

МОДЕЛИРОВАНИЕ *ab initio* ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ δ -Ta₂O₅ С КИСЛОРОДНОЙ ВАКАНСИЕЙ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

М. В. Иванов^{a*}, Т. В. Первалов^a, В. Ш. Алиев^a, В. А. Гриценко^{a**}, В. В. Каичев^b

^aИнститут физики полупроводников
630090, Новосибирск, Россия

^bИнститут катализа
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 25 июня 2010 г.

Теоретически и экспериментально изучена электронная структура диэлектрика Ta₂O₅ с вакансиями кислорода. Проведены расчеты *ab initio* δ -Ta₂O₅ в рамках теории функционала плотности в обобщенно-градиентном приближении GGA и приближении GGA+U. Экспериментально электронная структура аморфного Ta₂O₅ исследована методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для изучения вакансий кислорода пленки аморфного Ta₂O₅ облучались ионами аргона. Расчетные фотоэлектронные спектры валентной зоны δ -Ta₂O₅ находятся в удовлетворительном согласии с соответствующими экспериментальными спектрами аморфных пленок. Установлено, что вакансия кислорода в δ -Ta₂O₅ является ловушкой для дырок и электронов. Рассчитаны минимальные и максимальные значения эффективных масс электронов и дырок в δ -Ta₂O₅.

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие нового поколения динамических оперативных запоминающих устройств (ОЗУ) требует использования диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью (ДВДП) [1, 2]. Уменьшение площади запоминающего конденсатора сопровождается уменьшением толщины диэлектрического слоя. Однако при малых значениях толщины изолятора возрастает ток утечки запоминающего конденсатора, что приводит к растеканию заряда, накопленного на его обкладках. Ток утечки диэлектрика в запоминающем конденсаторе ОЗУ не должен превышать значения 10^{-7} А/см² [3]. В качестве диэлектрика в таком конденсаторе долгое время использовался оксид кремния ($\epsilon = 3.9$). Использование ДВДП позволяет сохранить зарядовую емкость конденсатора при меньшей площади ячейки, что приводит к увеличению информационной емкости ОЗУ. Одним из перспективных кандидатов на роль диэлектрика в ОЗУ является оксид тантала Ta₂O₅ [4–7]. Он имеет

диэлектрическую проницаемость $\epsilon \approx 25$ –37 в аморфном состоянии [6–9] и $\epsilon \approx 30$ –50 в поликристаллических состояниях [7, 10, 11].

Другим важным применением ДВДП является использование в электрически перепрограммируемых постоянных запоминающих устройствах (ЭППЗУ или флэш-памяти) [12–14]. В работах [15, 16] было предложено использовать Ta₂O₅ в качестве запоминающей среды. Такие элементы памяти продемонстрировали лучшее соотношение между временем хранения заряда и временем перепрограммирования по сравнению с традиционными ЭППЗУ.

Ток утечки диэлектрика в конденсаторе должен быть малым. В отсутствие дефектов (ловушек) токи утечки лимитируются туннельной инжекцией электронов и/или дырок на контакте по механизму Фаулера–Нордгейма. Туннельный ток экспоненциально зависит от величины барьера на контакте металл–диэлектрик и от величины эффективной массы носителей заряда. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют данные по экспериментальным и теоретическим значениям эффективных масс для Ta₂O₅.

*E-mail: maaaxim@isp.nsc.ru

**E-mail: grits@isp.nsc.ru

В реальных диэлектриках всегда имеются дефекты, которые являются ловушками для электронов и дырок, ответственных за перенос заряда. Наиболее распространенными дефектами в большинстве ДВДП являются кислородные вакансии [14]. Таким образом, изучение электронной структуры ДВДП с кислородными вакансиями и определение значений энергии локализации электронов и дырок на этом дефекте являются актуальными задачами.

Существуют две стабильные кристаллические модификации оксида тантала: β -Ta₂O₅ и δ -Ta₂O₅. Экспериментальные результаты работы [17] показывают, что элементарная ячейка β -Ta₂O₅ состоит из 77 атомов, однако в работе [18] показано, что элементарная ячейка этой модификации состоит из 14 атомов; δ -модификация Ta₂O₅ состоит из 14 атомов, ее кристаллическая структура описана в работе [19]. Теоретические расчеты электронной структуры бездефектного β - и δ -Ta₂O₅ проводились в работах [20, 21]. Вакансия кислорода в β -модификации изучалась в работах [22, 23]. Насколько нам известно, вакансии кислорода в δ -Ta₂O₅ не изучались.

Целью данной работы является теоретическое изучение *ab initio* электронной структуры δ -Ta₂O₅ с кислородной вакансией и экспериментальное исследование аморфных пленок Ta₂O₅. Для получения вакансий кислорода пленки аморфного Ta₂O₅ облучались ионами аргона Ar⁺. Исследование атомной и электронной структуры Ta₂O₅ проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Полученные экспериментальные данные сравнивались с соответствующими расчетными спектрами. Теоретически определены значения зонных эффективных масс электронов и дырок в δ -Ta₂O₅.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки Ta₂O₅ толщиной 36 нм получались распылением танталовой мишени в кислороде, как это описано в работе [24]. В качестве подложки использовался кремний ориентации (100) с сопротивлением около 10 Ом·см. По данным электронной микроскопии пленки являются аморфными. Исследование атомной и электронной структуры Ta₂O₅ проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре фирмы SPECS. Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PNOIBOS-150, рентгеновским монохроматором FOCUS-500 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50M с двой-

ным Al/Ag-анодом. Для возбуждения спектров использовалось характеристическое K_α-излучение Al ($h\nu = 1486.74$ эВ). Определение относительного содержания элементов $x = [O]/[Ta]$ в зоне анализа (глубина анализа около 2 нм) осуществлялось по интегральным интенсивностям РФЭС-линий с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов.

Для получения вакансий кислорода пленки Ta₂O₅ облучались ионами аргона Ar⁺ с энергией 3 кэВ. Координационное число атома тантала больше координационного числа атома кислорода. Следовательно, энергия образования вакансии кислорода меньше энергии образования вакансии тантала. Поэтому при облучении ионами аргона поверхность Ta₂O₅ обогащается танталом за счет образования вакансий кислорода.

3. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчеты электронной структуры кристалла δ -Ta₂O₅ проводились в программном пакете Quantum — ESPRESSO [25] в рамках теории функционала плотности (ТФП) [26, 27] в приближении псевдопотенциалов. В расчете использовались следующие электронные конфигурации для Ta: [Xe]5d³6s²6p⁰ и для O: [He]2s²2p⁴. Расчеты проводились с использованием ультрамягких псевдопотенциалов и функционалов Пердью–Ванга (pw91) [25] в двух приближениях: обобщенно-градиентном приближении (GGA) и приближении GGA+U, учитывающем сильное кулоновское взаимодействие *d*-электронов атомов Ta. Величина кулоновского параметра U была рассчитана методом линейного отклика, описанного в работе [28]. Полученное значение параметра U для атомов Ta составляет 1.35 эВ. Расчеты проводились с использованием равномерной сетки *k*-точек 3 × 3 × 3 в зоне Бриллюэна при энергии отсечки равной 35 Ry.

4. СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АМОРФНОГО Ta₂O₅ ПО ДАННЫМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В 4*f*-спектрах Ta исходной поверхности пленки наблюдается характерный дублет 4*f*_{7/2}–4*f*_{5/2}, интегральные интенсивности линий которого соотносятся как 4:3 (рис. 1). Спин-орбитальное расщепление, разница значений энергии связи 4*f*_{7/2} и 4*f*_{5/2} Ta, составляет 1.89 эВ. Энергия связи 4*f*_{7/2} составляет 26.05 эВ, что характерно для ионов Ta⁵⁺ в кисло-

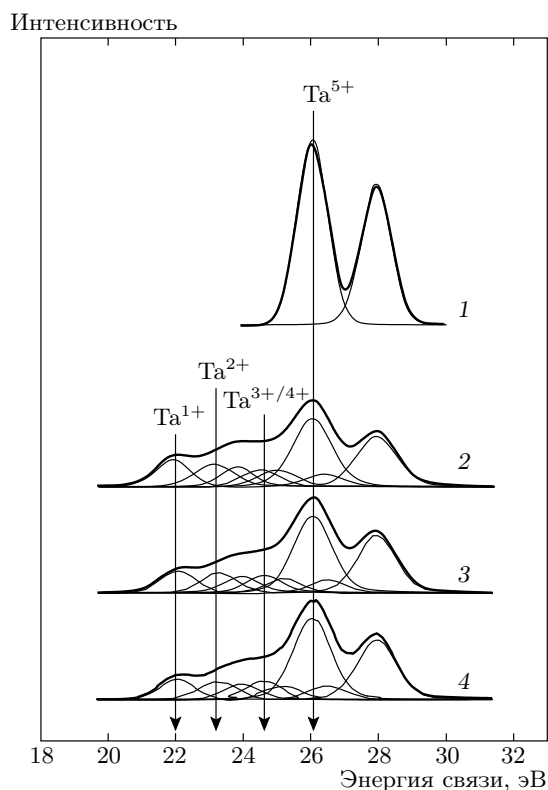


Рис. 1. 4f-спектры Ta, полученные до (1) и после (2, 3, 4) ионного травления пленки Ta₂O₅/Si в течение соответственно 5, 15 и 35 мин

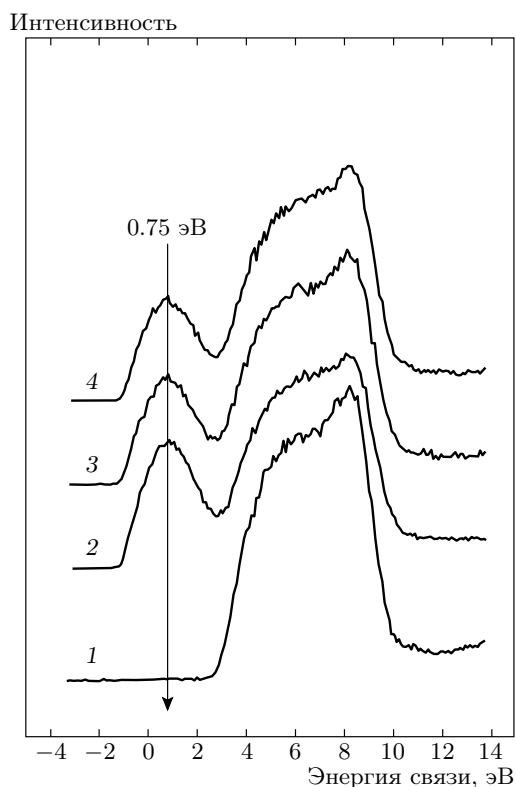


Рис. 2. Спектры валентной зоны, полученные до (1) и после (2, 3, 4) ионного травления пленки Ta₂O₅ в течение соответственно 5, 15 и 35 мин. Спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих 4f-спектров Ta

родном окружении. Калибровка шкалы энергий связи производилась по 1s-линии углерода, входящего в состав поверхностных углеводородных примесей ($E_b = 284.8$ эВ). Для ионов Ta⁵⁺ в структуре Ta₂O₅ в работе [4] приводятся близкие значения энергии связи 4f_{7/2} в пределах 26.2–26.3 эВ.

После облучения поверхности пленки ионами Ag⁺ в 4f-спектрах Ta появляются дополнительные линии в области меньших энергий связи, что свидетельствует о частичном восстановлении тантала (образование вакансий кислорода) в результате воздействия ионов Ag⁺ высокой энергии. Разложение спектров на индивидуальные составляющие позволяет выделить в данном случае четыре состояния тантала, характеризующиеся значениями энергии связи 4f_{7/2} в пределах 22.0 ± 0.1 эВ, 23.2 ± 0.1 эВ, 24.6 ± 0.1 эВ и 26.05 эВ (рис. 1). Результаты разложения представлены в табл. 1. Эти состояния можно определить как Ta¹⁺, Ta²⁺, Ta³⁺/Ta⁴⁺ и Ta⁵⁺. Таблица 1 показывает, что облучение Ta₂O₅ ионами Ag⁺ сопровождается обогащением поверхности танталом за счет образования поливакансий

кислорода. Ранее эффект частичного восстановления Ta₂O₅ (обогащения металлом) в ходе облучения ионами Ag⁺ наблюдался в работе [4]. При этом после длительного облучения методом РФЭС фиксировалось образование субоксидов тантала, в то время как образование металлического тантала не наблюдалось. Для сравнения, для тантала в металлическом состоянии энергия связи 4f_{7/2} составляет 21.3–21.7 эВ [29]. Ранее подобное обогащение металлом наблюдалось при облучении оксида циркония ZrO₂ ионами Ag⁺ [30, 31]. На рис. 2 представлены спектры валентной зоны, полученные до и после ионного травления пленки Ta₂O₅/Si. Как можно заметить, ионное травление приводит к появлению интенсивного пика выше потолка валентной зоны Ta₂O₅ на 2 эВ. В соответствии с работой [33], пики в этой области могут определяться фотоэмиссией электронов с 5d-уровня металлического тантала. Интенсивный пик 4f_{7/2} в области энергии 22.0 эВ относится к дефектам типа кислородных вакансий в

Таблица 1. Результаты разложения 4*f*-спектров Ta в Ta₂O₅, облученном ионами Ar⁺. В скобках указана доля ионов Ta в данном состоянии

Время облучения, мин	[O]/[Ta]	Ta ¹⁺	Ta ²⁺	Ta ^{3+/4+}	Ta ⁵⁺
0	2.30	—	—	—	26.05 (100 %)
5	1.35	21.93 (17.9 %)	23.13 (17.2 %)	24.51 (13.1 %)	26.05 (51.8 %)
15	1.55	22.06 (15.7 %)	23.29 (14.0 %)	24.62 (13.1 %)	26.05 (57.2 %)
35	1.53	22.05 (13.9 %)	23.27 (13.5 %)	24.60 (13.2 %)	26.05 (59.4 %)

структуре Ta₂O₅. Таким образом, облучение Ta₂O₅ ионами аргона сопровождается образованием вакансий и поливакансий кислорода.

5. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА БЕЗДЕФЕКТНОГО δ-Ta₂O₅

Элементарная ячейка δ-Ta₂O₅ принадлежит к гексагональной сингонии (пространственная группа *P6/mmm*) и содержит 14 базисных атомов (рис. 3) [19]. Равновесные значения постоянных решетки, рассчитанные в настоящей работе, а также экспериментальные и взятые из литературы значения, представлены в табл. 2. Установлено, что использование метода GGA+U не приводит к изменению постоянных решетки. Один атом Ta в элементарной ячейке координирован восемью атомами O, оставшиеся три атома Ta — шестью. Имеются четыре двукратно координированных атома кислорода

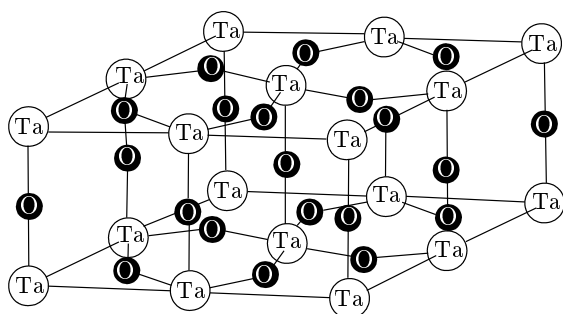


Рис. 3. Гексагональная 14-атомная ячейка δ-Ta₂O₅

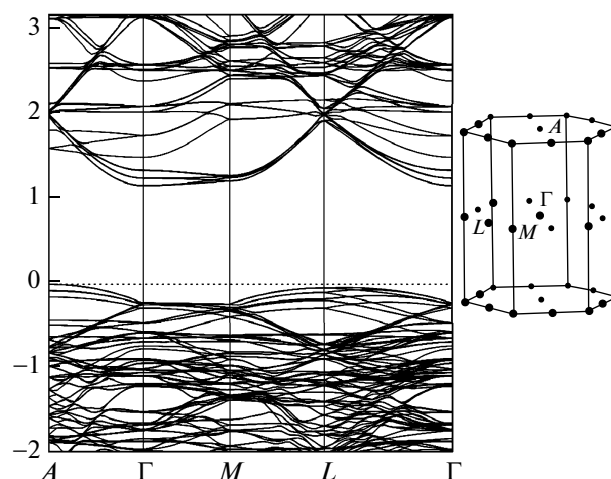


Рис. 4. Зонная диаграмма и зона Бриллюэна δ-Ta₂O₅ с выделенными точками симметрии. Нулевая энергия соответствует потолку валентной зоны

и шесть атомов кислорода, координированных трехкратно.

Рассчитанная вдоль высокосимметричных направлений в приближении GGA+U зонная диаграмма δ-Ta₂O₅ представлена на рис. 4. Расчеты в приближении GGA качественно повторяют диаграмму, рассчитанную в приближении GGA+U. По результатам расчетов δ-Ta₂O₅ является непрямозонным диэлектриком с потолком валентной зоны в точке A с координатами $\frac{2\pi}{a}(0, 0, 0.5)$ и дном зоны проводимости в центре зоны Бриллюэна. Аналогичный результат получен в работах [20, 21]. В табл. 2 приведены рассчитанные значения E_g и значения, взятые из литературы.

Таблица 2. Равновесные значения постоянных решетки элементарной ячейки и ширина запрещенной зоны δ -Ta₂O₅, рассчитанные в данной работе и других работах, а также соответствующие экспериментальные значения

Расчеты данной работы		Расчеты других работ		Эксперимент	
Постоянные решетки, Å	E_g , эВ	Постоянные решетки, Å	E_g , эВ	Постоянные решетки, Å	E_g , эВ
$a_{1,2} = 7.316$ $a_3 = 3.875$	1.20 (GGA) 1.31 (GGA+U)	$a_{1,2} = 7.120$ [20] $a_3 = 3.798$ $a_{1,2} = 7.338$ [21] $a_3 = 3.880$	1.18 [20] 1.06 [21]	$a_{1,2} = 7.248$ [4] $a_3 = 3.880$	4.2 [24, 32] (аморфная фаза)

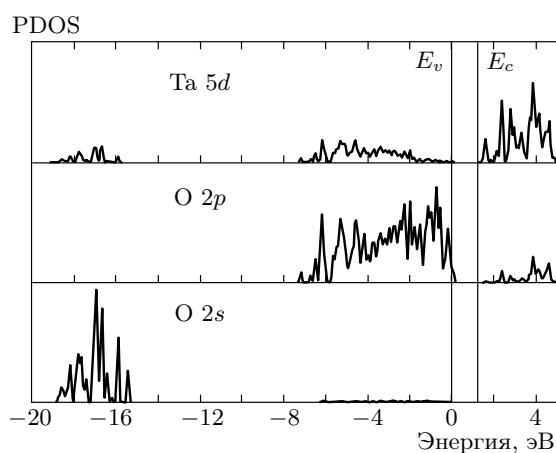


Рис. 5. Парциальная плотность состояний δ -Ta₂O₅. Нулевая энергия соответствует верху валентной зоны

В табл. 3 приведены значения максимальных и минимальных эффективных масс электронов m_e^* и дырок m_h^* в δ -Ta₂O₅, рассчитанных в приближениях GGA и GGA+U. Эффективные массы вычислены путем квадратичной аппроксимации закона дисперсии $E(\mathbf{k})$ вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Наблюдается сильная анизотропия эффективной массы электронов и дырок в кристалле.

Проведен расчет парциальных плотностей состояний (partial density of states, PDOS) δ -Ta₂O₅ в обоих приближениях. На рис. 5 приведена парциальная плотность состояний, рассчитанная в приближении GGA+U. Расчеты показывают, что верхняя валентная подзона формируется электронными 2p-состояниями O с примесью 5d-состояний Ta. Нижняя подзона сформирована в основном 2s-состояниями O. Зона проводимости формируется

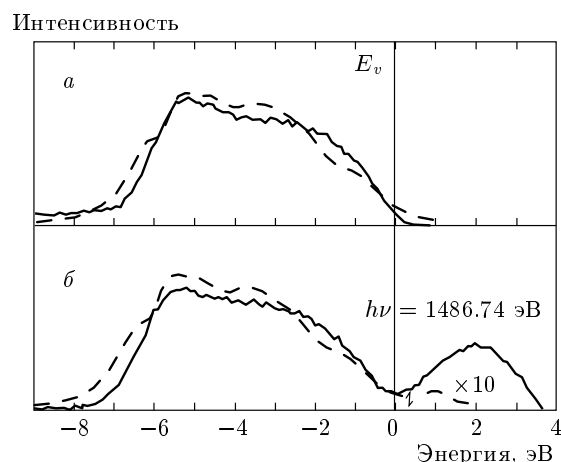


Рис. 6. Экспериментальный (сплошная кривая) и рассчитанный (штриховая кривая) РФЭС валентной зоны Ta₂O₅ необлученного (а) и облученного (б) аргоном

в основном 5d-состояниями Ta с примесью 2p-состояний O. Вклад 6s- и 6p-состояний Ta в формирование валентной зоны и зоны проводимости значительно меньше доли 5d-состояний Ta и в работе не приводится. На рис. 6а представлены экспериментальный и рассчитанный фотоэлектронные спектры валентной зоны Ta₂O₅. Расчетные спектры получены суммированием парциальных плотностей состояний валентных орбиталей с весовыми множителями, равными соответствующим сечениям фотоионизации, взятыми из работы [34]. Расчетные спектры уширены формулой Лоренца с полушириной $\sigma = 0.4$.

Таблица 3. Максимальные и минимальные эффективные массы электронов m_e^* и дырок m_h^* в δ -Ta₂O₅ с указанием соответствующих направлений в обратном пространстве, рассчитанные в приближениях GGA и GGA+U

Эффективные массы электронов, m_e^*/m_0		Эффективные массы дырок, m_h^*/m_0	
GGA	GGA+U	GGA	GGA+U
0.3Г → А	0.3Г → А	0.7А → Г	1.3А → Г
2.2Г → М	2.9Г → М	2.6А → L	1.6А → L

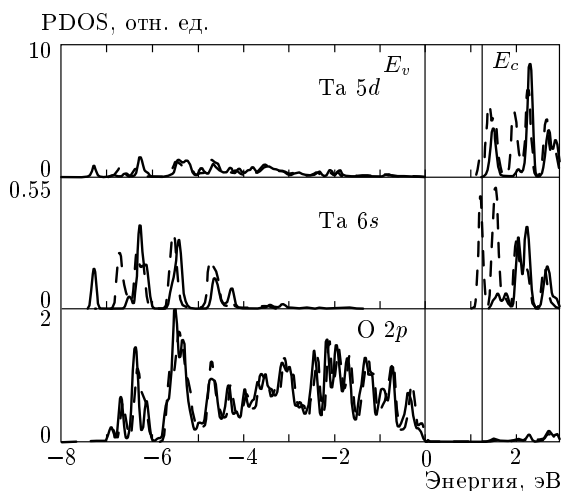


Рис. 7. Парциальная плотность состояний на атомах тантала и кислорода, ближайших к вакансии, рассчитанная в приближении GGA. Сплошная кривая — ячейка без дефекта, штриховая — с дефектом. Нулевая энергия соответствует потолку валентной зоны

6. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА δ -Ta₂O₅ С КИСЛОРОДНОЙ ВАКАНСИЕЙ

Для моделирования вакансий кислорода использовалась суперячейка из 168 атомов, полученная трансляцией примитивной ячейки размера $2 \times 2 \times 3$. Кислородная вакансия создавалась удалением одного атома кислорода в центре ячейки.

На рис. 7 и 8 представлены парциальные плотности состояний на атомах тантала и кислорода, ближайших к дефекту. Наличие кислородной вакансии в ячейке δ -Ta₂O₅ приводит к появлению в его запрещенной зоне дефектного уровня. В случае моделирования в приближении GGA дефектный уровень практически совпадает с дном зоны

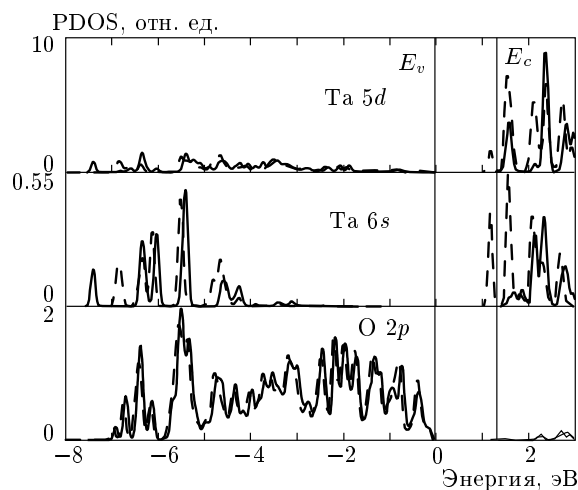


Рис. 8. То же, что и на рис. 7, в приближении GGA+U

проводимости (рис. 7), тогда как GGA+U дает дефектный уровень на 0.1 эВ отстоящий от дна зоны проводимости (рис. 8). Анализ расчетных парциальных плотностей состояний показывает, что дефектный уровень практически полностью формируется из 5*d*-состояний Ta с примесью 6*s*-состояний Ta. В 2*p*-спектрах O дефектные пики не наблюдаются.

На рис. 6б представлены экспериментальный РФЭС аморфной пленки Ta₂O₅, облученной аргоном, и расчетный спектр для δ -Ta₂O₅ с вакансией кислорода. При облучении ионами аргона в запрещенной зоне оксида тантала возникает пик выше потолка валентной зоны на 2 эВ. Расчет дает значение пика на расстоянии 1.2 эВ. Такое несоответствие в положениях пиков объясняется тем, что в облученных пленках помимо моновакансии кислорода могут присутствовать поливакансии. Поэтому соответствие экспериментального и расчетного спектров можно считать удовлетворительным в рамках предложенной модели.

Для выяснения способности вакансии кислорода в δ -Ta₂O₅ захватывать носители заряда вычислены энергии локализации электронов и дырок на дефекте. Выигрыш в энергии при захвате электрона $\Delta\varepsilon^e$ и дырки $\Delta\varepsilon^h$ на дефект определяется по формулам

$$\Delta\varepsilon^e = [E_{perfect}^{q=-1} - E_{perfect}^{q=0}] - [E_{defect}^{q=-1} - E_{defect}^{q=0}],$$

$$\Delta\varepsilon^h = [E_{perfect}^{q=+1} - E_{perfect}^{q=0}] - [E_{defect}^{q=+1} - E_{defect}^{q=0}].$$

В приведенных формулах $E_{perfect}^{q=0}$, $E_{perfect}^{q=-1}$ и $E_{perfect}^{q=+1}$ — полные энергии соответственно нейтральной, отрицательно и положительно заряженных без-

Таблица 4. Энергии локализации электронов и дырок на кислородной вакансии в δ -Ta₂O₅, рассчитанные в приближениях GGA и GGA+U

Тип расчета	ε^e , эВ	ε^h , эВ
GGA	0.23	1.36
GGA+U	0.3	1.75

дефектных суперячеек, $E_{defect}^{q=0}$, $E_{defect}^{q=-1}$ и $E_{defect}^{q=+1}$ — полные энергии соответственно нейтральной, отрицательно и положительно заряженных суперячеек с дефектом.

Энергии локализации носителей приведены в табл. 4. Результаты расчетов показывают, что вакансия кислорода является центром локализации (ловушкой) для электронов и для дырок. Этот результат находится в противоречии с экспериментами по транспорту заряда в структурах Si-Ta₂O₅-Al [24]. В этих экспериментах было установлено, что в аморфном Ta₂O₅ перенос заряда осуществляется электронами, дырки не дают вклада в проводимость Ta₂O₅. Это противоречие объясняется тем, что барьер для электронов на границе Si-Ta₂O₅ составляет величину 0.8 эВ, а барьер для дырок — величину 2.3 эВ [35]. Из-за большого значения величины дырочного барьера вероятность инжекции дырок из кремния в Ta₂O₅ мала по сравнению с вероятностью инжекции электронов. Поэтому в проводимости Ta₂O₅ доминируют электроны. Это обстоятельство не исключает наличия дырочных ловушек в Ta₂O₅.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитана электронная структура δ -Ta₂O₅, являющегося непрямым диэлектриком. Ширина запрещенной зоны в приближении GGA составляет 1.20 эВ и в приближении GGA+U — 1.31 эВ. Рассчитаны минимальные и максимальные эффективные массы электронов и дырок в кристалле δ -Ta₂O₅. Наблюдается сильная анизотропия эффективной массы электронов и дырок в кристалле.

Изучены зарядовые состояния кислородной вакансии в кристалле δ -Ta₂O₅. Установлено, что учет кулоновского взаимодействия дает более глубокий дефектный уровень, связанный с вакансией кислорода. Обнаружено, что вакансия кислорода является центром локализации для дырок и электронов. Расчетные спектры показывают удовлетворительное качественное соответствие с экспериментальными

фотоэлектронными спектрами облученных Ag⁺ пленок Ta₂O₅.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-07-00531а) и в рамках интеграционного проекта № 70 СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. I. Kingon, J.-P. Maria, and S. K. Streiffer, *Nature* **406**, 1032 (2000).
2. R. M. Wallace and G. D. Wilk, *Critic. Rev. Sol. St. Mater. Sci.* **28**, 231 (2003).
3. J. Robertson, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28**, 265 (2004).
4. N. Terao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **6**, 21 (1967).
5. N. Novkovski and E. Atanassova, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 152104 (2005).
6. E. Atanassova and D. Spassov, *Appl. Surf. Sci.* **135**, 71 (1998).
7. P. C. Joshi and M. W. Cole, *J. Appl. Phys.* **86**, 871 (1999).
8. L. I. Maissel, R. Glang eds., *Handbook of Thin Films* **16**, 17 (1970).
9. J.-Y. Kim, M. C. Nielsen, E. J. Rymaszewski et al., *J. Appl. Phys.* **87**, 1448 (2000).
10. G. S. Oehrlein, F. M. d'Heurle, and A. Reisman, *J. Appl. Phys.* **55**, 3715 (1984).
11. M. Hiratani, S. Kimura, T. Hamada et al., *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2433 (2002).
12. В. А. Гриценко, К. А. Насыров, Д. В. Гриценко и др., *ФТП* **39**, 748 (2005).
13. Y. Roizin and V. A. Gritsenko, *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*, ed. by M. R. Baklanov, M. Green, K. Maex, Wiley & Sons, Chippenham, UK (2007).
14. Т. В. Перевалов, В. А. Гриценко, *УФН* **180**, 587 (2010).
15. X. Wang, J. Liu, W. Bai et al., *IEEE Trans. Electron Devices* **51**, 597 (2004).
16. X. Wang and D.-L. Kwong, *IEEE Trans. Electron Devices* **53**, 78 (2005).
17. N. C. Stephenson and R. S. Roth, *Acta Crystallogr. B* **27**, 1037 (1971).

18. L. A. Aleshina and S. V. Loginova, *Crystallogr. Rep.* **47**, 415 (2002).
19. A. Fukumoto and K. Miwa, *Phys. Rev. B* **55**, 11155 (1997).
20. B. R. Sahu and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **69**, 165202 (2004).
21. T. Gu, Z. Wang, T. Tada et al., *J. Appl. Phys.* **106**, 103713 (2009).
22. H. Sawada and K. Kawakami, *J. Appl. Phys.* **86**, 956 (1999).
23. R. Ramprasad, *J. Appl. Phys.* **94**, 5609 (2003).
24. V. A. Shvets, V. Sh. Aliev, D. V. Gritsenko et al., *J. Non-Cryst. Sol.* **354**, 3025 (2008).
25. P. Giannozzi et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
26. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
27. W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
28. M. Cococcioni and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **71**, 035105 (2005).
29. C. Guillot, P. Roubin, J. Lecante et al., *Phys. Rev. B* **30**, 5487 (1984).
30. C. Morant and J. M. Sanz, *Phys. Rev. B* **45**, 1391 (1992).
31. C. Morant, A. Fernandez, A. R. Gonzalez-Elipe et al., *Phys. Rev. B* **52**, 11711 (1995).
32. J. Y. Zhang, Q. Fang, and Q. I. W. Boyd, *Appl. Surf. Sci.* **138-139**, 320 (1999).
33. F. J. Himpsel, J. F. Morar, F. R. McFeely et al., *Phys. Rev. B* **30**, 7236 (1984).
34. J.-J. Yeh, *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Section and Asymmetry Parameters*, Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam (1993).
35. B. C.-M. Lai, J.-C. Yu, and J. Y.-M. Lee, *IEEE Electron Dev. Lett.* **22**, 221 (2001).