

# ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES ELÁSTICAS DE HAFNIA EN SUS FASES DE ALTA PRESIÓN

M.A.Caravaca<sup>1</sup>, R.A. Casali<sup>2</sup> y P. Ordejon<sup>3</sup>

1.-Facultad de Ingeniería, Univ.Nac. del Nordeste, Av. Las Heras 727-3500 Resistencia

2.-Facultad de Ciencias Exactas, Univ. Nac. Del Nordeste, Av. Libertad 5600-Corrientes

3.-Institut de Ciencia de Materials de Barcelona- Univ. A. de Barcelona- 08193 Bellaterra- Barcelona

En este trabajo se presenta un estudio teórico de de las propiedades electrónicas y elásticas de las fases normales y de alta presión del  $\text{HfO}_2$  con el código SIESTA usando la DFT, pseudo potenciales Troullier-Martins con correcciones parciales de carozo para el Hf y orbitales pseudo atómicos tipo Sankey Niklewsky generalizados para incluir funciones múltiple zeta en la representación de las funciones de onda de valencia. La estructura cristalina y la estabilidad relativa entre las fases monoclinica ( $P21c$ )-Ortorrónica I ( $Pbca$ )-Ortorrónica II ( $Pnma$ ) del  $\text{HfO}_2$ , fue estudiada con distintas funciones bases y aplicando dinámica molecular con presión en la celda. Los resultados muestran un incremento en el módulo de bulk  $B_0$  según la transición  $P21c \rightarrow Pbca \rightarrow Pnma$  y un valor de la presión  $P21c \rightarrow Pbca$  en buen acuerdo con los resultados experimentales.

## INTRODUCCIÓN:

La mejora en la operación de futuros MOSFET requiere una sistemática reducción de las dimensiones del dispositivo. La baja constante dieléctrica y las pérdidas por efecto túnel constituyen un límite para el dieléctrico utilizado al presente: el  $\text{SiO}_2$ . Materiales de mayor constante dieléctrica están siendo evaluados como sustitutos del  $\text{SiO}_2$ . Los óxidos refractarios han atraído considerable atención debido a su alta constante dieléctrica, estabilidad estructural, una gran brecha en las bandas de energías prohibidas y una estructura cristalina simple. Mediciones eléctricas en  $\text{HfO}_2$  indican disminuciones de tres a cuatro órdenes de magnitud de las corrientes de fuga comparadas con las de  $\text{SiO}_2$ , a los mismos espesores.[1] Esto con otras buenas propiedades como el alto índice de refracción ( $n=2.2$ ), alta constante dieléctrica ( $\epsilon_r=30$ ) y la alta dureza lo convierten en un buen candidato para ser usado en dieléctricos de alto- $\epsilon$  y en revestimientos ópticos [2,3]

En el "bulk", las técnicas espectroscópicas Raman y de difracción de rayos X bajo presiones [4,5] mostraron a temperatura ambiente el diagrama de fases del  $\text{HfO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  a presiones que exceden los 70 GPa [5]. En el  $\text{HfO}_2$ , se halló [5] el siguiente orden en transiciones a fases más densas:  $P21c$  (Monoclinica, MI),  $Pbca$  (ortorrónica, OI) y  $Pnma$  (ortorrónica, OII), denominada cotunita. Esta última fase ha sido confirmada que ocurre a presiones mayores a 30 GPa [5]. Debido a la baja dispersión de los rayos X por los átomos de oxígeno respecto a los del Hf, es dificultosa la determinación de las posiciones exactas de los átomos de oxígeno en la celda [6]. Es por ello que son de sumo interés las determinaciones de sus coordenadas así como otras propiedades físicas como las electrónicas y las estructurales a partir de cálculos de primeros principios. De las fases por las que transita el  $\text{HfO}_2$  al aplicar altas presiones, la única que se mantiene (quenching) al descomprimir la muestra desde los 70 GPa es la fase cotunita ( $Pnma$ ). [7] Ésta es 13 % más densa que la fase

normal, es también ópticamente transparente y posee un alto módulo de compresibilidad, de orden de 340 GPa.

Las propiedades compresivas de volumen de dióxidos de Hf han sido estudiadas por diferentes metodologías experimentales [5,8,9]. El módulo de bulk  $B_0$  [10] de la fase normal presenta una amplia dispersión.

En este trabajo se estudia ab-initio la estructura electrónica, las propiedades elásticas (módulo de Bulk), energía relativa de las fases en función del volumen y las presiones de transición  $P21c \rightarrow Pbca$  y  $Pbca \rightarrow Pnma$ . También se presentan Densidades de Estados Electrónicos (DOS) y estimaciones de la brecha prohibida en las bandas de energía para las fases normal y de alta presión. Estos resultados se comparan con los obtenidos por pseudo potenciales y ondas planas (PP-PW) [11,12] y otros métodos como el LMTO-ASA. [13]

## TEORIA:

El código de cálculo SIESTA [14-17] es usado para calcular la estructura electrónica, energías, fuerzas atómicas y presiones. El código SIESTA utiliza la Teoría de la Funcional de la Densidad en la aproximación local para describir el potencial de intercambio y correlación y pseudo potenciales conservadores de la norma Troullier-Martins. Orbitales Pseudo Atómicos (PAO) del tipo de Sankley-Niklewsky son generalizados para incluir en los mismos una representación de las funciones de valencia, a partir de funciones múltiple zeta y polarizadas.

Hemos encontrado que no es necesario incluir en la valencia la capa electrónica  $5f$  del Hf para alcanzar resultados realistas correspondientes a la reducción del 13% en el volumen de la fase cotunita respecto a la fase normal. Aunque sí es importante aplicar correcciones parciales de carozo a los pseudo potenciales para reproducir el volumen de equilibrio. Los radios de corte usados para los pseudo potenciales correspondientes a las componentes  $5d$ ,  $6s$ ,  $6p$  del Hf son 2.7, 2.9, 2.25 bohr respectivamente y para el oxígeno se usaron los canales  $s$  y  $p$  con 1.15 bohr, mientras que para los orbitales  $d$  y  $f$  se usaron radios de corte de 0.8 bohr. Debido a que la finura de la grilla uniforme de puntos en el espacio real

determina el corte de energía de la onda plana de máxima energía que se necesita incorporar, en analogía con el método de PP-PW, hemos usado 150 Ryd. Esta energía es mayor que las necesarias en el método PP-PW porque está mostrado que la convergencia en los parámetros estructurales calculados mediante Siesta es más suave comparada con la completitud de la base que los cálculos mediante PP-PW. [17]

En la determinación de los parámetros de red y módulo de "bulk", hemos hallado que un confinamiento de 70 meV de las funciones PAO, con una base doble Z y con el método de gradientes conjugados en la optimización de las coordenadas atómicas y parámetros de celda, se obtienen precisiones análogas (ver tabla I) a cálculos ab-initio con el método de pseudo potenciales y ondas planas como el PHI98. [11]

Los estudios de convergencia sobre la base de incremento del número de puntos especiales muestran que una grilla uniforme de 18 puntos  $k$  en una celda de 12 átomos son suficientes para obtener convergencias en la energía total  $E_t$  del orden de 1 meV/átomo. Las curvas de densidad de estados presentadas aquí fueron calculadas con una grilla uniforme de 32 puntos  $k$ , para la celda de 12 átomos y 18 puntos  $k$  para la celda de 24 átomos (Pbca). Las Figuras 1-4 corresponden los diagramas de las celdas con los átomos de la base, correspondientes a las fases estudiadas.

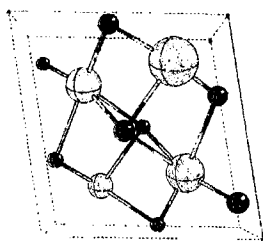


Fig. 1: Simetría P21/c(baddeleyite)

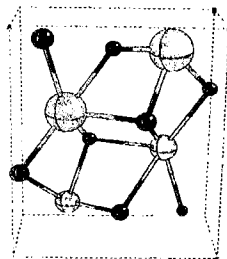


Fig. 2: Simetría Pnma (cotunita)

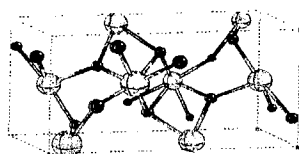


Fig. 3: Simetría Pbca

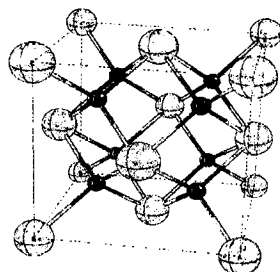


Fig. 4: Simetría Fm3m

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las figuras 5 muestran las densidades de estados electrónicos totales de la fase normal (P21c) y las de las fases de alta presión. Las brechas de energías prohibidas  $E_g$  determinadas a partir de dichas curvas, definidas como

la diferencia de energía entre el tope de banda de valencia ( $e-e_{vb}=0$  eV) y el mínimo de banda de conducción ( $e-e_{vb}>0$  eV), son en el sentido creciente de las presiones: P21/c: 3.51 eV, Pbca: 3.46 eV, Pnma: 2.92 eV y para Fm3m: 3,27 eV. Estas brechas de energía son subestimadas en la Teoría de la Funcional Densidad, con respecto al valor experimental  $E_g=5.63$  eV (P21/c) citado por Medvedeva et al. [13] Este apartamiento es usual en la DFT. Recientes cálculos teóricos mediante el método PP-PW (CASTEP) por Demkov [12] hallaron resultados valores  $E_g=3.28$  eV (Fm3m), 3.48 (P21/c) en excelente acuerdo con los valores aquí obtenidos.

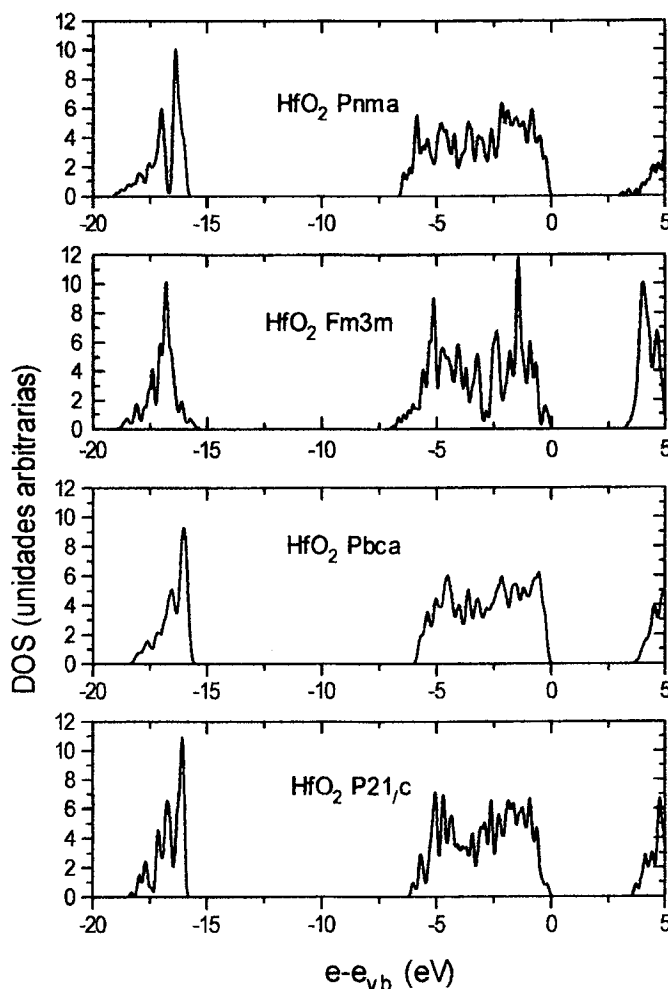


Fig. 5: Curvas de Densidades de estados de las distintas fases

La Fig. 6 muestra las curvas de energías totales de las distintas fases así como la presión de la primera transición de fase. La dependencia de la energía del volumen fue calculada aplicando presiones hidrostáticas externas en un total de 6-9 valores distintos para cada fase. En cada uno de estos se optimizaron las coordenadas atómicas como así también la longitud de los vectores de red y sus ángulos en la celda. Las curvas dan una secuencia en acuerdo a los experimentos y a otros cálculos previos de Lowther et al. Es de notar (tabla I) el excelente acuerdo

con el experimento en la longitud de los ejes de celda calculadas en las fases  $P21/c$ ,  $Pbca$  y  $Pnma$ . Los volúmenes de equilibrio están en acuerdo con los observados y el ángulo  $\beta=99.18^\circ$  de la celda monoclinica  $P21/c$  coincide con el valor experimental de Wang et al. [9].

La presión de transición se calcula aquí a partir de la energía libre de Gibbs,  $G=H-TS$  donde la entalpía  $H=E+PV$  [10]. En nuestros cálculos no se considera a la temperatura ( $T=0$ ), entonces la presión de transición está determinada por los valores de  $H$  comunes a ambas fases. Esto se obtiene gráficamente tomando tangentes comunes a las curvas  $E_i(V)$  (fig. 6). La presión de transición a la fase intermedia ( $P21/c \rightarrow Pbca$ ) aquí calculada es 3.8 GPa y está dentro del rango de presiones observadas experimentalmente: 2.6 GPa [6], 4 GPa [5] y 4.3 GPa [8]. La presión de la transición  $Pbca \rightarrow Pnma$  reportada experimentalmente por Desgreniers et al., es 31 GPa [5]. Esta transición se extiende hasta los 40 GPa, donde la transformación a  $Pnma$  es completa. La aplicación de presiones de hasta 70 GPa [5] hace posible una transición completa e irreversible (quenching) a la fase más densa, de mayor coordinación [11] y de alta rigidez estructural ( $Pnma$ ). La determinación de la presión de transición teórica requiere en este último caso un análisis más complejo, análogo al desarrollado por Fahey et al. [18] en

la transición grafito romboédrico a diamante y, en el cual, la presión de transición estaría definida como aquella que separa zonas de estabilidad de fases (mínimos locales de las energías totales en función de coordenadas internas usadas como parámetros de transición). Nótese la similitud de energías mínimas de las fases  $Pnma$  y  $P21/c$ , situación algo parecida a la mencionada, correspondiente a la transición grafito-diamante y en la que se pasa de fases de baja coordinación a una de mayor coordinación y alta dureza.

Una aproximación simple consiste en definir a  $P_i$  como la presión a la cual el volumen de la fase  $Pbca$  es idéntico al volumen de equilibrio  $V_0$  teórico de la fase  $Pnma$ . La presión calculada sería el límite superior a la cual se observaría esta segunda transición. En esta aproximación el valor calculado es  $P_i=38$  GPa. Este valor difiere sólo en 2 GPa respecto al límite superior observado, 40 GPa.[5]

La fig. 7 muestra las presiones directas calculadas para las fases en función de volúmenes relativos. Es de notar una disminución de la pendiente de  $P(V)$  de la fase  $P21/c$  a presiones mayores a 7 GPa, lo cual se puede correlacionar con la reestructuración interna de los átomos

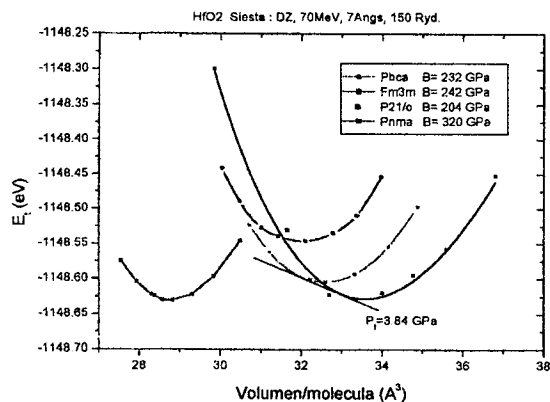


Fig. 6: Curvas de energías totales en función del volumen de las distintas fases.

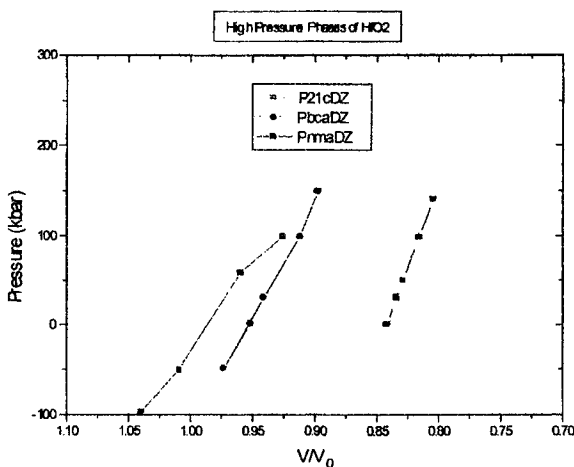


Fig. 7: Presiones directas calculadas para las fases en función de volúmenes relativos

conjuntamente con la variación del ángulo  $\beta$  de la celda verificado en el cálculo.

Tabla 1: Valores estructurales y elásticos, teóricos y experimentales del  $HfO_2$ . Los volúmenes están referidos respecto a la molécula  $HfO_2$ .  $V_0$ ,  $B_0$  y  $B'$  fueron hallados ajustando  $E(V)$  a la ecuación de Murnaghan.

P21/c (monoclinica)	Vol (Ang <sup>3</sup> )	B <sub>0</sub> (GPa)	B' (GPa)	a (Ang)	b (Ang)	c (Ang)	Alfa = gama	Beta
SIESTA	33.6	204	4.3	5.1	5.14	5.27	90	99.18
PP - PW (Lowther, 1999)	34.56	251	4.4	5.12	5.17	5.29	90	99.25
CASTEP (Demkov, 2001)	33.92	NC	NC	5.08	5.19	5.22	90	99.77
Exp. (Wang, 1992)		233 (*)		5.1156	5.172	5.2948	90	99.18
Experimental		145						
Exp. (Jayaraman, 1993)	34.57	185 +/- 20						
Exp. (Desgreniers, 1999)	34.90	284 +/- 30	5 +/- 2					

NC= No calculado, (\*) Cerámica Policristalina

Tabla 1: continuación

Pbca (ortorrómbica I)	Vol (Ang <sup>3</sup> )	B (GPa)	B' (GPa)	a (Ang)	B (Ang)	c (Ang)	Alfa = gama	Beta
SIESTA	32.57	232	5.57	9.99	5.2	5.01	90	90
PP - PW-PHI98 (Lowther, 1999)	34.46	256	4.15	10.2	5.3	5.08	90	90
Exp. (Wang, 1992)								
Exp. (S. Desgreniers, 1999)	32.72	281 +/- 10	4.2 +/- 0.9					
Exp. (Jayaraman-1993)	33.25							

Fm3m (Cúbica)	Vol (Ang <sup>3</sup> )	B (GPa)	B' (GPa)	a (Ang)	b (Ang)	c (Ang)	Alfa = gama	Beta
SIESTA	32	242	5.85	5.01			90	90
PP - PW - PHI98 (Lowther, 1999)	33.9	280	4.63	5.14			90	90
PP-PW-CASTEP (Demkov, 2001)	30			5.04			90	

Pnma (ortorrómbica II)	Vol (Ang <sup>3</sup> )	B (GPa)	B' (GPa)	a (Ang)	b (Ang)	c (Ang)	Alfa = gama	Beta
SIESTA	28.8	320	2.6	3.26	6.4	5.51	90	90
PP - PW (Lowther, 1999)	30.65	306	4.57	3.35	6.7	5.48	90	90
Exp. (Jayaraman, 1993)	29.65							
Exp. (J. Haines, 1997)	30.19			3.30	6.45	5.55	90	90
Exp. (Desgreniers, 1999)	30.02	340 +/- 10	2.6	334.7	6.503	5.62	90	90

## CONCLUSIONES

Las curvas  $E(V)$ , el módulo de "bulk" y el gap de energía de las fases aquí tratadas, están bien representadas por SIESTA comparándolos con otros métodos precisos PP-PW como el PHI98 y CASTEP.

Las correcciones de carozo en los pseudo potenciales del Hf mejoran el acuerdo de los parámetros estructurales con los valores experimentales.

El incremento en el módulo de "bulk"  $B_0$  en el orden en que transitan las fases está en buen acuerdo a lo observado experimentalmente.

La presión de transición a la fase intermedia ( $P_{21/c} > P_{bca}$ ) calculada es de 3.8 GPa y está dentro del rango de presiones observadas experimentalmente (2.6-4.3 GPa). La presión de transición dada por la recta común ubica a los mínimos de energía a la derecha de la misma, resultado que implica una reversibilidad de la transición de fase  $P_{21c} \rightarrow P_{bca}$ , tal como se observa experimentalmente.

Finalmente el hecho de que la energía de la fase *Pnma* sea menor o igual a las otras es interpretada aquí como análogo a lo obtenido para las transiciones grafito-diamante del carbono. Teniendo el sistema dos mínimos locales de energía separados por un cambio estructural la barrera de energía es tal que son necesarias muy altas presiones para superarla. La aproximación simple que utiliza este trabajo proporciona un límite superior en la presión a la segunda transición. El valor calculado es  $P_c = 38$  GPa y difiere sólo en 2 GPa respecto al límite superior observado de 40 GPa. [5]

## REFERENCIAS

[1] J.C.Lee, 4<sup>th</sup> Annual Topical Research Conference on Reliability, October 30, 2000  
 [2] M.J.Espladio, L.V.Avalle and V.A.Macagno, *Electrochim Acta* **42**, 1315(1997)

[3] C.L.Platt, B.Dieny and A.E.Berkowitz, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2291(1996)  
 [4] A.Jayaraman, S.Y.Wang, S.K.Sharma, and L.C.Ming, *Phys. Rev. B* **41**, 4309 (1993).  
 [5] S.Desgreniers and K.Lagarec, *Phys. Rev. B* **59**, 8467(1999). (hasta 70 GPa)  
 [6] D.M.Adams S. Leonard and D.R.Russell, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 1181, (1991). (hasta 20GPa)  
 [7] J.Haines, J.L.Leger, S.Hull, J.P.Petit, A Pereira et al, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 1910 (1997).  
 [8] H.Arashi, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 844 (1992).  
 [9] J.Wang, H.P.Li and R.Stevens, *Journal of Material Science*, **27**, 5397 (1992) (review hafnia)  
 [10] R.J.Borg and G.J. Dienes, *The Physical Chemistry of Solids*, Academic Press, 1992  
 [11] J.E.Lowther, J.K.Dewhurst, J.M.Leger and J.Haines, *Phys. Rev. B* **60**, 14485 (1999)  
 [12] A.A.Demkov, *Phys. Stat. Solidi*, **226**, 57 (2001)  
 [13] N.I.Medvedeva, V.P.Zhukov, M.Ya.Khodos and V.A.Gubanov, *Phys. Statu. Solidi*, (b) **160**, 517(1990).  
 [14] P.Ordejon, E.Artacho and J.M.Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441(1996),  
 [15] P.Ordejon, E.Artacho and J.M.Soler, *J. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **408**, 85(1996)  
 [16] D.Sánchez Portal, P.Ordejón, E.Artacho, J.M. Soler, *Int. Journal of Quantum Chem*, **65**, 453 (1997)  
 [17] D. Sánchez Portal, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1998.  
 [18] S.Fahy, S.G.Louie and M.L.Cohen, *Phys. Rev. B* **34**, 1191 (1986).