

利用第一原理探討銻(錫)與二氧化銻或二氧化鉛等高介電材料之介面特性

電子所碩士班研究生黃敬琮

指導教授: 李峻實助理教授

一、簡介

自 1970 年代至今，隨著電晶體尺寸不斷縮小，矽的 CMOS 元件已漸漸達到其物理極限，使用新的材料來取代矽已經是不可避免的趨勢。許多材料被提出來製作未來的 CMOS 元件，其中，銻被大家極為看好，因為其 mobility 比矽大，且銻跟矽同為四族元素，製程上可與過去幾十年來成熟的矽製程技術相容。此外，銻錫被預測比純銻有更高的 mobility，且錫同樣為四族元素，因此，銻錫能否運用來做金氧半元件的材料也備受關注。

然而，銻(錫)最大的問題在於它並沒有二氧化矽之於矽那樣好的介電質材料，銻與氧化銻等高介電係數材料的介面存在許多缺陷，而銻錫與介電層的介面至今仍很少被人探討。半導體與氧化層的介面缺陷直接影響到元件的電學特性。因此，如何減少這些缺陷就成為銻(錫)能否成功取代矽，成為未來半導體產業最重要的材料的關鍵。

本實驗室希望透過 Materials Studio 中的模組 CASTEP，利用第一原理密度泛函理論，研究銻(錫)與高介電係數材料的介面模型，希望能找出不同的介面模型對於材料特性的影響。進一步，希望能把由第一原理得到的結果輸入 TCAD 來模擬銻元件的電學特性，同時進行相關實驗，將模擬結果與實驗量測結果進行比較。

二、目前進展

在模擬銻(錫)與 GeO_2 、 HfO_2 、 ZrO_2 等高介電係數材料的介面之前，我們先模擬純銻與銻錫的 band structure。目的是要確認此工具用於模擬銻錫結構的正確性，藉由透過 CASTEP 來進行第一原理密度泛函理論的計算。圖 1(a)(b)為純銻的 conventional cell 與 primitive cell 結構，純銻的 space group 為 227 FD-3M；晶格常數取實驗值 5.658 \AA 。我們使用 DFT(Density Functional Theory)計算 band structure 時選用的 functional 是 GGA (Generalized Gradient Approximation)中的 RPBE (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof)。針對銻的 primitive cell 結構進行運算，充分利用銻晶格的對稱性來降低運算時間與運算量。計算 band structure 前，我們先把待模擬之結構進行 Geometry optimization，調整晶格常數與角度使系統的能量降到最低。

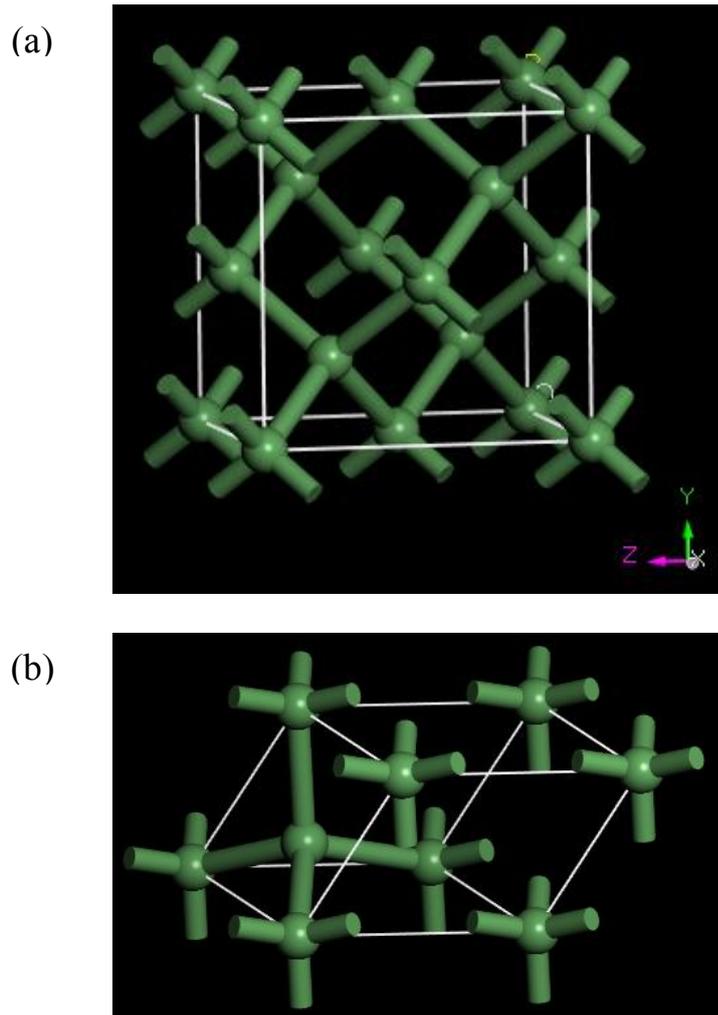


圖 1 (a) 鋅的 conventional cell 結構，內含八顆鋅原子 (b) 鋅的 primitive cell 結構，內含兩顆鋅原子

計算出來的結果如圖 2 所示，鋅的能隙是零且為直接能隙的材料，很明顯與實驗值不符。看了一些論文後，我們得知在使用 DFT 時，functional 選擇 GGA 與 LDA (Local Density Approximation) 雖然會得到不錯的 band structure 之形狀，卻經常會低估能隙的大小。因此，有人提出 GGA+U 和 LDA+U 的方法，透過加入一個參數(Hubbard parameter, U)，可以有效改善模擬結果。在加入 U 之後，我們得到的結果如圖 3，鋅的能隙被打開了，且 band structure 之形狀更為正確。其中，我們的 U 值選定為 $s = 0 \text{ eV}$, $p = 1.15 \text{ eV}$, $d = 0 \text{ eV}$, $f = 0 \text{ eV}$ 。然而，所得到的能隙還是稍小，因此，我們加入 scissors operator。scissors operator 可以把 conduction band 往上平移。我們針對 Γ band (000) 的能隙選定 scissors operator 的大小，把 Γ band (000) 的能隙調到跟實驗值 0.8 eV 一樣，結果如圖 4。其中，黑色的線是由 EPM (Empirical Pseudopotential Method) 得到的結果[1]，與我們由 DFT 得到的結果相當接近。

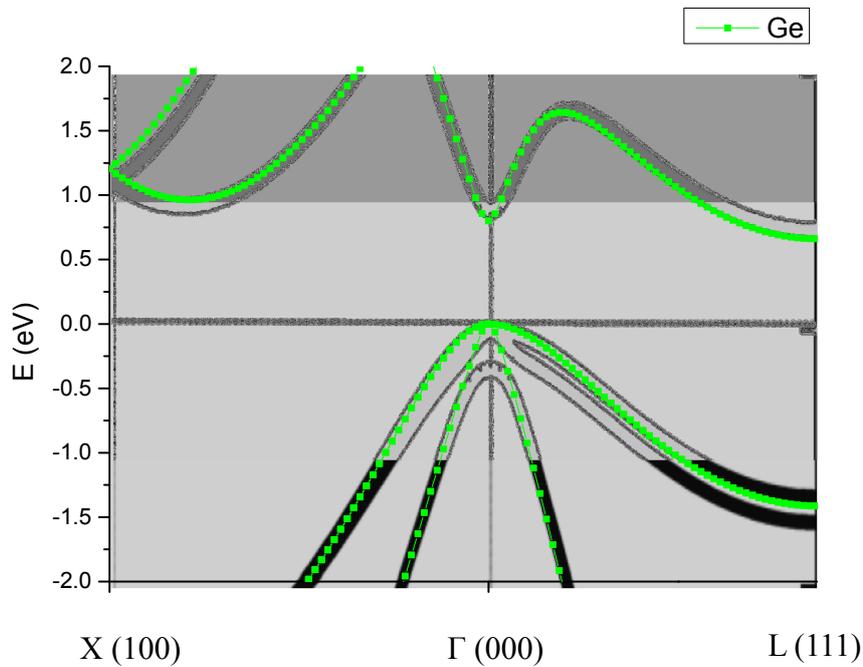


圖 4 鍺經由 GGA(RPBE)+U 計算出的 band structure，U 採用 $s=0$ eV, $p=1.15$ eV, $d=0$ eV, $f=0$ eV。Scissors = 0.361 eV。在計算前結構有經過 Geometry optimization。

在得到與 EPM 相近的結果之後，我們還調整了不同的 Hubbard parameter U，並分別給予不同的 scissors operator 使得計算出的 band structure 在 Γ band (000) 的能隙皆與實驗值 0.8 eV 相同。此外，我們也針對計算前結構沒有進行 geometry optimization 的情況進行與上述相同的步驟，結果如圖 5 所示。有進行 geometry optimization 及沒有進行 geometry optimization 都各有 3 組不同的 U 的結果。

在調整 U parameter 時，我們發現 p 軌域的影響力比 s 軌域的大。另外，由圖 5 可知，當 s 軌域的 U parameter 變大時，會改變 conduction band 的形狀， Γ band 到 L 及 X band 之間皆會被拉低，而漸漸與 EPM 的結果不符。

接著，我們進行鍺錫 band structure 的模擬，錫的濃度我們取 3.125%、6.25%、9.375%、12.5% 以及 15.625%。對於錫的濃度為 3.125%、9.375% 以及 15.625%，我們建構一個內含 32 個純鍺原子的 supercell，並分別將 1、3、5 個鍺原子替換成錫原子。另外，我們分別在鍺的 conventional cell 及 16 個純鍺原子的 supercell 中用錫原子替換一個鍺原子來模擬錫濃度為 6.25% 及 12.5% 的結構，見表 1。

在模擬 GeSn 時，我們採用跟純鍺一樣的 functional，GGA 中的 RPBE。U parameter 也是參照在純鍺時得到不錯的 band structure 結果的 U 值。在模擬完之後，我們對各個錫的濃度的 band structure 紀錄下其 Γ band(000) 及 L band(111) 的能隙，所得結果如圖 6。

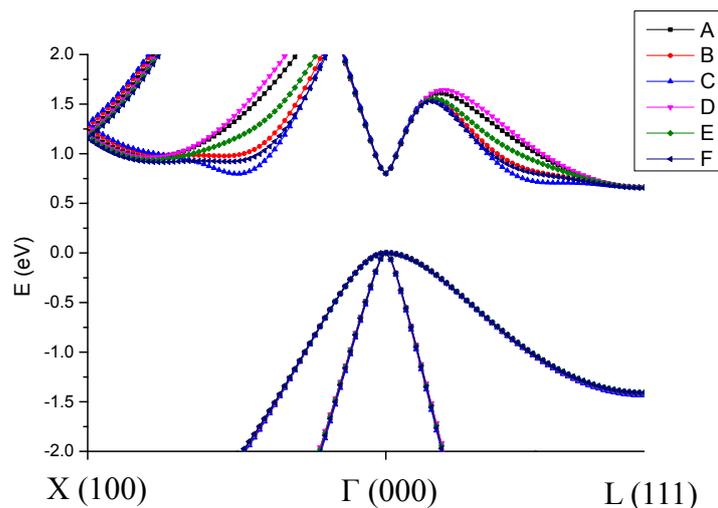


圖 5 鍺經由 GGA(RPBE)+U 計算出的 band structure，A($s= 0.5$ eV, $p= 1.3$ eV)、B($s= 3$ eV, $p= 1.5$ eV)、C($s= 4.5$ eV, $p= 1.65$ eV)，在計算前結構沒有經過 Geometry optimization。D($s= 0$ eV, $p= 1.15$ eV)、E($s= 1.5$ eV, $p= 0.92$ eV)、F($s= 2.9$ eV, $p= 0.8$ eV)，在計算前結構有經過 Geometry optimization。所有的 $d= 0$ eV, $f= 0$ eV，且皆用 Scissors 把 Γ band(000)的能隙調到實驗值 0.8 eV。

表 1 建構來模擬 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 之晶體結構，x 包括 3.125 %、6.25 %、9.375 %、12.5 %以及 15.625 %。其中，綠色小球代表鍺原子，灰色小球代表錫原子。

$x= 3.125\%$ (1/32)	$x= 6.25\%$ (1/16)	$x= 9.375\%$ (3/32)
$x= 12.5\%$ (1/8)	$x= 15.625\%$ (5/32)	

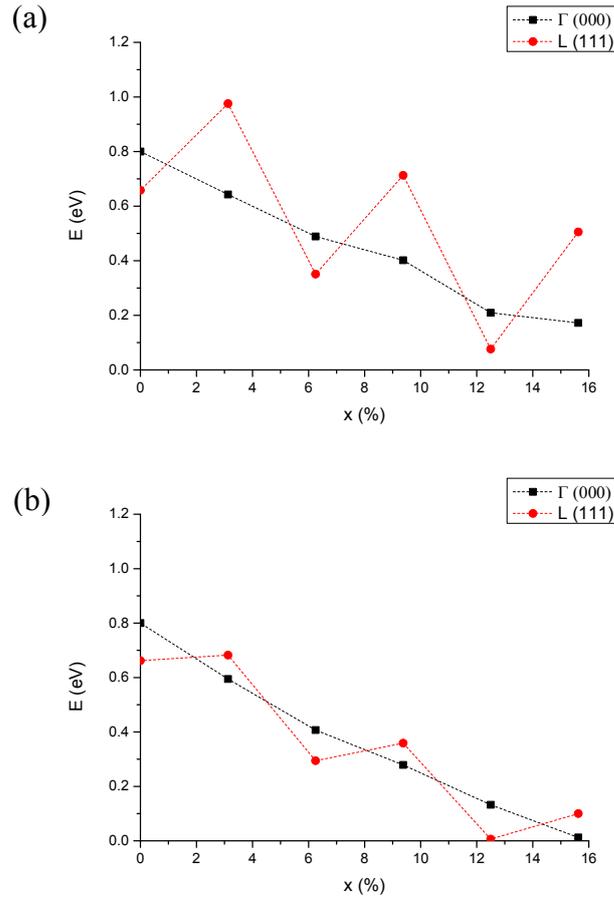


圖 6 不同錫濃度之鍺錫經由 GGA(RPBE)+U 計算出的 Γ band(000)及 L band(111)之能隙。(a) U parameter 為 $s= 0.5 \text{ eV}$, $p= 1.3 \text{ eV}$ (b) U parameter 為 $s= 3 \text{ eV}$, $p= 1.5 \text{ eV}$ ，在計算前結構沒有經過 Geometry optimization。

圖 6(a)(b)為不同的 U parameter 所得之結果，黑點為 Γ band(000)之能隙；紅點為 L band(111)之能隙。其中，我們一樣利用 Scissors 把純鍺的 Γ band(000)之能隙調到實驗值 0.8 eV 。至於 GeSn 的 Scissors，我們的取法如下：我們以 Γ band(000)為基準，設 GGA(RPBE)+ U 計算出純鍺的 Γ band(000)之能隙為 $E_{\Gamma, \text{Ge}}$ ，則 Ge 的 Scissors， $\text{Scissors}_{\text{Ge}} = \text{實驗值 } 0.8 \text{ eV} - E_{\Gamma, \text{Ge}}$ 。我們將 $\text{Scissors}_{\text{Ge}}$ 對 $E_{\Gamma, \text{Ge}}$ 的比值 R ($R = \frac{\text{Scissors}_{\text{Ge}}}{E_{\Gamma, \text{Ge}}}$) 固定。GeSn 的 Scissors， $\text{Scissors}_{\text{GeSn}}$ 即為 GGA(RPBE)+ U 計算出 GeSn 的 Γ band(000)之能隙 * R ， $\text{Scissors}_{\text{GeSn}} = E_{\Gamma, \text{GeSn}} * R$ 。

我們可以從圖 6 觀察到不論是(a)或(b)， Γ band(000)之能隙皆穩定的下降，跟實驗值有相同的趨勢。而 L band(111)之能隙有跳動的現象，我們懷疑是因為模擬的鍺錫結構大小不一樣，所以接下來我們把錫濃度為 6.25%及 12.5%的結構都改為 32 個原子的 supercell。除了改變結構大小，我們還考慮到錫原子在 supercell 的位置不同可能也會導致計算出的能隙大小不同。因此，對於每個錫的

濃度，我們皆建構六種錫原子在不同位置的 supercell。模擬的結果如圖 7，紅色跟黑色的點分別為 Γ band(000)及 L band(111)模擬出之能隙值；紅色跟黑色的實線則為兩者分別做線性回歸的結果，兩線相交於錫濃度為 2.9165 % 的位置，比實驗值小。

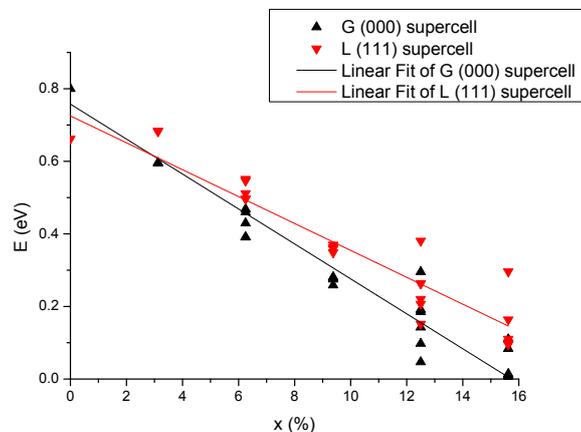


圖 7 不同錫濃度之鍺錫經由 GGA(RPBE)+U 計算出的 Γ band(000)及 L band(111)之能隙。每個錫濃度都有六種錫原子在不同位置的 supercell，且每個 supercell 都包含 32 個原子。U parameter 為 $s=3$ eV, $p=1.5$ eV，在計算前結構沒有經過 Geometry optimization。

我們可以從圖 7 觀察到，錫原子在 supercell 的位置不同的確會導致計算出的能隙大小不同，且能隙的變異很大。之後，我們對結構進行 Geometry optimization，結果如圖 8。誤差的上下分別為六種結構中最大及最小的能隙值，藍色與紫色的點為六種結構中，經過 Geometry optimization 後系統能量最低的能隙值。

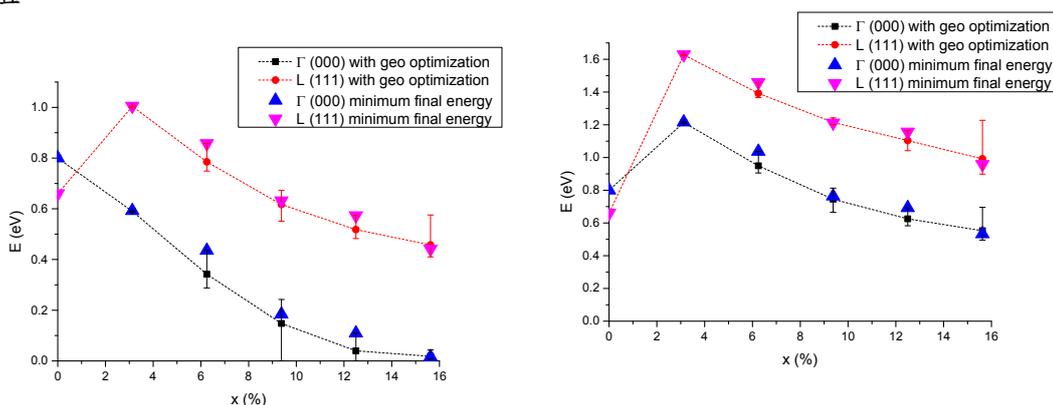


圖 8 不同錫濃度之鍺錫經由 GGA(RPBE)+U 計算出的 Γ band(000)及 L band(111)之能隙。每個錫濃度都有六種錫原子在不同位置的 supercell，且每個 supercell 都包含 32 個原子。U parameter 為 $s=0$ eV, $p=1.15$ eV，在計算前結構有經過 Geometry optimization。(a) Scissors 以 Γ band(000)為基準 (b) Scissors 以 L band(111)為基準

從圖 8 我們可以推論出，經過 Geometry optimization，六種結構的能隙值變得較為接近。還有，L band(111)之能隙皆偏大。此外，Scissors 以 Γ band(000) 為基準取值的結果較佳。

三、問題描述與擬採用方法

我們最終的目的是要探討鍺(錫)與 GeO_2 、 HfO_2 、 ZrO_2 等高介電係數材料的介面之缺陷。要達到此目的，我們將繼續把 GeSn 的 band structure 模擬到跟實驗值接近。接著，一樣利用 CASTEP 模擬鍺(錫)與 GeO_2 、 HfO_2 、 ZrO_2 等材料的介面，探討不同氧化態的 Ge、Hf、Zr，也就是 Ge、Hf、Zr 上的懸浮鍵對於能態密度(Density of State)位置的影響。

四、預期成效

在了解 Ge、Hf、Zr 上的懸浮鍵對於能態密度位置的影響後，我們預期能藉此來解釋在鍺(錫)與 GeO_2 、 HfO_2 、 ZrO_2 等材料的介面，存在於鍺(錫)能隙中不同位置的能態的可能來源。藉此推測出鍺(錫)電晶體在製造上的瓶頸。

我們希望能把由第一原理得到的鍺(錫)之電子電洞等效質量及能態密度輸入 TCAD 來模擬鍺(錫)元件的電學特性。同時，製作鍺(錫)電晶體並進行實驗量測，比較模擬結果與實驗結果是否相符。

五、參考資料

- [1] Suyog Gupta, Blanka Magyari-Kope, Yoshio Nishi, and Krishna C. Saraswat, “Achieving direct band gap in germanium through integration of Sn alloying and external strain”, *J. Appl. Phys.*, no. 113, pp. 073707-1-073707-7, 2013.