

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.06.024

掺杂与应力对 ZrO_2 薄膜电子结构和光学性质的影响

张加宏^{1,2}, 谢丽君², 陈虎², 顾芳³, 王银², 吕达², 冒晓莉²

(1. 南京信息工程大学 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044;

2. 南京信息工程大学 电子与信息工程学院, 南京 210044;

3. 南京信息工程大学 物理与光电工程学院, 南京 210044)

摘要: 利用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法系统地研究了掺杂和应力对 ZrO_2 薄膜的电子结构与光学性质的影响. 本文首先研究了 Hf 原子替代掺杂对 ZrO_2 薄膜物理性质的影响, 研究表明, Hf 原子掺杂减小了 ZrO_2 薄膜的带隙和态密度大小, 可在一定程度上降低其表面缺陷电荷和漏电流. 掺杂 Hf 原子后介电峰和吸收峰的值明显下降, 同时介电峰和吸收峰的波形均出现了窄化现象, 半高宽显著减小. 本文也着重研究了不同应力下四方晶相 ZrO_2 薄膜物理性质变化及规律. 研究发现压应力显著调控了 ZrO_2 薄膜的带隙以及价带顶和导带底附近的能带结构. 施加应力后吸收峰的吸收范围和强度均显著增大, 峰值对应的光子能量蓝移则表明对紫外光的吸收随着应力的增加有所增强. 在低能量红外和可见光区域, 施加压应力后 ZrO_2 薄膜的折射率变大, 但在紫外线区域, 压应力使 ZrO_2 薄膜的折射率呈现出先增大后减小的波动特性. 上述研究结果为 ZrO_2 薄膜材料的设计与应用提供了理论依据.

关键词: ZrO_2 薄膜; 第一性原理; 掺杂; 应力; 电子结构; 光学性质

中图分类号: O472; O77+5

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2019)06-1145-06

Effects of doping and stress on electronic structure and optical properties of ZrO_2 thin films

ZHANG Jia-Hong^{1,2}, XIE Li-Jun², CHEN Hu², GU Fang³, WANG Yin², LÜ Da², MAO Xiao-Li²

(1. Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. School of Electronic and Information Engineering,

Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 3. School of Physics and

Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: The influences of doping and stress on the electronic structure and optical properties of ZrO_2 thin films were systematically studied by using the first-principles plane-wave ultra-soft pseudopotential method based on density functional theory. In this paper, the effect of Hf atom substitution doping on the physical properties of ZrO_2 films is studied. The results show that Hf atom doping can reduce the band gap and density of states of ZrO_2 films, which can reduce the surface defect charge and leakage current to some extent. The values of dielectric peak and absorption peak are significantly decreased after doping Hf atoms, and the waveforms of dielectric peak and absorption peak are narrowed, and the full

收稿日期: 2018-11-03

基金项目: 国家自然科学基金(61306138, 61307113, 41605120); 江苏高校品牌专业建设工程资助项目(TAPP); 江苏省高等学校大学生实践创新训练计划项目(201710300021Z)

作者简介: 张加宏(1979-), 男, 江苏东台人, 博士, 副教授, 主要从事 NEMS 功能材料性能表征与 NEMS 传感器研究. E-mail: zjh-nuist@163.com

通讯作者: 顾芳. E-mail: gfnuist@163.com

wave at half maximum (FWHM) is significantly reduced. This paper also focuses on the physical properties and regularity of tetragonal ZrO_2 films under different stresses. It is found that the compressive stress significantly regulates the band gap of the ZrO_2 film and the band structures near the top of valence band and the bottom of the conduction band. After the stress is applied, the absorption range and absorption intensity of the absorption peak are significantly increased. The blue shift of the photon energy corresponding to the peak indicates that the absorption of ultraviolet light is enhanced with the increase of stress. In the low-energy infrared and visible light regions, the refractive index of ZrO_2 film becomes larger after applying compressive stress, but in the ultraviolet region, the compressive stress causes the refractive index of ZrO_2 film to increase first and then decrease. The above research results provide a theoretical basis for the design and application of ZrO_2 thin film materials.

Keywords: ZrO_2 film; First-principles; Doping; Stress; Electronic structure; Optical properties

1 引言

ZrO_2 是一种高熔点陶瓷,其折射率、机械强度和抗激光损伤阈值均较高,因而目前已被广泛应用于激光薄膜、紫外薄膜以及宽带减反膜等方面^[1-4].例如,溶胶-凝胶法制备出的 ZrO_2 薄膜具有较高的激光损伤阈值,能够与低折射率材料 SiO_2 交替镀制成多层介质高反膜而用于强激光领域^[1]. ZrO_2 还具有高介电常数、宽能隙以及与 Si、N 之间热稳定性好等优点^[2-3],未来 ZrO_2 薄膜很可能全面替代传统的 SiO_2 栅介质,在保持等效厚度的前提下有效地增加栅介质层的物理厚度,从而减小漏电流和杂质扩散达到抑制隧穿效应的目的^[4].因此研究 ZrO_2 薄膜的物理特性非常重要.人们在实验和理论上都开展了大量的工作.理论方面主要通过第一性原理方法计算和分析了 ZrO_2 薄膜的电子结构和光学性质^[5-7],再将优化过的理论结果与实验测量数据对比,为 ZrO_2 薄膜的高效应用提供了理论指导.目前对 ZrO_2 薄膜的光学性质尤其是掺杂和应力对其电子结构和光学性质影响的研究仍然较少.

ZrO_2 薄膜具有高介电常数、不易被击穿的特点,因而被广泛用作栅氧材料^[8-9].但 ZrO_2 薄膜表面由于氧原子缺陷会存在较多电荷,使用时间较长后会出现较大的漏电流,形成隧穿效应致使器件烧毁失效.考虑到大量的实验和理论研究证明了掺杂和应力是两种简便而有效的调控材料电子性质的常用方法^[10-12].因此本文拟通过掺杂和应力的方式增加该材料的稳定性、减少缺陷,从而降低 ZrO_2 薄膜的表面电荷、减小漏电流.

2 ZrO_2 薄膜结构建模与计算方法

本文采用 Material Studio 6.0 中的 CASTEP

软件包实现四方晶相 ZrO_2 薄膜的建模.首先建立基本的四方晶相 ZrO_2 结构^[7],具体原子坐标为 Zr 原子: (0, 0, 0), (0.5, 0.5, 0.5); O 原子: (0, 0.5, z), (0.5, 0, 0.5-z), (0, 0.5, 0.5+z), (0.5, 0, 1-z), 其中 $z=0.185$,晶格常数为 $a=0.3618\text{ nm}$, $c=0.5292\text{ nm}$.其次利用超晶胞 supercell 进行扩大.超晶胞是对原胞扩展而成新的重复单元^[10],本文中超晶胞主要用于研究掺杂原子对材料光电特性的影响.接着利用 Visualizer 模块沿着(100)面方向对 ZrO_2 超晶胞进行切割,厚度为 0.5 nm,切完后对其两边添加真空层,使薄膜与其它部分隔绝,从而实现单独计算这一纳米薄膜的物理性质.考虑到降低 ZrO_2 薄膜表面电荷的同时不能显著影响其光学性质,本文选择与 Zr 同族的元素 Hf 进行掺杂,它们具有相同的外层电子数.在上述四方晶相 ZrO_2 薄膜的基础上,构造 $2\times 4\times 1$ 的超原胞 Zr_8O_{16} ,并且用 Hf 原子替换了一个 Zr 原子,如图 1 所示.然后对掺杂超原胞 Zr_7HfO_{16} 进行几何结构优化和物理性质计算.

几何结构优化是寻找超原胞薄膜结构的能量最低点,从而得到更加稳定的与实际结构更加一致的晶体结构.本文采用超软平面波赝势和 GGA/PBE 交换关联能,在对模型结构优化时采用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno minimization) 算法,选择晶胞的原子坐标和晶格参数同时进行了优化^[13].在倒格矢 k 空间中,平面波截断能 $E_{\text{cut}}=340\text{ eV}$, k 点采样密度为 $2\times 1\times 1$.最大单原子收敛能量为 $1\times 10^{-5}\text{ eV/atom}$,最大能量收敛标准为 0.05 eV,最大压强收敛标准为 0.1 GPa,原子最大位移为 0.001 Å,最大迭代次数为 300 次.需要说明的是,为了研究应力对 ZrO_2 薄膜的电子结构和光学性质的影响,本文中施加的应力采用了等效静水压

强,其取值范围为 $0\sim 80$ GPa,这里正压强则表示施加了压应力. 静水压强或压力不会改变 ZrO_2 薄膜的晶格对称性. 施加应力时 ZrO_2 薄膜的结构优化方法和性质计算方法设置与上述无应力时相同.

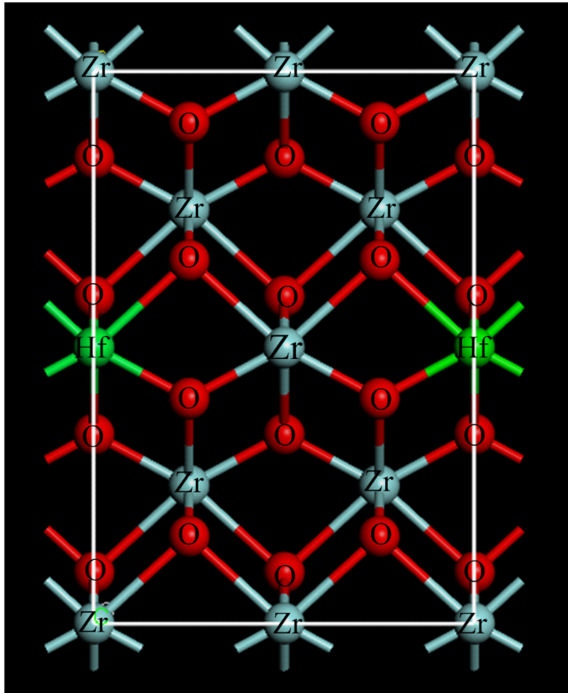


图 1 掺杂后的四方晶相 ZrO_2 超原胞
Fig. 1 The doped tetragonal ZrO_2 supercell

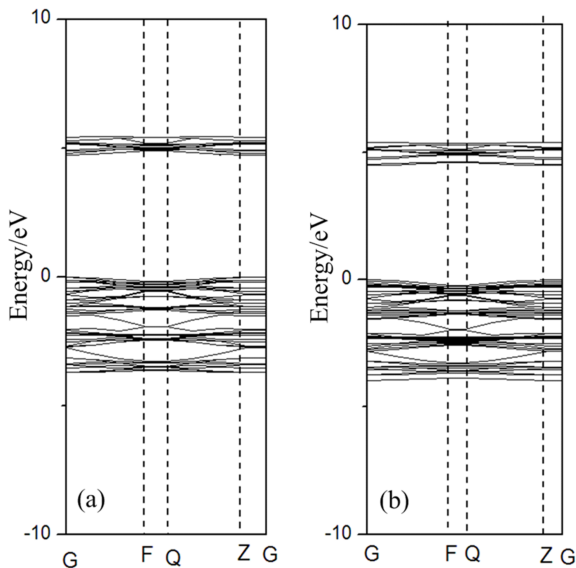


图 2 四方晶相 ZrO_2 薄膜的能带结构: (a) 为掺杂前; (b) 为掺杂后
Fig. 2 The energy band structures of tetragonal ZrO_2 thin films: (a) before doping; (b) after doping

3 结果与讨论

3.1 掺杂 ZrO_2 薄膜的电子结构和光学性质

图 2 为 Hf 原子掺杂前后四方晶相 ZrO_2 薄膜的能带结构. 从图 2 中不难发现,掺杂前后能带结构变化较小,主要是能带间隙发生了变化. 与掺杂前的带隙 4.764 eV 相比, Hf 掺杂后 ZrO_2 薄膜的带隙减小为 4.473 eV,但仍然具有极好的绝缘体性质,而带隙的变化主要是由于掺杂引起的导带轻微下降和展宽所致. 同时比较了掺杂前后四方晶相 ZrO_2 薄膜的总体态密度变化,如图 3 所示,可以明显看到掺杂前后态密度分布基本一致,掺杂后态密度仅在峰值上有所下降.

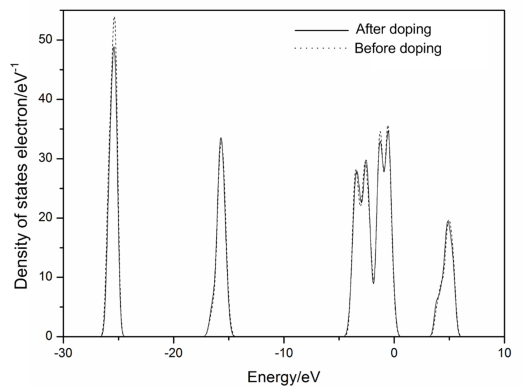


图 3 掺杂前后四方晶相 ZrO_2 薄膜的态密度图
Fig. 3 Densities of state of tetragonal ZrO_2 thin films before and after doping

掺杂前后 ZrO_2 薄膜电荷密度分布和成键的变化情况如图 4 所示. 图 4a 为掺杂前 ZrO_2 薄膜的电荷密度分布,从图 4 中可以看出 Zr 和 O 原子之间形成极性共价键,由于 O 原子的电负性较大,共用电子对(电子云)偏向和包裹住氧原子,因而氧原子带部分负电荷,电负性较小的 Zr 原子周围几乎没有电子云而带部分正电荷. 要形成更加稳定的共价键,需要尽可能使电子云重叠程度大一些. 右图为掺杂后 ZrO_2 薄膜的电荷密度分布,从图中不难发现,电子云分布更加均匀, Zr、O、Hf 三种原子基本上都被电子云包裹. 此时原子轨道相互重叠,原子核间的电子云密度相对地增大,增加了核间的引力,整个体系的共价键特性有所增强,因而增强了 ZrO_2 薄膜材料的稳定性、降低了氧原子缺陷. 这说明 Hf 原子的掺杂可以一定程度上降低表面缺陷电荷和漏电流,该计算结果与相关实验结果相吻合^[14-15].

结合前面所述的能带结构我们计算了 ZrO_2 薄

膜的光学性质. 众所周知, 固体材料的介电函数与光电子间的相互作用密切相关, 是沟通带间跃迁微观物理过程与材料电子结构的桥梁, 复介电函数为频率 ω 的函数^[16-17]:

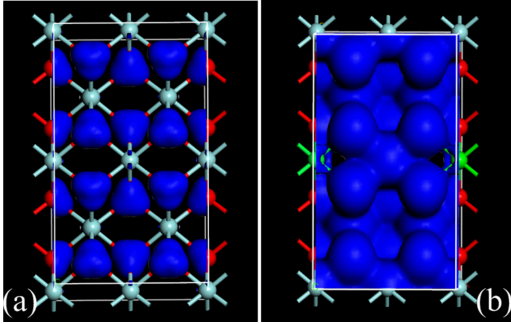


图 4 掺杂前后四方晶相 ZrO_2 薄膜的电荷密度分布比较: (a) 为掺杂前; (b) 为掺杂后

Fig. 4 Comparison of charge density distribution of tetragonal ZrO_2 films before and after doping: (a) before doping; (b) after doping

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (1)$$

式中: $\epsilon_1(\omega)$ 为介电函数实部, $\epsilon_2(\omega)$ 为介电函数虚部. 它主要表征了电子的占有态与非占有态之间的跃迁, 通过它可以方便地得到其它各种光谱信息.

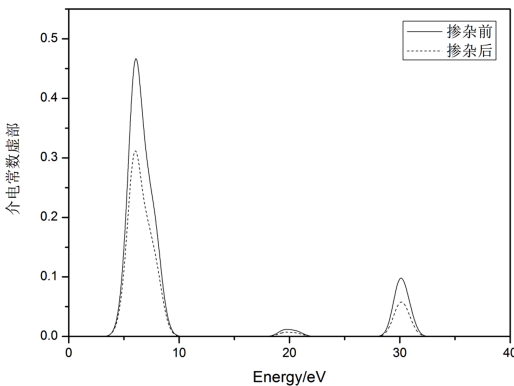


图 5 掺杂前后四方晶相 ZrO_2 薄膜的介电常数虚部

Fig. 5 The imaginary parts of the dielectric constant of the tetragonal ZrO_2 thin film before and after doping

图 5 给出了掺杂前后 ZrO_2 薄膜介电函数的虚部. 从图中不难发现掺杂前后介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 在 $0 \sim 35$ eV 能量范围内均存在 3 个介电峰, 它们的具体峰位基本一致, 但是峰值存在很大的差异, 掺杂 Hf 原子后介电峰值明显下降, 同时介电峰的波形出现了窄化现象, 其半高宽显著减小. 介电主峰出现在 $5 \sim 10$ eV 能量范围内, 随着光子能量增大, $\epsilon_2(\omega)$ 均在 10 eV 附近趋近于零. 由此可见, 引

入 Hf 原子在一定程度上改变了 ZrO_2 薄膜的介电特性. 图 6 则给出了掺杂前后 ZrO_2 薄膜吸收系数 $\alpha(\omega)$ 的变化曲线. 对于吸收谱, 仅考虑晶体的本征吸收, 忽略对吸收影响较小的激子吸收. 由图 6 可知, ZrO_2 薄膜对光能量的吸收主要集中在 $4.5 \sim 10.0$ eV、 $18.5 \sim 22.5$ eV 和 $27.5 \sim 32.5$ eV 范围内, 而其它范围内吸收几乎为零. 根据吸收光能量的范围可知, ZrO_2 薄膜主要对紫外光辐射有吸收. 从图 6 中不难发现, 掺杂 Hf 原子后吸收带宽和吸收峰峰值均有所减小, 但对吸收峰位置和吸收边的影响较小, 这与前面态密度图中峰值减小以及能带图中带隙值变化较小相一致.

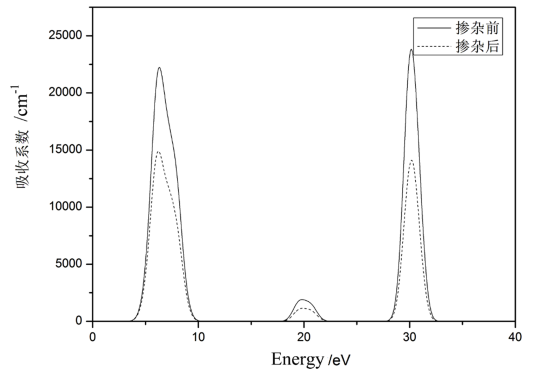


图 6 掺杂前后四方晶相 ZrO_2 薄膜的吸收系数
Fig. 6 Absorption coefficients of tetragonal ZrO_2 thin film before and after doping

3.2 不同应力条件下 ZrO_2 薄膜的性质变化

图 7 给出了不同压应力条件下 ZrO_2 薄膜的电子能带结构, 从图 7 中可以看出, 当压应力由 0 增大到 80 GPa 时, 能带结构发生了比较显著的变化. 一方面, 随着应力增加, 价带结构发生了显著的宽化, 价带顶附近的子带出现了位置交换现象, 并且这部分子带的曲率明显变大, 因此价带的整体态密度呈现逐渐变小的趋势. 另一方面, 随着应力增加, 导带结构也有越发明显的宽化现象, 导带底能带曲率同样随着应力的增大而变大, 因此导带密度也逐渐变小且简并度降低. 此外, 导带底随应力增加向费米能级产生了不同幅度的移动, 这导致 ZrO_2 薄膜的带隙呈现出了先减小后增大的趋势 (依次是: 4.764、3.489、3.565、3.636 和 3.700 eV). 由以上分析可知, 应力显著调控了 ZrO_2 薄膜的带隙, 应力还使得 ZrO_2 薄膜的价带顶和导带底附近的能带均产生了较为显著的变化, 这些均会对光学性质产生明显影响.

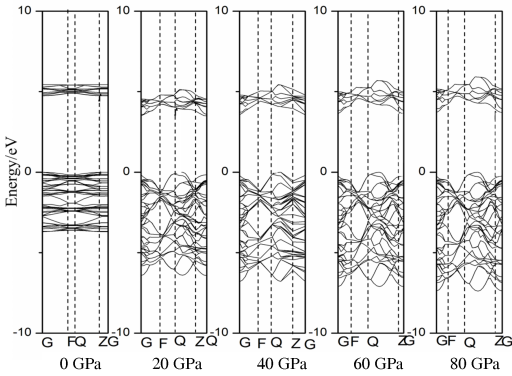


图 7 不同应力下四方晶相 ZrO_2 薄膜的能带结构图

Fig. 7 Energy band structures of tetragonal ZrO_2 thin film under different stresses

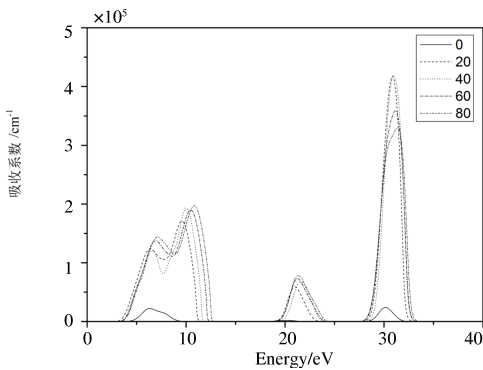


图 8 不同应力下四方晶相 ZrO_2 薄膜的吸收系数

Fig. 8 Absorption coefficients of tetragonal ZrO_2 thin film under different stresses

图 8 给出了 ZrO_2 薄膜在不同的应力下光吸收系数的变化规律. 一方面, 从图 8 中可以清晰看出随着光子能量变大吸收谱存在三个幅度不同的吸收峰, 分别位于 10、22、32 eV 左右能量处, 且吸收峰整体上呈现了先增大后减小的趋势. 在压应力不断增大的条件下, ZrO_2 薄膜吸收系数的峰值呈现出逐渐上升的趋势, 说明吸收能力显著增强, 同时峰位向高能量区域移动, 峰值对应的光子能量向右偏移则表明对紫外光的吸收随着应力的增加有所增强. 另一方面, 从 10 eV 处的吸收峰不难发现, 无应力作用时的光学吸收边约为 4.770 eV, 对应电子从导带向价带引起的辐射发光, 该计算值与前面得到的能带间隙值 4.764 eV 接近, 且与实验结果吻合较好^[18]. 当施加 20 GPa 压应力时, 光子能量的吸收边最小, 表明此时 ZrO_2 薄膜的光学能隙最小, 这与带隙的计算结果也十分吻合. 值得注意的是, 当施加了压应力之后, 吸收峰表现出了明显的

宽化现象. 在 20 GPa 压应力条件下吸收边向低能量区域移动, 吸收谱产生了红移, 而随着压应力的不断增加, 该吸收峰及其吸收边又向高能量区域移动. 尽管如此, 相对于无应力的情况, 施加应力后吸收峰的吸收范围和吸收强度均显著增大, 由此可见, 施加应力可以调控 ZrO_2 薄膜的光学性质.

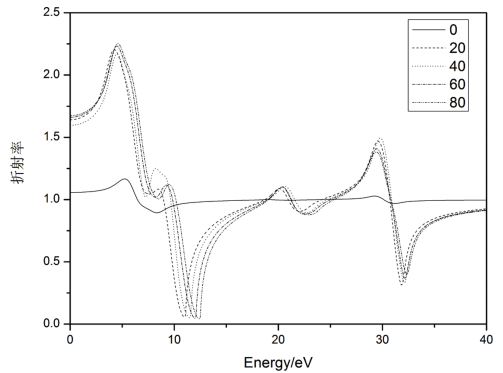


图 9 不同应力下四方晶相 ZrO_2 薄膜的折射率

Fig. 9 Refractive indexes of tetragonal ZrO_2 thin film under different stresses

图 9 给出了不同应力下四方晶相 ZrO_2 薄膜的折射率随能量的变化曲线, 从图 9 中可以看出, 不同应力下折射率波峰与波谷的值存在一定的差异. 在低能量红外和可见光区域, 施加压应力后 ZrO_2 薄膜的折射率较大, 例如施加压应力后静态折射率从 1.1 左右增大到 1.6 左右, 但在紫外线区域, 压应力使 ZrO_2 薄膜的折射率呈现出先增大后减小的波动特性, 波峰值可以达到 2.25, 而波谷值则可以接近于 0. 施加压应力前后折射率的主要峰值均出现在 0~7.5 eV 范围内, 主峰对应的光子能量约为 5.0 eV, 此时随着光子能量的不断增大, 折射率呈现出迅速减小的趋势, 当光子能量约为 10 eV 时, 折射率基本达到了最小值. 当光子能量大于 10 eV 之后, 无应力条件下折射率变化很小, 近似一个恒定值, 但是压应力使 ZrO_2 薄膜的折射率产生了非常明显的起伏变化, 出现了两个波峰和两个波谷. 此外, 从图 9 中不难发现, 随着压应力的不断增加, 折射率曲线在不断向高能量区域移动.

4 结论

采用基于密度泛函理论的超软赝势带计算方法研究了掺杂与压应力对 ZrO_2 薄膜的电子结构和光学性质的影响. 计算结果表明: Hf 原子掺杂减小了 ZrO_2 薄膜的带隙和态密度大小, 可以在一定

程度上降低其表面缺陷电荷和漏电流. 而压应力则显著调控了 ZrO_2 薄膜的带隙以及价带顶和导带底附近的能带结构. 对光学性质的研究发现: 掺杂 Hf 原子后介电峰和吸收峰的值明显下降, 同时介电峰和吸收峰的波形均出现了窄化现象, 其半高宽显著减小. 与之相反, 施加应力后吸收峰的吸收范围和吸收强度均显著增大, 峰值对应的光子能量向右偏移则表明对紫外光的吸收随着应力的增加有所增强. 在低能量红外和可见光区域, 施加压应力后 ZrO_2 薄膜的折射率变大, 但在紫外线区域, 压应力使 ZrO_2 薄膜的折射率呈现出先增大后减小的波动特性. 总而言之, 掺杂和施加应力是调制 ZrO_2 薄膜材料电子结构、改变其光电性能的有效手段. 本文的研究结果为 ZrO_2 薄膜的实验测量及实际应用提供了一定的理论指导.

参考文献:

- [1] 刘莹, 刘小龙, 王军, 等. 溶胶-凝胶法制备 ZrO_2 薄膜及其耐腐蚀性与血液相容性研究 [J]. 功能材料, 2014, 45: 14061.
- [2] 田光磊, 黄建兵, 贺洪波, 等. 退火对 ZrO_2 薄膜微结构及激光损伤阈值的影响 [J]. 强激光与粒子束, 2005, 17: 217.
- [3] Zeman M C, Fulton C C, Lucovsky G, *et al.* Thermal stability of TiO_2 , ZrO_2 or HfO_2 on Si(100) by photoelectron emission microscopy [J]. J Appl Phys, 2006, 99: 023519.
- [4] Kukli K, Niinistö J, Tamm A, *et al.* Atomic layer deposition of ZrO_2 and HfO_2 on deep trench and planar silicon [J]. Microelectron Eng, 2007, 84: 2010.
- [5] Muñoz Ramo D, Sushko P V, Gavartin J L, *et al.* Oxygen vacancies in cubic ZrO_2 nanocrystals studied by an ab initio embedded cluster method [J]. Phys Rev B, 2008, 78: 235432.
- [6] Huang H W, Pan Y, Yu C, *et al.* First-principles investigation of U doping in ZrO_2 [J]. J Alloy Compd, 2014, 590: 21.
- [7] 汪广进, 黄菲, 龚春丽, 等. 多相 ZrO_2 几何结构及电子结构第一性原理研究 [J]. 材料导报, 2015, 29: 145.
- [8] 章宁琳, 宋志棠, 沈勤我, 等. 新型高 K 栅介质 ZrO_2 薄膜材料的制备及表征 [J]. 功能材料与器件学报, 2003, 9: 75.
- [9] 马春雨, 李智, 张庆瑜. 反应射频磁控溅射制备高 k 氧化锆薄膜及介电性能的研究 [J]. 功能材料, 2004, 35: 453.
- [10] 周星, 王建军, 高珊, 等. 基于第一性原理计算的 ZrO_2 材料的掺杂阻变特性 [J]. 半导体技术, 2013, 38: 760.
- [11] 王腊节, 聂招秀. C 掺杂 AlN 的电子结构和光学性质的第一性原理研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2019, 36: 116.
- [12] 陈岩, 宋有涛, 吴琼, 等. 镧系元素掺杂 TiO_2 的电子结构和光学特性的第一性原理计算 [J]. 原子与分子物理学报, 2019, 36: 151.
- [13] 顾芳, 孙亚飞, 张加宏, 等. 掺杂 Si/ SiO_2 界面电子结构与光学性质与第一性原理研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35: 853.
- [14] Kang A Y, Lenahan P M, Vonley J F, *et al.* Reliability concerns for HfO_2/Si (and ZrO_2/Si) systems: interface and dielectric traps [C]. Lake Tahoe, CA: IEEE IRW Final Report, 2003: 24.
- [15] Liu C H, Chiu F C. Electrical characterization of ZrO_2/Si interface properties in MOSFETs with ZrO_2 gate dielectrics [J]. IEEE Electr Device L, 2007, 26: 62.
- [16] 褚玉金, 张晋敏, 陈瑞, 等. 二维缺陷 GaAs 电子结构和光学性质第一性原理研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35: 1063.
- [17] 沈学础. 半导体光谱和光学性质 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [18] Zhu L Q, Fang Q, He G, *et al.* Spectroscopic ellipsometry characterization of ZrO_2 thin films by nitrogen-assisted reactive magnetron sputtering [J]. Mat Sci Semicon Proc, 2006, 9: 1025.

引用本文格式:

中文: 张加宏, 谢丽君, 陈虎, 等. 掺杂与应力对 ZrO_2 薄膜电子结构和光学性质的影响 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2019, 56: 1145.

英文: Zhang J H, Xie L J, Chen H, *et al.* Effects of doping and stress on electronic structure and optical properties of ZrO_2 thin films [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2019, 56: 1145.