

Расчеты из первых принципов физических свойств орторомбического $\text{Hf}_x\text{A}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Ti}$)

А.А. Резник^{1,2,3,*}, А.А. Резванов^{1,2}, В.С. Константинов^{1,2}

¹Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»
Россия, 124460, Москва, Зеленоград, ул. Академика Валиева, д. 6/1

²Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)
Россия, 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9

³Акционерное общество «Микрон». Россия, 124460,
Москва, Зеленоград, ул. Академика Валиева, д. 6, стр. 1
(Поступила в редакцию 01.06.2023; подписана в печать 01.08.2023)

В работе производится оценка структурных, электрофизических и механических свойств диоксидов IV-B и соединения $\text{Hf}_x\text{A}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Ti}$) методом теории функционала плотности в программном пакете Quantum ESPRESSO. Установлено, что орторомбический TiO_2 не проявляет сегнетоэлектрических свойств, обладает узкой запрещенной зоной и высоким значением диэлектрической проницаемости по сравнению с орторомбическими диоксидами гафния и циркония. Введение атомов циркония в элементарную ячейку диоксида гафния не вызывает существенных изменений в структуре, приводит к уменьшению запрещенной зоны и увеличению остаточной поляризации. Соединения типа $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.25, 0.5$) обладают высоким значением объемного модуля упругости, по сравнению со стехиометрическими HfO_2 и ZrO_2 .

PACS: 31.15.A- УДК: 537.226.4, 538.91, 539.232.

Ключевые слова: диоксид гафния, теория функционала плотности, диэлектрическая проницаемость, поляризация, сегнетоэлектрическая энергонезависимая память.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид гафния (HfO_2) является перспективным материалом для микроэлектроники и находит применение в таких устройствах как конденсаторы в схемах с аналоговым и смешанным сигналом [1], транзисторы с отрицательной дифференциальной ёмкостью [2], сегнетоэлектрические полевые транзисторы [3], инфракрасные и пирозлектрические датчики [4, 5], детекторы гравитационных волн [6], термопары [7]. Компания Intel изготавливает серийные процессоры на основе МОП транзисторов с подзатворным диэлектриком из HfO_2 [8] более 15 лет. Такое широкое применение стало возможно благодаря физическим свойствам диоксида гафния: высокая температура плавления и низкая теплопроводность — 1.5 Вт/м·К для объёмного материала и 0.4–0.7 Вт/м·К для тонких плёнок различной толщины [9, 10], высокая, по сравнению с диоксидом кремния (SiO_2) диэлектрическая проницаемость (20–25), достаточно широкая запрещенная зона (5.5–6 эВ) [11] и наличие у полярной орторомбической фазы остаточной поляризации [12]. Другими важными свойствами HfO_2 являются совместимость с КМОП-технологией [13], отсутствие в химическом составе свинца, проявление сегнетоэлектрических свойств в тонких плёнках толщиной 1–10 нм [14–17], которые можно сформировать различными методами осаждения: атомно-слоевым осаждением (АСО) [18], импульсным лазерным осаждением [19], испарением электронным пуч-

ком [20], магнетронным распылением [21], PVD [22] и CVD [23]. Стоит отметить плазмостимулированное атомно-слоевое осаждение (ПАСО), которое позволяет формировать структуры в BEOL-части микросхем благодаря низкой температуре осаждения ($\sim 300^\circ\text{C}$), что исключает возможность повреждения алюминиевой разводки микросхемы.

Экспериментальное подтверждение в 2011 г. у диоксида гафния сегнетоэлектрических свойств [24] открыло значительные перспективы его применения в запоминающих устройствах. Одним из перспективных видов энергонезависимой памяти является сегнетоэлектрическая энергонезависимая память (FeRAM), которая обладает высоким ресурсом переключений, длительным временем хранения, стойкостью к радиационным воздействиям и высоким быстродействием [25, 26]. Одной из важнейших характеристик энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти является величина остаточной поляризации P_r , которая определяет уровни логических «0» и «1» и окно памяти, и достижение более высоких значений P_r является одной из приоритетных задач на данный момент. Тройные соединения типа $\text{Hf}_x\text{A}_{1-x}\text{O}_2$ используются для создания нового поколения FeRAM не использующих перовскитные структуры [27, 28]. Однако, сегнетоэлектрическая энергонезависимая память подвержена эффектам деградации [29]. В частности, присутствует эффект «импринта» или эффект встроенного поля [30], который обуславливается накоплением заряда, который связан с вакансиями кислорода на границе раздела электрод/сегнетоэлектрик [31]. Эта проблема ограничивает возможности создать серийные микросхемы сегнетоэлектрической памяти на основе HfO_2 .

* reznik.aa@phystech.edu

Ключевой особенностью, влияющей на сегнетоэлектрические характеристики тонких плёнок, является концентрация орторомбической фазы в составе тонкой плёнки. Орторомбическая фаза является метастабильной и образуется только при определенных комбинациях температуры и давления [32]. Для эффективной стабилизации орторомбической фазы после формирования элемента хранения применяется быстрый термический отжиг (БТО) при температурах 400–720°C и времени отжига 30–120 с [33]. Давление, оказываемое на тонкую плёнку, зависит от материала электродов [34] и механических свойств самой плёнки. Например, модуль Юнга играет важную роль в электрических свойствах. Чем выше теплоемкость и сопротивление деформации сдвигу, тем незначительнее будет изменение объема плёнки во время отжига. С этой точки зрения, адаптация механических свойств тонких плёнок позволяет получать материал для любого конкретного применения.

Представляется перспективным изучить влияние добавок Zr и Ti, находящиеся в одной группе вместе с Hf и обладающие схожими химическими и физическими свойствами, на структурные и электрофизические характеристики орторомбического HfO_2 . В ряде работ [35–37] уже были изучены некоторые свойства соединений $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ и $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, но были описаны не все характеристики, в частности, не были указаны механические свойства и значения остаточной поляризации.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве структур для моделирования были выбраны элементарные ячейки HfO_2 , ZrO_2 и TiO_2 в полярной, нецентросимметричной, орторомбической-III структурной модификации $\text{Pca}2_1$ (пространственная группа №29). Каждая элементарная ячейка включает в себя 12 атомов: 4 атома гафния, циркония или титана и 8 атомов кислорода. Начальные структуры для моделирования на основе Zr и Hf были взяты из базы данных проекта «Materials Project» [38], а структура на основе Ti была воспроизведена по данным работы [39]. Легирование проводилось путём прямой замены атома Hf на атом Zr или Ti. Замена в ячейке одного атома соответствует 25% содержанию примеси, замена двух атомов соответствует 50% содержанию примеси.

Для проведения расчётов был использован программный комплекс Quantum ESPRESSO версии 7.1 [40, 41], который базируется на теории функционала плотности (DFT) и базисе плоских волн. Достоинствами данного базиса являются простая реализация выражений полной энергии и гамильтониана, а также возможность эффективного описания воздействия гамильтониана на атомные орбитали с помощью быстрого преобразования Фурье.

Для каждого атома ионные ядра описаны псевдопотенциалами сохраняющими норму, которые были взяты из базы [42]. Валентными электронами для атомов Hf

являлись $5d^2$ и $6s^2$, для атомов Zr $4d^2$ и $5s^2$, для атомов Ti $3d^2$ и $4s^2$ и для атомов кислорода $2s^2$ и $2p^4$. Используемые псевдопотенциалы относятся к современному типу сохраняющих норму псевдопотенциалов с несколькими проекторами на подпространство спинов для полного и орбитального угловых моментов, что обеспечивает высокую точность.

Во всех расчётах для учёта обменно-корреляционной энергии использовался GGA функционал PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [43], который учитывает неоднородное распределение электронной плотности.

Во всех самосогласованных расчетах для вычисления волновых функций использовался итеративный метод диагонализации Дэвидсона [44]. С целью минимизации энергии элементарных ячеек и получения оптимального расположения атомов проводилась структурная релаксация изначальных структур при помощи алгоритма BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) [45, 46], предназначенного для нахождения локального экстремума нелинейного функционала без ограничений. Для проведения структурной релаксации после проведения теста на сходимость были определены следующие параметры расчета: кинетическая энергия плоских волн — 3400 эВ, интегрирование по зоне Бриллюэна производилось на сетке Монкхорста-Пака [47] размера $5 \times 5 \times 5$. Расчёт положения атомов в ячейке проводился до тех пор, пока в процессе релаксации межатомные силы не становились меньше $10^{-3} \text{Ry/Bohr} = 10^{-3} \cdot 2.18 \cdot 10^{-11} / 5.29 \cdot 10^{-9} = 4.12 \cdot 10^{-6} (\text{эрг/см}) = 2.57 \cdot 10^6 (\text{эВ/см})$ и разница энергий основных состояний между последовательными итерациями не становилась меньше $10^{-5} \text{Ry} = 10^{-5} \times 13.6 \text{ эВ} = 1.36 \times 10^{-4} \text{ эВ}$.

Для расчета зонной структуры использовался метод DFT+U с сильным эффективным локальным кулоновским отталкиванием среди электронов, локализованными на 3d, 4d, 5d орбиталях титана, циркония и гафния соответственно.

Расчет механических свойств производился в пакете thermo_pw [48], который является дополнительным модулем программного пакета Quantum ESPRESSO. С целью определения упругих постоянных к невозмущенной элементарной ячейке, после процедуры структурной релаксации прикладывалось напряжение N_σ . Для каждого из N_σ значений напряженно-деформированного состояния, полученные для $N = 4$ деформаций в диапазоне от $\varepsilon = -0.0075$ до $\varepsilon = +0.0075$ с шагом 0.005, был интерполирован квадратичный полином, что позволило получить упругие постоянные из коэффициента линейного члена.

Динамические свойства изучаются в рамках теории возмущений функционала плотности (DFPT) [49, 50]. При расчетах частоты фононов использовалась сетка Монкхорста-Пака $3 \times 3 \times 3$. Вычисление поляризации основывается на современной теории поляризации [51].

Работа выполнялась с использованием инфраструктуры Центра коллективного пользования «Высокопроизводительные вычисления и большие данные»

ФИЦ ИУ РАН (Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» РАН).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты организованы следующим образом: оптимизация геометрии, нахождение параметров решетки. Затем следует расчет электрофизических параметров, таких как ширина запрещенной зоны, диэлектрическая проницаемость, эффективные заряды Борна и поляризация. В конце производится оценка механических свойств: констант упругости, объемный модуль упругости, модуль Юнга.

2.1. Структурный анализ

После определения оптимальных параметров расчета происходит этап релаксации изначальных структур для минимизации полной энергии элементарной ячейки и присутствующей в ячейке давления. Во время релаксации происходят изменения положений атомов в ячейке, длин связи между атомами, размеров элементарных векторов. Ячейка $f\text{-HfO}_2$ после структурной релаксации имеет следующие параметры: длины 5.2786 Å, 5.0526 Å и 5.085 Å для векторов **a**, **b** и **c**, соответственно; межатомное расстояние между Hf и O составляет 2.27 Å и 2.12 Å. Ячейка $f\text{-ZrO}_2$ после структурной релаксации имеет следующие параметры: длины 5.3201 Å, 5.0959 Å и 5.1251 Å для векторов **a**, **b** и **c**, соответственно; межатомное расстояние между Zr и O составляет 2.29 Å и 2.13 Å. Ячейка $f\text{-TiO}_2$ после структурной релаксации имеет следующие параметры: длины 5.5660 Å, 4.5753 Å и 4.9204 Å для векторов **a**, **b** и **c**, соответственно; межатомное расстояние между Ti и O составляет 1.96 Å и 2.12 Å.

Рассматривались 4 конфигурации ячеек $f\text{-HfO}_2$ с добавлением атомов Zr и Ti: $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Hf}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$. Для 4 структур после внедрения атомов Zr или Ti производилась структурная релаксация. Ячейка $f\text{-Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ после структурной релаксации имеет следующие параметры: длины 5.2886 Å, 5.0637 Å и 5.095 Å для векторов **a**, **b** и **c**, соответственно; межатомное расстояние между Hf и O составляет 2.28 Å и 2.11 Å, а между Zr и O составляет 2.28 Å и 2.16 Å. Ячейка $f\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ после структурной релаксации имеет следующие параметры: длины 5.2990 Å, 5.0744 Å и 5.1051 Å для векторов **a**, **b** и **c**, соответственно; межатомное расстояние между Hf и O составляет 2.28 Å и 2.13 Å, а между Zr и O составляет 2.27 Å и 2.14 Å. Ячейка $f\text{-Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ после структурной релаксации имеет следующие параметры: длины 5.3379 Å, 5.0886 Å и 5.077 Å для векторов **a**, **b** и **c**, соответственно; межатомное расстояние между Hf и O составляет 2.30 Å и 2.15 Å, а между Ti и O составляет

2.04 Å и 2.00 Å. Ячейка $f\text{-Hf}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ после структурной релаксации имеет следующие параметры: длины 5.3663 Å, 4.9778 Å и 4.9652 Å для векторов **a**, **b** и **c**, соответственно; межатомное расстояние между Hf и O составляет 2.27 Å и 2.12 Å, а между Ti и O составляет 2.10 Å и 1.95 Å.

В табл. 1 приведены значения рассчитанных параметров решетки для всех 7 структур, а также литературные данные.

Таблица 1. Параметры решетки для орторомбических фаз HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 и 4 комбинаций HfO_2 с атомами Zr и Ti, в соответствии с подходами GGA-PBE

Структура	Параметры решетки, Å		
	a	b	c
$f\text{-ZrO}_2$	5.320	5.096	5.125
	5.257	5.042	5.092 [52]
$f\text{-TiO}_2$	5.566	4.575	4.920
	5.560	5.570	4.920 [53]
$f\text{-HfO}_2$	5.279	5.053	5.085
	5.231	5.008	5.052 [54]
$f\text{-Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	5.289	5.064	5.095
	5.228	4.988	5.052 [35]
$f\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	5.299	5.074	5.105
	5.240	5.010	5.050 [55]
$f\text{-Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$	5.338	5.088	5.077
$f\text{-Hf}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$	5.366	4.978	4.965

Из полученных результатов видно, что межатомные длины связей у $f\text{-HfO}_2$ и $f\text{-ZrO}_2$ практически идентичны и различаются на величину 0.02 Å, что объясняется очень схожими физическими свойствами атомов Hf и Zr, а также структурой их элементарных ячеек. Структура же $f\text{-TiO}_2$ отличается уже сильнее — разница межатомных состояний, по сравнению со структурами на основе Hf и Zr, составляет около 0.3 Å. Такое сильное различие можно объяснить тем, что атом титана $f\text{-TiO}_2$ может обладать двумя различными координационными числами — 6 и 7 [53]. В то время как у орторомбических HfO_2 и ZrO_2 координационное число центральных атомов однозначно определено и равняется 7 [56], у орторомбического TiO_2 возможно состояние локального минимума с координационным числом 7 и уменьшенным на 14 объемом элементарной ячейки. В данной работе структура $f\text{-TiO}_2$ не находилась в состоянии локального минимума и поэтому имеет координационное число 6, что влияет на значения длин межатомных расстояний. Также надо учитывать, что атом титана менее схож по своим характеристикам с атомами циркония и гафния — это ещё увеличивает разницу межатомных расстояний и структуры элементарной ячейки. Анализируя значе-

ния параметров решетки при добавлении атомов Zr и Ti в элементарную ячейку HfO_2 , можно заметить, что добавление Zr немного увеличивает длину всех трех параметров. Можно предположить, что добавление Zr будет способствовать образованию орторомбической сегнетоэлектрической фазы [57] из-за дополнительного давления, создаваемого в результате расширения ячейки. Напротив, добавление Ti уменьшает значение параметров **b** и **c** и увеличивает значение параметра **a**, но этого может быть недостаточно, в полной мере, образованию орторомбической фазы в диоксиде гафния. В целом, расхождение рассчитанных параметров решетки от экспериментальных данных и результатов других расчетов из первых принципов составляет 0.03–0.07 Å (~1%), что говорит о разумном согласии с экспериментом.

2.2. Электрофизический анализ

Оптимизированные параметры решетки, полученные в результате расчета DFT-GGA, были использованы в качестве отправной точки для расчета электрофизических характеристик, таких как ширина запрещенной зоны, диэлектрическая проницаемость, эффективный заряд Борна и поляризация для трех орторомбических систем и оценка влияния содержания циркония и титана на них.

Для начала будут рассчитаны ширины запрещенных зон для исследуемых систем. Для этой цели была введена корректировка Хаббарда (DFT+U). С целью лучшего описания сильных кулоновских взаимодействий были рассмотрены не только локальные значения параметра U для электронов на 5d, 4d и 3d орбиталях для Hf, Zr и Ti, соответственно, но и для электронов 2p орбитали атома кислорода. Как правило, коррекция U применяется только к d- и f-орбиталям. Однако в некоторых случаях ширина запрещенной зоны все еще занижена по сравнению с экспериментальным результатом даже при высоких значениях U. В данной работе значения U^d для Hf, Zr составили 6.0, 5.8 эВ и были взяты из работы [35]. Значение U^d для Ti составило 7.5 эВ и было взято из работы [58]. U^p для O составило 4 эВ и также было экстрагировано из [35]. В качестве проекторов для многообразия Хаббарда использовались ортоатомные орбитали [59] к которым применялся метод ортогонализации Левдина [60].

Точки высокой симметрии для построения зонных структур всех исследуемых элементарных ячеек выбирались в соответствии с интернет-платформой «Materials Project» [38], а координаты выбранных точек были взяты в соответствии с базами [61, 62], данные с которых также соответствуют данным из литературы [63]. В результате было выбрано 17 точек в следующей последовательности: Г-X-S-Y-Г-Z-U-R-T-Z-Y-T-U-X-S-R-Г. Диаграммы зонных структур без корректировки Хаббарда и с её применением для f-HfO₂, f-ZrO₂ и f-TiO₂ представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1 (слева, в центре), введение корректировки Хаббарда приводит к тому, что шири-

на запрещенной зоны возрастает и становится ближе к значениям экспериментальных данных энергетических уровней. Валентные зоны структуры f-ZrO₂ практически полностью совпадают с уровнями валентной зоны f-HfO₂, но наблюдаются отличия в зоне проводимости граница, которой на 0.8 эВ меньше, чем у f-HfO₂. На рис. 1 (справа), наблюдается другая ситуация: корректировка Хаббарда привела к уширению запрещенной зоны. Объяснить это можно тем фактом, что для структуры f-TiO₂ не вводилась поправка 2p орбитали атома кислорода аналогично [58].

Поскольку параметр U зависит от используемых проекторов, в нашем случае одни и те же значения U могут быть применены к различным кристаллографическим модификациям [35]. Исходя из того, были построены диаграммы зонных структур тройных соединений f-Hf_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и f-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ без корректировки Хаббарда и с её применением с аналогичными коэффициентами, что и для HfO₂ и ZrO₂, как это показано на рис. 2.

Из сравнения рис. 2 (слева) и рис. 1 (слева, в центре) можно сделать вывод, что добавления атомов циркония в орторомбическую элементарную ячейку диоксида гафния не приводит к заметным изменениям валентной зоны, как в части уровней энергии в ней, так и в части плотности состояний. Зона проводимости же, претерпевает некоторые изменения: происходит уменьшение уровней энергии на 0.28 и 0.47 эВ при стандартном расчете DFT с концентрацией Zr 25% и 50%, соответственно, и на 0.4 и 0.65 эВ при расчете DFT+U с концентрацией Zr 25% и 50%, соответственно, а также заметно небольшое изменение плотности состояний. Сдвиг энергии зоны проводимости у тройных соединений Hf_{1-x}Zr_xO₂ объясняется существенным различием энергии в этой зоне у HfO₂ и ZrO₂. При добавлении атомов циркония идет сближение с энергией зоны проводимости, наблюдаемое в ZrO₂.

Зонные диаграммы тройных соединений f-Hf_{0.75}Ti_{0.25}O₂ и f-Hf_{0.5}Ti_{0.5}O₂ без корректировки Хаббарда и с её применением с аналогичными корректирующими коэффициентами, что и для HfO₂ и TiO₂, показаны на рис. 3.

На рис. 1 (справа) в районе энергии 13.5–14 эВ можно заметить разрыв зоны проводимости, рассчитанный стандартным методом DFT. На рис. 3 (справа) также наблюдается разрыв в районе 14.5 эВ, но теперь он присутствует при расчетах обоими методами. В табл. 2 указаны итоговые значения ширины запрещенных зон исследуемых элементарных ячеек, полученные с применением методов DFT и DFT+U.

В целом диоксид гафния демонстрирует наибольшее значение запрещенной зоны. Расчеты из первых принципов показывают, что введение в элементарную ячейку f-HfO₂ атомов Zr приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны на 15% при концентрации циркония 50%. Введение же атомов Ti приводит к ещё большему уменьшению запрещенной зоны на величину до 30% при 50% содержании титана. Небольшая запрещенная

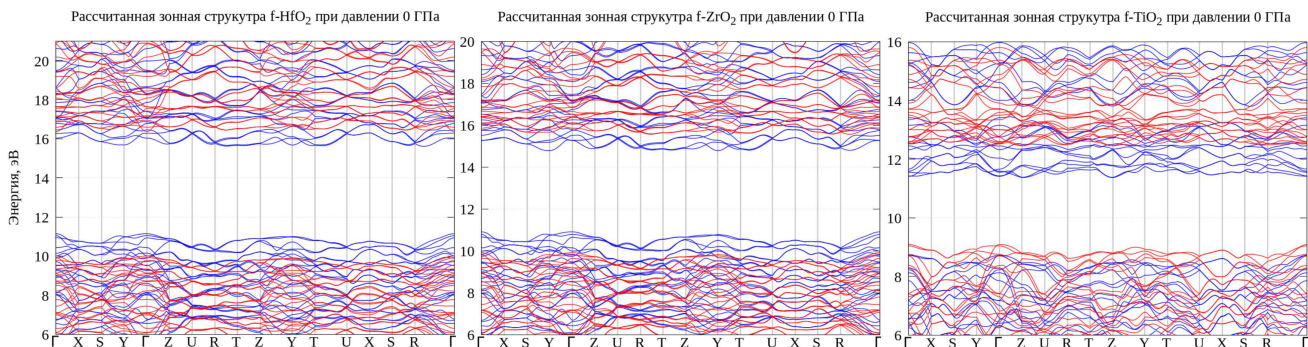


Рис. 1. Зонные диаграммы $f\text{-HfO}_2$ (слева), $f\text{-ZrO}_2$ (в центре), $f\text{-TiO}_2$ (справа) рассчитанные с использованием различных методов. Синие линии представляют стандартное вычисление DFT, красные линии получены из расчетов DFT + U с использованием параметра Хаббарда U

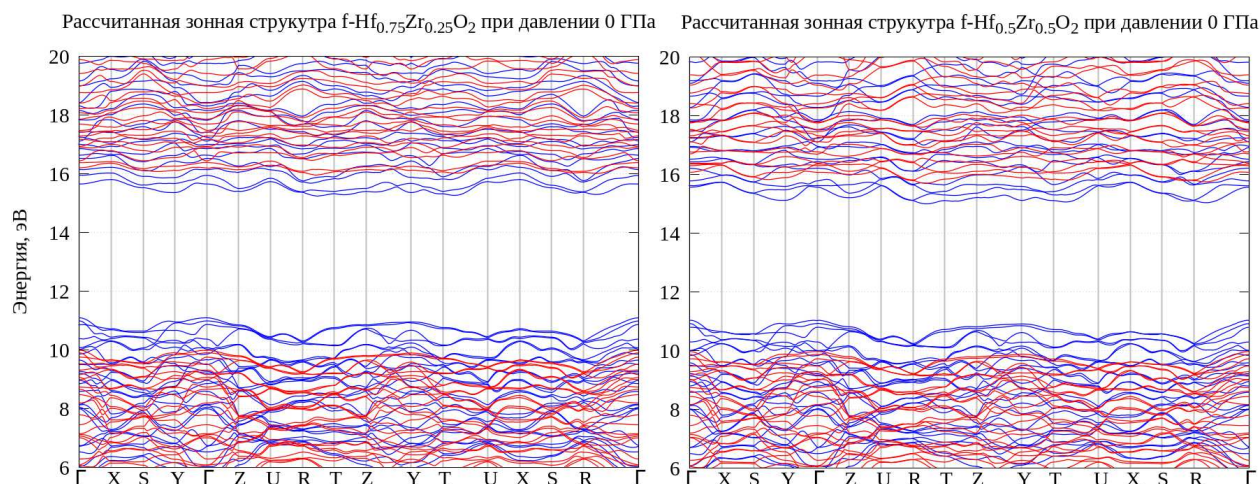


Рис. 2. Зонные диаграммы тройных соединений $f\text{-Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (слева) и $f\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (справа) рассчитанные с использованием различных методов. Синие линии представляют стандартное вычисление DFT, красные линии получены из расчетов DFT + U с использованием параметра Хаббарда U

зона (например, 3–4 эВ) приводит к тому, что высота барьера Шоттки составляет всего ~ 1 эВ по отношению к металлическим электродам. Это делает элементы хранения на основе таких пленок уязвимыми к токам утечки и электрическому пробое [66]. Известна зависимость ширины запрещенной зоны от величины диэлектрической проницаемости — с уменьшением значения запрещенной зоны, растет диэлектрическая проницаемость [67]. Далее будет произведен расчет тензоров диэлектрической проницаемости.

Диэлектрические свойства кристаллов анизотропны и зависят от структуры решетки. Таким образом, изучение зависимости диэлектрической проницаемости от кристаллической фазы и ориентации необходимо для того, чтобы выбрать подходящую фазу и ее кристаллическую ориентацию. Расчетные значения тензоров электронной и статической диэлектрической проницаемости приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что все соединения проявляют свойство анизотропии, особенно сильно оно проявля-

ется у $f\text{-TiO}_2$. Полученные результаты в целом коррелируют с зависимостью ширины запрещенной зоны от величины диэлектрической проницаемости.

Рассчитанные значения эффективного заряда Борна по теории возмущений функционала плотности и поляризации, рассчитанной в рамках современной теории поляризации, представлены в табл. 4. Поляризация увеличивается с увеличением содержания Zr. Это также можно сопоставить с возрастающими значениями зарядов Борна, полученным в результате расчета линейного отклика. В табл. 4 приведены только диагональные значения тензора заряда Борна. Орторомбический диоксид титана хоть и демонстрирует более высокие значения эффективных зарядов, но поляризационный отклик у него отсутствует. Это связано с тем, что $f\text{-TiO}_2$ имеет более высокие значения электронной и ионной составляющей поляризации по модулю, чем $f\text{-HfO}_2$ и $f\text{-ZrO}_2$, но они имеют противоположные знаки, что в сумме дает нулевое значение P .

В итоге, можно сделать вывод, что орторомбический

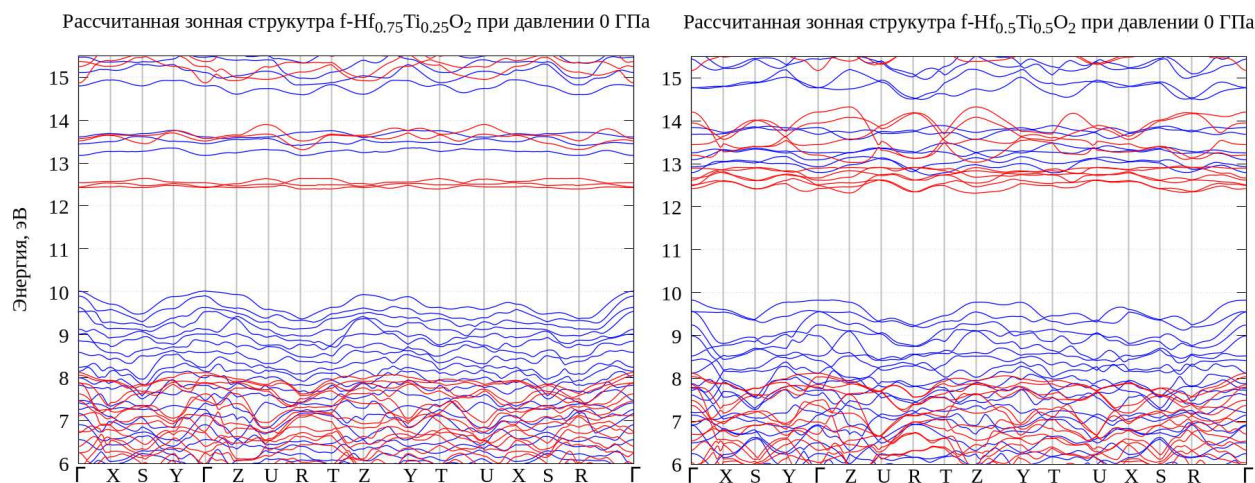


Рис. 3. Зонные диаграммы тройных соединений $f\text{-Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ (слева) и $f\text{-Hf}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ (справа) рассчитанные с использованием различных методов. Синие линии представляют стандартное вычисление DFT, красные линии получены из расчетов DFT + U с использованием параметра Хаббарда U

Таблица 2. Значения ширины запрещенной зоны орторомбической фазы HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 и тройных соединений $\text{Hf}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_2$ (A = Zr, Ti)

Соединение	Ширина запрещенной зоны, эВ	
	DFT	DFT+коррекция
$f\text{-ZrO}_2$	3.87	5.65 5.77 [64]
$f\text{-TiO}_2$	2.64 2.61 [53]	3.36
$f\text{-HfO}_2$	4.44	6.37 6.45 [64]
$f\text{-Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	4.16	5.98
$f\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	3.97	5.74 5.40 [65]
$f\text{-Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$	3.16	4.26
$f\text{-Hf}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$	2.92	4.20

диоксид гафния обладает широкой запрещенной зоной, высокой по сравнению с SiO_2 диэлектрической проницаемостью и приемлемым значением поляризации, что делает его перспективным материалом для создания сегнетозлектрической энергонезависимой памяти. Расчеты показывают, что добавление циркония в элементарную ячейку $f\text{-HfO}_2$ уменьшает его запрещенную зону и увеличивает диэлектрическую проницаемость. На практике же введение циркония позволяет стабилизировать орторомбическую сегнетозлектрическую фазу и тем самым увеличить значения остаточной поляризации. Введение титана также уменьшает ширину запрещенной зоны, увеличивает остаточ-

ную поляризацию и уменьшает значение P . На практике функциональные пленки для элементов хранения FeRAM с добавлением Ti не используются, но диоксид титана может найти применение в качестве буферного слоя, например, между электродом и сегнетозлектрической тонкой пленкой. Такая конфигурация более благоприятна для образования орторомбической фазы во время отжига из-за различных коэффициентов температурного расширения [69].

2.3. Механические свойства

Механические свойства, в частности, модуль Юнга играет важную роль в электрических свойствах и термической стойкости. Это связано с энергетической связью между атомами, где чем выше модуль Юнга, тем больше будет энергия связи атомов. Таким образом, чем выше теплоемкость и сопротивление деформации сдвигу, тем незначительнее будет изменение объема пленки. Таким образом, информация о механических свойствах соединений на основе HfO_2 имеет большое значение, поскольку можно будет прогнозировать стабильность тонких пленок при повышенных температурах во время отжига до осуществления фазовых превращений. С этой точки зрения, адаптация механических свойств тонких пленок позволяет получать материал с различным фазовым составом для любого конкретного применения.

Основываясь на приближениях Войта-Рейсса-Хилла [70–72], можно, зная упругие постоянные, рассчитать другие механические параметры, такие как объемный модуль B , модуль сдвига G , коэффициент Пуассона ν . Рассчитанные в настоящей работе упругие постоянные представлены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, соединения с уменьшением атомного номера демонстрируют снижение модуля Юн-

Таблица 3. Тензоры диэлектрической проницаемости исследуемых структур

Соединение	Направление	Диэлектрическая проницаемость		
		Ионная ϵ_{ij}^{∞}	Электронная ϵ_{ij}^0	Среднее значение $\epsilon_{ij}^{\infty} + \epsilon_{ij}^0/3$
f-HfO ₂	a	24.940	4.996	27.676 27 [68]
	b	22.630	4.828	
	c	20.900	4.735	
f-ZrO ₂	a	23.604	5.301	32.174 31 [68]
	b	30.363	5.682	
	c	26.170	5.403	
f-TiO ₂	a	30.629	6.396	89.969 89.707 [53]
	b	120.104	8.090	
	c	97.209	7.479	
f-Hf _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	a	21.509	4.928	29.037
	b	26.840	5.217	
	c	23.618	5.001	
f-Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	a	27.432	5.334	29.555 29 [68]
	b	23.769	5.114	
	c	22.001	5.017	
f-Hf _{0.75} Ti _{0.25} O ₂	a	19.098	4.948	27.376
	b	24.041	5.364	
	c	23.417	5.263	
f-Hf _{0.5} Ti _{0.5} O ₂	a	23.211	5.315	32.540
	b	29.238	5.999	
	c	27.947	5.909	

Таблица 4. Рассчитанные значения эффективного заряда Борна и поляризации

Соединение	Эффективный заряд					Поляризация P , мкКл/см ²
	Hf	Zr	Ti	OI	OII	
f-HfO ₂	5.05441	–	–	–2.43906	–2.61137	49.61
f-ZrO ₂	–	5.25187	–	–2.63384	–2.63384	68.35
f-TiO ₂	–	–	6.54625	–3.26962	–3.26962	0.0
f-Hf _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	5.15308	5.13888	–	–2.55546	–2.58014	49.64
f-Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	5.27757	5.01694	–	–2.45889	–2.64240	49.65
f-Hf _{0.75} Ti _{0.25} O ₂	5.48657	–	5.23881	–2.77833	–2.62830	19.4
f-Hf _{0.5} Ti _{0.5} O ₂	5.79941	–	5.46728	–2.90513	–2.54952	31.4

га и упругих констант C_{11} , C_{22} , C_{33} , которые характеризуют векторы элементарной ячейки **a**, **b** и **c** соответственно, увеличение коэффициента Пуассона и температуры Дебая.

Добавление атомов циркония к диоксиду гафния способствует увеличению модуля объемной упругости, появляется ситуация, когда промежуточные соедине-

ния f-Hf_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и f-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ обладает модулем всестороннего сжатия большим, чем чистые f-HfO₂ и f-ZrO₂. Аналогичная ситуация наблюдается и с коэффициентом Пуассона ν . Увеличение ν означает, что материал менее растяжим в продольном направлении при приложении поперечной силы. Такая ситуация возможна, например, при формировании электродов у элемен-

Таблица 5. Рассчитанные упругие постоянные (C_{ij}), объемный модуль упругости по Войту (B_V), Рейссу (B_R), Хиллу (B_H), модуль Юнга по Войту (E_V), Рейссу (E_R), Хиллу (E_H), коэффициент Пуассона ν и температура Дебая Θ_D исследуемых структур

Параметр		f-HfO ₂	f-ZrO ₂	f-TiO ₂	25% Zr	50% Zr	25% Ti	50% Ti
Упругие постоянные, ГПа	C_{11}	348.1	324.0	291.0	363.4	406.4	325.5	364.0
	C_{22}	430.2	407.2	322.3	416.3	415.8	354.5	321.9
	C_{33}	426.2	396.7	379.8	413.8	358.3	357.9	303.9
	C_{44}	91.9	81.7	122.6	90.0	116.1	91.9	79.8
	C_{55}	82.7	71.0	90.3	85.0	80.4	59.6	74.0
	C_{66}	120.6	106.8	51.9	119.7	87.4	69.8	70.1
Объемный модуль упругости, ГПа	B_V	198.0	189.6	202.6	230.0	223.4	202.7	204.4
	B_R	197.0	188.6	199.7	230.5	219.8	199.5	199.9
	B_H	197.5	189.1	201.2	230.2	221.6	201.1	202.2
Модуль Юнга, ГПа	E_V	299.7	271.9	238.6	283.0	278.7	229.0	218.0
	E_R	282.4	253.4	220.1	276.1	267.5	211.9	207.9
	E_H	291.1	262.7	229.3	279.5	273.1	220.4	212.9
Коэффициент Пуассона	ν	0.254	0.268	0.309	0.297	0.294	0.317	0.324
Температура Дебая, К	Θ_D	494.4	613.9	692.7	506.3	533.0	461.1	497.7

та хранения FeRAM, а значит, что пленки на основе Zr будут меньше растягиваться в направлении **a** и **b**, тем самым уменьшая давление структуры.

Добавление атомов титана, напротив, слабо влияет на объемный модуль упругости, но сильно снижает модуль Юнга. Низкий модуль Юнга показывает, что требуется приложить меньше силы, чтобы уменьшить длину объекта на одну и ту же единицу. В технологии элементов хранения должен быть предпочтителен низкий модуль Юнга, так как в пленке при зажатии двумя электродами, должно возникать большее давление, тем самым стимулируя образование орторомбической сегнетоэлектрической фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было проведено исследование диоксидов IV-B подгруппы в орторомбической сегнетоэлектрической фазе Pca2₁. С помощью методов квантово-химического моделирования изучались структурные, электрофизические и механические свойства f-HfO₂, f-ZrO₂, f-TiO₂, а также тройные соединений типа f-Hf_xA_{1-x}O₂ (A=Zr, Ti). Обнаружено, что структуры на основе атомов Hf и Zr показывают схожие физические свойства из-за подобия данных атомов: элементарные ячейки аналогичны друг другу, как в плане размера решетки (разница ~ 0.05 Å), так и в плане межатомных связей (разница 0.2 Å). Диоксид гафния обладает большей шириной запрещенной зоны на 0.7 эВ и меньшей на 4.5 единицы диэлектрической проницаемостью, что согласуется с зависимостью ширины запрещенной зоны от значения диэлектрической проницаемости. Орторомбический диоксид циркония об-

ладает более высокой (68 мкКл/см²) поляризацией, чем орторомбический диоксид гафния, так и орторомбический HZO (49 мкКл/см²). Тройное соединение f-Hf_xZr_{1-x}O₂ ($x = 0.25, 0.5$) приводит к увеличению объемного модуля упругости, и коэффициента Пуассона, чем у чистых диоксидов гафния и циркония. Таким образом, диоксид циркония не вносит существенных улучшений в орторомбический диоксид гафния. Его важность для технологии элементов хранения FeRAM, заключается в стабилизации орторомбической фазы в процессе её формирования.

Структуры на основе Hf и Ti показывают уже более существенные различия в физических характеристиках. В первую очередь это связано с более существенным различием в свойствах атомов гафния и титана. Величина изменения размера решетки f-TiO₂ на порядок выше такой у f-ZrO₂ (0.5 против 0.05 Å), длины межатомных связей имеют меньшую длину на 0.3 Å, что также сильно больше, чем разница в 0.02 Å между HfO₂ и ZrO₂. Электрофизический анализ показывает практически двукратное уменьшение ширины запрещенной зоны у f-TiO₂ по сравнению с f-HfO₂. У тройных соединений типа f-Hf_xTi_{1-x}O₂ ($x = 0.25, 0.5$) разница не такая значительная, но существенна (~2 эВ). Диоксид титана показал высокую диэлектрическую проницаемость в направлениях **b** и **c**, 120 и 97 соответственно. Снова наблюдается корреляция между шириной запрещенной зоны и диэлектрической проницаемостью. Диоксид гафния с добавлением атомов титана показал лишь слегка увеличенную диэлектрическую проницаемость (около 5 единиц) по сравнению с f-HfO₂. Орторомбический диоксид титана показал

полное отсутствие поляризации у элементарной ячейки, хоть значение эффективного заряда больше, чем у орторомбических диоксидов на основе гафния и циркония, но противоположность значений ионной и электронной составляющей поляризации полностью её

давляют. Таким образом, $f\text{-TiO}_2$ не может выступать в качестве функционального слоя для FeRAM, но соединения на основе титана могут использоваться как для формирования электродов (TiN), так и для формирования буферных слоев (TiO_2) благодаря схожей кристаллической структуре с NiO_2 .

- [1] Mangla O., Gupta V. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. **27**. 12527. (2016).
- [2] Hoffmann M., Slesazek S., Mikolajick T. // APL Materials. **9**, N 2. 020902. (2021).
- [3] Si M., Saha A.K., GaO S. et al. // Nature Electronics. **2**, N 12. 580. (2019).
- [4] Hoffmann M., Schroeder U., Kuneth C. et al. // Nano Energy. **18**. 154. (2015).
- [5] Smith S.W., Kitahara A.R., Rodriguez A.M. et al. // Appl. Phys. Lett. **110**, N 7. 072901. (2017).
- [6] Craig K., Steinlechner J., Murray G. et al. // Phys. Rev. Lett. **122**, N 23. 231102. (2019).
- [7] Basti A., Obikawa T., Shinozuka J. // International Journal of Machine Tools and Manufacture. **47**, N 5. 793. (2007).
- [8] Pravin J.C., Nirmal D., Prajooon , Ajayan J. // Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures. **83**. 95. (2016).
- [9] Matsumoto K., Itoh Y., Kameda T. // Science and Technology of Advanced Materials. **4**, N 2. 153. (2003).
- [10] Panzer M.A., Shandalov M., Rowlette J.A. et al. // IEEE Electron Device Lett . **30**, N 12. 1269. (2009).
- [11] Pravin J.C., Nirmal D., Prajooon , Ajayan J. // Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures. **83**. 95. (2016).
- [12] Boscke T.S., Muller J., Brauhaus D. et al. // Appl. Phys. Lett. **99**, N 10. 102903. (2011).
- [13] Красников Г.Я., Орлов О.М. // Российские нанотехнологии. **3**, № 7-8. 124. (2008).
- [14] Choi S.N., Moon S.E., Yoon S.M. // Ceramics International. **45**, N 17. 22642. (2019).
- [15] Fan Z., Chen J., Wang J. // Journal of Advanced Dielectrics. **6**, N 02. 1630003. (2016).
- [16] Tian X., Shibayama S., Nishimura T. et al. // Appl. Phys. Lett. **112**, N 10. 102902. (2018).
- [17] Cheema S.S., Kwon D., Shanker N. et al. // Nature. **580**, N 7804. 478. (2020).
- [18] Zyuzin S.S., Zasseev Y.G., Rezvanov A.A. et al. // International Conference on Micro-and Nano-Electronics SPIE, **2022**. 12157. 400. (2021).
- [19] Luo Y., Tang Z., Yin X. et al. // Journal of Materiomics. **8**, N 2. 311. (2022).
- [20] Tokas R.B., Jena S., Thakur S., Sahoo N.K. // Thin Solid Films. **609**. 42. (2016).
- [21] Liu C.F., Tang X.G., Guo X.B. et al. // Materials & Design. **188**. 108465. (2020).
- [22] Baumgarten L., Szyjka T., Mittmann T. et al. // Appl. Phys. Lett. **118**, N 3. 032903. (2021).
- [23] Lupina G., Lukosius M., Kitzmann J. et al. // Appl. Phys. Lett. **103**, N 18. 183116. (2013).
- [24] Boscke T.S., Teichert S., Brauhaus D. et al. // Appl. Phys. Lett. **99**, N 11. 112904. (2011).
- [25] Huang F., Wang Y., Liang X. et al. // IEEE Electron Device Letters. **38**, N 3. 330. (2017).
- [26] Salahuddin S., Ni K., Datta S. // Nature Electronics. **1**, N 8. 442. (2018).
- [27] Chernikova A.G., Kozodaev M.G., Negrov D.V et al. // ACS applied materials & interfaces. **10**, N 3. 2701. (2018).
- [28] Luo C.Q., Kang C.Y., Song Y.L. et al. // Appl. Phys. Lett. **119**, N 4. 042902. (2021).
- [29] Итальянцев А.Г., Захаров П.С., Нагнойный В.А. et al. // Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника. № 4. С. 18. (2022).
- [30] Yuan , Mao G.Q., Cheng Y. et al. // Nano Research. 1-8. (2022).
- [31] Islamov D.R., Gritsenko V.A., Perevalov T.V. et al. // Acta Materialia. **166**. 47. (2019).
- [32] Итальянцев А.Г., Константинов В.С. // Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника. № 3. С. 43. (2019).
- [33] Choi Y., Han C., Shin J. et al. // Sensors. **22**, N 11. 4087. (2022).
- [34] Cai Y., Zhang Q., Zhang Z. et al. // Appl. Sci. **11**, N 9. 4295. (2021).
- [35] Pavoni E., Mohebbi E., Stipa et al. // Materials. **15**, N 12. 4175. (2022).
- [36] Khan M.J.I., Yousaf M., Ramay S.M. et al. // Mod. Phys. Lett. B. **35**, N 30. 2150452. (2021).
- [37] Zhou H., Wei X., Wei W. et al. // Surface and Coatings Technology. **359**. 150. (2019).
- [38] Jain A., Ong S. , Hautier G. et al. // APL Materials. **1**, N 1. 011002. (2013).
- [39] Dong H.K., Li M.B., Qi G.Q. et al. // Physica Scripta. **91**, N 1. 015701. (2015).
- [40] Giannozzi , Andreussi O., Brumme T. et al. // Journal of physics: Condensed matter. **29**, N 46. 465901. (2017).
- [41] Giannozzi , Baseggio O., Bonfa et al. // The J. of Chem. Phys. **152**, N 15. 154105. (2020).
- [42] Van Setten M.J., Giantomassi M., Bousquet E. et al. // Computer Physics Communications. **226**. 39. (2018).
- [43] Perdew J. , Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett . **77**, N 18. 3865. (1996).
- [44] Davidson E.R. // J. Comput. Phys. 17. 87. (1975).
- [45] Liu D. C., Nocedal J. // Mathematical programming. **45**, N 1-3. 503. (1989).
- [46] Zhu C., Byrd R.H., Lu , Nocedal J. // ACM Transactions on mathematical software (TOMS). **23**, N 4. 550. (1997).
- [47] Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. **13**, N 12. 5188. (1976).
- [48] Motornyi O., Raynaud M., Dal Corso A., Vast N. // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, **1136**, N 1. 012008. (2018).
- [49] Baroni S., De Gironcoli S., Dal Corso A., Giannozzi // Rev. of Mod. Phys. **73**, N 2. 515. (2001).
- [50] Gonze X., Lee C. // Phys. Rev. B. **55**, N 16. 10355. (1997).

- [51] King-Smith R. D., Vanderbilt D. // Phys. Rev. B. **47**, N 3. 1651. (1993).
- [52] Suyama R., Ashida T., Kume S. // Journal of the American Ceramic Society. **68**, N 12. 314. (1985).
- [53] Abbasnejad M., Mohammadzadeh M.R., Maezono R. // Europhys. Lett. **97**, N 5. 56003. (2012).
- [54] Laudadio E., Stipa P., Pierantoni L., Mencarelli D. // Crystals. **12**, N 1. 90. (2022).
- [55] Muller J., Boscke T.S., Schroder U. et al. // Nano Lett. **12**, N 8. 4318. (2012).
- [56] Yuan J.H., Mao G.Q., Xue K.H. et al. // Chemistry of Materials. (2022).
- [57] Итальянцев А.Г., Константинов В.С. // Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов. 2019. С. 62.
- [58] Patrick C.E., Giustino F. // Journal of Physics: Condensed Matter. **24**, N 20. 202201. (2012).
- [59] Timrov I., Aquilante F., Binci L. et al. // Phys. Rev. B. **102**, N 23. 235159. (2020).
- [60] Lowdin O. // The J. of Chem. Phys. **18**, N 3. 365. (1950).
- [61] Aroyo M.I., Orobengoa D., de la Flor G. et al. // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. **70**, N 2. 126. (2014).
- [62] Talirz L., Kumbhar S., Passaro E. et al. // Scientific data. **7**, N 1. 299. (2020).
- [63] Setyawan W., Curtarolo S. // Computational materials science. **49**, N 2. 299. (2010).
- [64] Huang J., Mao G.Q., Xue K.H. et al. // J. of Appl. Phys. **133**, N 18. 184101. (2023).
- [65] Perevalov T.V., Prosvirin I., Suprun E.A. et al. // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. **6**, N 4. 595. (2021).
- [66] Park M.H., Lee Y.H., Kim H.J. et al. // Advanced Materials. **27**, N 11. 1811. (2015).
- [67] Перевалов Т.В., Гриценко В.А. // УФН. **180**, № 6. 587. (2010).
- [68] Materlik R., Kuneth C., Kersch A. // J. of Appl. Phys. **117**, N 13. 134109. (2015).
- [69] Joh H., Jung T., Jeon S. // IEEE Transactions on Electron Devices. **68**, N 5. 2538. (2021).
- [70] Voigt W. Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig Germany. 1928.
- [71] Reuß A. // ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik. **9**, N 1. 49. (1929).
- [72] Hill R. // Proc. of the Phys. Soc. Section A. **65**, N 5. 349. (1952).

First principles calculations of the physical properties of orthorhombic $\text{Hf}_x\text{A}_{1-x}\text{O}_2$ (A = Zr, Ti)

A.A. Reznik^{1,2,3,a}, A.A. Rezvanov^{1,2}, V.S. Konstantinov^{1,2}

¹Scientific Research Institute of Molecular Electronics. Moscow 124460, Russia

²Moscow institute of physics and technology. Moscow region, Dolgoprudny, Russia

³Mikron. Moscow 124460, Russia

E-mail: ^areznik.aa@phystech.edu

The paper evaluates the structural, electrophysical and mechanical properties of IV-B dioxides and the $\text{Hf}_x\text{A}_{1-x}\text{O}_2$ compound (A = Zr, Ti) by the density functional theory method in the Quantum ESPRESSO software package. It is established that orthorhombic TiO_2 titanium dioxide does not exhibit ferroelectric properties, has a narrow band gap and a high value of dielectric permittivity compared with orthorhombic hafnium and zirconium dioxides. The introduction of zirconium atoms into the hafnium dioxide unit cell does not cause significant changes in the structure, leads to a decrease in the band gap and an increase in residual polarization. Compounds of the type $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.25, 0.5$) have a high value of the elastic modulus, compared with stoichiometric HfO_2 and ZrO_2 . PACS: 31.15.A-

Keywords: hafnium dioxide, density functional theory, permittivity, polarization, ferroelectric non-volatile memory.

Received 01 June 2023.

Сведения об авторах

1. Резник Александр Анатольевич — науч. сотрудник АО «НИИМЭ», студент МФТИ (НИУ), инженер-технолог АО «Микрон»; e-mail: reznik.aa@phystech.edu.
2. Резванов Аскар Анварович — канд. физ.-мат. наук, нач. лаборатории; e-mail: arezvanov@niime.ru.
3. Константинов Вячеслав Сергеевич — ст. науч. сотрудник АО «НИИМЭ»; e-mail: vkonstantinov@niime.ru.