

07.2;08.3

**Ширина запрещенной зоны диоксида кремния нанометровых толщин**

© Т.А. Хачатурова, В.Г. Бутько, А.А. Гусев

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, ДНР, Россия  
E-mail: khachaturovat@mail.ru, gusev.dfti@mail.ru

Поступило в Редакцию 24 марта 2023 г.

В окончательной редакции 25 мая 2023 г.

Принято к публикации 26 мая 2023 г.

Исследована зависимость ширины запрещенной зоны от толщины сверхтонких пленок диоксида кремния на основании *ab initio* расчетов. Показано, что величина запрещенной зоны для сверхтонких пленок меньше ее значений для объемных кристаллов и возрастает с ростом толщины. Для этого рассчитаны параметры зонной структуры тетрагональной модификации диоксида кремния (стишовита) при толщинах пленки от 0.3 до 3.68 nm. Установлено, что условие минимизации токов утечки требует дополнительного анализа, поскольку выполняется не для всех толщин оксидных диэлектриков.

**Ключевые слова:** ширина запрещенной зоны, диоксид кремния, high-K диэлектрики, сверхтонкие пленки.

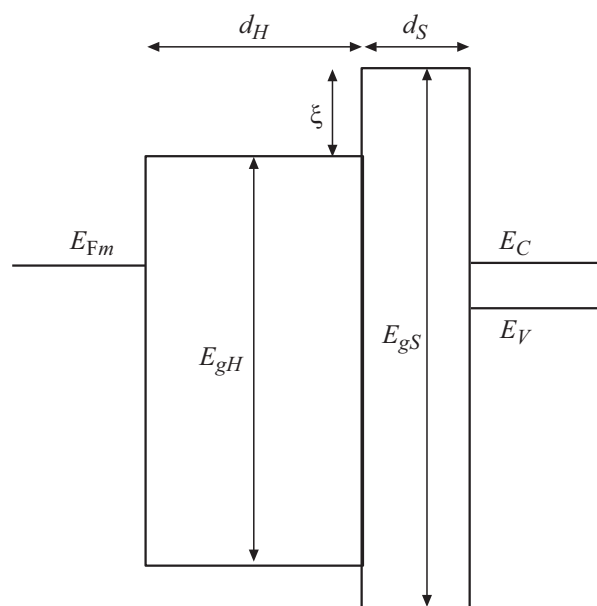
DOI: 10.21883/PJTF.2023.15.55859.19564

Наиболее перспективными электронными приборами, выполняемыми из кремния, являются полевые транзисторы [1–4]. Серьезным паразитным эффектом в таких транзисторах является туннельный ток, существующий между каналом и затвором и приводящий к утечке заряда. В работе [3] показано, что токи утечки в некоторых случаях достигают 1 А при напряжении 1 В. Для подавления паразитных токов авторами работ [5,6] было предложено формировать между подложкой и оксидом с высокой диэлектрической проницаемостью (так называемым high-K диэлектриком, в качестве которого могут выступать оксиды переходных металлов: HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и др.) сверхтонкий слой SiO<sub>2</sub>, который бы не только служил частью подбарьерного слоя, но и препятствовал токам утечки. Минимизация токов утечки, как можно понять из результатов работ [6,7], предполагает выполнение неравенства  $\xi > E_{gS} - E_{gE} - \xi$  ( $\xi > 0$ ), где  $E_{gS}$  и  $E_{gH}$  — ширина запрещенной зоны SiO<sub>2</sub> и high-K диэлектрика соответственно, величина  $\xi$  представляет собой разрыв зоны проводимости на границах HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

С учетом того факта, что зонная структура диоксида кремния определяется в том числе его толщиной [8], в настоящей работе исследуется зависимость ширины запрещенной зоны диоксида кремния  $E_{gS}$  от толщины  $d_S$  его пленки, а также проводится анализ условия минимизации токов утечки на основании численных расчетов электронной структуры сверхтонких пленок SiO<sub>2</sub>.

В случае использования диоксида кремния совместно с high-K диэлектриком потенциальный барьер рассматриваемого туннельного контакта, как показано на рис. 1 согласно [5], состоит из двух тонких слоев: пленки диоксида кремния и пленки high-K диэлектрика, каждая из которых имеет свои толщину и ширину запрещенной зоны ( $d_S$  и  $E_{gS}$  для диоксида кремния,  $d_H$  и  $E_{gH}$  для high-K диэлектрика),  $E_{Fm}$  соответствует энергии Ферми металлического электрода,  $E_C$  и  $E_V$  — границы запрещенной зоны кремния. При этом толщина  $d_S$

диоксида кремния достигает сверхмалых значений. Большой интерес, проявляемый исследователями к подобным туннельным системам, привел к тому, что параметры зонной структуры SiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и других high-K диэлектриков в настоящее время хорошо изучены теоретически и экспериментально [1–4]. Установлено, что значение  $E_{gS}$  ширины запрещенной зоны SiO<sub>2</sub> составляет 9.0 eV с допустимым сдвигом  $\Delta_{gS} = \pm 3.2$  eV [3] дна зоны проводимости, что превышает значения ширины запрещенной зоны HfO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>, для которых  $E_{gH}$  составляет 5.8 eV с допустимым зонным сдвигом 1.4 и 1.5 eV соответственно. Данный сдвиг  $\Delta_{gS}$  авторы большинства работ связывают с пространственными особенностями разных типов кристаллической решет-

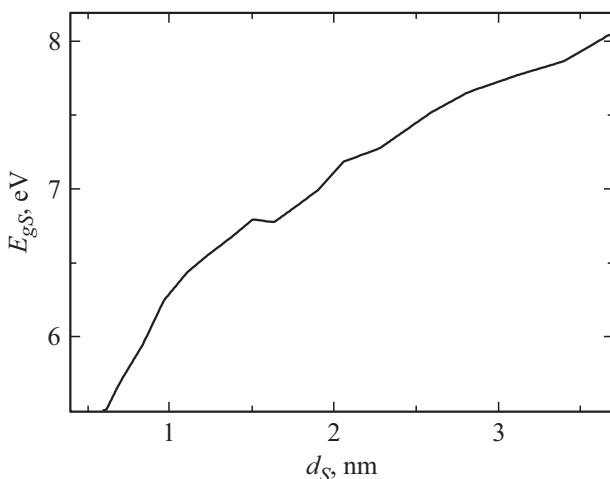


**Рис. 1.** Энергетическая диаграмма двухслойного туннельного барьера.

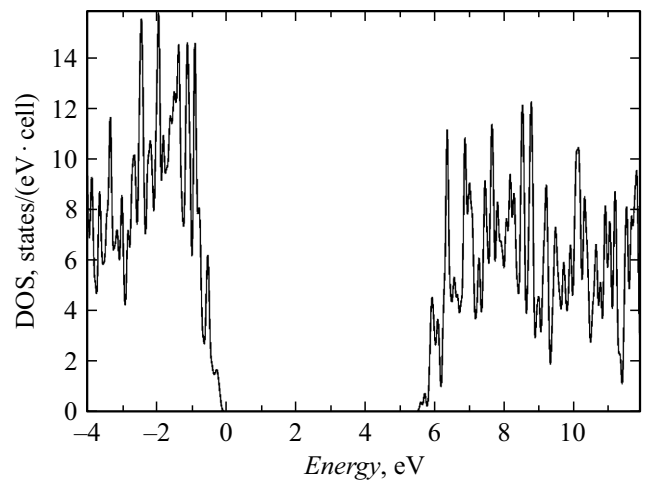
ки  $\text{SiO}_2$ , а именно с наличием у диоксида кремния различных модификаций элементарной ячейки: тетрагональной, тригональной, гексагональной, кубической и др. [9,10]. Однако в работах при моделировании даже сверхтонкого диэлектрического слоя  $\text{SiO}_2$  авторы, как правило, принимают за основу расчетные значения  $E_{gs}$  и других параметров зонной структуры, полученные для объемных кристаллов, не учитывая их зависимости от толщины пленки. Исходя из отмеченного выше проведем расчеты параметров зонной структуры для различных толщин (от 0.3 до 3.68 nm) пленок диоксида кремния в модификации стишовит.

Расчеты проведем в рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн (PAW) [11], программный пакет VASP (Vienna *ab initio* simulation package). Для обменно-корреляционного потенциала используем обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation, GGA) в виде, предложенном в [12]. В качестве псевдопотенциалов взяты стандартные псевдопотенциалы VASP. Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна в расчетах выбиралось равным 22. В результате проведения самосогласованных расчетов мы находили оптимизированные позиции всех атомов и полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных состояний и т.д. В процессе оптимизации налагалось требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше чем 1 eV/nm. Полученные результаты уточняются дополнительными расчетами с помощью функций Грина (GW) [13].

Зависимость  $E_{gs}$  от  $d_S$  для модификации кристаллической ячейки тетрагонального типа (стишовит), которая имеет более плотную, чем другие модификации, упаковку атомов, поскольку на один атом кремния приходится шесть вместо четырех атомов кислорода, приведена на рис. 2.



**Рис. 2.** Зависимость ширины запрещенной зоны от толщины пленки для тетрагонального типа ячейки  $\text{SiO}_2$  (стишовита).



**Рис. 3.** Электронная плотность состояний (DOS) объемного кристалла  $\text{HfO}_2$ .

Расчетные значения  $E_{gs}$  при различных  $d_S$  для диоксида кремния

$d_S$ , nm	$E_{gs}$ , eV	$d_S$ , nm	$E_{gs}$ , eV
0.3	4.95	1.79	6.9
0.57	5.4	1.91	7.0
0.71	5.71	2.06	7.19
0.84	5.95	2.28	7.28
0.97	6.25	2.59	7.52
1.11	6.44	2.82	7.66
1.24	6.56	3.13	7.78
1.37	6.67	3.4	7.87
1.51	6.8	3.68	8.05
1.64	6.78		

Анализ проведенных расчетов показывает, что ширина запрещенной зоны для сверхтонких пленок толщиной  $d_S$  от 0.3 до 0.8 nm возрастает от 4.95 до 5.71 eV, что выходит за пределы допустимого сдвига  $\Delta_{gs}$  и значительно меньше величины  $E_{gs}$  для объемных кристаллов  $\text{SiO}_2$ . С увеличением толщины значение  $E_{gs}$  возрастает от 5.71 eV и при  $d_S = 3.68$  nm достигает значения 8.05 eV, стремясь к величине запрещенной зоны объемного кристалла стишовита, равной 8.11 eV.

Далее рассчитаем ширину зоны  $E_{gH}$ . В качестве high-K диэлектрика возьмем оксид гафния в приближении объемного кристалла. Результаты расчета приведены на рис. 3. Расчеты показали, что  $E_{gH}$  для моноклинной модификации кристалла составляет 5.79 eV. Сравнивая значения  $E_{gs}$  для различных толщин  $\text{SiO}_2$  и  $E_{gH}$  для объемного  $\text{HfO}_2$ , видим, что указанное выше условие минимизации утечек не может быть выполнено для пленок диоксида кремния толщиной менее 0.8 nm в модификации стишовит. Действительно, как понятно из таблицы, разность величин  $\Delta\varphi = E_{gs} - 5.79$  eV отрицательная для пленок  $\text{SiO}_2$  толщиной менее 0.8 nm становится больше нуля при  $d_S = 0.84$  nm, затем уве-

личивается с ростом  $d_S$  и при  $d_S = 3.68$  nm почти достигает значений  $\Delta\varphi$  для объемного кристалла.

Скорее всего, для сверхмалых толщин это условие минимизации становится вообще нерелевантным и нуждается в пересмотре. Таким образом, ввиду показанного в работе значимого снижения ширины запрещенной зоны  $E_{gS}$  с уменьшением  $d_S$  использование сверхтонких пленок оксидных диэлектриков требует корректировки некоторых подходов к исследованию свойств систем с наноматериалами.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] G.D. Wilk, R.W. Wallace, J.M. Anthony, *J. Appl. Phys.*, **89**, 5243 (2001). DOI: 10.1063/1.1361065
- [2] A.I. Kingon, J.P. Maria, S.K. Streiffer, *Nature*, **406**, 1032 (2000). DOI: 10.1038/35023243
- [3] J. Robertson, R.W. Wallace, *Mater. Sci. Eng. R*, **88**, 1 (2015). DOI: 10.1016/j.mser.2014.11.001
- [4] Т.В. Перевалов, В.А. Гриценко, *УФН*, **180** (6), 587 (2010). DOI: 10.3367/UFNr.0180.201006b.0587 [T.V. Perevalov, V.A. Gritsenko, *Phys. Usp.*, **53**, 561 (2010). DOI: 10.3367/UFNe.0180.201006b.0587].
- [5] М.И. Векслер, И.В. Грехов, *ФТП*, **50** (5), 683 (2016). <https://journals.ioffe.ru/articles/43111> [M.I. Vexler, I.V. Grekhov, *Semiconductors*, **50**, 671 (2016). DOI: 10.1134/S1063782616050249].
- [6] М.И. Векслер, *Письма в ЖТФ*, **41** (17), 103 (2015). <https://journals.ioffe.ru/articles/42246> [M.I. Vexler, *Tech. Phys. Lett.*, **41**, 863 (2015). DOI: 10.1134/S1063785015090102].
- [7] R.K. Chanana, *IOSR J. Appl. Phys.*, **6** (4), 55 (2014). [www.iosrjournals.org](http://www.iosrjournals.org)
- [8] Т.А. Хачатурова, В.Г. Бутько, А.А. Гусев, *Письма в ЖЭТФ*, **115** (1-2), 47 (2022). DOI: S1234567822010086 [T.A. Khachaturova, V.G. But'ko, A.A. Gusev, *JETP Lett.*, **115**, 41 (2022). DOI: 10.1134/S0021364022010106].
- [9] D.L. Griscom, *J. Non-Cryst. Solids*, **24**, 155 (1977). DOI: 10.1016/0022-3093(77)90046-1
- [10] Y.P. Li, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B*, **31**, 2172 (1985). DOI: 10.1103/PhysRevB.31.2172
- [11] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **48**, 13115 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevB.48.13115
- [12] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [13] M. Shishkin, G. Kresse, *Phys. Rev. B*, **75**, 235102 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.235102