

Тема работы

Атомная и электронная структура легированного оксида гафния.

Состав коллектива

1. Ковзик Валерия Михайловна, магистрант НГУ, ведущий инженер ИФП СО РАН
2. Перевалов Тимофей Викторович, к.ф.-м.н., с.н.с. ИФП СО РАН.

Информация о гранте

-

Научное содержание работы:

1. Постановка задачи

Исследование с позиции первопринципного моделирования атомной и электронной структуры HfO_2 , легированном иттрием и алюминием. Изучение влияния легирующей примеси на электронную структуру дополнительной вакансии кислорода, выяснение способности такой вакансии участвовать в транспорте заряда.

2. Современное состояние проблемы

Эмпирически установлено, что легирование HfO_2 различными металлами в ряде случаев приводит к улучшению характеристик ячеек RRAM (мемристоров) и FRAM: уменьшение напряжения формовки, увеличение окна памяти и увеличение числа циклов перепрограммирования. Перспективными элементами для легирования HfO_2 являются Al и Y. Считается, что легирование HfO_2 металлами третьей группы приводит к созданию и/или облегчению генерации вакансий кислорода в оксиде. Для выяснения механизмов влияния легирующей примеси на свойства элементов RRAM и FRAM необходимо установить атомную и электронную структуру легированного HfO_2 , в том числе с вакансиями кислорода. В существующих теоретических работах используются две, простые, однако некорректные модели структуры легированного HfO_2 : либо это суперячейка HfO_2 , в которой один атом Hf замещается атомом примеси, либо суперячейка HfO_2 , в которой примесь замещает два атома Hf и между ними создаётся вакансия кислорода. Как было показано в нашей предыдущей работе по изучению $\text{HfO}_2:\text{La}$, такие конфигурации не являются оптимальными. Выбор различных моделей структур может привести к качественно противоположным результатам.

Таким образом, цель настоящей работы состоит в изучении атомной и электронной структуры вакансий кислорода в легированном (Al, Y) оксиде гафния. Исследование включает в себя, во-первых, определение оптимальных с точки зрения энергетической выгоды атомных структур HfO_2 , легированного Al, Y. Во-вторых, установление влияния легирующей примеси на формирование вакансий кислорода. В-третьих, моделирование электронной структуры вакансий кислорода в различных зарядовых состояниях.

3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Расчёты проводятся в рамках теории функционала плотности в программе Quantum ESPRESSO. Используется приближение периодической 3D ячейки, суть которого в том, что ячейка транслируется по всему пространству, моделируя бесконечный кристалл. Волновые функции валентных электронов раскладываются по плосковолновому базису, а остов учитывается через псевдопотенциалы. В расчётах электронной структуры используется гибридный функционал B3LYP, который даёт близкое к экспериментальному значение ширины запрещённой зоны HfO_2 (5.8 эВ). Расчёты структурной релаксации проводились с

использованием стандартной ТФП с обменно-корреляционным функционалом PBEsol. Объектом исследования является 96-атомная суперячейка HfO_2 , полученная трансляцией примитивной ячейки, в которую добавляются атомы примеси и вакансии кислорода (V_o). V_o необходима для зарядовой компенсации системы. Оптимальная структура находится путём рассмотрения всех возможных замещений двух атомов Hf на два атома Al (Y) при фиксированном положении вакансии кислорода. После расчётов полной структурной релаксации выбираются структуры с минимальной полной энергией. Для суперячейки из 96 атомов два атома примеси, замещающие гафний, отвечают концентрации легирования примерно 2 атомных процента. Данная концентрация соответствует типичному уровню легирования реальных плёнок HfO_2 , используемых в устройствах памяти.

4. Полученные результаты

1. Найдены оптимальные структуры оксида гафния, легированного Al и Y, и установлено, оптимальное положение дополнительной нейтральной вакансии (V^o) и дважды положительно заряженной вакансии (V^{o++}) в этих структурах (рис.1). В $\text{HfO}_2:\text{Al}/\text{HfO}_2:\text{Y}$ атомы примеси удалены друг от друга на расстояние 3.8/5.8 Å, а компенсирующая V_o находится вблизи одного из атомов примеси. В $m\text{-HfO}_2:\text{Y}$ дополнительная вакансия является 3-координированной (3-с) и находится вблизи атома примеси, отдалённого от компенсирующей вакансии V_o . Для $\text{HfO}_2:\text{Al}$ оптимальное положение V^o является 4-с, а V^{o++} - 3-с, как это имеет место в чистом HfO_2 , причём оба типа V^o располагаются вблизи одного из Al.

При добавлении одного/двух электронов в $\text{HfO}_2:\text{Y}$ в запрещённой зоне формируется уровень глубины около 2 эВ, что на 1 эВ больше, чем в чистом HfO_2 (рис. 2). Оказывается, эти электроны локализируются не на добавленной V^o , а на V_o , участвующей в зарядовой компенсации примеси. Обе вакансии являются нейтральными и располагаются вблизи атомов примеси, которые имеют избыточный отрицательный заряд, что затрудняет захват новых электронов на эти вакансии ввиду кулоновского отталкивания. Данный механизм объясняет уменьшение проводимости плёнок HfO_2 при их легировании Y. Для $\text{HfO}_2:\text{Al}$ добавленный в суперячейку электрон локализуется именно на добавленной V^o , поскольку она даёт более глубокий уровень. Такие V^o в $\text{HfO}_2:\text{Al}$ участвуют в электронной проводимости плёнок с большей

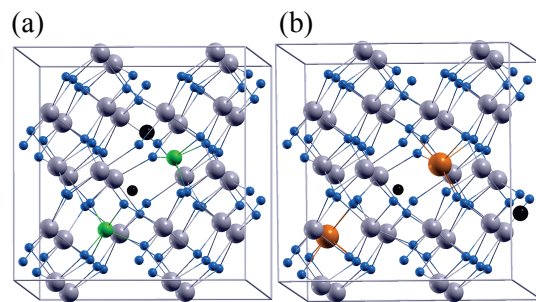
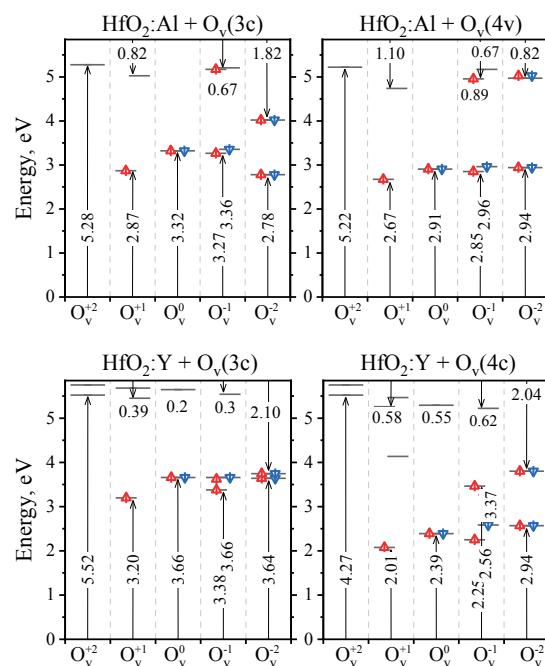


Рис.1. Суперячейки $m\text{-HfO}_2:\text{Al}$ (a) и $m\text{-HfO}_2:\text{Y}$ (b) с двумя положительно заряженными вакансиями O. Положения удалённых атомов O выделено чёрным: компенсирующая вакансия (малый шар примерно в центре), дополнительная вакансия (большой шар). Положение дополнительной вакансии найдено по принципу минимума энергии формирования. Серый цвет - Hf, синий - O, зелёный - Al, оранжевый - Y.



вероятностью, чем в $\text{HfO}_2:\text{Y}$. Вероятно, поэтому Al чаще используется в задачах улучшения характеристик мемристоров на основе HfO_2 .

Установлено, что для Al и Y, для любой из трёх кристаллических фаз HfO_2 (m, oI или of) формирование компенсирующей V_O за счёт перемещения одного из узловых атомов O в некоторое междуузельное положение энергетически выгодно: полная энергия суперячейки при формировании пары Френкеля ($\text{O}_\text{i} + \text{V}_\text{O}^{++}$) уменьшается. Такой переход либо происходит автоматически в результате структурной релаксации (выталкивания O атомами примеси), либо требует преодоления энергетического барьера 0.15 - 0.85 эВ (рис. 3).

Рис. 2. Положение и заселённость уровней Кона-Шема в запрещённой зоне, обусловленные трёх- (3c) и четырёх- (4c) координированной вакансией O: (a) в $\text{HfO}_2:\text{Al}$, (b) в (d) $\text{HfO}_2:\text{Y}$, при добавлении в суперячейки заряда q ($q=+2, +1, 0, -1, -2$).

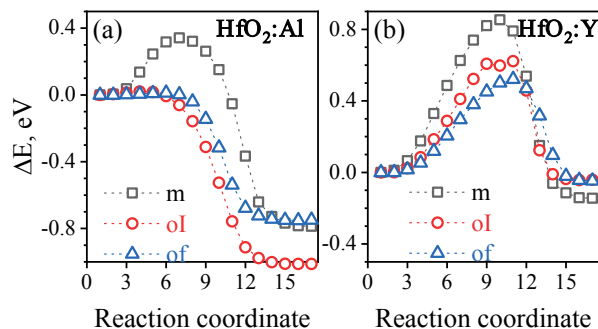


Рис.3. Энергетический барьер для перехода атома O из узла решётки 96-атомной суперячейки m-, oI- и of- HfO_2 , в которой пара атомов примеси Al (a), Y (b) находится в оптимальном положении в некоторое междуузельное положение.

5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

-