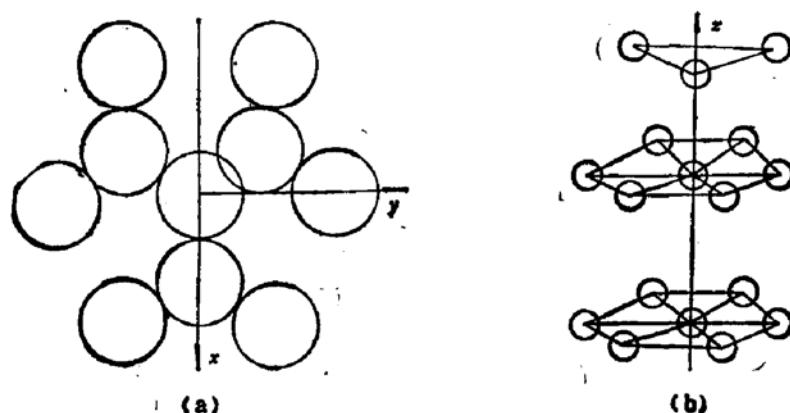


图 2 计算 Si 晶体的原子簇中原子分布

(a) 俯视 (b) 主视

半导体材料 Si 是四面体键的非密积金刚石结构, 属空间群 O_h^* .

组成 Si 晶体的固体物理学原胞包含了两个不等价原子。我们选用 17 个原子的初始原子簇计算 Si 晶体的性质(见图 2)。

对 Al_2O_3 -Si 晶体界面。我们的 Auger 能谱和 SIMS 信号^[9]都证实在界面区, O、Si、Al 的元素成分都有一连续变化过程。我们用几个化学组分各不相同的层模拟这种变化, 选 6 个点模拟过渡区组分连续变化曲线。因外延 Si 和 Al_2O_3 晶体的界面宽度仅 $13 \pm 4 \text{ \AA}$, 约 6 个原子层厚^[10], 故各点间相距 2 \AA 。模拟曲线如图 3 所示。

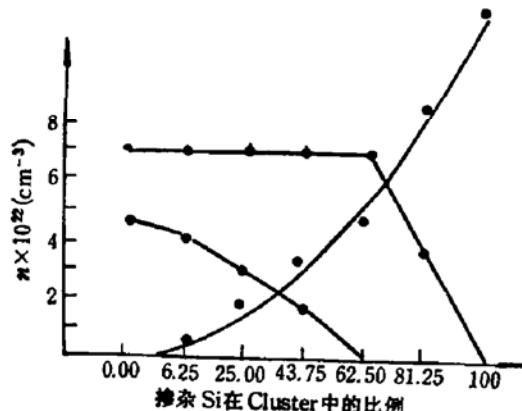


图 3 由掺杂方式完成过渡相应的浓度变化

我们用原子簇中不同数目的掺杂替位原子反映不同的化学组分变化, 完成从 Al_2O_3 晶体到 Si 晶体的过渡。替位顺序是: 以原子簇为中心, 由近至远, 分别作 Si 原子对 Al 原子、O 原子的替位。对应在组合的原子簇基函数中, 用 Si^{3+} (表为 Si) 离子基替换 Al^{3+} 离子基, 用 Si^{2-} (表为 Si^*) 离子基替换 O^{2-} 离子基, 从而保证原子簇的电中性条件。最后, 得到在 Al_2O_3 晶格结构排列下的 Si 原子簇。

要计算结果与真正的金刚石结构下的 Si 原子簇所得结果一致, 代表 Si 晶体的原子簇应选在适当方向。Filby、Poter 等人指出:^[11,12]在蓝宝石淀积 Si 膜时, 生长的 Si 膜总是保证对称性由衬底传播到 Si 膜内。故 Si 晶体的 (111) 面平行于刚玉的 (0001) 面, 使三重轴重合。故我们在计算 Si 晶体性质时, 选 Si 晶体的 [111] 方向与 Al_2O_3 的 C 轴重合, 且用逐层替位方式保证替位掺杂不改变对称性。

四、结果与讨论

由计算, 我们得出有关 Al_2O_3 -Si 界面的物理量, 如能带结构、电导率以及态密度等。

i. 过渡区中能隙变化和相应电导率变化显著(见图 4、图 5)。

由图可知:

- (1) 随掺杂 Si 浓度的增大, 能隙宽度先略有增大, Si 浓度达 81% 时, 能隙变窄。
- (2) 随掺杂浓度的增加, 电导率先略有减小, 对应能隙变窄后, 电导率急剧增大。

晶体势场的傅氏级数分量的大小决定能隙的大小。当 Si 掺杂后, 晶体势场增大、对应傅氏级数分量也增大, 能隙增大。但当 Si 浓度很大时, Si 替位引入的能级展宽成带并进入导带, 形成新的导带。导带边的延伸使禁带宽度变窄。

因 Si 替位后, 在禁带中引入的能级一般距导带较远, 类深能级, 对迁移率 μ_i 的影响可略, 但能隙变化按指数关系影响载流子浓度。载流子浓度的变化引起电导率的变化。由此估算 σ 的变化曲线, 对应能隙值增大, 热激发载流子减小, σ 变小。当能隙减小时, 载流子浓度急剧增大, σ 变大。

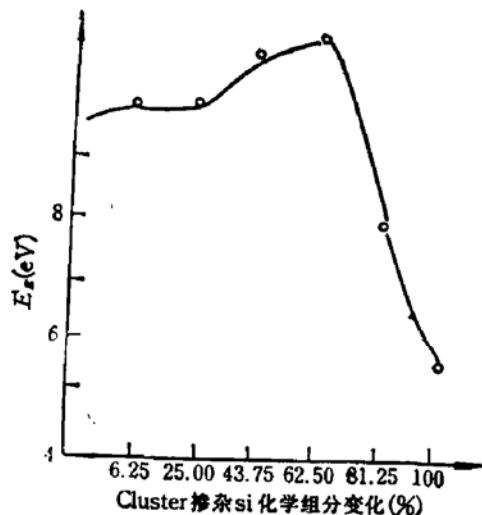


图 4 界面过渡区能隙变化

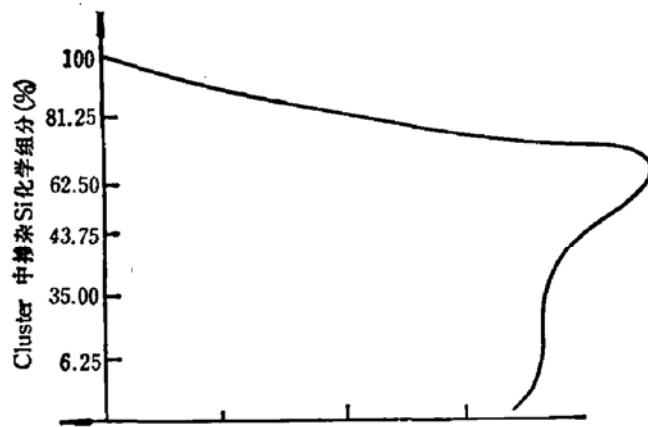


图 5 界面过渡区电导率变化

以上结果与宏观事实相符。从绝缘体的高阻材料到半导体的部分导电， σ 由小变大，能隙值由大变小，实验值为 $E_{g\text{Al}_2\text{O}_3} = 9.90 \pm 0.1\text{eV}$, $E_{g\text{Si}} = 3.40\text{eV}$ ^[13]，我们的计算值为 $E_{g\text{Al}_2\text{O}_3}^* = 9.91\text{eV}$, $E_{g\text{Si}}^* = 5.5\text{eV}$ ，这里的 $E_{g\text{Si}}$ 是刚玉结构下 Si 原子簇的能隙值。另外值得注意的是由我们的计算给出：在界面过渡区中部距 Al_2O_3 约 8.66\AA 处，有电导率的极小值，这点有待于实验验证。

ii. 界面过渡区中总态密度和局域态密度的变化，见图 6、图 7。

由图可知：

(1) 当 Si 浓度增大时，在界面过渡区中“巨”态密度分布（各种化学组分晶体的能级总态密度的求和值）为一强烈振荡的 U 形曲线。（见图 8）。

(2) 当 Si 浓度增大时，局域态密度 O_{2p} 的最大值向小能量方向移动。

总态密度反映了晶体中所有轨道对应的量子态数按能量的分布。不同化学组分的晶体能级的总态密度反映过渡区中逐层的总态密度分布。将它们求和，同时只考虑禁带范围内就可以给出过渡区在能隙值 E 附近的每单位能量间隔的量子状态数。另一方面，界面态密度反映了存在于界面处且能级位于衬底材料禁带中的分立或连续的电子能态的多少。总态密度越大，相应量子状态数越多。按一个表面原子对

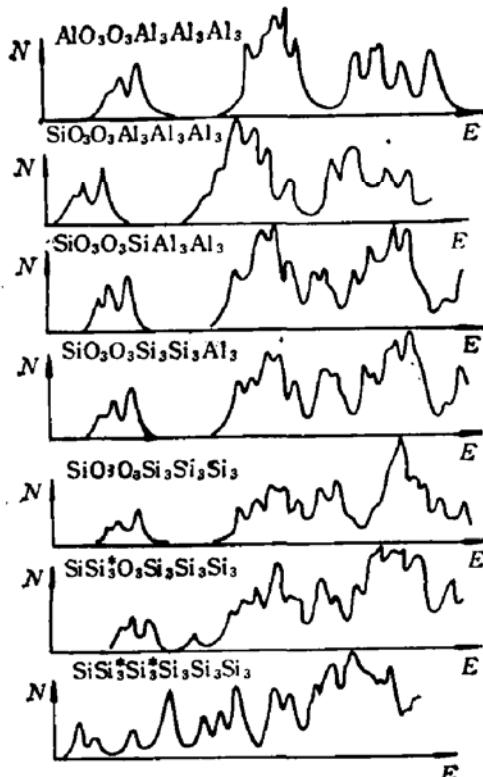


图 6 界面过渡区总态密度分布变化

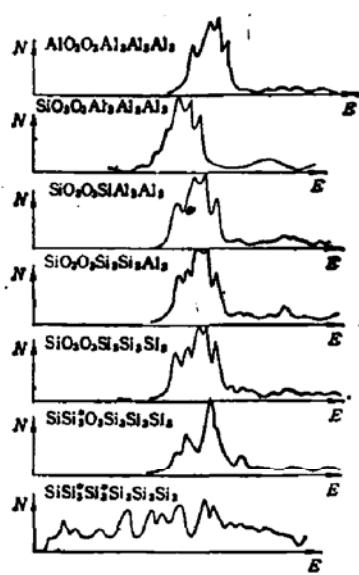


图 7 界面过渡区局域态密度分布

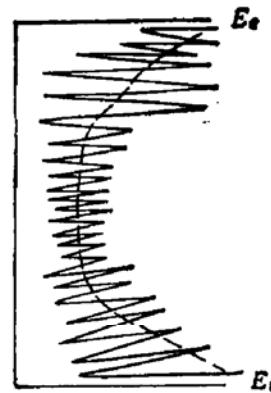


图 8 界面过渡区“巨”态密度分布(示意)

应一个表面能级的假设，则界面态越多。我们得出的界面态强振荡性与格林函数法的计算结果一致^[1]。我们得出的界面态 U 形曲线与 Dines^[14] 的实验曲线一致。这说明模型是合理的。计算曲线的强振荡性只表现了它的细微结构。

O_{2p} 局域态的变化趋势说明在 Al_2O_3 -Si 界面、Si 替位导致在禁带中出现能级，且随 Si 掺杂浓度的增大，界面态从近价带到近导带在全禁带中分布。这说明界面结构中，主要是 Si 替位 Al 或 O 原子，而 Si 替位导致界面态产生。它也说明 Al_2O_3 -Si 界面的界面态 U 形结构应该是本征界面态。

iii. 界面过渡区相应折射率的变化(见图 9)。

对电介函数 $\epsilon(\omega)$ 有：

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$$

这里电介函数的虚部 $\epsilon''(\omega)$ 为

$$\epsilon''(\omega) = CD(\hbar\omega),$$

其中

$$D(\hbar\omega) = \sum_v \sum_c D_{cv}(\hbar\omega) - \sum_v \sum_c \int_{B,Z} \delta(E_c(K) - E_v(K) - \hbar\omega) dK$$

对应光子的能量吸收，我们计算了 $D-\hbar\omega$ 曲线。由图 9 可得：随 Si 浓度的增大，峰值对应的能量值减小，这说明吸收的光子能量减小，这与能隙变窄有关。

对应刚玉结构下的 Si 原子簇，掺杂造成的

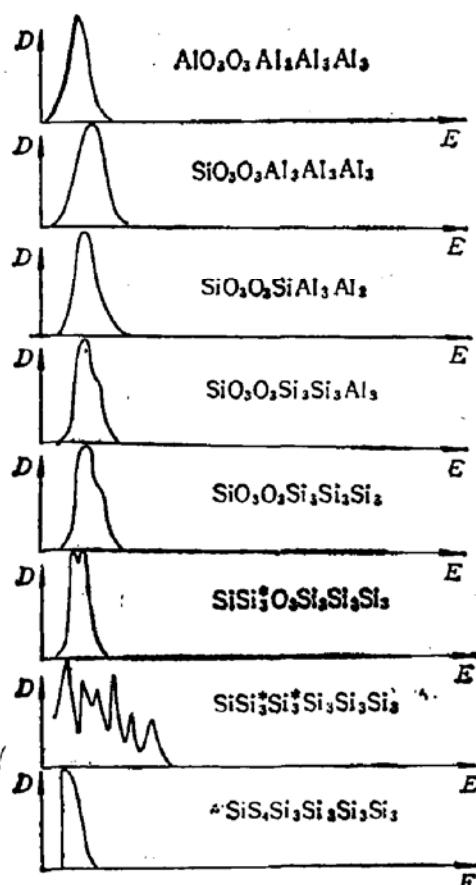


图 9 界面过渡区相应折射率变化

簇畸变引进大量的缺陷局域态, 故而有吸收谱的延展。而对应金刚石结构下的 Si 原子簇, 完整的晶体结构使吸收谱对应孤峰。此差异由图 9 可以看到。

iv. X_a 方程中的 α 值。

在量子化学的计算中, α 值取 0.7 被公认为是最佳值。但是, 在我们的计算中, 研究对象是半导体和绝缘体, 都属于紧束缚情况, 已不能忽略电子间短程库仑作用引起的关联能修正, 故只取 Kohn-Sham-Slater 交换能 ($\alpha = 0.66$) 不能给出正确的能带结构。因为相关能也近似有 $\rho^{1/3}$ 的关系式, 通过调节 α , 可计入部分关联能修正。

五、结 论

- (1) Al₂O₃-Si 界面过渡区中部存在电导率最小值和能隙最大值。
- (2) Al₂O₃-Si 界面的界面态是本征界面态, 界面结构以 Si 原子替位为主。
- (3) 在计算半导体、绝缘体材料时, 必须适当调整 α 值, 加入部分关联能修正。

参 考 文 献

- [1] 全国第三届表面与界面论文集, 西安, (1984).
- [2] D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev.*, **2**, 2887(1970).
- [3] E. J. Baerends, D. E. Ellis and P. Ros, *Chem. Phys.*, **2**, 41(1973); **8**, 412 (1975).
- [4] 唐敖庆等, 量子化学, 科学出版社, (1980).
- [5] R. Rosen, D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill *J. Chem. Phys.*, **65**, 3629 (1976).
- [6] M. Jaros, Deep Levels in Semiconductor, Adam Hilger Ltd., Bristol, (1982).
- [7] M. L. Kronberg, *Acta. Met.*, **5**, 507(1957).
- [8] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids vol. 2, McGraw-Hill Book Company (1965).
- [9] H. Schlötterer, *J. Vac. Sci. Tech.*, **13**, 29(1976).
- [10] H. Thomas IV. *Surface and Interface Anal.*, **4**, 156(1982).
- [11] J. D. Filby and S. Nielsen *Brit. J. Appl. Phys.*, **18**, 1357(1967).
- [12] J. L. Porter, *J. Appl. Phys.*, **36**, 2746(1965).
- [13] E. T. Arakawa and M. W. Williams, *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 735(1968).
- [14] G. J. Diens, D. O. Welch, C. R. Fischer, R. D. Hatcher, O. Lazareth and M. Samberg, *Phys. Rev.*, **B11**, 3060(1975).
- [15] D. E. Ellis, G. A. Benesh and E. Byrom, *Phys. Rev.*, **B20**, 1198(1979).

Electronic Structure of α -Al₂O₃-Si Interface

Shen Qing and Lin Libin
(Department of Physics, Sichuan University)

Abstract

A DV-SCC-X_a method is used to calculate, the electronic structure of α -Al₂O₃-Si interface. The method, the model and the results are discussed. The results Calculated such as electric conductivity, energy gap and state density are in good agreement with the experimental data.