### <u>ΥCΠΕΧΗ ΦИЗИЧЕСКИХ НАУК</u>

#### ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Применение и электронная структура диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью

Т.В. Перевалов, В.А. Гриценко

Представлен обзор основных применений диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью в кремниевых приборах. Рассмотрены основы метода функционала электронной плотности и его реализации в различных программных пакетах. Проанализированы результаты первопринципных расчётов электронной структуры для трёх наиболее важных и перспективных диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>.

PACS numbers: 71.15.Mb, 77.55. D-, 85.30.-z

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201006b.0587

## Содержание

- 1. Введение (587).
- Применение диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью в кремниевых приборах (588).
- Методы расчёта электронной структуры твёрдых тел (591).
   3.1. Метод функционала плотности.
   3.2. Приближение псевдопотенциала.
   3.3. Применение теории функционала плотности в различных методах расчёта электронной структуры.
- 4. Электронная структура α-и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (593).
- 5. Электронная структура HfO<sub>2</sub> (598).
- 6. Электронная структура ТіО<sub>2</sub> (600).
- 7. Заключение (602).
- Список литературы (602).

#### 1. Введение

Одним из приоритетных направлений современной науки является разработка новых перспективных материалов для микроэлектроники. Базовым диэлектриком в современной кремниевой микроэлектронике является оксид кремния (SiO<sub>2</sub>). Магистральный путь развития микроэлектроники связан с увеличением информационной ёмкости и быстродействия кремниевых приборов. Дальнейший прогресс в этой области требует замены SiO<sub>2</sub> (диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon = 3,9$ ) на диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью (так называемые альтернативные, или high-k диэлектрики). Кандидатами на роль альтернативных диэлектриков являются оксиды переходных и редкоземельных

**Т.В. Перевалов, В.А. Гриценко.** Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,

просп. Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Российская Федерация Тел. (383) 333-38-64

E-mail: timson@isp.nsc.ru; grits@isp.nsc.ru

Статья поступила 20 апреля 2009 г., после доработки 26 августа 2009 г.

металлов, такие как HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a также SrTiO<sub>3</sub>, HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Достижения в области микроэлектроники во многом зависят от понимания электронной структуры твёрдых тел. Поэтому электронная структура твёрдых тел является объектом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований. Мощным, и подчас единственным средством получения детальной информации о процессах, происходящих на атомном уровне, являются квантово-химические методы моделирования электронной и атомной структуры. Однако теоретическое изучение электронной структуры альтернативных диэлектриков является тяжёлой задачей из-за сложности атомного строения таких многоэлектронных систем. Значительный прогресс в теоретических исследованиях электронной структуры твёрдых тел был достигнут благодаря развитию созданной в работах Хоэнберга, Кона и Шэма [1, 2] самосогласованной теории основного состояния неоднородного электронного газа — теории функционала плотности (ТФП, или DFT — Density Functional Theory). Основные идеи этого подхода изложены в Нобелевской лекции В. Кона [3]. Этот метод позволил подойти из первых принципов к количественному анализу разнообразных свойств и явлений в твёрдом теле, изучить которые экспериментально зачастую не представляется возможным. Первопринципными называются расчёты, в которых не используются никакие подгоночные параметры и феноменологические модели. Единственной информацией при таких расчётах является знание номера атомов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, т.е. знание числа электронов у данного атома и его атомного веса. В настоящее время с появлением мощных компьютеров практически любые упорядоченные структуры, а также многие неупорядоченные структуры и границы раздела стали доступны для расчёта. Как следствие, возросла роль зонных расчётов в понимании физики сложных систем и сложных явлений, а также в уяснении природы количественных различий между качественно близкими системами. Большая часть существующих к настоящему времени расчётов электронных свойств кристаллов основана на теории функционала плотности.

Одной из существенных проблем, которые возникают практически со всеми известными альтернативными диэлектриками, являются недопустимо высокие токи утечки через плёнку high-k диэлектрика. В отсутствие дефектов перенос заряда лимитируется туннельной инжекцией электронов и дырок на контактах. Величина туннельного инжекционного тока, протекающего согласно механизму Фаулера-Нордгейма, экспоненциально зависит от величины эффективной массы носителей заряда в диэлектрике. На основе теоретического определения эффективных масс электронов и дырок в диэлектриках с высокой диэлектрической проницаемостью можно оценить допустимые параметры соответствующих структур. Кроме того, квантово-химическое моделирование из первых принципов позволяет получить оценки значений энергетических барьеров, в частности, значение ширины запрещённой зоны диэлектрика. Всё это является основой для расчёта high-k диэлектриков из первых принципов.

В реальных high-k диэлектриках, как правило, всегда имеются дефекты, являющиеся ловушками для электронов и дырок, ответственных за перенос заряда. Информацию об электронной структуре дефектов можно получить из экспериментальных характеристик плёнок high-k. Однако корректная интерпретация этой информации является нетривиальной задачей. Интерпретация вольтамперных характеристик обычно проводится в рамках той или иной феноменологической модели (например, модели Пула-Френкеля или многофононной ионизации), включающей в себя ряд подгоночных параметров, в частности, туннельную эффективную массу. Таким образом, величины эффективных масс электронов и дырок, определённые с помощью квантово-химического моделирования, позволяют более точно интерпретировать экспериментальные результаты по переносу заряда в high-k диэлектриках.

Цель настоящей статьи — ознакомить читателей с основными применениями high-k диэлектриков в кремниевых приборах и дать обзор результатов, относящихся к исследованию из первых принципов электронной структуры трёх наиболее важных high-k диэлектриков для кремниевых приборов — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>. Оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — перспективный материал для флэшпамяти, HfO<sub>2</sub> — кандидат на роль подзатворного диэлектрика в кремниевых приборах с проектной нормой по толщине 45 нм, TiO<sub>2</sub> потенциально представляет большой интерес для использования в качестве подзатворного диэлектрика в следующем поколении приборов с проектной нормой 32, 20 нм.

Содержание данного обзора может быть кратко представлено следующим образом. Раздел 2 посвящён обсуждению основных приложений high-k диэлектриков в кремниевых приборах. В разделе 3 даётся введение и основные методические понятия теории функционала плотности. Здесь же кратко описываются два распространённых программных пакета для расчёта электронных свойств твёрдых тел на основе DFT. Далее представляются результаты моделирования электронной структуры  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (раздел 4); кубической, тетрагональной и моноклинной модификаций HfO<sub>2</sub> (раздел 5) и TiO<sub>2</sub> в структуре рутила (раздел 6). Проводятся расчёты зонного и фононного спектров, тензоров эффективных масс электронов и дырок, парциальных и полных плотностей состояний, распределения зарядовой плотности. Особое внимание уделяется сравнению расчётных данных с экспериментальными результатами и предшествующими расчётами. В заключении анализируются результаты теоретических расчётов электронных структур и обсуждается дальнейшее направление исследований high-k диэлектриков.

## 2. Применение диэлектриков

#### с высокой диэлектрической проницаемостью в кремниевых приборах

Заряд в инверсионном канале металл – диэлектрик – полупроводник (МДП) транзистора пропорционален ёмкости конденсатора, образованного затвором, подзатворным диэлектриком и кремниевой подложкой. Чем больше ёмкость такого конденсатора, тем при заданном потенциале на затворе больше заряд в инверсионном канале, тем выше проводимость канала, выше крутизна вольт-амперной характеристики транзистора и его быстродействие. Ёмкость C плоского конденсатора даётся выражением:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d} , \qquad (1.1)$$

где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума, S — площадь конденсатора, d — толщина диэлектрика. Заряд Q, индуцируемый напряжением V на обкладках конденсатора ёмкостью C, описывается формулой

$$Q = C V. \tag{1.2}$$

Увеличение информационной ёмкости микросхем осуществляется по правилам масштабирования. Согласно этим правилам, уменьшение длины канала сопровождается увеличением ёмкости подзатворного диэлектрика. Первым универсальным диэлектриком в кремниевых микросхемах был термический оксид кремния SiO2  $(\varepsilon = 3.9)$ . Термический SiO<sub>2</sub> использовался как подзатворный диэлектрик в МДП-полевых транзисторах на протяжении почти полувека. Толщина SiO<sub>2</sub> в первых кремниевых МДП-транзисторах составляла ≈ 100 нм. По мере уменьшения длины канала МДП-транзистора увеличение ёмкости осуществляется за счёт уменьшения толщины подзатворного диэлектрика. Однако существует физическое ограничение на уменьшение толщины подзатворного диэлектрика. В настоящее время (2010 г.) в передовых фирмах рутинно используется проектная норма 65 нм. При этом толщина подзатворного SiO<sub>2</sub> составляет 1,0-1,2 нм. Переход на проектную норму 45 нм требует дальнейшего увеличения ёмкости подзатворного диэлектрика. Однако дальнейшее уменьшение толщины подзатворного оксида приводит к неприемлемо большим туннельным токам утечки. Величина допустимого тока утечки лежит на уровне 1  $A \text{ см}^{-2}$ . Высокие токи утечки приводят к неприемлемо большому дополнительному рассеянию мощности и уменьшению крутизны вольт-амперной характеристики транзистора из-за вытягивания неосновных носителей из инверсионного канала на затвор.

С 2000 г. вместо термического SiO<sub>2</sub> в качестве подзатворного диэлектрика используется оксинитрид кремния SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> ( $\epsilon \approx 5$ ). По прогнозам, в логических схемах с небольшим потреблением мощности (портативные приборы, такие как ноутбуки, цифровые фотокамеры, мобильные телефоны и др.) SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> будет использоваться до 2016 г. [4]. В таких приборах ток утечки при напряжении 1 В не должен превышать значения  $1.5 \times 10^{-2}$  А см<sup>-2</sup>. В быстродействующих схемах с большой рассеиваемой мощностью, в частности, в микропроцессорах использование SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> не решает проблемы масштабирования.

Радикального подавления туннельных токов утечки можно добиться путём замены оксида или оксинитрида кремния на диэлектрик с высокой диэлектрической проницаемостью (high-k диэлектрик) [5]. Отметим, что в данной терминологии диэлектрическая проницаемость обозначается символом k. Такая терминология предложена американскими инженерами и является общепринятой в микроэлектронике. В физике диэлектрическая проницаемость обозначается символом  $\varepsilon$ . В качестве подзатворных high-k диэлектриков в МДП-приборах в настоящее время рассматриваются оксид гафния HfO<sub>2</sub> ( $\varepsilon \approx 25$ ), оксид циркония ZrO<sub>2</sub> ( $\varepsilon \approx 25$ ), оксинитрид гафния HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> ( $\varepsilon \approx 15$ ), оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\varepsilon \approx 10$ ) [6].

На рисунке 1 схематически представлена структура Si/SiO<sub>2</sub>/поликремний (поли-Si) с толщиной оксида 1,0 нм (а), структура Si/high-k диэлектрик/поли-Si с толщиной high-k диэлектрика 4 нм (б), а также структура Si/SiO<sub>2</sub>/high-k диэлектрик/поли-Si с толщиной SiO<sub>2</sub> 0,5 нм и толщиной high-k диэлектрика 3,0 нм (в). Все три структуры имеют одинаковую ёмкость диэлектрического слоя. Соответствующие энергетические диаграммы на рисунке иллюстрируют протекание туннельного тока в указанных структурах. Благодаря большой физической толщине high-k диэлектрика имеет место подавление туннельного тока.

Основные требования, предъявляемые к high-k диэлектрикам при использовании их в качестве подзатворного диэлектрика, состоят в следующем [6]:

 высокое значение статической диэлектрической проницаемости (ε ≥ 10);



Рис. 1. Структуры с одинаковой ёмкостью диэлектрического слоя: (a) Si/SiO<sub>2</sub>/поли-Si, (б) Si/high-k диэлектрик/поли-Si и (в) Si/SiO<sub>2</sub>/highk диэлектрик/поли-Si. Под каждой структурой изображена соответствующая энергетическая диаграмма, иллюстрирующая туннельные токи через слой диэлектрика.



Рис. 2. Зависимость ширины запрещённой зоны от величины статической диэлектрической проницаемости диэлектриков.

• большая ширина запрещённой зоны ( $E_{\rm g} > 3$  эВ);

• большие величины электронного и дырочного барьеров на границе кремний/диэлектрик (для обеспечения малых токов утечки);

• низкая концентрация ловушек (для обеспечения стабильности порогового напряжения и малых токов утечки);

• химическая стабильность с точки зрения взаимодействия с кремнием, оксидом кремния и материалом затвора;

• совместимость с текущей технологией.

Требование иметь высокую диэлектрическую проницаемость наряду с большой шириной запрещённой зоны является противоречивым. Как видно из рис. 2, чем больше диэлектрическая проницаемость диэлектрика, тем меньше ширина запрещённой зоны. Таким образом, данное условие ограничивает спектр приемлемых альтернативных диэлектриков не слишком большим значением диэлектрической проницаемости. Вещества с предельно высокими значениями диэлектрической проницаемости, например, титанат бария (BaTiO<sub>3</sub>,  $\varepsilon \sim 1000$ ), имеют слишком малую ширину запрещённой зоны.

Потенциальные энергетические барьеры для электронов и дырок на границе диэлектрик/контакт определяют соответственно электронный и дырочный инжекционные токи. Для того чтобы диэлектрик был способен блокировать эти токи, потенциальные барьеры должны составлять более 1 эВ. На рисунке 3 схематически представлены



**Рис. 3.** Энергетическая диаграмма границы кремния и диэлектриков, используемых в кремниевых приборах, с указанием потенциальных барьеров для электронов и дырок (в электронвольтах).

потенциальные барьеры для электронов и дырок на границе кремния и известных high-*k* диэлектриков.

Термический оксид SiO2 используется также в качестве изолятора в запоминающем конденсаторе статических и динамических оперативных запоминающих устройств (ОЗУ) [6]. Увеличение информационной ёмкости ОЗУ осуществляется за счёт уменьшения площади ячеек запоминающих конденсаторов. Чтобы при этом электрическая ёмкость запоминающих конденсаторов не уменьшалась, необходимо уменьшение толщины диэлектрического слоя. Однако при малых толщинах оксида возрастает ток утечки запоминающего конденсатора, что приводит к растеканию заряда, накопленного на обкладках конденсатора. Ток утечки диэлектрика в запоминающем конденсаторе ОЗУ не должен превышать 10<sup>-7</sup> А см<sup>-2</sup>. Альтернативным решением проблемы масштабирования ОЗУ является использование диэлектрика с большой диэлектрической проницаемостью. Таким образом, увеличение информационной ёмкости ОЗУ связано с использованием high-k диэлектриков. В настоящее время вместо SiO<sub>2</sub> в конденсаторах ОЗУ используется нитрид кремния  $Si_3N_4$  ( $\epsilon = 7,0$ ). Нитрид и оксинитрид кремния часто называют middle-k диэлектриками. Перспективными кандидатами на роль изолятора в ОЗУ на сегодняшний день считаются Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $(\varepsilon = 10)$ , Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\varepsilon = 22$ ), HfO<sub>2</sub> ( $\varepsilon = 25$ ), TiO<sub>2</sub> ( $\varepsilon \approx 80$ ).



**Рис. 4.** ПОНОП (флэш) элемент памяти (а) и энергетические диаграммы ПОНОП-элемента памяти с блокирующим слоем SiO<sub>2</sub> или ZrO<sub>2</sub> в режиме записи (б) и стирания (в) информации.

Третье важное применение диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью связано с использованием их в качестве верхнего блокирующего слоя в кремниевых флэш-элементах памяти. В настоящее время интенсивно изучается и осваивается для промышленного производства флэш-память на основе структур поликремний-оксид-нитрид-оксид-полупроводник (ПОНОП). Такой флэш-элемент памяти представляет собой МДП-транзистор с многослойным диэлектриком и изменяемым пороговым напряжением (рис. 4а). В качестве запоминающей среды во флэш-элементе памяти выступает аморфный нитрид кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с высокой плотностью ( $10^{19}$  см<sup>-3</sup>) глубоких ( $\approx 1,5$  эВ) электронных и дырочных ловушек. Нитрид кремния отделён от кремниевой подложки туннельным оксидом (SiO<sub>2</sub>) толщиной 1,8-5,0 нм. Для блокирования паразитной инжекции электронов и дырок из затвора в нитрид кремния последний отделён от затвора слоем окисла. В обычных ПОНОП-структурах в качестве блокирующего слоя выступает оксид кремния.

При приложении к затвору отрицательного потенциала (импульса напряжения длительностью  $10^{-3}$  с), из кремниевой подложки через туннельный оксид в нитрид кремния инжектируются дырки, которые захватываются на глубокие дырочные ловушки (рис. 4б). После снятия напряжения с затвора дырки, накопленные в нитриде кремния, индуцируют в транзисторе проводящий инверсионный канал. Транзистор переходит в открытое состояние, которому приписывается логический "0". Благодаря гигантскому времени жизни дырок на ловушках в локализованном состоянии логический "0" может храниться без потребления энергии (в отличие от обычного триггера) в течение 10 лет при 85°С. Таким образом программируется информация во флэш-элементе памяти. Флэш-матрица состоит из множества флэш-элементов памяти. Стирание информации (перепрограммирование) осуществляется подачей положительного импульса на затвор (рис. 4в). При этом электроны инжектируются из кремния через туннельный оксид и захватываются на глубокие ловушки в нитриде кремния. После снятия напряжения в нитриде остаётся отрицательный заряд, который индуцирует слой обогащения в кремнии (дырки). Проводящий канал исчезает — запоминающий транзистор закрыт. Это состояние соответствует логической "1". Так работает обычный ПОНОП флэш-элемент памяти на нитриде кремния.

В работах [7, 8] предложено заменить блокирующий  $SiO_2$  в ПОНОП-структурах на high-k диэлектрик, например Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или ZrO<sub>2</sub>. Кроме того, использовать блокирующий high-k диэлектрик во флэш-элементе памяти с кремниевыми нанокластерами в качестве запоминающей среды было предложено в работах [9, 10]. Энергетические диаграммы ПОНОП-элемента памяти со слоем ZrO<sub>2</sub> в качестве блокирующего слоя в режиме записи и стирания информации представлены на рис. 46, в. Благодаря тому что диэлектрическая проницаемость  $ZrO_2$  ( $\epsilon = 25$ ) существенно выше проницаемости SiO<sub>2</sub> ( $\epsilon = 3,9$ ) при одинаковой амплитуде импульса программирования и стирания, электрическое поле в блокирующем high-k диэлектрике меньше, чем в блокирующем SiO2. Следовательно, падение напряжения на блокирующем high-k диэлектрике меньше, чем на блокирующем SiO<sub>2</sub>. Уменьшение падения напряжения на блокирующем слое при использовании high-k диэлектрика приводит к тому, что на туннельном оксиде кремния падает большее напряжение и, соответственно, увеличивается поле. Увеличение поля в туннельном оксиде приводит к увеличению темпа туннельной инжекции электронов и дырок из кремниевой подложки и, следовательно, к увеличению быстродействия в режиме программирования и стирания информации при неизменной толщине туннельного оксида. В ПОНОП-структурах с блокирующим SiO<sub>2</sub> используется туннельный термический SiO<sub>2</sub> толщиной 1,8 нм [11]. Замена блокирующего SiO<sub>2</sub> на high-k диэлектрик позволяет при неизменном быстродействии увеличить толщину туннельного слоя SiO<sub>2</sub> с 1,8 до 5,0 нм [12-16]. Увеличение толщины туннельного оксида позволяет улучшить надёжность флэш-памяти в режиме хранения информации. Ещё одно преимущество использования блокирующего high-k диэлектрика состоит в подавлении паразитной инжекции электронов и дырок из затвора за счёт уменьшения электрического поля в блокирующем high-k диэлектрике. Таким образом, применение high-k диэлектриков позволяет повысить быстродействие, надёжность, процент выхода годных и, следовательно, снизить стоимость флэш-памяти. Перспективным кандидатом на роль блокирующего диэлектрика в ПОНОП-структурах является оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По этой причине Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в последнее время интенсивно изучается [17-19].

# 3. Методы расчёта электронной структуры твёрдых тел

#### 3.1. Метод функционала плотности

Для внедрения high-k диэлектриков в технологический процесс важны знания их электронной структуры и физических свойств. Мощным средством изучения high-k диэлектриков являются *ab initio* методы квантово-химических исследований электронной и атомной структуры. В принципе, эти методы позволяют рассчитать все свойства многоатомных систем, которые можно определить экспериментально, и, более того, свойства и характеристики, которые эксперимент дать не может. Однако реальные возможности неэмпирических методов зависят от доступных компьютерных ресурсов.

В настоящее время одним из перспективных направлений квантово-химических исследований является использование методов, основанных на теории функционала плотности (DFT). Достоинство методов DFT в том, что для достижения достаточной точности требуются относительно небольшие компьютерные ресурсы, в отличие от других методов, в которых также учитывается обменно-корреляционное взаимодействие. Принципиальное отличие метода DFT заключается в том, что в нём не проводится расчёт многоэлектронных волновых функций молекулярных систем как приближённых решений стационарного уравнения Шрёдингера, являющихся функциями 3N-пространственных координат. В DFTметоде свойства электронных систем рассчитываются исходя из их электронной плотности.

Основа метода DFT была заложена работами Хоэнберга, Кона и Шэма, доказавших две важные теоремы [1, 2]. Первая теорема гласит, что для системы электронов во внешнем поле с потенциалом общего вида  $V(\mathbf{r})$  знание электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  в основном состоянии однозначно определяет потенциал  $V(\mathbf{r})$  (с точностью до физически несущественной постоянной). Это утверждение верно как для случая невырожденного основного состояния, так и для случая вырожденных. В последнем случае плотность любого из вырожденных состояний определяет внешний потенциал  $V(\mathbf{r})$ . Таким образом, так как  $V(\mathbf{r})$ , а также число электронов определяются  $\rho(\mathbf{r})$ , то все свойства, которые следуют из вида гамильтониана, однозначно определяются плотностью  $\rho(\mathbf{r})$ . Следовательно,  $\rho(\mathbf{r})$  определяет энергии основного и возбуждённых состояний. Полная энергия электронной системы может быть представлена в виде функционала плотности

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r}) \,\rho(\mathbf{r}) \,\mathrm{d}\mathbf{r} + T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\mathrm{ee}}[\rho(\mathbf{r})], \qquad (3.1)$$

где в правой части первый член есть энергия взаимодействия с внешним полем, второй член — функционал кинетической энергии и третий член — функционал энергии электрон-электронного взаимодействия.

Вторая теорема утверждает, что для данного  $V(\mathbf{r})$ плотность основного состояния  $\rho_0(\mathbf{r})$  минимизирует функционал полной энергии. Таким образом, если с достаточной точностью известна сумма 2-го и 3-го слагаемых функционала  $E[\rho]$ , то энергия основного состояния и плотность для любой электронной системы независимо от числа частиц может быть найдена минимизацией  $E[\rho]$ .

Наряду с реальной системой взаимодействующих электронов с плотностью  $\rho(\mathbf{r})$ , Кон и Шэм ввели в рассмотрение гипотетическую систему невзаимодействующих электронов с тем же количеством частиц и той же плотностью  $\rho(\mathbf{r})$ . Гамильтониан  $\hat{H}_s$  и кинетическая энергия  $T_s[\rho]$  этой гипотетической системы имеют вид

$$\hat{H}_{\rm s} = \sum_{i}^{N} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \, \varDelta_i \right) + \sum_{i}^{N} V_{\rm s}(\mathbf{r}_i) \,, \tag{3.2}$$

$$T_{s}[\rho] = \left\langle \Psi_{s} \middle| \sum_{i=1}^{N} \left( -\frac{\hbar^{2}}{2m} \Delta_{i} \right) \middle| \Psi_{s} \right\rangle.$$
(3.3)

Для данной системы частиц точным решением является однодетерминантная волновая функция

$$\Psi_{\rm s} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_3], \qquad (3.4)$$

где  $\varphi_i$  описывает N нижних собственных состояний одноэлектронного гамильтониана  $\hat{h}_s$ :

$$\hat{h}_{s}\varphi_{i}(\mathbf{r},\sigma) = \left[-\frac{\hbar^{2}}{2m}\,\Delta + V_{s}(\mathbf{r})\right]\varphi_{i}(\mathbf{r},\sigma) = \varepsilon_{i}\varphi_{i}(\mathbf{r},\sigma)\,.\,(3.5)$$

Функционалы  $T_{\rm s}[\rho]$  и  $J[\rho]$  вычисляются с помощью точной волновой функции системы невзаимодействующих частиц  $\varphi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ . Далее Кон и Шэм предложили следующую замену:

$$T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \equiv T_{s}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \qquad (3.6)$$

$$J[\rho] = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \,\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \,\mathrm{d}\mathbf{r}_1 \,\mathrm{d}\mathbf{r}_2 \,, \tag{3.7}$$

где  $E_{\rm xc}[\rho]$  — обменно-корреляционный функционал. Он содержит разницу между точным функционалом кинетической энергии и функционалом  $T_{\rm s}[\rho]$ , а также неклассическую часть электрон-электронного отталкивания.

Таким образом, функционал полной энергии сводится к виду

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 + T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})].$$
(3.8)

Задача нахождения условного минимума функционала энергии (3.8) при условии сохранения числа частиц решается методом множителей Лагранжа. Условие согласования уравнений Эйлера для реальной системы взаимодействующих электронов и для системы невзаимодействующих электронов приводит к следующему уравнению:

$$V_{\rm s}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{\rm xc}[\rho]}{\delta \rho} \,. \tag{3.9}$$

Таким образом, одноэлектронные волновые функции находятся из решения уравнения Кона–Шэма (3.5) с потенциалом  $V_s(\mathbf{r})$ , определяемым уравнением (3.9). Энергия реальной системы взаимодействующих электронов при этом записывается в виде

$$E = 2\sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i - J\left[\rho(\mathbf{r})\right] - \int \frac{\delta E_{\rm xc}[\rho]}{\delta\rho} \rho(\mathbf{r}) \,\mathrm{d}\mathbf{r} + E_{\rm xc}\left[\rho(\mathbf{r})\right].$$
(3.10)

Точный вид обменно-корреляционного функционала  $E_{\rm xc}[\rho]$ , необходимый для конкретных расчётов, никогда не известен. Тем не менее для описания  $E_{\rm xc}[\rho]$  существует целый ряд приближённых выражений, позволяющих проводить вычисления, результаты которых находятся в очень хорошем согласии с экспериментальными данными. Одним из наиболее распространённых подходов в описании  $E_{\rm xc}[\rho]$  для случая медленно меняющихся плотностей является приближение локальной плотности (LDA — Local Density Approximation), предложенное в 1965 г. Коном и Шэмом. Другой, более совершенный и более точный уровень приближения для обменно-корреляционной энергии — это обобщённое градиентное приближение (GGA — Generalized Gradient Approximation). В настоящее время существует множество различных обменных и корреляционных функционалов метода LDA и GGA, разработанных различными исследователями. Более детальное описание этих вопросов можно найти в [20].

#### 3.2. Приближение псевдопотенциала

Электроны внутренних атомных оболочек не играют активной роли в образовании химической связи в твёрдых телах, поскольку их энергия связи со своими ядрами порядка нескольких десятков или даже сотен электронвольт на один электрон, что значительно больше средней энергии межатомного взаимодействия. Их волновые функции дают малый вклад в кристаллический потенциал и итоговую волновую функцию. В то же время в области сильного ионного потенциала вблизи атомного ядра волновые функции электронов сильно осциллируют. Таким образом, хотя теорема Блоха и утверждает, что электронные волновые функции могут быть разложены по дискретному базисному набору плоских волн, необходимо очень большое количество плоских волн для разложения сильно связанных внутренних орбиталей, а также для разложения волновых функций валентных электронов, быстро осциллирующих в области ядра. Для учёта всех электронов в расчёте потребовался бы очень большой базисный набор плоских волн, что повлекло бы за собой огромные затраты компьютерных ресурсов и времени. Приближение псевдопотенциала позволяет значительно уменьшить количество базисных плоских волн в разложении электронных волновых функций. В данном приближении электроны внутренних атомных оболочек и сильный ионный потенциал заменяются на более слабый псевдопотенциал, а реальные волновые функции заменяются на псевдоволновые функции. Псевдопотенциал строится таким образом, чтобы его рассеивающие свойства и изменения фаз для псевдоволновой функции были идентичны валентной волновой функции и, в то же время, радиальная компонента псевдоволновой функции не имела узлов в области ядра. Вне области ядра потенциал и псевдопотенциал идентичны и рассеяние на них неразличимо [21].

#### 3.3. Применение теории функционала плотности в различных методах расчёта электронной структуры

В различных методах расчета электронной структуры На сегодняшний день электронная структура молекул и периодических систем (кристаллов) может быть рассчитана с использованием различных специализированных программных пакетов, в основе которых лежит теория функционала плотности. Одним из таких программных пакетов является QUANTUM-ESPRESSO [22, 23]. В этой программе блоховские функции электронов в кристалле ищутся в виде разложения по системе базисных функций, в качестве которых используются плоские волны. Структура кристалла описывается через задание элементарной ячейки, а трансляционная симметрия учитывается через периодические граничные условия. Для каждого типа расчётов задаются координаты атомов в элементарной ячейке и параметры ячейки. Дополнительно задаются псевдопотенциалы каждого типа атомов.

Другим мощным пакетом для квантово-химического моделирования является ADF BAND (Amsterdam Density Functional). Программа ADF предназначена для расчёта электронной структуры атомов и молекул. BAND — отдельная программа в пакете ADF для расчёта периодических систем: атомных цепочек и слоёв, объёмных кристаллов [24]. В качестве базисных используются два типа функций: численные орбитали (Numerical Orbitals — NO) и слэтеровский тип орбиталей (Slater Type Orbital — STO). NO являются волновыми функциями свободных атомов, рассчитанных по программе Herman–Skillman. STO имеют вид

$$X_{n,l,m} = A r^{n-1} \exp(-\xi r) Y_{lm}, \qquad (3.11)$$

где *n* — эффективное главное квантовое число. Сочетание в базисном наборе NO и STO придаёт ему высокую вариационную гибкость, обеспечивающую при сравнительно малом числе базисных функций высокую точность расчётов. Молекулярные орбитали рассчитываются только с участием атомных орбиталей валентных электронов, а внутренние атомные оболочки замораживаются. Однако их вклад в кристаллический потенциал учитывается явно, а не через псевдопотенциал.

#### 4. Электронная структура $\alpha$ - и $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Корунд, или α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, является наиболее распространённой и практически важной кристаллической модификацией оксида алюминия. Среди множества метастабильных кристаллических модификаций (так называемых переходных оксидов алюминия [25]) особый интерес представляет ү-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как один из наиболее важных и распространённых каталитических материалов. Для применения в кремниевых приборах аморфный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтезируется методом атомарного осаждения слоёв (Atomic Layer Deposition — ALD) [26]. Для уплотнения плёнок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> используется отжиг. В работе [8] установлено, что отжиг приводит к переходу аморфного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кристаллическую у-фазу. Таким образом, изучение электронной структуры ү-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в частности, определение эффективных масс электронов и дырок, является актуальной задачей для применения в кремниевых приборах.

Технологическая важность оксида алюминия стимулировала множество исследований его электронных свойств. Экспериментально электронная структура α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучалась различными методами, описанными в [27-33]. Исследованию электронной структуры α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основе различных расчётных методов также посвящено большое число работ [33-45]. Тем не менее, как в экспериментальных, так и в теоретических работах встречаются противоречивые результаты. γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучен значительно меньше [44-50], что связано с его существенно более сложной кристаллической структурой и более узкой областью практических применений, по сравнению с α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В настоящем обзоре приведены данные по моделированию электронной структуры  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; проводится сравнение результатов расчёта и эксперимента.

Элементарная ячейка  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> принадлежит ромбоэдрической сингонии (*R*3*cR*) и содержит 10 базисных атомов (рис. 5а). Постоянные решётки:  $a_i = 5,160$  Å и  $\theta_i = 55,286^\circ$ . Атомы кислорода четырёхкратно координированы атомами алюминия. Атомы алюминия координированы шестью атомами кислорода, причём имеются три ближайших атома на расстоянии 1,866 Å и три следующих за ближайшими атомами на расстоянии 1,983 Å.



Рис. 5. Тригональная 10-атомная ячейка  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и 40-атомная элементарная ячейка  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в) с соответствующими зонами Бриллюэна (б, г) с выделенными точками симметрии и поверхностями постоянной энергии вблизи потолка валентной зоны.

Известно, что ү-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет структуру дефектной шпинели с вакансиями в катионных положениях. Споры о том, находятся вакансии Al в октаэдрическом или тетраэдрическом положении, ведутся очень долгое время, вследствие большого количества противоречащих друг другу экспериментальных и теоретических работ, краткий обзор которых представлен в [49-52]. Недавнее всестороннее изучение кристаллической структуры у-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, объединяющее как теоретические, так и экспериментальные методы [51], показало, что в γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеется заселённость нешпинельных положений. Однако предложенная авторами структура имеет слишком большой атомный базис, расчёт которого требует существенных компьютерных ресурсов. Поэтому в настоящей работе используется 40-атомная ячейка ү-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученная из структуры шпинели с двумя катионными вакансиями в октаэдрических положениях, максимально удалёнными друг от друга, как предлагается в работе [53] (рис. 5в). Аналогичная модель структуры ү-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовалась в работах [43] и [48]. Рассчитанные равновесные значения постоянных решётки у-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> следующие:  $a_1 = 5,647$  Å,  $a_2 = 5,612$  Å,  $a_3 = 16,778$  Å и  $\theta_1 =$  $= 59,79^{\circ}, \ \theta_2 = 55,24^{\circ}, \ \theta_3 = 59,67^{\circ}.$  Атомы Al шести- и четырёхкратно координированы атомами О. Вследствие наличия катионных вакансий в структуре γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Расчёты электронной структуры α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводятся в программном пакете ESPRESSO. В расчёте используются следующие электронные конфигурации для Al: [Ne] 3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup> и O: [He] 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, где состояния [Ne], [Не] относятся к остову. Остовные электроны учитываются через использование ультрамягких псевдопотенциалов, взятых из работы [23]. Псевдопотенциалы подбираются из критерия лучшего описания структурных параметров ячейки α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, т.е. согласия с известными экспериментальными данными. Для этого проводится серия расчётов по структурной релаксации элементарной ячейки α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различными псевдопотенциалами. В согласии с данными авторов работы [39] установлено, что псевдопотенциалы с обменно-корреляционным функционалом приближения обобщённого градиента (GGA) переоценивают решёточные константы на ≤1%, тогда как функционалы приближения локальной плотности (LDA) недооценивают их на  $\approx 2$  %. Тип параметризации псевдопотенциала выбирается из соображения минимума расчётной полной энергии релаксированной ячейки α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом, расчёты электронной структуры  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осуществляются с использованием псевдопотенциала с обменно-корреляционным функционалом GGA в параметризации Perdew-Burke (PB).

имеются атомы О, координированные тремя и четырь-

мя атомами Al.

Рассчитанные зонные структуры для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вдоль высокосимметричных направлений соответствующих зон Бриллюэна (рис. 5б, г) представлены на рис. 6. Нулевая энергия соответствует положению верха валентной зоны. Оба кристалла являются прямозонными диэлектриками с потолком валентной зоны и дном зоны проводимости в точке Г зоны Бриллюэна. В работах [38, 39] указывается на то, что  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является непрямозонным; это, по всей видимости, связано с тем, что в расчётах авторов использовалась нерелаксированная структура. Для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на вершине валентной зоны расчёт даёт две близкие по энергии зоны ( $\Delta E \approx 0.03$  зВ),



**Рис. 6.** Зонные структуры и полные плотности состояний (TDOS), рассчитанные для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

имеющие существенно различный закон дисперсии. Расположенная выше зона соответствует лёгким дыркам, расположенная ниже — тяжёлым дыркам. Рассчитанный потолок валентной зоны γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически плоский.

Расчётное значение зазора между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости даёт значения ширины запрещённой зоны ( $E_g$ ) 6,0 и 4,0 эВ для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно. Эти значения несколько отличаются от результатов других DFT-расчётов. Расхождения связаны с использованием различных расчётных методик и с чувствительностью величины  $E_g$  к параметрам структуры. Экспериментальные значения  $E_g$  для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> лежат в интервале 7,5–9,5 эВ [31–33], а для  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — в интервале 7,2–8,7 эВ [33, 51]. Расхождение экспериментальных и расчётных значений связано с систематической недооценкой величины  $E_g$  в расчётах на основе метода DFT. Оценка ширины запрещённой

зоны по формуле

$$E_{\rm g} = (E_{\rm tot}^{q=0} - E_{\rm tot}^{q=+1}) - (E_{\rm tot}^{q=-1} - E_{\rm tot}^{q=0})$$
(4.1)

даёт значения  $E_{\rm g} = 8,2$  эВ и  $E_{\rm g} = 6,0$  эВ для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно. В приведённой формуле  $E_{\rm tot}^{q=0}$ ,  $E_{\rm tot}^{q=-1}$  и  $E_{\rm tot}^{q=+1}$  — это полные энергии нейтральной, отрицательно заряженной и положительно заряженной структур.

Валентная зона обоих кристаллов состоит из двух подзон, разделённых широкой ионной щелью (подобно оксиду кремния SiO<sub>2</sub>). Расчёты парциальной плотности состояний (PDOS — Partial Density of States) для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 7) показывают, что верхняя подзона формируется 2р-электронными состояниями О с примесью состояний Al 3s и Al 3p. Нижняя подзона (при энергии  $\approx 20$  эB) сформирована в основном 2s-состояниями O с незначительной примесью состояний Al. Зона проводимости формируется в основном состояниями Al. Вблизи дна зоны проводимости плотность электронных состояний очень низкая. Приведённые зонные диаграммы и спектры PDOS хорошо согласуются с предыдущими DFT-расчётами, выполненными в [40–43, 47].

На рисунке 8 показано рассчитанное пространственное распределение зарядовой плотности  $|\Psi(r, p)|^2$  для различных энергий в валентной зоне  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в плоскости связи O–Al–O. Видно, что заряд разделяется между локализованной орбиталью O 2s, связующей O–Al- и несвязующей O 2p-орбиталью. Из рисунка 8a видно, что нижняя валентная подзона сформирована из O 2s-орбиталей. На рисунке 86 форма распределения зарядовой плотности и её ориентация по связи Al–O свидетельствуют о связующей  $\sigma$ -орбитали кислорода. Этот результат подтверждается расчётными спектрами PDOS  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показывающими заметное перекрытие O 2p-орбиталей с 3s- и 3p-состояниями Al в середине и вблизи дна верхней валентной подзоны. Рисунок 8в показывает



Рис. 7. Расчётные парциальные плотности состояний для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Уширение спектров соответствует лоренциану с полушириной  $\sigma = 0,2$  эВ.



Рис. 8. Расчётное пространственное распределение зарядовой плотности в валентной зоне α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в плоскости связи O-Al-O.

распределение зарядовой плотности для энергий вблизи потолка валентной зоны перпендикулярно связи Al–O, свидетельствуя о несвязующей  $\pi$ -орбитали кислорода. Спектр PDOS также показывает, что потолок валентной зоны формируется преимущественно 2р-электронными состояниями O. Аналогичные картины распределения зарядовой плотности в валентной зоне наблюдали для SiO<sub>2</sub> в работах [53, 54]. Распределение электронной плотности верхних состояний валентной зоны  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, рассчитанное в работе [48], также свидетельствует о несвязующей  $\pi$ -орбитали кислорода. В работе [48] обнаружено, что наибольшая концентрация заряда в  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сосредоточена на атомах кислорода вблизи катионных вакансий.

В таблице 1 приведены максимальные и минимальные значения эффективных масс электронов  $m_e^*$  и дырок  $m_h^*$  в кристаллах  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эффективные массы вычислены квадратичной аппроксимацией рассчитанного закона дисперсии  $E(\mathbf{k})$  вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости с использованием формулы для тензора эффективной массы:

$$m_{\alpha\beta}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} .$$
(4.2)

Эффективные массы электронов в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически изотропны, и их значения совпадают:  $m_e^* \approx 0,4m_0$ . Это значение согласуется с экспериментальными величинами туннельной эффективной массы для электронов в аморфном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $m_e^* = 0,35m_0$  [1],  $m_e^* = (0,22-0,42) m_0$  [55],  $m_e^* = 0,5m_0$  [56] и  $m_e^* = 0,2m_0$ [57]. Как для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и для  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается сильная анизотропия эффективной массы дырок. Экспериментальные значения эффективных масс дырок в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в литературе не приводятся.

Для получения представления о картине распределения эффективных масс дырок для α- и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по раз-

**Таблица 1.** Максимальные и минимальные значения эффективных масс электронов  $m_e^*$  и дырок  $m_h^*$  в кристаллах  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$m_{\rm e}^*/m_0$	$\begin{array}{c} 0{,}40 \ (\Gamma \rightarrow A) \\ 0{,}38 \ (\perp \Gamma \rightarrow A) \end{array}$	0,40
$m_{ m h}^*/m_0$	$\begin{array}{l} 7,5 \ (\perp \Gamma \rightarrow A) \\ 0,35 \ (\Gamma \rightarrow A) \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,3 \ (\Gamma \rightarrow K) \\ \geqslant 1 \ (\perp \Gamma \rightarrow K) \end{array}$

личным направлениям построены поверхности постоянной энергии в k-пространстве вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Из кривизны поверхности постоянной энергии вблизи потолка валентной зоны  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> видно, что в направлении  $\Gamma \rightarrow$  А дырочные массы принимают минимальное значение, а в плоскости, перпендикулярной Г — А, массы максимальны и изотропны (рис. 5б). Для у-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> поверхность постоянной энергии имеет заметную кривизну только в направлении  $\Gamma \rightarrow S$  и, соответственно, минимальные эффективные массы дырок (рис. 5г). В плоскости, перпендикулярной  $\Gamma \rightarrow S$ , энергетическая поверхность практически плоская, что свидетельствует об огромных значениях дырочных масс. Энергетические поверхности вблизи дна зоны проводимости как для α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и для γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют шаровидную форму (не приведены на рис. 5), свидетельствуя об изотропии эффективной массы электронов.

Информативным экспериментальным методом изучения электронной структуры твёрдых тел является рентгеновская эмиссионная спектроскопия. Суть метода состоит в том, что вследствие облучения в твёрдом теле (например, в  $Al_2O_3$ ) на атомных уровнях (Al 1s, Al 2p, O 1s) создаются вакантные состояния. На эти состояния переходят электроны из валентной зоны. Такие переходы сопровождаются эмиссией рентгеновского излучения. Интенсивность излучения пропорциональна плотности электронных состояний в валентной зоне и вероятности перехода. Обычно предполагается, что матричный элемент перехода слабо зависит от энергии. В этом случае рентгеновские эмиссионные спектры отражают распределение парциальной плотности состояний в валентной зоне. В дипольном приближении разрешены рентгеновские переходы, при которых полный орбитальный момент изменяется на единицу:  $\Delta l = \pm 1$ . Переходы с 3s-, 4s-, 3d-состояний Al в валентной зоне на Al 2p<sub>1/2, 3/2</sub>-уровни в спектроскопии обозначаются как Al LII, III. Таким образом, рентгеновский спектр эмиссии Al LII, III отражает распределение 3s-, 4s- и 3d-состояний Al. В К-спектрах Al регистрируются переходы с Al3p-состояний на Al 1s-уровень. Следовательно, рентгеновские К-спектры эмиссии Al отражают распределение Al 3p-состояний. К-спектры эмиссии кислорода наблюдаются при переходе электронов с 2р- на 1s-уровни О. Эти спектры несут информацию о распределении парциальной плотности состояний О 2р-уровней в валентной зоне [58].

Парциальная плотность состояний в зоне проводимости экспериментально исследуется с помощью спектров рентгеновского поглощения или спектральной зависимости квантового выхода. В спектрах поглощения регистрируются переходы с глубоких атомных уровней на незаполненные состояния зоны проводимости. Эти переходы также подчиняются дипольным правилам отбора. С точностью до зависимости матричного элемента перехода от энергии спектральные зависимости квантового выхода отражают парциальную плотность состояний в зоне проводимости [58].

Совмещённые в единой энергетической шкале результаты измерений рентгеновских эмиссионных спектров и квантового выхода α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (взяты из [27]) и соответствующие расчётные парциальные плотности состояний представлены на рис. 9. За начало отсчёта энергии принято положение потолка валентной зоны. Хорошее согласие расчётной парциальной плотности состояний с рентгеновскими спектрами эмиссии и погло-

[УФН 2010



**Рис. 9.** Экспериментальные рентгеновские спектры эмиссии и поглощения α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (сплошные линии) и соответствующие расчётные парциальные плотности состояний (штриховые линии), уширенные в соответствии с лоренцианом с полушириной  $\sigma = 0.4$  эВ.

щения наблюдается для О 2р-орбиталей и К-спектров кислорода. Несоответствие положений расчётных основных пиков нижней валентной зоны соответствующим экспериментальным пикам, по всей видимости, вызвано заниженным расчётным значением ширины всех подзон валентной зоны — известным недостатком DFT-расчётов. Согласие расчётов с рентгеновским К-спектром эмиссии Al наблюдается только для верхней валентной подзоны. Для α- и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> расчётные пики PDOS Al 3р в нижней валентной подзоне превосходят по интенсивности пики верхней валентной подзоны и существенно превосходят соответствующие интенсивности экспериментальных пиков. Интересно отметить, что подобное расхождение с экспериментом наблюдалось для SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [59, 60]. Расчётная парциальная плотность состояний для Al 3s не позволяет адекватно описать особенности структуры экспериментального L<sub>II, III</sub>-спектра Al. В частности, в расчётном спектре Al 3s отсутствует верхний пик при энергии  $\approx 3$  эВ. В SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, где наблюдается аналогичное расхождение, происхождение верхнего пика в валентной зоне связывается с 3d-орбиталями Si и нелокальными (двухцентровыми) переходами [59]. Расчёт электронной структуры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с корректным учётом вклада Al 3d-орбиталей для описания рентгеновских спектров эмиссии не входил в задачи данной работы. Стоит отметить, что, согласно расчётам [59], включение 3d-орбиталей для Si не приводит к существенному изменению эффективных масс дырок и электронов в SiO2 и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

На рисунке 10 представлено сравнение экспериментальных ультрафиолетовых фотоэлектронных спектров (Ultraviolet Photoelectron Spectra — UPS) и рентгеновских фотоэлектронных спектров (X-ray Photoelectron Spectra — XPS) аморфного оксида алюминия (a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с соответствующими расчётными спектрами α- и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Возбуж-



Рис. 10. Экспериментальные UPS и XPS аморфного a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (сплошные линии). Штриховые и пунктирные линии — соответствующие расчётные UPS и XPS для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, уширенные в соответствии с лоренцианом с полушириной  $\sigma = 0,4$  эВ.

дение XPS осуществлялось монохроматическим излучением Al  $K_{\alpha}$  с энергией  $\hbar\omega = 1486,6$  эB, а UPS — линией HeII гелиевой плазмы с энергией  $\hbar\omega = 40,8$  эB. Расчётные спектры получены суммированием парциальных плотностей состояний валентных орбиталей с весовыми множителями, равными соответствующим сечениям фотоионизации, взятым из [61]. Из рисунка 10 видно, что относительные интенсивности основных пиков расчётных UPS  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> хорошо согласуются с относительными интенсивностями пиков экспериментального UPS  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Аналогичное согласование наблюдается также для экспериментального и расчётных рентгеновских спектров. Несоответствие положений основных пиков очевидно связано с заниженным расчётным значением ширины обеих подзон валентной зоны. Различие в ширине экспериментальных и соответствующих расчётных пиков может быть вызвано конечным временем жизни дырки на остовных уровнях, что приводит к уширению экспериментальных пиков. Учёт процессов, приводящих к уширению пика (например, Оже) требует значительно более сложной теоретической модели.

Таким образом, наблюдается удовлетворительное качественное согласие между экспериментальными рентгеновскими и ультрафиолетовыми спектрами  $Al_2O_3$  и соответствующими расчётными спектрами. Это позволяет сделать вывод, что зонные DFT-расчёты дают качественно правильную картину электронной структуры  $\alpha$ - $Al_2O_3$  и  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Кроме того,  $\alpha$ - $Al_2O_3$  и  $\gamma$ - $Al_2O_3$  имеют качественно эквивалентную электронную структуру. Следовательно, основные особенности электронной структуры  $Al_2O_3$  определяются ближним порядком в расположении атомов, подобно тому, как это имеет место в SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Рассчитанные тензоры высокочастотной составляющей диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{ij}^{e} \alpha$ - и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в декартовой системе координат имеют следующий вид:

$$\varepsilon_{ij}^{\infty}(\alpha - \mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3) = \begin{pmatrix} 3,22 & 0,0 & 0,0\\ 0,0 & 3,22 & 0,0\\ 0,0 & 0,0 & 3,19 \end{pmatrix};$$
  
$$\varepsilon_{ij}^{\infty}(\gamma - \mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3) = \begin{pmatrix} 3,14 & -0,02 & 0,0\\ -0,02 & 3,14 & 0,0\\ 0,0 & 0,0 & 3,14 \end{pmatrix}$$

Видно, что в обоих кристаллах имеется слабая анизотропия оптических свойств. В работе [43] соответствующие расчётные значения незначительно меньше:  $\varepsilon^{\infty} = 3,17$ для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\varepsilon^{\infty} = 3,13$  для  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако в работе [41] для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получено значение  $\varepsilon^{e}_{ij} = 3,86$ . Величина  $\varepsilon^{\infty}_{ii} = 3,2$  согласуется с экспериментальным значением показателя преломления n = 1,8 для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $\varepsilon^{\infty} = n^{2} =$  $= (1,8)^{2} = 3,24$ .

На рисунке 11 представлены рассчитанные спектры полной плотности фононных состояний для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наложенные на экспериментальный фононный спектр  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, взятый из [62]. Фононный спектр  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассчитан для 30-атомной гексагональной элементарной ячейки. Расчётные и экспериментальные данные для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> качественно хорошо согласуются по числу пиков. Удовлетворительное согласие между теоретичес-



Рис. 11. Экспериментальная (сплошная линия) и расчётная (штриховая линия) плотность фононных состояний для α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Пунктирная линия — расчётная плотность фононных состояний для γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

кой и экспериментальной кривой полной плотности фононных состояний позволяет сделать вывод, что расчётная модель корректно описывает межатомное взаимодействие. Для плотности фононных состояний  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается заметное уширение всего спектра и небольшой сдвиг в низкочастотную область.

Известно, что большая величина статической диэлектрической проницаемости high-k диэлектриков определяется, главным образом, типом кристаллической решётки. В этих кристаллах имеются межатомные связи с заниженной жёсткостью, что приводит к большей податливости в электрическом поле, т.е. к большей поляризуемости и соответственно к увеличению диэлектрической проницаемости. Иными словами, большое значение статической диэлектрической проницаемости high-k диэлектриков обусловлено наличием низкочастотных собственных решёточных колебаний, так называемых мягких фононных мод. Выражение для низкочастотной диэлектрической проницаемости ε имеет вид

$$\varepsilon = n^2 + \frac{Ne^2 Z_{\rm T}^2}{m\omega_{\rm TO}^2} \,. \tag{4.3}$$

Здесь *п* — показатель преломления, *N* — концентрация ионов,  $Z_{\rm T}$  — "поперечный" эффективный заряд,  $\omega_{\rm TO}$  — частота поперечных оптических фононов. Из рисунка 11 видно, что в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеются низкочастотные собственные колебания решётки (мягкие моды) в диапазоне ниже 50 мэВ (400 см<sup>-1</sup>), отсутствующие в спектре собственных колебаний SiO<sub>2</sub> [62]. Очевидно, именно наличие этих мод приводит к тому, что Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает высокой статической диэлектрической проницаемостью ( $\varepsilon \approx 10$ ) по сравнению с SiO<sub>2</sub>.

На рисунке 12 представлена энергетическая схема электронных переходов в α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Схема построена в



Рис. 12. Эмпирическая энергетическая схема электронных переходов в α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

рамках подхода, разработанного для SiO<sub>2</sub> [63]. Все энергии отсчитываются от энергии электрона в вакууме. Уровень энергии электрона в вакууме находится выше дна зоны проводимости на  $\phi^e = 2,0$  эВ [56, 64]. Энергии внутренних Al1s-, Al2p-уровней определены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в работе [27]. Энергии O 2s- и O 2p-уровней взяты из работы [65]. Горизонтальные линии в валентной зоне и зоне проводимости соответствуют положению пиков плотности состояний, наблюдаемых в рентгеновских переходах [27].

#### 5. Электронная структура HfO<sub>2</sub>

При нормальном давлении  $HfO_2$  существует в трёх кристаллических модификациях: низкотемпературная моноклинная фаза (m- $HfO_2$ ), тетрагональная фаза (t- $HfO_2$ ) при температуре выше 2000 К и кубическая фаза (c- $HfO_2$ ) выше 2870 К [66]. В нормальных условиях кристаллический  $HfO_2$  существует в виде моноклинной модификации, в связи с чем эта фаза изучалась наиболее интенсивно [67, 68]. В ряде работ [69–72] сообщается о том, что в тонких плёнках  $HfO_2$  (и  $ZrO_2$ ) наблюдается формирование кубической модификации при толщине плёнки 10–50 нм и температурах порядка 200°С. При



Рис. 13. Кристаллическая структура кубической (а), тетрагональной (б) и моноклинной (в) фаз HfO<sub>2</sub> и соответствующие зоны Бриллюэна с указанием выделенных точек симметрии.

температурах 300-600 °C для плёнок толщиной 10-50 нм наблюдается формирование тетрагональной модификации с параметрами, существенно отличными от высокотемпературной объёмной структуры. Формирование стабильной моноклинной фазы наблюдается в плёнках толщиной > 50 нм.

Кристаллические структуры и соответствующие зоны Бриллюэна с указанием выделенных точек симметрии для кубической, тетрагональной и моноклинной модификаций HfO<sub>2</sub> приведены на рис. 13. В кубической модификации HfO<sub>2</sub> решёткой Браве является гранецентрированная кубическая ячейка (пространственная группа Fm3m). Атомный базис состоит из одного атома Hf и двух атомов О, постоянная решётки  $a_i = 5,08$  Å [73]. Для тетрагональной модификации HfO2 элементарная ячейка — это правильная призма с квадратом в основании (пространственная группа P4<sub>2</sub>/nmc). Атомный базис состоит из двух атомов Hf и четырёх атомов O, постоянные решётки: *a* = 3,56 Å, *c* = 5,11 Å [73]. В кубической и тетрагональной фазах HfO2 атомы О четырёхкратно координированы атомами Hf и атомы Hf восьмикратно координированы атомами О. Примитивная ячейка моноклинной фазы HfO<sub>2</sub> имеет атомный базис из трёх атомов Нf и шести атомов O (пространственная группа  $P2_1/c$ ). Постоянные решётки: a = 5,08 Å, b = 5,19 Å, c = 5,22 Å,  $\theta = 99,77^{\circ}$ . В моноклинной фазе HfO<sub>2</sub> существует два типа атомов О с координацией 3 и 4. Атомы Hf имеют координационные числа 7 и 8.

Расчёты электронной структуры HfO<sub>2</sub> производятся с использованием программы ADF BAND. Число базисных функций на элементарную ячейку кубической модификации HfO<sub>2</sub> равно 75, тетрагональной — 150, моноклинной — 300. Аналогичные DFT-расчёты электронной структуры кубической, тетрагональной и моноклинной модификаций HfO<sub>2</sub>, но с базисным набором плоских волн, проводились Демковым [74].

На рисунке 14 представлены рассчитанные зонные диаграммы кубической, тетрагональной и моноклинной кристаллических модификаций HfO<sub>2</sub>, построенные вдоль особых точек зоны Бриллюэна. За нуль отсчёта энергии принимается потолок валентной зоны. С увеличением атомного базиса зонная структура заметно усложняется,



**Рис. 14.** Зонные диаграммы кубической, тетрагональной и моноклинной модификаций HfO<sub>2</sub>, построенные вдоль выделенных точек симметрии соответствующих зон Бриллюэна.

однако качественно имеет одинаковый вид для всех трёх модификаций. Валентные зоны рассчитанных модификаций HfO2 состоят из трёх подзон, разделённых широкими ионными щелями. Для кубической модификации HfO2 потолок валентной зоны E<sub>v</sub> находится в точке X зоны Бриллюэна, дно зоны проводимости Е<sub>с</sub> — в точке Г. Для тетрагональной модификации  $E_v$  находится в точке  $\Gamma$ ,  $E_c$ — в точке М; для моноклинной  $E_v$  — в точке Г,  $E_c$  — в точке В. Таким образом, все три модификации HfO<sub>2</sub> являются непрямозонными диэлектриками. Ширины запрещённых зон для кубической, тетрагональной и моноклинной модификаций HfO2, оценённые по разности энергий между  $E_c$  и  $E_v$ , составляют 3,2, 3,8 и 3,5 эВ соответственно. Экспериментальные значения Eg для аморфного HfO2 существенно выше и, по разным данным, лежат в диапазоне 5,3-5,9 эВ [75-78].

Для дна зоны проводимости кубической модификации  $HfO_2$  в точке  $\Gamma$  имеется двукратно вырожденное состояние, которое расщепляется вдоль направления  $\Gamma \rightarrow X$  и сохраняется в направлении  $\Gamma \rightarrow L$ . Для тетрагонального  $HfO_2$  потолок валентной зоны вырожден в направлениях  $A \rightarrow M$  и  $Z \rightarrow A$ . Для моноклинного  $HfO_2$  отсутствует вырождение электронных состояний как для потолка валентной зоны, так и для дна зоны проводимости.

Расчётные значения эффективных масс электронов и дырок для трёх кристаллических модификаций HfO<sub>2</sub> приведены в табл. 2. Видно, что в HfO<sub>2</sub> присутствуют как тяжёлые, так и лёгкие дырки, причём значения эффективных масс дырок имеют большой разброс и лежат в диапазоне от  $0,3m_0$  для кубического HfO<sub>2</sub> до  $8,3m_0$  для тетрагонального HfO<sub>2</sub>. Электроны проводимости для всех модификаций имеют близкие значения эффективных масс, наименьшее ( $0,68m_0$ ) и наибольшее ( $1,97m_0$ ) наблюдаются у кубического HfO<sub>2</sub>. Рассчитанные значения эффективных масс можно сравнить с экспериментальными значениями туннельной эффективной массы электронов в аморфном HfO<sub>2</sub>:  $m_e^* = 0,22m_0$  [1],  $m_e^* = 0,1m_0$  [79],  $m_e^* = (0,15-0,23)m_0$  [80] и  $m_e^* = 0,17m_0$  [81].

**Таблица 2.** Эффективные массы электронов  $m_e^*$  и дырок  $m_h^*$  для кубической, тетрагональной и моноклинной модификаций  $HfO_2$ 

	Кубическая фаза HfO <sub>2</sub>	Тетрагональная фаза HfO <sub>2</sub>	Моноклинная фаза HfO <sub>2</sub>
$m_{\rm e}^*/m_0$	$\begin{array}{l} 0,86;0,86(\Gamma\to L)\\ 1,97;0,68(\Gamma\to X) \end{array}$	$\begin{array}{l} 0.72 \ (\Gamma \rightarrow M) \\ 0.94 \ (\Gamma \rightarrow Z) \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,03 \hspace{0.1 cm} (B \rightarrow A) \\ 1,21 \hspace{0.1 cm} (B \rightarrow D) \end{array}$
$m_{\rm h}^*/m_0$	$\begin{array}{l} 0,32~(X\rightarrow\Gamma)\\ 3,04~(X\rightarrow W) \end{array}$	$\begin{array}{l} 0,\!78~(2)~(A\to Z) \\ 8,\!26~(2)~(A\to M) \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,85 \ (\Gamma \rightarrow Z) \\ 1,28 \ (\Gamma \rightarrow D) \end{array}$

На рисунке 15 представлены рассчитанные PDOS 4f-, 5р-, 5d-орбиталей Hf и 2s-, 2р-орбиталей О для кубической, тетрагональной и моноклинной модификаций HfO<sub>2</sub>. Плотность состояний Hf 6s не приведена на рисунке, поскольку эти состояния дают пренебрежимо малый вклад в формирование электронной плотности. Из рисунка 15 видно, что для всех трёх кристаллических модификаций HfO2 электронные орбитали атомов Hf и О входят в равных пропорциях в спектр электронных состояний. Плотность состояний зоны проводимости HfO<sub>2</sub> формируется в основном из d-состояний переходного металла, т.е. из 5d-орбиталей Hf. Верхняя подзона валентной зоны формируется в основном из 2р-состояний О с вкладом 5d-состояний Hf. Средняя подзона формируется из 4f-состояний Hf с примесью 2s-состояний О. Нижняя подзона практически полностью образована 5р-состояниями Hf. Подобие электронных структур кубической, тетрагональной и моноклинной модификаций HfO2 указывает на то, что свойства HfO2 определяются ближним порядком в расположении атомов.

На рисунке 16 представлено сравнение экспериментального рентгеновского (возбуждение квантом 1486,6 эВ) и ультрафиолетового (возбуждение квантом 40,8 эВ) фотоэлектронных спектров аморфного HfO<sub>2</sub> с соответствующими расчётными спектрами для моноклинной фазы HfO<sub>2</sub>. Расчётные кривые получены суммированием парциальных плотностей состояний 5р-, 4f-, 5d- и 6s-орбиталей Hf и 2р- и 2s-орбиталей O с учётом



**Рис. 15.** Расчётные парциальные плотности состояний кубической, тетрагональной и моноклинной модификаций  $HfO_2$  для 4f-, 5p- и 6dорбиталей Hf и 2s-, 2p-орбиталей O. Спектры уширены лоренцианом с полушириной  $\sigma = 0,2$  эB.



Рис. 16. Экспериментальные UPS и XPS аморфного HfO<sub>2</sub> (сплошные линии) и соответствующие расчётные спектры моноклинной модификации HfO<sub>2</sub> (штриховые линии).

соответствующих сечений фотоионизации, взятых из [60]. Сравнение экспериментального XPS с расчётным спектром показывает хорошее качественное согласие. Имеются три валентные подзоны, разделённые ионными щелями. Видно, что относительные интенсивности пиков экспериментального XPS (при энергиях  $\approx$  3,  $\approx$  13 и  $\approx$  28,5 эВ) согласуются с относительными интенсивностями пиков расчётной XPS-кривой при тех же значениях энергии. Доминирующий вклад в экспериментальный UPS дают О 2р-состояния. Для расчётного UPS отчётливо выделяются два основных пика (энергии  $\approx 1.5$ и ≈ 4,5 эВ) в согласии с экспериментальной кривой (энергии  $\approx 1,5$  и  $\approx 5,5$  эВ). Однако относительные интенсивности основных пиков для расчётных и экспериментальных кривых согласуются плохо. Так же как в случае Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, различие в ширинах соответствующих расчётных и экспериментальных пиков вызвано уширением экспериментальных пиков, а несоответствие положений пиков связано с заниженным расчётным значением ширины всех подзон валентной зоны. Тем не менее согласие между расчётными и экспериментальными фотоэлектронными спектрами кристаллического и аморфного HfO<sub>2</sub> можно считать удовлетворительным. Из этого можно заключить, что зонные DFT-расчёты кубической, тетрагональной и моноклинной полиморфных модификаций HfO2 дают качественно правильную картину валентной зоны.

В работе [82] установлено, что электронная структура трёх аллотропных модификаций HfO<sub>2</sub> подобна электронной структуре соответствующих модификаций ZrO<sub>2</sub>. Это связано с тем, что Zr и Hf являются изоэлектронными элементами (имеют одинаковое строение валентной оболочки).

#### 6. Электронная структура ТіО<sub>2</sub>

Диоксид титана TiO<sub>2</sub> ( $\varepsilon \approx 80$ ) является перспективным кандидатом на роль подзатворного диэлектрика МДПструктур с малой длиной канала (32, 20 нм). В природе TiO<sub>2</sub> встречается в трёх различных полиморфных модификациях: рутил, анатаз и брукит. Рутил является наиболее распространённой и стабильной кристаллической модификацией TiO<sub>2</sub>. Кроме того, рутил имеет самую простую и изученную кристаллическую структуру.



**Рис. 17.** Тетрагональная ячейка рутила (а) и её первая зона Бриллюэна с выделенными точками симметрии и поверхностью постоянной энергии вблизи потолка валентной зоны (б) и дна зоны проводимости (в).

Электронная структура рутила интенсивно изучалась как теоретически [83–91], так и экспериментально [92–94].

Кристаллическая структура рутила описывается тетрагональной элементарной ячейкой и имеет пространственную группу симметрии P4/mnm. Постоянные решётки a = b = 4,59 Å, c = 2,959 Å [84]. Элементарная ячейка рутила содержит 2 атома Ті, шестикратно координированного атомами О, и 4 атома О, трёхкратно координированного атомами Ті (рис. 17а). Атом Ті имеет 4 ближайших атома О на расстоянии 1,945 Å и 2 следующих за ближайшими атомами О на расстоянии 1,985 Å.

Расчёты электронной структуры рутила проводятся с использованием программного пакета ESPRESSO. Электронная конфигурация для атомов Ti: [Ne] 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>3d<sup>2</sup>; для атомов O: [He] 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>. Остовные электроны учитываются посредством ультрамягких псевдопотенциалов с обменно-корреляционным функционалом GGA в параметризации Perdew–Wang (PW91).

Рассчитанный зонный спектр рутила представлен на рис. 18. Нулевая энергия соответствует положению потолка валентной зоны. Валентная зона рутила состоит из двух подзон, разделённых ионной щелью 9,6 эВ. Ширина верхней подзоны составляет 5,6 эВ, ширина нижней



Рис. 18. Зонный спектр рутила, построенный вдоль выделенных точек симметрии зоны Бриллюэна.

подзоны 1,8 эВ. Согласно расчётам рутил является прямозонным диэлектриком с вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости в точке Г зоны Бриллюэна. Однако в точке М в зоне проводимости наблюдается другой минимум, на 28 мэВ выше, чем в точке Г. Значение 28 мэВ практически совпадает с результатом 30 мэВ [88], рассчитанным методом линейной комбинации muffin-tin орбиталей (LMTO). Полученные результаты согласуются с экспериментальной работой [94], в которой установлена прямозонность рутила и наличие практически вырожденного дна зоны проводимости, у которого минимумы  $E_c$  разделены на 15 мэВ.

Ширина запрещённой зоны, вычисленная по разности энергий между последним заполненным и первым свободным состоянием, составляет 1,9 эВ. Этот результат хорошо согласуется с предшествующими расчётами [87– 90]. Экспериментальные значения  $E_g$  для рутила лежат в интервале 3,0–3,1 эВ [92–95]. Интересно отметить, что ширина запрещённой зоны, оценённая по формуле (4.1), совпадает с экспериментальным значением  $E_g = 3,1$  эВ.

В таблице 3 приводятся максимальные и минимальные расчётные значения эффективных масс электронов  $m_e^*$  и дырок  $m_h^*$  в кристалле рутила с указанием соответствующих направлений в зоне Бриллюэна. Как для электронов, так и для дырок наблюдается анизотропия эффективной массы. Видно, что в кристалле присутствуют как тяжёлые электроны (1,2 $m_0$  в направлении  $\Gamma \rightarrow M$ ), так и лёгкие (0,5 $m_0$  в направлении  $\Gamma \rightarrow Z$ ). В экспериментальной работе [96] получено значение эффективной массы электронов в кристалле рутила,  $m_e^* = 3m_0$ . Значение туннельной эффективной массы,  $m_e^* = 0,5m_0$ , приводится в работе [97]. Экспериментальные значения эффективных масс дырок в TiO<sub>2</sub> в литературе не приводятся. Согласно расчётам, дырки в кристалле рутила тяжёлые:  $m_h^* \ge 2,8m_0$ .

**Таблица 3.** Максимальные и минимальные значения эффективных масс электронов  $m_e^*$  и дырок  $m_h^*$  для кристалла TiO<sub>2</sub> в модификации рутила

	Рутил ТіО2
$m_{ m e}^*/m_0$	$\begin{array}{c} 1,2 \ (\Gamma \rightarrow M) \\ 0,5 \ (\Gamma \rightarrow Z) \end{array}$
$m_{ m h}^*/m_0$	$\begin{array}{cc} 2,8 & (\Gamma \rightarrow X) \\ 4,8 & (\Gamma \rightarrow Z) \end{array}$

Поверхность постоянной энергии в *k*-пространстве вблизи потолка валентной зоны представляет собой эллипсоид, вытянутый вдоль оси *z* (рис. 17б). Как следствие, эффективные массы дырок минимальны вдоль этой оси и изотропны в плоскости *xy*. Энергетическая поверхность вблизи дна зоны проводимости сплющена вдоль оси *z* (рис. 17в), и эффективные массы электронов в этом направлении максимальны. В плоскости *xy* в направлении  $\Gamma \rightarrow M$  (110) наблюдается наибольшая крутизна поверхности постоянной энергии и соответственно минимальная эффективная масса электронов, равная 0,5*m*<sub>0</sub>. В направлении  $\Gamma \rightarrow X$  (100) эффективная масса электронов  $m_e^* = 1,1m_0$  незначительно меньше максимального значения  $m_e^* = 1,2m_0$ .

На рисунке 19 изображены расчётные парциальные плотности состояний зоны проводимости и двух подзон валентной зоны кристалла рутила. Парциальная плот-



Рис. 19. Расчётные парциальные плотности состояний для 4s-, 3р- и 3d-орбиталей Ті и 2s-, 2p-орбиталей О рутила.

ность состояний Ti 2s и Ti 2p на рисунке не приведена, поскольку они дают малый вклад в формирование электронной структуры валентной зоны. Видно, что, как и для большинства оксидов переходных металлов, состояния зоны проводимости рутила формируются преимущественно d-состояниями переходного металла, т.е. 3d-орбиталями Ті. Рассчитанное пространственное распределение зарядовой плотности показывает, что дно зоны проводимости рутила формируется несвязующими d-орбиталями Ti. Верхняя валентная подзона состоит в основном из 2р-состояний О с заметным вкладом 5d-состояний Ті, хотя потолок валентной зоны рутила формируется исключительно 2р-электронными состояниями О. Картина распределения зарядовой плотности для кристалла рутила показывает, что его потолок валентной зоны формируется несвязующими O 2p<sub>π</sub>- орбиталями. Эти результаты хорошо согласуются с другими исследованиями электронной структуры рутила [83, 85, 89] и, кроме того, подобные особенности наблюдаются в кристалле анатаза [98]. В середине валентной зоны О 2р-состояния заметно перекрываются с Ti 3d с незначительным вкладом Ті 3р и Ті 4s. Распределение зарядовой плотности по связи Ti-O в области энергий середины запрещённой зоны свидетельствует о связующей σ-орбитали О. Нижняя узкая подзона формируется из 2s-состояний О со значительной примесью 3d- и 3pсостояний Ті.

Расчётный спектр полной плотности фононных состояний в Г-точке k-пространства показывает, что у TiO<sub>2</sub>, так же, как и у Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеются низкочастотные фононные моды, ответственные за высокое значение



**Рис. 20.** Спектр характеристических потерь энергии электронов в аморфном TiO<sub>2</sub>. Энергия падающего пучка 200 эВ.

статической диэлектрической проницаемости. Тензор электронной составляющей диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{ij}^{e}$  TiO<sub>2</sub> (в декартовой системе координат) имеет следующий вид:

$$\varepsilon_{ij}^{\infty}(\mathrm{TiO}_2) = \begin{pmatrix} 7.4 & 0.0 & 0.0\\ 0.0 & 7.4 & 0.0\\ 0.0 & 0.0 & 9.0 \end{pmatrix}.$$

Этот результат подтверждает известную анизотропию оптических свойств рутила. Значения  $\varepsilon_{xx}^{\infty} = \varepsilon_{yy}^{\infty} = 7,4$  и  $\varepsilon_{zz}^{\infty} = 9,0$  удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями для "обыкновенного" ( $n_{o6} = 2,63$ ) и "необыкновенного" показателя преломления ( $n_{Heo6} = 2,89$ ) рутила [80].

Экспериментальный спектр потерь энергии электронов (Electron Energy Loss Spectra — EELS) в аморфном TiO<sub>2</sub> при энергии монохроматического пучка электронов 200 эВ представлен на рис. 20. Нулевая энергия соответствует энергии упруго отражённых электронов. Оценка ширины запрещённой зоны аморфного TiO<sub>2</sub> даёт величину  $E_g \leq 3,7$  эВ. Потери при энергиях 6,9, 15 и 46,9 эВ соответствуют возбуждению валентных электронов рутила. Максимум спектра энергетических потерь даёт значение энергии объёмного плазмона  $\hbar\omega_p =$ = 22,8 эВ. Интересно сравнить эту величину с простой оценкой  $\hbar\omega_p$  для газа свободных электронов, которая даётся формулой

$$\hbar\omega_{\rm p} = \hbar \left(\frac{4\pi N e^2}{m_{\rm e}^*}\right)^{1/2}.\tag{6.1}$$

Здесь *N* — концентрация валентных электронов, участвующих в плазменных колебаниях. Эффективную массу электронов  $m_e^*$  можно принять равной массе свободного электрона, поскольку вблизи плазменного резонанса отсутствуют интенсивные межзонные переходы [99]. При учёте О 2р- и Ті 3d-, 4s-валентных электронов эта оценка даёт величину  $\hbar \omega_p = 24,04$  эВ, что близко к измеренному значению 22,8 эВ. Однако если предположить, что О 2s-электроны также участвуют в плазменных колебаниях, то оценка энергии плазмона даёт  $\hbar \omega_p = 26,61$  эВ.

#### 7. Заключение

В настоящей работе проведён обзор атомной и электронной структуры трёх наиболее важных и перспективных

high-k диэлектриков: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>. Экспериментальные рентгеновские эмиссионные спектры, расчётные спектры PDOS и пространственное распределение зарядовой плотности в валентной зоне α- и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> свидетельствуют о том, что верх валентной зоны Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формируют преимущественно несвязующие О 2р<sub>л</sub>-состояния. Расчётное пространственное распределение зарядовой плотности кристалла рутила также показывает, что верх валентной зоны формируют несвязующие О 2р, состояния. По всей видимости, по этой причине и в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и в TiO<sub>2</sub> наблюдаются большие эффективные массы дырок. Для α-и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> установлено, что вблизи потолка и в середине валентной зоны, помимо несвязующих O 2p<sub>π</sub>-состояний, имеются и связующие О 2p- и Al 3s-, 3p-состояния, которым соответствуют лёгкие дырки с эффективной массой  $m_{\rm h}^* \approx 0.35 - 1.3 m_0$ . Для TiO<sub>2</sub> связующие орбитали имеются только ниже потолка валентной зоны и поэтому лёгкие дырки в кристалле рутила не наблюдаются. Нужно сказать, что подобная картина наблюдается и для хорошо изученных SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Во всех трёх исследованных материалах расчётное значение эффективных электронных масс лежит в диапазоне от  $0,4m_0$  до  $1m_0$ , тогда как эффективные массы дырок в среднем заметно больше. Из этого следует, что в проводимости этих материалов доминирует электронная компонента.

Установлено, что  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют качественно подобную электронную структуру. Аналогично, электронная структура кубической, тетрагональной и моноклинной модификаций HfO<sub>2</sub> также качественно совпадает. Можно сделать вывод, что электронные свойства как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и HfO<sub>2</sub> определяются ближним порядком в расположении атомов, т.е. сортом атомов (главным образом) и их координацией. Аналогичный вывод является надёжно установленным фактом для оксидов и нитридов кремния [100]. По всей видимости, это свойство является характерной чертой всех полупроводников и оксидов металлов.

Несмотря на то что изученные материалы являются перспективными для современной кремниевой микроэлектроники, практическое использование их в приборах существенно затруднено. Это связано с тем, что в реальных образцах этих материалов наблюдается высокая концентрация дефектных состояний, выступающих в роли ловушек для носителей заряда. Вопрос о природе ловушек (их атомной и электронной структуре), ответственных за локализацию электронов и дырок в high-*k* диэлектриках, остаётся открытым.

Работа выполнена при поддержке интеграционным проектом № 70 Сибирского отделения Российской академии наук, пректом РФФИ № 10-07-00531 и Национальной программой Tera-Level Nanodevices Республики Корея. Расчёты, представленные в настоящем обзоре, были частично выполнены на кластере НКС-160 Сибирского суперкомпьютерного центра СО РАН. Авторы благодарят А.В. Шапошникова за полезные обсуждения.

#### Список литературы

- 1. Hohenberg P, Kohn W Phys. Rev. 136 B864 (1964)
- 2. Kohn W, Sham L J Phys. Rev. 140 A1133 (1965)
- 3. Kohn W Rev. Mod. Phys. 71 1253 (1999); Кон В УФН 172 336 (2002)
- 4. Yeo Y-C, King T-J, Hu C IEEE Trans. Electron Dev. 50 1027 (2003)
- 5. Kingon A I, Maria J-P, Streiffer S K Nature 406 1032 (2000)

55.

56.

57

58.

- 6. Robertson J Eur. Phys. J. Appl. Phys. 28 265 (2004)
- 7. Gritsenko V A et al. Solid-State Electron. 47 1651 (2003)
- Roizin Y, Gritsenko V, in *Dielectric Films for Advanced Microelec*tronics (Eds M Baklanov, M Green, K Maex) (Chichester: John Wiley and Sons, 2007) p. 251
- Гриценко В А и др. ФТП 39 748 (2005) [Gritsenko V A et al. Semicond. 39 716 (2005)]
- 10. Gritsenko V A et al. Microelectron. Eng. 81 530 (2005)
- 11. Bu J, White M H Solid-State Electron. 45 47 (2001)
- 12. Lee C-H, Park K-C, Kim K Appl. Phys. Lett. 87 073510 (2005)
- 13. Lisiansky M et al. Appl. Phys. Lett. 89 153506 (2006)
- 14. Chen S-C et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 193103 (2007)
- 15. Lai S-C et al. *IEEE Electron Dev. Lett.* **28** 643 (2007)
- 16. Cheng C H, Lee J Y-M Appl. Phys. Lett. **91** 192903 (2007)
- 17. Lee C-H et al. *Appl. Phys. Lett.* **86** 152908 (2005)
- 18. Specht M et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 3076 (2004)
- 19. Wang X, Kwong D-L IEEE Trans. Electron Dev. 53 78 (2006)
- 20. Грицан Н П *Квантовая химия* (Новосибирск: Изд-во НГУ, 2001)
- 21. Payne M C et al. Rev. Mod. Phys. 64 1045 (1992)
- 22. Quantum ESPRESSO, http://www.quantum-espresso.org/
- Baroni S et al., Plane-Wave Self-Consistent Field, http:// www.pwscf.org
- 24. BAND2004.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, http://www.scm.com
- 25. Levin I, Brandon D J. Am. Ceram. Soc. 81 1995 (1998)
- 26. Ritala M et al. *Science* **288** 319 (2000)
- Брытов И А, Ромащенко Ю Н ФТТ 20 664 (1978) [Brytov I A, Romashchenko Yu N Sov. Phys. Solid State 20 384 (1978)]
- 28. O'Brien W L et al. Phys. Rev. B 47 15482 (1993)
- 29. Hoffman A, Paterson P J K Appl. Surf. Sci. 93 301 (1996)
- French R H, Mullejans H M, Jones D J J. Am. Ceram. Soc. 81 2549 (1998)
- 31. Arakawa E T, Williams M W J. Phys. Chem. Solids 29 735 (1968)
- 32. Balzarotti A, Bianconi A Phys. Status Solidi B 76 689 (1976)
- 33. French R H J. Amer. Ceram. Soc. 73 477 (1990)
- Evarestov R A, Ermoshkin A N, Lovchikov V A *Phys. Status Solidi* B 99 387 (1980)
- 35. Barta I P J. Phys. C 15 5399 (1982)
- 36. Ciraci S, Batra I P Phys. Rev. B 28 982 (1983)
- 37. Salasco L et al. Mol. Phys. 72 (2) 267 (1991)
- 38. Ching W Y, Xu Y N J. Am. Ceram. Soc. 77 404 (1994)
- 39. Guo J, Ellis D E, Lam D J Phys. Rev. B 45 3204 (1992)
- 40. Xu Y-N, Ching W Y Phys. Rev. B 43 4461 (1991)
- 41. Mo S-D, Ching W Y Phys. Rev. B 57 15219 (1998)
- 42. Holm B et al. *Phys. Rev. B* **59** 12777 (1999)
- 43. Lee C-K et al. Phys. Rev. B 76 245110 (2007)
- 44. Montanari B et al. Int. J. Quantum Chem. 106 1703 (2006)
- 45. Перевалов Т В и др. *Письма в ЖЭТФ* **85** 197 (2007) [Perevalov T V et al. *JETP Lett.* **85** 165 (2007)]
- 46. Ealet B et al. Thin Solid Films 250 92 (1994)
- 47. Mo S D, Xu Y N, Ching W Y J. Am. Ceram. Soc. 80 1193 (1997)
- 48. Wolverton C, Hass K C Phys. Rev. B 63 024102 (2000)
- 49. Gutiérrez G, Taga A, Johansson B Phys. Rev. B 65 012101 (2001)
- 50. Cai S-H et al. Phys. Rev. B 67 224104 (2003)
- 51. Paglia G et al. *Phys. Rev. B* **71** 224115 (2005)
- 52. Pinto H P, Nieminen R M, Elliott S D Phys. Rev. B 70 125402 (2004)
- 53. Allan D C, Teter M P Phys. Rev. Lett. **59** 1136 (1987)
- 54. Chelikowsky J R, Schluter M Phys. Rev. B 15 4020 (1977)

- диэлектриков в кремниевых МДП структурах (Новосибирск:
  - Наука, 1993) 59. Гриценко В А и др. ФТП **35** 1041 (2001) [Gritsenko V A et al. *Semicond.* **35** 997 (2001)]

Гриценко В А Строение и электронная структура аморфных

Kerber A et al. IEEE Trans. Electron Dev. 50 1261 (2003)

Shu Q Q, Ma W G Appl. Phys. Lett. 61 2542 (1992)

Kim J et al. Appl. Phys. Lett. 80 2734 (2002)

- Гриценко В А, Иванов Р М, Мороков Ю Н ЖЭТФ 108 2216 (1995) [Gritsenko V A, Ivanov R M, Morokov Yu N JETP 81 1208 (1995)]
- 61. Yeh J-J Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters (Amsterdam: Gordon and Breach Sci. Publ., 1993)
- 62. Loong C K J. Eur. Cer. Soc. 19 2241 (1999)
- 63. Griscom D L J. Non-Cryst. Solids 24 155 (1977)
- 64. Afanas'ev V V et al. J. Appl. Phys. 91 3079 (2002)
- Gignac W J, Williams R S, Kowalczyk S P Phys. Rev. B 32 1237 (1985)
- 66. Ruh R et al. J. Am. Ceram. Soc. 4 27 (1968)
- 67. Zheng J X et al. Phys. Rev. B 75 104112 (2007)
- 68. Foster A S et al. Phys. Rev. B 65 174117 (2002)
- 69. Holgado J P et al. Thin Solid Films 389 34 (2001)
- 70. Aarik J et al. Thin Solid Films 408 97 (2002)
- 71. Manory R R et al. J. Vac. Sci. Technol. A 20 549 (2002)
- 72. Schaefer J et al. J. Electrochem. Soc. 150 67 (2003)
- 73. Wang J, Li H P, Stivens R J. Mater. Sci. 27 5397 (1992)
- 74. Demkov A A Phys. Status Solidi B 226 57 (2001)
- 75. Zafar S et al. Appl. Phys. Lett. 67 1031 (1995)
- 76. Afanas'ev V V et al. Appl. Phys. Lett. 81 1053 (2002)
- 77. Kato H et al. J. Appl. Phys. 92 1106 (2002)
- 78. Perevalov T V et al. J. Appl. Phys. 101 053704 (2007)
- 79. Zhu W J et al. IEEE Electron Dev. Lett. 23 97 (2002)
- 80. Hinkle C L et al. *Surf. Sci.* **566–568** 1185 (2004)
- 81. Takeuchi H, King T-J Appl. Phys. Lett. 83 788 (2003)
- 82. Perevalov T V et al., in *Defects in High-k Gate Dielectric Stacks* (Ed. E Gusev) (Dordrecht: Springer, 2006)
- 83. Lawler H M et al. Phys. Rev. B 78 205108 (2008)
- 84. Schelling P K, Yu N, Halley J W Phys. Rev. B 58 1279 (1998)
- 85. Fahmi A F et al. Phys. Rev. B 47 11717 (1993)
- 86. Lin L B, Mo S D, Lin D L J. Phys. Chem. Solids 54 907 (1993)
- 87. Mo S-D, Ching W Y Phys. Rev. B 51 13023 (1995)
- 88. Reinhardt P, Hess B A Phys. Rev. B 50 12015 (1994)
- 89. Glassford K M, Chelikowsky J R Phys. Rev. B 46 1284 (1992)
- 90. Glassford K M, Chelikowsky J R Phys. Rev. B 45 3874 (1992)
- 91. Poumellec B, Durham P J, Guo G Y J. Phys. Condens. Matter 38195 (1991)
- 92. Amtout A, Leonelli R *Phys. Rev. B* **51** 6842 (1995)
- 93. Fischer D W Phys. Rev. B **5** 4219 (1972)
- Pascual J, Camassel J, Mathieu H Phys. Rev. B 18 5606 (1978)
- 95. Yamamoto S et al. *Thin Solid Films* 401 88 (2001)
- 96. Pascual J, Camassel J, Mathieu H *Phys. Rev. Lett.* **39** 1490 (1977)
- 97. Mikhelashvili V, Eisenstein G J. Appl. Phys. **89** 3256 (2001)
- 98. Asahi R et al. *Phys. Rev. B* **61** 7459 (2000)
- 99. Philipp H R, Ehrenreich H *Phys. Rev.* **129** 1550 (1963)
- Гриценко В А, в сб. Нитрид кремния в электронике (Новосибирск: Наука, 1982) [Gritsenko V A, in Silicon Nitride in Electronics (Ed. A V Rzhanov) (New York: Elsevier, 1988)]

#### Application and electronic structure of high-permittivity dielectrics

#### T.V. Perevalov, V.A. Gritsenko

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, prosp. Lavrent'eva 13, 630090 Novosibirsk, Russian Federation Tel. (7-383) 333-3864 E-mail: timson@isp.nsc.ru; grits@isp.nsc.ru

Major applications of high-permittivity dielectric materials in silicon devices are reviewed. The basics and software implementations of the electron density functional method are considered. Results of first-principle calculations of the electronic structure are analyzed for the three most important and promising high-permittivity dielectrics,  $Al_2O_3$ ,  $HfO_2$  and  $TiO_2$ .

PACS numbers: 71.15.Mb, 77.55. D-, **85.30.**-z Bibliography — 100 references *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **180** (6) 587–603 (2010) DOI: 10.3367/UFNr.0180.201006b.0587 Received 20 April 2009, revised 26 August 2009 Physics – Uspekhi **53** (6) (2010)