

УДК 537.226

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГАФНИЯ

© 2023 г. Я. И. Шарифуллина^{1, *}, И. И. Гумарова^{1, 2}, Р. Ф. Мамин^{1, 2}, О. В. Недопекин¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

²Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: janesharifullina@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 26.12.2022 г.

Представлены результаты *ab initio* расчетов объемных структур и тонких пленок оксида гафния, а также гетероструктур на основе оксида гафния в тетрагональной фазе и кремния. Изучены их структурные и электронные свойства. Рассмотрены спектры плотности состояний, проведен анализ полученных результатов, а также выполнено сравнение некоторых из них с ранее полученными данными (для изученных систем).

DOI: 10.31857/S0367676522701034, EDN: MDCZEP

В последние годы HfO_2 активно изучается, главным образом, из-за его потенциального применения в качестве диэлектрика с высоким значением приведенной диэлектрической проницаемости в полевых транзисторах металл-оксид-полупроводник (МОП). В 2007 г. корпорация Intel внедрила оксид гафния HfO_2 в качестве диэлектрика затвора в кремниевых устройствах семейства Intel Core™ вместо оксида кремния SiO_2 [1]. Это событие получило широкое признание как краеугольный камень в микроэлектронике. Кроме того, оксид гафния (чистый, легированный или с дефицитом кислорода) в определенной кристаллической конфигурации обладает сегнетоэлектрическими свойствами и используется в современных устройствах сегнетоэлектрической оперативной памяти (FeRAM) [2–5] в самой коммерчески успешной и распространенной на сегодняшний день концепции сегнетоэлектрической памяти, а также привлекает дополнительный интерес в качестве перспективного и наиболее оптимального по всем параметрам сегнетоэлектрика для других архитектур сегнетоэлектрической памяти, таких как сегнетоэлектрический полевой транзистор (FeFET) [6–10] и сегнетоэлектрический туннельный переход (FTJ) [11–14].

Сегнетоэлектричество тесно связано с кристаллической структурой: а именно, только нецентросимметричные пространственные группы могут проявлять пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства [15]. Все ранее распро-

страненные и зарегистрированные объемные фазы HfO_2 (пространственные группы $P4_2/nmc$, $Fm3m$, $P2_1/c$, $Pbca$, $Pbcm$) являются центросимметричными и, следовательно, не могут быть сегнетоэлектриками.

Впервые, сегнетоэлектричество было обнаружено в легированных кремнием Si тонких пленках HfO_2 толщиной 10 нм и с менее чем 4% примеси Si [16]. Наблюдаемое сегнетоэлектричество было предписано образованию полярной орторомбической фазы, $Pca2_1$. Эта *o*-фаза была впервые идентифицирована в керамике ZrO_2 , легированной магнием Mg [17], который структурно и химически аналогичен HfO_2 .

HfO_2 может принимать различные кристаллические структуры в твердом состоянии и обладать различными физическими свойствами, зависящими от симметрии кристалла. Связь между атомным смещением и свойствами фазы играет чрезвычайно важную роль для лучшего понимания применения HfO_2 в производстве усовершенствованных электронных устройств.

В настоящей работе проводится исследование четырех полиморфных модификаций HfO_2 : тетрагональной $P4_2/nmc$ (*t*-фаза), кубической $Fm3m$ (*c*-фаза), моноклинной $P2_1/c$ (*m*-фаза) и орторомбической $Pca2_1$ (*o*-фаза). Элементарные ячейки рассмотренных в данной работе соединений представлены на рис. 1а. Для этих фаз были произведены расчеты по определению: параметров

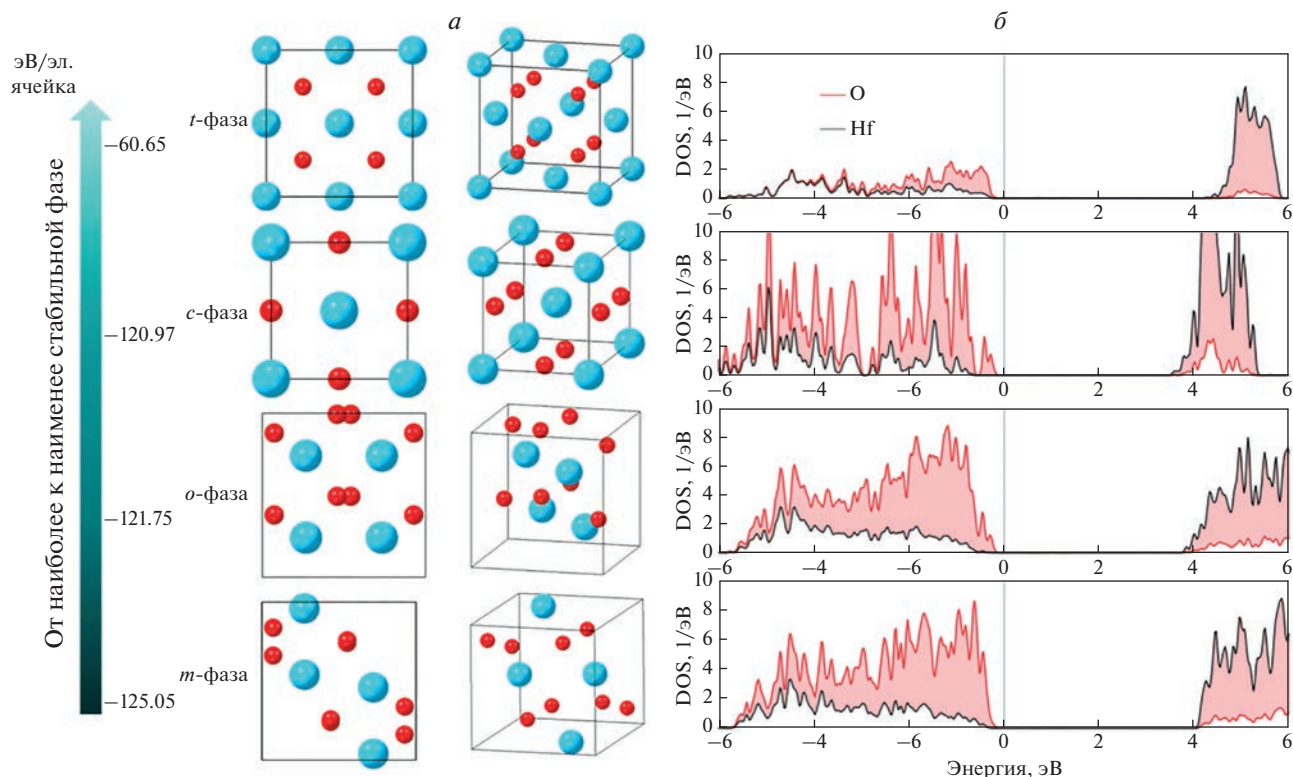


Рис. 1. Элементарные ячейки каждой из четырех исследуемых фаз объемной структуры оксида гафния, синим цветом выделены атомы гафния, красным — атомы кислорода (а). Спектры плотностей состояний для каждой из четырех фаз оксида гафния, объемная структуры (б).

решеток, энергий образования и спектров плотности состояний (DOS, density of states). Моделирование проводилось с использованием метода теории функционала плотности (DFT) и приближения обобщенного градиента для описания обменно-корреляционной энергии [18].

Для того чтобы определить параметры моделирования, сначала были проделаны расчеты для объемных структур, для которых уже имеются данные в теоретических и экспериментальных статьях [19–21]. Моделирование и исследование всех четырех полиморфных модификаций оксида гафния были сделаны с помощью платформы для моделирования Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) [22–24], являющейся частью программного пакета MedeA® Materials Design [25]. Расчеты были произведены с поправкой $+U$, выбранной равной 2 эВ, для состояния Hf 5*d*, которая позволяет улучшить описание электронных свойств HfO₂ в объемных и сложных конфигурациях. Для расчетов объемных структур ограничение по энергии было выбрано $E_{\text{cutoff}} = 400$ эВ, остаточные силы — 0.05 эВ/Å, параметр сходимости — $1 \cdot 10^{-5}$ эВ, а зона Бриллюэна была разделена с помощью сетки $3 \times 3 \times 3$.

Чтобы убедиться в надежности принятого вычислительного метода DFT + U , было проведено прямое сравнение с экспериментальными данными, а также с ранее выполненными расчетами. По данным в таблице 1 можно сделать вывод о том, что метод DFT + U с $U = 2$ эВ несущественно влияет на рассчитанные значения постоянных решеток. При больших значениях U и учете p -электронов кислорода размеры увеличиваются на 0.2 Å, что приводит к результатам, отклоняющимся от экспериментальной тенденции [26].

Полученные результаты показали, что выбранные нами параметры являются оптимальными для системы HfO₂ для получения параметров решетки в хорошем согласии с экспериментальными значениями, однако помимо параметров решетки следовало также проверить, соответствует ли ширина запрещенной зоны ранее полученным результатам.

Энергетическая запрещенная зона вычисляется по зависимости плотности состояний от общей энергии, как разница между нижней частью зоны проводимости и верхней частью валентной зоны. Полученные спектры плотности состояний для каждой из четырех структур HfO₂ представлены на рис. 1б. Данные о ширине запрещенной зоны и энергии связи приведены в табл. 2.

Таблица 1. Параметры решетки четырех различных объемных структур оксида гафния

Фаза	Параметры решетки, Å (PBE-GGA+U)	Параметры решетки, Å (PBE-GGA) [26]	Параметры решетки, Å (PBE-GGA, $U_{Hf} = 6$ эВ, $U_O = 4$ эВ) [26]	Параметры решетки, Å (эксперимент) [19–21]
Моноклинная,	$a = 5.13$ $b = 5.20$ $c = 5.29$	$a = 5.07$ $b = 5.13$ $c = 5.29$	$a = 5.28$ $b = 5.28$ $c = 5.43$	$a = 5.07$ $b = 5.14$ $c = 5.29$
Кубическая	$a = b = c = 5.07$	$a = b = c = 5.06$	$a = b = c = 5.28$	$a = b = c = 5.08$
Тетрагональная	$a = b = 5.07$ $c = 5.14$	$a = b = 5.06$ $c = 5.22$	$a = 5.21,$ $b = 5.32$ $c = 5.42$	$a = b = 5.06$ $c = 5.2$
Орторомбическая	$a = 5.26$ $b = 5.05$ $c = 5.07$	$a = 5.23$ $b = 5.01$ $c = 5.05$	$a = 5.41$ $b = 5.22$ $c = 5.25$	$a = 5.23$ $b = 5.00$ $c = 5.05$

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны каждой из четырех различных объемных структур оксида гафния

Фаза	Ширина запрещенной зоны, эВ ($U = 2$ эВ)	Ширина запрещенной зоны, эВ ($U_{Hf} = 6$ эВ, $U_O = 2$ эВ) [26]	Ширина запрещенной зоны, эВ (без учета U) [26]	Энергия VASP, эВ
Моноклинная	4.14	5.24	3.79	–122.05
Кубическая	3.80	4.76	3.42	–120.97
Тетрагональная	4.46	6.06	4.03	–60.65
Орторомбическая	4.35	5.67	4.01	–121.71

Наибольшей шириной запрещенной зоны обладает тетрагональная фаза с пространственной группой $P4_2/nmc$, в то время как запрещенная зона кубической фазы — самая узкая, и общая тенденция хорошо согласуется с опубликованными данными [26].

Ширина запрещенной зоны для оксида гафния по экспериментальным данным составляет от 5.6 до 5.8 эВ. Исходя из расчетов плотности состояний, следует, что примененная поправка $U = 2$ эВ в недостаточной мере подходит для измерений ширины запрещенной зоны. Однако качественно вид графиков плотности состояний совпадает с результатами, полученными ранее (с большим значением $U(Hf) = 6$ эВ для гафния, а также с учетом $U(O) = 4$ эВ для кислорода), из чего было принято решение использовать тот же параметр $U = 2$ эВ при дальнейших расчетах. К тому же расчеты с учетом U показывают лучшие результаты в сравнении с расчетами без корректирующего параметра.

Из вычислительных данных m -HfO₂ оказывается наиболее стабильной фазой (–122.05 эВ на элементарную ячейку) (рис. 2) (что наблюдается экспериментально), а фазы o - и c -HfO₂ были об-

наружены как низкоэнергетические системы со значениями энергии –121.71 и –120.97 эВ на элементарную ячейку соответственно. Фаза t -HfO₂ показала низкую энергию связи со значениями –60.65 эВ/элементарная ячейка.

Далее рассматриваются тонкие пленки оксида гафния в четырех разных фазах, тех же, что были выбраны при расчетах для объемного материала — моноклинной (рис. 2а), кубической (рис. 2б), тетрагональной (рис. 2в) и орторомбической (рис. 2г).

Тонкие пленки были получены с помощью добавления к объемной структуре вакуума с двух концов ячейки вдоль толщины пленки. Были рассмотрены структуры с 2, 3 и 4 слоями. Параметры структурной оптимизации и расчетов плотности состояний приведены в табл. 3. Используется та же поправка DFT + U : $U = 2$ эВ.

Параметры ячеек тонкопленочных структур представлены ниже, в табл. 4. Параметры a и b остались теми же, что и у объемных структур, параметр c теперь описывает толщину получившихся пленок.

Были проведены расчеты плотности состояний для каждой из кристаллических фаз. Численные данные зафиксированы в табл. 5.

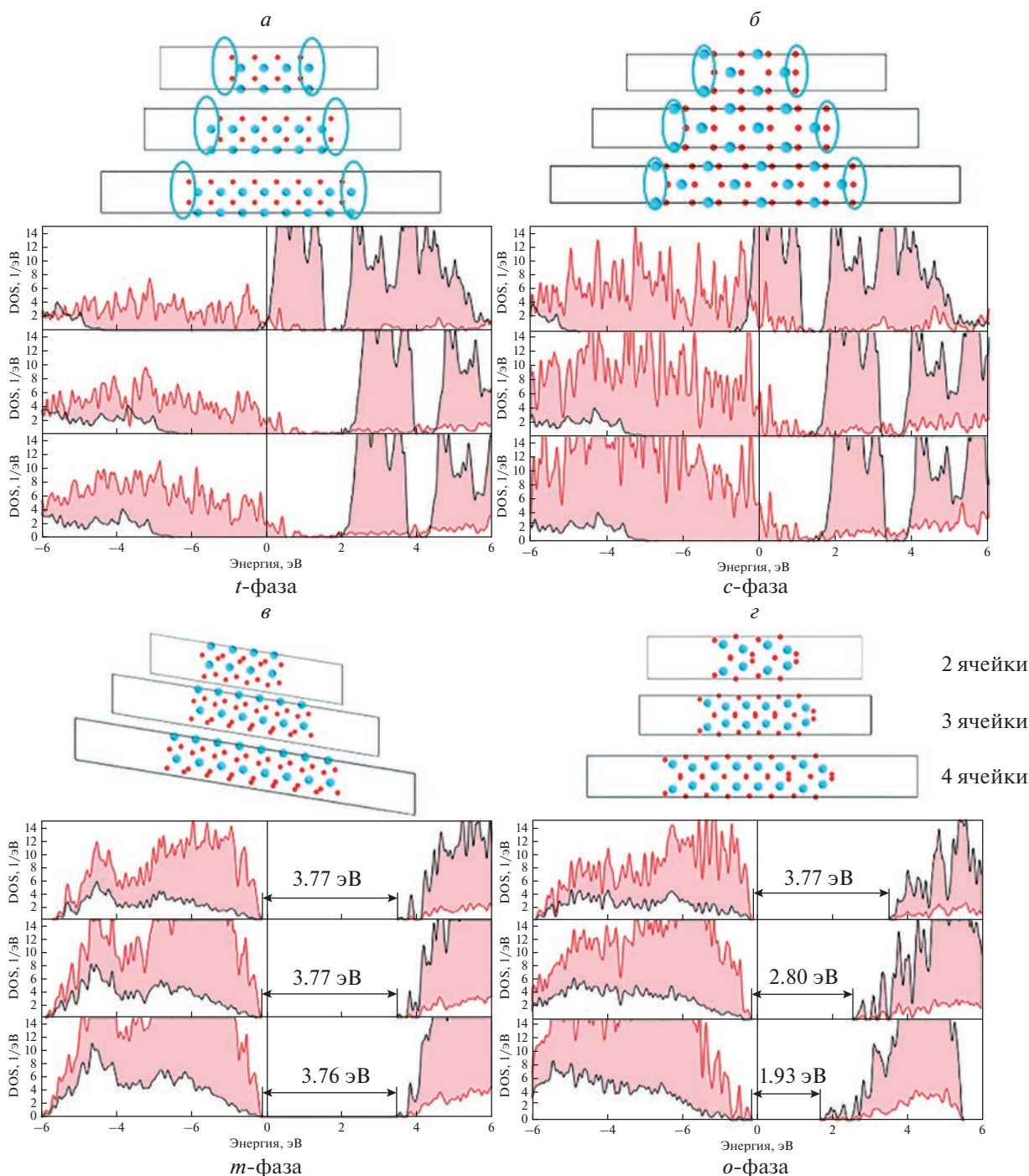


Рис. 2. Тонкие пленки тетрагональной фазы, структура и спектр плотности состояний. Голубым овалом выделены атомы, электроны которых ответственны за возникновение проводимости в пленке (а). Тонкие пленки кубической фазы (б). Тонкие пленки моноклинной фазы (в). Тонкие пленки орторомбической фазы (г).

Было обнаружено, что с увеличением толщины слоев энергия связи также увеличивается, так как чем больше (или объемнее) структура, тем сложнее разорвать связи между атомами и слоями. Перечисление от наиболее к наименее стабильной фазе – *m*-фаза, *o*-фаза, *c*-фаза и *t*-фаза;

данный порядок сохраняется при любом совпадающем количестве слоев. Такой же порядок наблюдался и у объемных структур.

Полученные графики плотности состояний для всех четырех фаз изображены на рис. 2. В случае орторомбической фазы запрещенная зона

Таблица 3. Параметры моделирования для тонких пленок оксида гафния

Базис	E_{cutoff} , эВ	k -Сетка	Метод интегрирования	Размытие, эВ/Å
Плоские волны	520	$5 \times 5 \times 1$	По Гауссу	0.05

Таблица 4. Структурные свойства тонких пленок оксида гафния

Фаза	Параметры a и b , Å	Кол-во слоев	Параметр c , (толщина пленки в Å)	Кол-во атомов в ячейке
Моноклинная	$a = 5.13$ $b = 5.20$	2	25	24
		3	35	36
		4	42	48
Кубическая	$a = 5.07$ $b = 5.07$	2	25	24
		3	30	36
		4	40	48
Тетрагональная	$a = 5.07$ $b = 5.07$	2	25	12
		3	30	18
		4	40	24
Орторомбическая	$a = 5.05$ $b = 5.25$	2	25	24
		3	30	36
		4	40	48

сужается с увеличением количества слоев. Запрещенная зона моноклинной фазы меняется незначительно.

Тетрагональная и кубическая модификации оказались проводящими. Для того, чтобы определить источник возникшей проводимости, была рассмотрена область на графике плотности состояний вблизи уровня Ферми (что соответствует 0 эВ на графике).

За проводимость в тетрагональной фазе отвечают атомы гафния и атомы кислорода, граничащие с вакуумом: появились оборванные кислородные связи, а следовательно — свободные электроны. Это произошло в результате моделирования структур. В случае напыления такой пленки эти связи могут закрыться за счет присутствия примесных атомов или дефектов.

Аналогичная ситуация с кубической фазой. Основная причина отсутствия запрещенной зоны

Таблица 5. Электронные свойства тонких пленок оксида гафния

Фаза	Число слоев	Ширина запрещенной зоны, эВ	Энергия VASP, эВ
Моноклинная	2	3.77	−229.51
	3	3.77	−346.69
	4	3.76	−463.92
Кубическая	2	—	−215.72
	3	—	−331.01
	4	—	−446.89
Тетрагональная	2	—	−107.82
	3	—	−165.50
	4	—	−223.47
Орторомбическая	2	3.78	−225.26
	3	2.80	−342.13
	4	1.93	−459.02

Таблица 6. Параметры моделирования гетероструктур на основе оксида гафния и кремния

Базис	E_{cutoff} , эВ	k -Сетка	Метод интегрирования	Размытие, эВ/Å
Плоские волны	400	$5 \times 5 \times 1$	По Гауссу	0.05

в тонких пленках — граничащие с вакуумом атомы гафния и кислорода. Источник тот же, что и для тетрагональной фазы.

Наконец, была построена и исследована модель гетероструктуры, состоящей из тонкой пленки оксида гафния с симметрией $P4_2/nmc$ и кремния в качестве подложки. С двух противоположных концов ячейки был добавлен вакуум.

Параметры моделирования записаны в табл. 6. Поправка к расчетам DFT + U : $U = 2$ эВ. Изображение получившейся структуры представлено на рис. 3.

Размер ячейки составил $3.86 \times 3.86 \times 80$ Å (с учетом вакуума вдоль оси z (толщины пленки)). Ячейка состоит из 11 атомов гафния, 22 атомов кислорода и 16 атомов кремния, из 5 слоев HfO_2 и 4 слоев Si.

Было получено, что структура является проводником. Основной вклад в проводимость вносят валентные p -электроны кислорода на границе с кремнием. Для сравнения была смоделирована структура без вакуума — периодическая, каждый раз повторяющаяся в бесконечности (рис. 4). Она, по аналогии с предыдущей структурой, является полупроводником.

Таким образом, были исследованы структурные и электронные свойства объемных структур оксида гафния, тонких пленок, а также гетероструктур на его основе. Методы DFT и DFT + U были использованы для проведения сравнения между четырьмя кристаллическими фазами окси-

да гафния, подчеркивая все возможные различия на основе свойств фаз. Был сделан компромисс в пользу хорошо согласующихся с экспериментом параметров решетки, вследствие чего выбрано оптимальное значение корректирующей поправки $U = 2$ эВ для d -электронов гафния.

Было обнаружено, что тонкие пленки тетрагональной и кубической фазы являются проводниками, и основной вклад в их проводимость вносят электроны граничащих с вакуумом атомов кислорода. Моноклинная фаза оказалась диэлектриком, орторомбическая же — диэлектриком или полупроводником (в зависимости от толщины слоя/количества слоев). Тонкая пленка, состоящая из четырех слоев орторомбической фазы, обладает направленным суммарным дипольным моментом и является однодоменной структурой.

Оптимизированные гетероструктуры HfO_2/Si с тетрагональной фазой оксида гафния также обладают проводимостью, источником которой являются граничащие с кремнием атомы кислорода.

Полученные результаты показали прямую зависимость между химико-физическими свойствами HfO_2 и смещениями атомов. Метод теории функционала плотности (DFT) позволяет детально изучить свойства различных кристаллических модификаций оксида гафния, и результаты, полученные этим методом, могут быть использованы при создании электронных устройств. Было проведено сравнение результатов, полученных с использованием значений поправки U и без них (данные

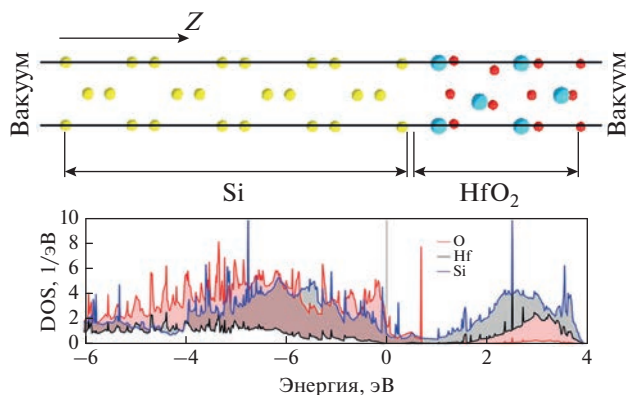


Рис. 3. Гетероструктура $\text{HfO}_2(P4_2/nmc)/\text{Si}$ после оптимизации. Синие шарики — атомы Hf, красные — O, желтые — Si; справа и слева — вакуум. Снизу — спектр плотности состояний данной гетероструктуры.

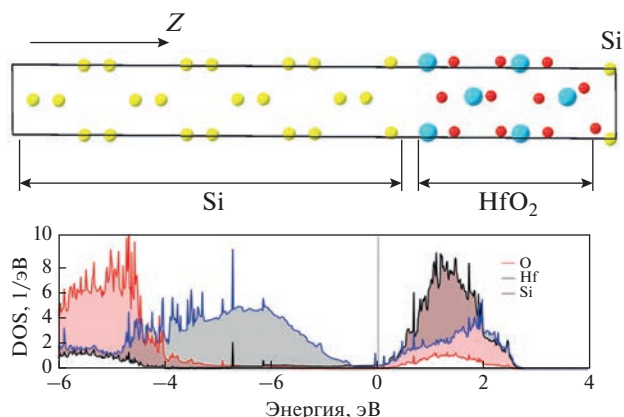


Рис. 4. Гетероструктура $\text{HfO}_2(P4_2/nmc)/\text{Si}$ после оптимизации, без вакуума. Снизу — спектр плотности состояний данной гетероструктуры.

получены из литературы), что подчеркивает возможности и ограничения обоих методов.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gritsenko V.A., Perevalov T.V., Islamov D.R. // *Phys. Reports*. 2016. V. 613. P. 1.
2. Song Ch., Kwon H. // *Electronics*. 2021. V. 10. Art. No. 2759.
3. Воротилов К.А., Сизов А.С. // *Нано- и микросист. техника*. 2008. Т. 10. С. 30.
4. Ishiware H. // *J. Nanosci. Nanotech.* 2012. V. 12. Art. No. 7619-27.
5. Mikolajick T., Slesazek S., Mulaosmanovic H. et al. // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. Art. No. 100901.
6. Tsybal E., Dagotto E., Eom C., Ramesh R. // In: *Multifunctional oxide heterostructures*. Oxford: Oxford University Press, 2012. P. 340.
7. Sugibuchi K., Kurogi Y., Endo N. // *J. Appl. Phys.* 1975. V. 46. P. 2877.
8. Muller J., Polakowski P., Muller S. et al. // *Proc. NVMTS (Pittsburgh, 2016)*. P. 1.
9. Mo F., Tagawa Y., Jin C. et al. // *IEEE J. Solid-State Circuits*. 2019. V. 11. P. 1.
10. Zacharaki C., Tsipis P., Chaitoglou S. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114. Art. No. 112901.
11. Lee Y., Son S., Ham W., Ahn S. // *Materials*. 2022. V. 15. Art. No. 2251.
12. Chanthbouala A., Crassous A., Garcia V. et al. // *Nature Nanotech.* 2012. V. 7. P. 101.
13. Garcia V., Fusil S., Bouzehouane K. et al. // *Nature*. 2009. V. 460. P. 81.
14. Wang P., Yu S. // *MRS Commun.* 2020. V. 10. P. 538.
15. Böske T., Müller J., Bräuhäus D. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. Art. No. 102903.
16. Kisi E.H., Howard C.J. // *Key Engin. Mater.* 1998. V. 153. P. 1.
17. Huan T.D., Sharma V., Rossetti G.A., Ramprasad R. // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 90. Art. No. 064111.
18. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. Art. No. 3865.
19. Robertson J., Wallace R.M. // *Mater. Sci. Engin. R.* 2015. V. 88. P. 1.
20. Afanas'ev V.V., Stesmans A., Chen F. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. Art. No. 1053.
21. Adelman C., Sriramkumar V., Van Elshocht S. et al. // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 91. Art. No. 162902.
22. Kresse G., Furthmüller J. // *Comp. Mater. Sci.* 1996. V. 6. No. 1. P. 15.
23. Kresse G., Furthmüller J. // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. No. 16. Art. No. 11169.
24. Kresse G., Joubert D. // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. No. 3. Art. No. 1758.
25. Medea version 3.4. San Diego: Materials Design Inc., 2012.
26. Laudadio E., Stipa P., Pierantoni L. et al. // *Crystals*. 2022. V. 12. P. 2.

Investigation of heterostructures based on hafnium oxide

Y. I. Sharifullina^{a, *}, I. I. Gumarova^{a, b}, R. F. Mamin^b, O. V. Nedopekin^a

^a Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

^b Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Science, Kazan, 420029 Russia

*e-mail: janesharifullina@yandex.ru

We presented ab initio calculations of bulk structures and thin films of hafnium oxide, and heterostructures based on hafnium oxide in the tetragonal phase and silicon, structural and electronic properties are investigated. The density of states spectra is considered, the results obtained are analyzed, and some of them are compared with previously obtained data (for the studied systems).