

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

Грант РФФИ № 22-22-00634 «Влияние легирующей примеси на атомную и электронную структуру оксида гафния и свойства мемристоров на его основе: первопринципное моделирование» (2022-2023 годы), руководитель – Перевалов Тимофей Викторович

Научное содержание работы:

1. Постановка задачи

Исследование с позиции первопринципного моделирования электронной структуры HfO_2 , легированном лантаном. Определение влияния легирующей примеси на атомную и электронную структуру вакансий кислорода в HfO_2 .

2. Современное состояние проблемы.

Известно, что легирование HfO_2 лантаном улучшает характеристики ячеек резистивной (RRAM) и сегнетоэлектрической (FRAM) памяти: уменьшает напряжение формовки, увеличивает окно памяти и увеличивает число циклов перепрограммирования. 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. Данному вопросу посвящён ряд работ в рамках первопринципного моделирования. Недостатком существующих исследований является использование в расчётах неоптимальной модельной структуры легированного HfO_2 . Исследуется либо HfO_2 , в котором один атом Hf замещается атомом примеси, что даёт парамагнитный дефект, либо HfO_2 , в котором создаётся вакансия кислорода и La замещает два атома Hf вблизи вакансии. Согласно проведённым исследованиям, такая конфигурация не является оптимальной. Атомная и электронная структура вакансий кислорода в легированном HfO_2 также зависит от структурной модели оксида. В частности, выбор различных моделей структур приводит к качественно противоположным результатам: в одних работах утверждается, что La подавляет формирование вакансий кислорода в HfO_2 , в других, напротив, облегчает.

Таким образом, в задачи настоящего исследования входит, во-первых, определение оптимальной с точки зрения энергетической выгодности атомной структуры HfO_2 , легированного La. Во-вторых, выяснение роли La в стабилизации сегнетоэлектрической фазы HfO_2 . В-третьих, установление влияния легирующей примеси на формирование вакансий кислорода.

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 La при фиксированном положении вакансии кислорода. После расчётов полной структурной релаксации выбираются структуры с минимальной полной энергией. Для суперячейки из 96 атомов два атома La, 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 La. В найденной суперячейке моноклинной фазы HfO_2 , легированного La, ($m\text{-HfO}_2\text{:La}$) атомы примеси удалены друг от друга на расстояние 5.8 Å, а V_O находится вблизи одного из La. Данная структура отлична от описанных в литературе и её полная энергия ниже. Полученный результат справедлив и для меньшей концентрации примеси, а также для трёх орторомбических фаз и тетрагональной фазы HfO_2 . Найденное положение атомов La обладает такой особенностью, что даже если в расчётной структуре отсутствует вакансия кислорода, то атомы La создают её сами за счёт выталкивания атома кислорода в междоузлие. При такой релаксации энергия системы уменьшается на 0.62 эВ.

2. Спектры TDOS для структур m -, of -, oI -, oII -, $t\text{-HfO}_2$ и $\text{HfO}_2\text{:La}$ показывают, что электронные структуры различных фаз $\text{HfO}_2\text{:La}$ качественно близки друг к другу. La приводит к образованию La 5p пика при энергии около 14 эВ ниже потолка валентной зоны. Для найденных структур уровни дефектов в запрещённой зоне отсутствуют. Рассчитанная электронная структура для оптимального $\text{HfO}_2\text{:La}$ качественно отличается от рассчитанной с использованием конфигурации дефекта в виде двух близкорасположенных лантанов и V_O между ними, которые приводят к образованию незаполненного уровня примерно на 0,5–1,0 эВ ниже дна зоны проводимости. Для оптимальных m -, oII - $\text{HfO}_2\text{:La}$ можно наблюдать появление пустых состояний, которые почти совпадают с положением дна зоны проводимости. Смещение дна зоны проводимости в результате легирования La наблюдается для трёх фаз (oI -, of - и t -), для которых ширина запрещённой зоны идеальных кристаллов больше.

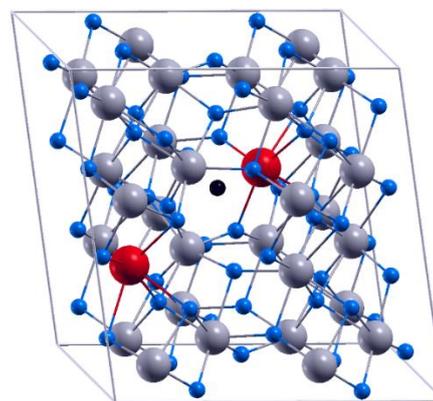


Рис.1. Суперячейка из 95 атомов оптимальной структуры $m\text{-HfO}_2\text{:La}$. Серый цвет – Hf, синий – O, красный – La, чёрный – вакансия O (удалённый атом O).

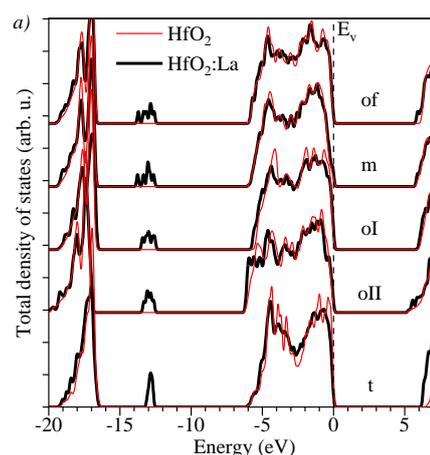


Рис. 2. Полная плотность состояний для m -, of -, oI -, oII - и $t\text{-HfO}_2$ (красные линии) и HfO_2 с содержанием La 2,1 ат. % (чёрные линии). За ноль принято положение потолка валентной зоны.

3. Для пяти кристаллических фаз HfO_2 и $\text{HfO}_2\text{:La}$ рассчитаны зависимости энтальпии от величины внешнего давления и, таким образом, построены диаграммы фазовой стабильности. Легирование La изменяет диаграмму фазовой стабильности HfO_2 лишь количественно. Легирование La приводит к существенному уменьшению величины давления, при котором сегнетоэлектрическая фаза становится более выгодной, чем моноклинная. Однако если наложить на эту диаграмму аналогичные зависимости для фаз оксида гафния oI и oII, можно видеть, что с ростом давления после моноклинной фазы энергетически выгодной становится oI фаза, а затем oII. Таким образом, сегнетоэлектрическая фаза HfO_2 не стабилизируется в виде объёмного кристалла за счёт внешнего давления и легирования лантаном.

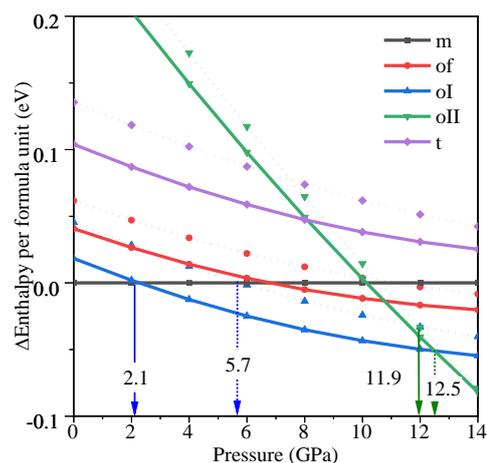


Рис.3. Энтальпия различных фаз HfO_2 (of-, oI-, oII и t-) относительно моноклинной (m-) как функция внешнего гидростатического давления для идеального HfO_2 (пунктир) и HfO_2 с содержанием La 2,1 ат. % (сплошные линии).

5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

- [1] 84.V. M. Kovzik, T. V. Perevalov, D. R. Islamov, Optimal Structure of Lanthanum-Doped Hafnium Oxide: First-Principle Modeling, IEEE 23rd Int. Conf. Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM), pp. 11-14, (2022).
DOI: 10.1109/EDM55285.2022.9855173
Импакт-фактор 0