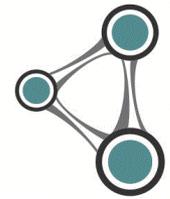


АО «НИИМЭ»  
Отдел функциональной электроники



## **Анизотропия термодинамических потенциалов в механически напряжённых структурах диоксида гафния**

**Константинов В.С.**  
**д.ф.-м.н. Итальянцев А.Г.**

И Международная конференция «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов»  
Москва, 2020

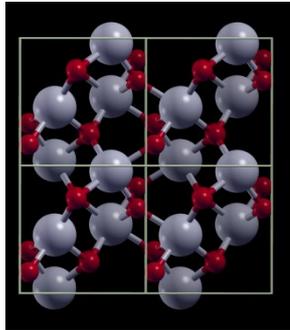
# План доклада

- Диоксид гафния: обзор свойств и приложений
- Методы квантово-механических расчётов
- Результаты расчётов
- Выводы

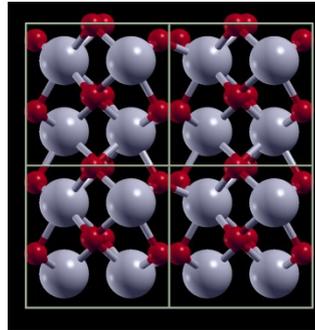
# 1. Диоксид гафния

## Кристаллографическое строение и свойства

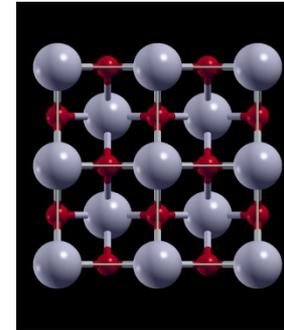
3 основных фазы: моноклинная, тетрагональная  
и полярная орторомбическая



моноклинная  
m-HfO<sub>2</sub>  
(№14, P2<sub>1</sub>/c)



орторомбическая  
f-HfO<sub>2</sub>  
(№29, Pca2<sub>1</sub>)



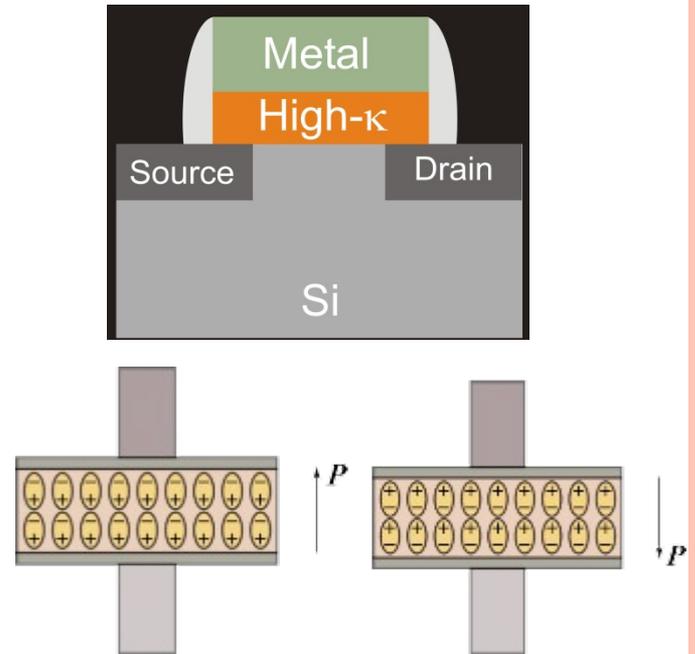
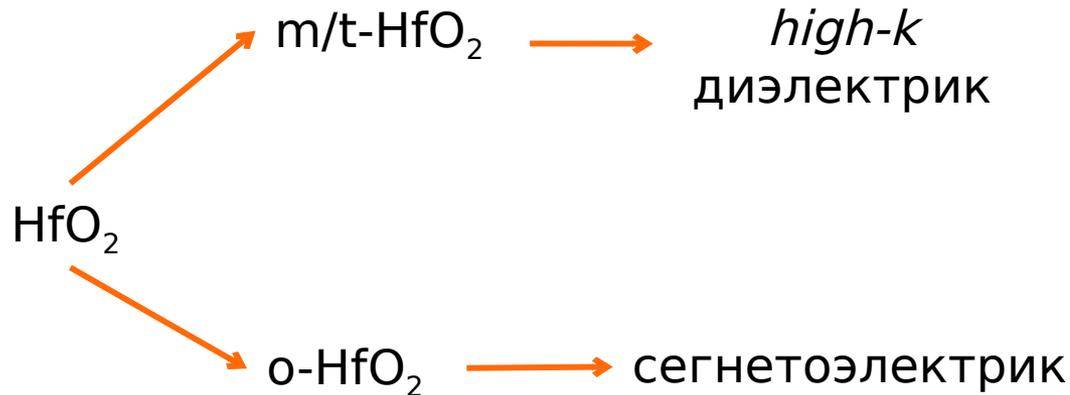
тетрагональная  
t-HfO<sub>2</sub>  
(№137, P4<sub>2</sub>/nmc)

Рисунок 1 - Проекция структур диоксида гафния  
на кристаллографическую плоскость (001)

- Химически пассивен к Si и SiO<sub>2</sub>
- Соотношение фаз зависит от температуры, давления и наличия примесных атомов

# 1. Диоксид гафния

## Применение диоксида гафния



Экспериментальные работы

Квантово-механические расчёты

Оценка оптимальных режимов изготовления пленок  
Оценка остаточной поляризации и диэлектрической проницаемости

## 2. Методы квантово-механических расчётов

### Метод функционала плотности и расчёты из первых принципов [1]

Расчёт равновесного положения атомов t-HfO<sub>2</sub>

Расчёт фононного спектра t-HfO<sub>2</sub>

Расчёт свободной энергии Гельмгольца

*Использованное ПО:* Quantum Espresso 6.3 [2]

Распространяется по лицензии GNU GPL

<https://www.quantum-espresso.org>



Расчёт выполнен на мощностях ГВБК ФИЦ ИУ РАН

### **Параметры расчёта**

*Граничная энергия:*  $E_{\text{cut}} = 200 \text{ Ry} = 200 \times 13.6 \text{ эВ} = 2720 \text{ эВ}$

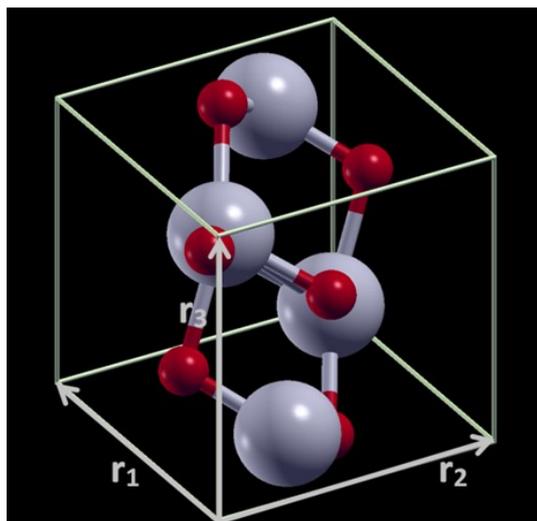
*Размер решётки Монкруста-Пака [3]:* 4\*4\*4

*Тип атомных псевдопотенциалов:* HGH [4]

*Тип обменно-корреляционного потенциала:* PBE [5]

# 3. Результаты расчётов

## Рассчитанные базисные векторы и углы



Фаза	Простр. группа	Состав ячейки	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , °	Ссылка
t-HfO <sub>2</sub>	№137, P4 <sub>2</sub> /nmc	2Hf+4O	<b>3.55*</b>	<b>3.55*</b>	<b>5.17*</b>	<b>90*</b>	
			3.56	3.56	5.12	90	[6]
			3.58	3.58	5.20	90	[7]
			3.58	3.58	5.20	90	[8]

\* - значения, полученные для ненапряжённой структуры t-HfO<sub>2</sub> в настоящей работе

# 3. Результаты расчётов

## Влияние направления механического напряжения

Свободная энергия Гельмгольца

$$F(\sigma, T) = U(\sigma) + F^{\text{vib}}(\sigma, T) - TS(\sigma)$$

Тянущие тангенсальные напряжения в плоскостях (011) и (111) делают образование тетрагональной фазы выгоднее, чем в случае ненапряженной структуры

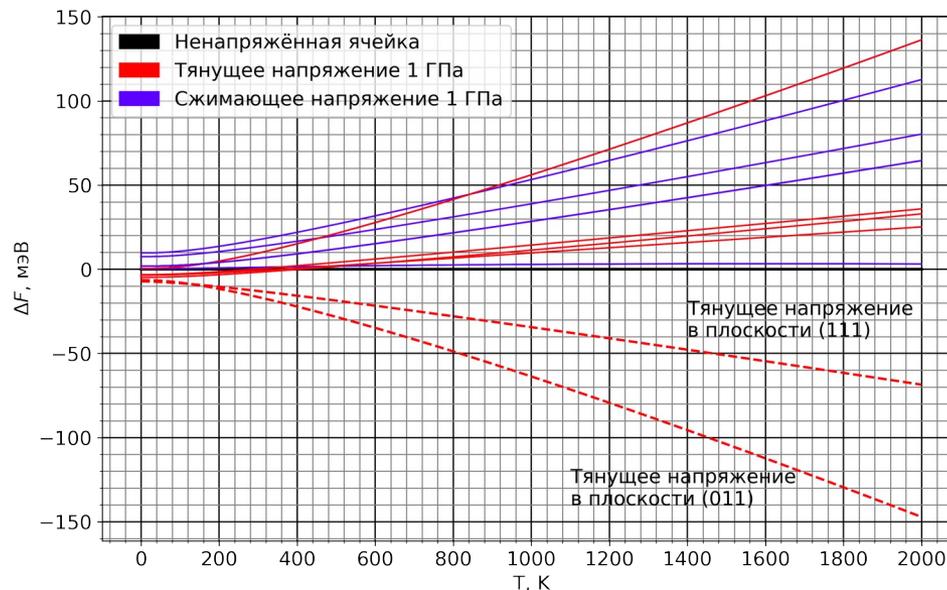


Рисунок 2 – Смещение уровня свободной энергии Гельмгольца при тянущих и сжимающих механических напряжениях в различных кристаллографических плоскостях

# 3. Результаты расчётов

## Влияние тянущего напряжения в плоскости (011)

$\sigma = 0.5, 1, 2, 5, 10$  и  $15$  ГПа

- немонотонная зависимость с несколькими экстремумами смещения уровня свободной энергии

- в диапазоне от 3 до 7.5 ГПа рост температуры сопровождается ростом смещения уровня свободной энергии и наоборот при остальных напряжениях

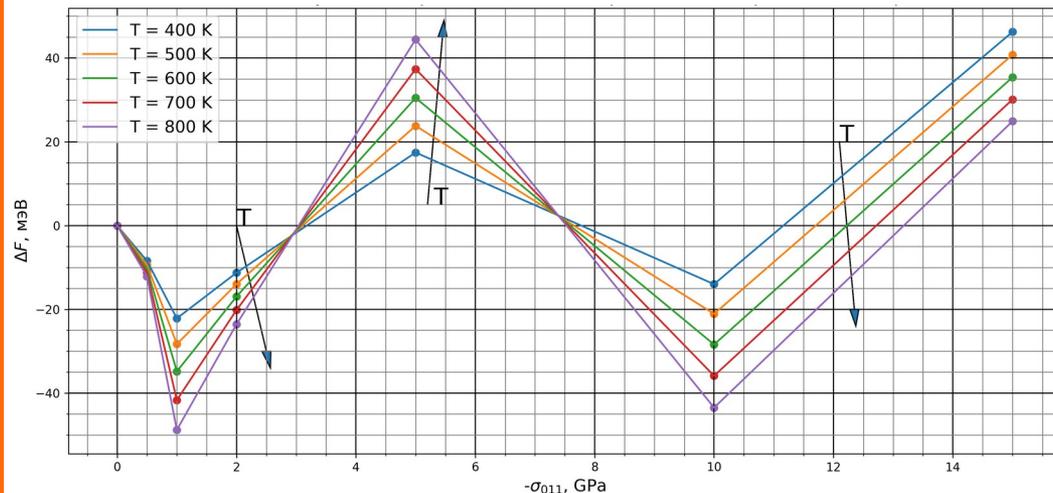


Рисунок 3 – Смещение уровня свободной энергии при тянущих напряжениях в плоскости (011)

# 3. Результаты расчётов

## Влияние тянущего напряжения в плоскости (111)

$\sigma = 0.5, 1, 2, 5$  и  $10$  ГПа

- характер аналогичен случаю (011)

- немонотонная зависимость с несколькими экстремумами смещения уровня свободной энергии

- в диапазоне от 3 до 7 ГПа рост температуры сопровождается ростом смещения уровня свободной энергии и наоборот при остальных напряжениях

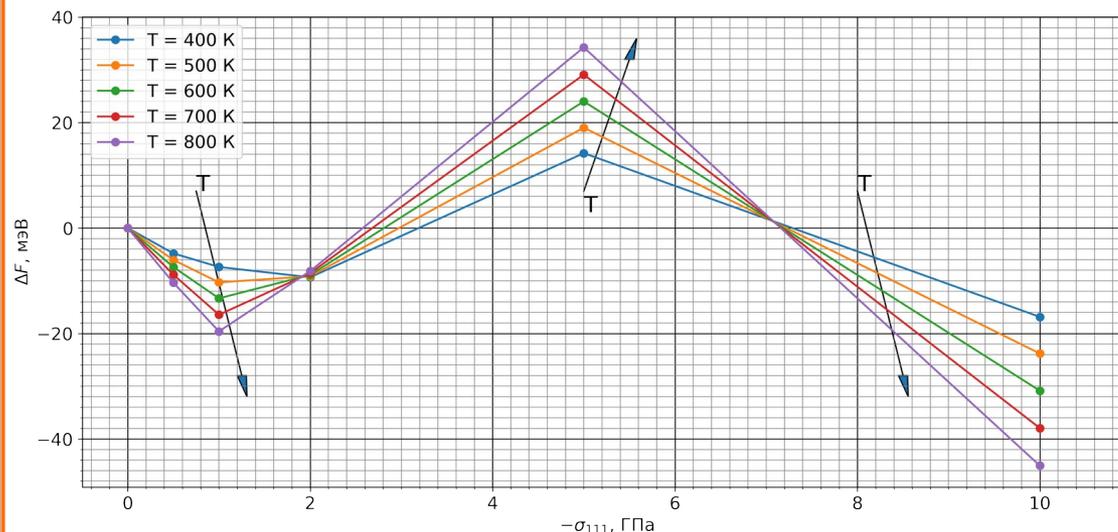


Рисунок 4 – Смещение уровня свободной энергии при тянущих напряжениях в плоскости (111)

# Выводы

- Зависимость смещения уровня свободной энергии от тянущих напряжений плоскостях (011) и (111) имеет немонотонный характер и имеет экстремумы;
- Тянущие механические напряжения в плоскостях (011) и (111) менее 3 ГПа и более 7.5 ГПа делают более термодинамически выгодным образование t-HfO<sub>2</sub>;
- Увеличение температуры при тянущих напряжениях в (011) и (111) от 3.5...7 ГПа делает образование t-HfO<sub>2</sub> менее термодинамически выгодным; вне указанного диапазона рост температуры способствует росту доли t-HfO<sub>2</sub>

# ССЫЛКИ

- [1] Кон В. Электронная структура вещества—волновые функции и функционалы плотности // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – №. 3. – С. 336-348.
- [2] QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini [и др.] // Journal of physics: Condensed matter. 2009. Т. 21, No 39. с. 395502.
- [3] Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // Physical review B. – 1976. – Т. 13. – №. 12. – С. 5188.
- [4] Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn //Physical Review B. – 1998. – Т. 58. – №. 7. – С. 3641.
- [5] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple //Physical review letters. – 1996. – Т. 77. – №. 18. – С. 3865.
- [6] Zeng Q. et al. Evolutionary search for new high-k dielectric materials: methodology and applications to hafnia-based oxides // Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. – 2014. – Т. 70. – №. 2. – С. 76-84.
- [7] Blöchl P. E. Projector augmented-wave method //Physical review B. – 1994. – Т. 50. – №. 24. – С. 17953.
- [8] Jaffe J. E., Bachorz R. A., Gutowski M. Low-temperature polymorphs of  $ZrO_2$  and  $HfO_2$ : A density-functional theory study //Physical Review B. – 2005. – Т. 72. – №. 14. – С. 144107.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!