

Estudio Teórico de parámetros hiperfinos

en los sitios del Ta en Hafnia

Maria de los A. Caravaca

Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional del Nordeste - Av. Las Heras 727 - CP 3500 - resistencia
(mac@ing.unne.edu.ar)

Ricardo A. Casali

Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional del Nordeste - Av. Libertad 5600 - Corrientes
(rac@exa.unne.edu.ar)

El Gradiente de Campo Eléctrico debido al Ta como defecto sustitucional en la fase normal monoclinica es estudiado mediante el método ab-initio NFP-LMTO. Para determinar la utilidad de la interacción cuadrupolar en la investigación de los diagramas de fases bajo presión hidrostática también se han calculado los parámetros hiperfinos en las fases de alta temperatura P42nmc y Fm3m. Dado el carácter donador del Ta en HfO₂, dos estados de carga fueron estudiados en cada fase, el neutro y +1. Sin bien los parámetros hiperfinos no varían apreciablemente con el estado de carga, se determinó que el estado de carga consistente con resultados experimentales es Ta +1 en la fase P21/c. El diagrama global de parámetros hiperfinos muestra diferencias claras entre las fases, abriendo así la posibilidad de asociar cada par de parámetros a la fase correspondiente. Por ejemplo, para la transición a fases más densas, las interacciones cuadrupolares muestran variaciones importantes respecto a la fase normal: PbcA incrementa substancialmente su parámetro de asimetría y la Pnma el gradiente de campo eléctrico. En las fases de alta temperatura se observa una disminución drástica tanto del EFG como del parámetro de asimetría en la P42nmc para finalmente anularse en la Fm3m.

I. INTRODUCCIÓN

La técnica Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC), en conjunción con excitaciones físicas externas impartidas al cristal como temperatura, esfuerzos uniaxiales, proveen información microscópica en el entorno del átomo sonda. Ésta permite inferir simetrías de la distribución de carga del entorno e información de procesos estáticos y dinámicos como el intercambio de carga del defecto con el bulk (Refs.^{1,2}). La presencia de otros defectos y micro estructuras distintas al resto del bulk, indicadores de transiciones de fase también son detectadas (Ref. ³). No es usual emplear la técnica PAC para investigar diagramas de fase. La combinación de difracción de Rayos X, espectroscopías ópticas y análisis diferencial térmico son usualmente empleadas en este campo para obtener información estructural y descubrir diferencias de fase. Comparada con Rayos X, la información contenida en la determinación del gradiente de campo eléctrico (EFG) medida por PAC es más que indirecta y no es posible deducir la estructura de la red a partir del EFG. Sin embargo cálculos ab-initio como el presente, podrían beneficiar el análisis de resultados provenientes de PAC en la investigación de transiciones de fases bajo presión hidrostática (Refs.^{4,5}) y/o temperatura.

Hemos elegido el hafnia debido a que este material es candidato a dieléctrico de compuerta en futuros MOSFET. En la construcción de los óxidos de compuerta, el SiO₂ ha sido el material dominante en los últimos 30 años, pero dada su baja constante dieléctrica y sus pérdidas dieléctricas en películas delgadas (espesores del orden de 26 Å para la tecnología de 12 micrones) debido al efecto túnel, debe ser reemplazado en futuros dispositivos sub - micrométricos. Óxidos refractarios como el HfO₂ y ZrO₂ juegan un rol importante en la

investigación actual de sustitutos para el SiO₂ y atraen considerable atención debido a sus excelentes propiedades dieléctricas, estabilidad estructural y estructuras cristalinas simples.

Según la Ref. 4 las siguiente secuencia de menor a mayor presión del diagrama de fases del HfO₂ es obtenida: monoclinica (P21/c, m), ortorrómbica I (PbcA, OI) y ortorrómbica II (Pnma, OII), también llamada cotunita. Por otra parte en condiciones de alta temperatura y presiones normales, el HfO₂ puro tiene tres estructuras polimórficas: fluorita cúbica (Fm3m) por sobre 2640 K, tetragonal (P42nmc) entre 1400 y 2640 K, y la monoclinica (P21/c) debajo de 1400 K. De la transición de tetragonal a monoclinica se sabe que no se puede estabilizar la fase tetragonal P42nmc a temperatura ambiente. Hay un cambio abrupto en los parámetros de red durante la transformación. Se encuentra que el HfO₂ monoclinico, es fuertemente anisotrópico en la expansión térmica, dado que el eje *b* exhibe una despreciable expansión mientras que en los ejes *a* y *c* la expansión es sustancial. La transformación a la tetragonal está asociada con una expansión en el volumen un esfuerzo cortante y micro rotaciones(Ref.⁶)

Existe abundante información experimental usando Correlaciones Angulares Perturbadas en el sistema hafnia monoclinica dopada con ¹⁸¹Hf/¹⁸¹Ta. A la temperatura 300 K se observa un EFG asimétrico con un ν_{Q1} de 789-807 Mhz y $\eta=0,35$ (Ref ⁷) y $\nu_{Q1}=812$ MHz y $\eta=0,34$ (Ref. 1) atribuido en ambos casos a un sitio sustitucional libre de defectos. En la última referencia, las interacciones hiperfinas fueron determinadas variando la temperatura en un rango entre 300 K y 800 K observándose que un 30% del sitio sustitucional cambia su entorno microscópico y da lugar a otro gradiente de campo mayor ν_{Q2} del orden de 1300 MHz y $\eta=0,75$. Este

efecto empieza a disminuir a 600 K hasta que finalmente cerca de los 800 K se observa una completa recuperación del EFG de los sitios sustitucionales. Si se incrementa la temperatura hasta 1300K se halla que el EFG disminuye suavemente siendo acompañado de un incremento del parámetro de asimetría respecto a los valores a temperatura ambiente. En el trabajo de Luthin et al. (Ref. 2) se sugiere que si bien a altas temperaturas un gran número de defectos intrínsecos son esperados, estos defectos no son atrapados por la sonda por largo tiempo para generar un EFG estático. En consecuencia el EFG a altas temperaturas debe ser atribuido a sitios sustitucionales.

II. APROXIMACIONES TEÓRICAS

El método ab-initio all-electron New-Full-Potential Linear-Muffin-Tin-Orbitals (NFP-LMTO) (Ref.^{8,9}) está basado en funciones Hankel suavizadas, usa la teoría de la funcional de la densidad en la aproximación local (DFT) para la interacción de intercambio y correlación electrónica y se simula el sistema cristal-defecto mediante celdas periódicas de 12 a 48 átomos de cristal perfecto conteniendo el defecto/complejo. Las funciones de onda base están constituidos por decaimientos *s*, *p*, *d*, *f* para los átomos de Hf y Ta y *s*, *p*, *d* para el O. Los radios de suavizado y decaimientos de dichas funciones fueron optimizados individualmente para cada orbital en la fase fluorita para conseguir energía totales convergidas en el bulk en unos pocos mRyd/átomo.

La presente implementación del FP-LMTO, usa funciones Hankel para el sector intersticial y están aumentadas por medio de funciones de onda del core, representadas por medio de gaussianas, y permitiendo en principio obtener una mejor representación de la estructura electrónica en las cercanías del núcleo. Las posiciones atómicas para cada configuración fueron relajadas luego de colocar el Ta en posición sustitucional reemplazando a un átomo de Hf y posteriormente se procedió a la minimización de las componentes de fuerzas atómicas relajando las coordenadas atómicas mediante una dinámica de red amortiguada. Debido a la presencia de los 5 electrones de valencia en el Ta, y dado que éste reemplaza un Hf tetravalente, tendría el Ta un carácter donador en el óxido; todos los cálculos fueron realizados para los estados de carga $q = 0$ y $q = +1$. Las fuerzas atómicas están exactamente calculadas y debido a la ausencia de esferas vacías en el presente método, las diferencias de energías totales provenientes de estructuras abiertas puede ser determinada con precisión. Esto hace posible la correcta estimación de energía de enlaces y parámetros hiperfinos de defectos/complejos con superceldas. Todos los átomos fueron relajados hasta conseguir fuerzas atómicas menores que 0,04 eV/Ángs. Los parámetros hiperfinos están definidos por: el parámetro de asimetría, definido como $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ y por la frecuencia cuadrupolar en Mrad/s dada por $\nu_Q = eQV_{zz}/(4I(2I-1)\hbar)$ y en MHz dada por $\nu_Q = eQV_{zz}/h$ donde V_{ii} son las componentes principales del tensor campo eléctrico, que por definición posee traza nula; e =carga del electrón, Q = momento cuadrupolar nuclear del Ta,

igual a 2.36 barns, I = spin nuclear igual a 5/2; h es la constante de Planck.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los presentes estudios de estructura electrónica muestran que el Hafnia en la fase normal es un aislador con una brecha prohibida (e_g) importante cercana a 4.3 eV (experimental 5.63 eV) y que mantiene este carácter aún en las fases de alta presión. Nuestros resultados muestran que las brechas prohibidas se estabilizan al pasar a fases de alta presión (Fig.1), mientras que se incrementan en las fases de alta temperatura. Estos valores de e_g , se presentan en la Tabla I. Al ser comparados con los e_g obtenidos con métodos basados en pseudopotenciales, se hallan diferencias en cada fase debidas a la forma completamente diferente de tratar el core. El origen de estas diferencias están siendo estudiadas en la actualidad. Mientras que en los cálculos con LMTO-ASA (Ref.¹⁰) se usó la aproximación de core congelado, en el presente cálculo con el NFP-LMTO el core es relajado durante la autoconsistencia. Los estados de valencia en ambos métodos sí son los mismos: 5d, 6s y 6p para el hafnio y 2s, 2p para el oxígeno. El único valor all-electron disponible en la bibliografía para el e_g (LMTO-ASA) es 4.5 eV para la fase Fm3m, en buen acuerdo con nuestro valor 4.3 eV y subestimada respecto al valor experimental 5.63 eV como es de esperar para un cálculo con DFT.

El presente trabajo también tiene como propósito describir la estructura electrónica y las propiedades hiperfinas en el sitio de la impureza Ta en Hafnia (HfO₂:Ta). Debido a que el Hafnia es un aislador y dado que en los experimentos post irradiación neutrónica un ¹⁸¹Hf decae a la impureza donadora ¹⁸¹Ta, se consideró necesario estudiar al Ta en los estados de carga neutro y positivo en cada una de las fases del HfO₂. En nuestros cálculos el Ta en Hafnia introduce estados en el fondo de la banda de conducción centrados alrededor de una energía 4 eV por encima del tope de banda de valencia y cuyo efecto es reducir ligeramente el ancho de la brecha prohibida en 0.5 eV. Dado que la determinación correcta de la posición del nivel de defecto en el gap está más allá del presente trabajo y que el inconveniente presentado por la disminución de los niveles de valencia en todo cálculo DFT (los niveles de defecto se mezclan con los de la banda de conducción), no se puede dar aquí una estimación certera de dichos niveles. Al analizar las posiciones de equilibrio atómicas en las vecindades del Ta, se halló en la fase monoclinica que tanto en el estado neutro (Ta⁰) como en el cargado positivo (Ta⁺¹) las relajaciones atómicas a primeros vecinos resultan ser contracciones del orden del 4 al 6%, para Ta⁰ y Ta⁺¹ respectivamente.

El gradiente de campo eléctrico (con su asociada constante cuadrupolar ν_Q) y el parámetro de asimetría en el sitio del Tantalo sustitucional, se determinaron en cada fase en la configuración geométrica de mínima energía.

Como se estudian aquí fases con menor simetría a la cúbica, se evaluaron los gradientes de campo eléctrico en: a) sitio de Hf del cristal perfecto y b) en el sitio sustitucional de la impureza Ta(0,+1) sin relajar y

relajada completamente. Los resultados son interesantes: la simetría monoclinica pura proporciona en un sitio sustitucional de Hf un gradiente de campo eléctrico $V_{zz} = 9,10 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta = 0,39$; cuando se sustituye Hf por el átomo sonda en estado neutro y antes de relajar la red (equivalente al que existiría en el mismo instante en que se produce el decaimiento Hf \rightarrow Ta) resulta $V_{zz} = 9,24 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta = 0,56$. Luego de relajar la red, el V_{zz} y el parámetro de asimetría se incrementan a los valores $17,11 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta = 0,50$ en Ta neutro. En estado de carga positiva estos valores disminuyen a $14,30 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta = 0,40$. Estos últimos resultados están en buen acuerdo con las mediciones PAC realizadas a bajas temperaturas. Debe tenerse en cuenta que nuestros cálculos ab-initio se realizan a $T=0$, y por lo tanto se deben comparar con mediciones experimentales realizadas a la menor temperatura posible. En este caso, las medidas PAC a temperatura de nitrógeno líquido de Ayala et al. (Ref. 1) dan $V_{zz} = 14 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta = 0,32$. Otros cálculos realizados con la técnica Hartree-Fock-Slater (Ref. 2) en clusters de reducido número de átomos (TaO_7^{-7} , TaO_7^{-9} , TaO_7^{-11}) dan (promedio de las tres configuraciones) los valores $V_{zz} = 12,6 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$, $\eta = 0,9$ y mediante el modelo de cargas puntuales (PCM) $7,36 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$, $\eta = 0,62$ respectivamente (Ref. 2). Como se puede ver, ninguno de los dos cálculos se aproxima al valor experimental en forma satisfactoria.

Las simetrías ortorrómbicas relajadas Pbca y Pnma en las fases puras proporcionan en el sitio sustitucional del Ta los parámetros hiperfinos $V_{zz} = -9,83 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta = 0,95$ (Ta^0), $V_{zz} = 10,4 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta = 0,83$ (Ta^{+1}) para la Pbca y $V_{zz} = -31,2 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta = 0,65$ (Ta^0), $V_{zz} = -31,4 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta = 0,59$ (Ta^{+1}) para la Pnma respectivamente. Se puede notar aquí tres características: a) el cambio de signo de V_{zz} en Pbca al cambiar el estado de carga de la impureza; b) el incremento en un factor tres del valor absoluto de V_{zz} en la fase Pnma respecto a la Pbca, c) sólo en la Pnma el signo negativo de V_{zz} se mantiene. El incremento notado en b) suponemos se debe a la disminución de las distancias de los átomos de O primeros vecinos al Ta por un lado y al aumento de coordinación promedio al pasar de la fase Pbca (8 átomos) a la Pnma (9 átomos).

La contribución al EFG por la simetría de la red tetragonal P42nmc proporciona en un sitio sustitucional de Hf un gradiente de campo eléctrico $V_{zz} = -7,01 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta = 0$. Reemplazando el Hf por Ta y una vez relajada se reduce a $V_{zz} = -3,29$ y $-2,41 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ y ambos parámetros de asimetría $\eta = 0$ para los estados de carga 0,+1, respectivamente.

En la simetría cúbica Fm3m, cuando se sustituye un Hf por el átomo sonda, en estado neutro antes y después de relajar la red, la impureza no induce relajaciones de menor simetría y no es observada contribución alguna al EFG.

Todos los valores de los parámetros hiperfinos calculados se encuentran representados en la Figura 2, conjuntamente con los valores teóricos a las temperaturas

allí mostradas. Se observa una clara diferenciación entre los parámetros hiperfinos pertenecientes a las fases aquí mencionadas

IV. CONCLUSIONES

Este trabajo introduce un estudio ab-initio con el preciso método all-electron NFP-LMTO de las propiedades electrónicas e hiperfinas en distintas fases del HfO_2 puro y con Tantalio como impureza sustitucional al Hf en los estados de carga 0,+1. Las configuraciones geométricas de mínima energía son obtenidas minimizando las componentes de fuerzas atómicas en todos los átomos mediante una dinámica amortiguada.

Los parámetros hiperfinos V_{zz} calculados para el Ta^{+1} en la fase monoclinica muestra un excelente acuerdo con los resultados experimentales. Nuestro parámetro de asimetría excede ligeramente el experimental, como es característico en estos cálculos.

En la fase Pbca se halla un incremento sustancial del parámetro de asimetría respecto a la fase monoclinica, mientras que el V_{zz} permanece casi constante. Sin embargo, la fase Pnma incrementa notablemente el V_{zz} , lo cual es atribuido a la alta coordinación del ión metálico en esta fase y a una reestructuración importante del entorno microscópico.

En la fase de alta temperatura P42nmc se observa una disminución drástica del EFG y un parámetro de asimetría cero, en concordancia con su simetría tetragonal. Estos hechos la hacen netamente diferenciable de las otras fases. En la Fm3m, la impureza no induce relajaciones de menor simetría a la cúbica y no es hallada contribución alguna al EFG.

Resumiendo hemos mostrado que las interacciones cuadrupolares de las fases distintas a la normal muestran valores bien discernibles entre sí y por lo tanto podrían ser usados como una referencia para explorar diagramas de fases por medio de PAC.

La asignación del estado de carga +1 para el Ta en la fase normal, sugiere que las muestras poseen huecos con la suficiente movilidad para que el Ta^0 capture uno de ellos adoptando la carga +1. Según la Ref. 2 este proceso sería esperable en el rango de temperaturas de hasta 800K debido a la menor entalpía de formación (0.1 eV) de las vacancias catiónicas (creadoras de huecos) respecto a las entalpías de formación (1.67 eV) de las vacancias iónicas creadoras de electrones. La disminución de ν_{Q1} con la temperatura se entiende aquí como un efecto debido a una expansión térmica anisotrópica de la red, ya detectado en otros óxidos (Ref. 11). La segunda interacción cuadrupolar reportada por Ayala et al., que sufre un incremento brusco en el V_{zz} al aumentar la temperatura por encima de 300K, supondría la existencia de una micro estructura o complejo alrededor del átomo sonda cuyas interacciones cuadrupolares y estructura dependerían fuertemente del estado de carga. El estudio de defectos intrínsecos como vacancias de oxígeno y vacancias del catión Hf en distintos estados de carga están actualmente en desarrollo.

Tabla I: Valores teóricos y experimental correspondiente a las brechas de energía prohibida del HfO₂

Compuesto	Brecha de Energía Prohibida			Experim ^(C) .
	NFP-LMTO	PP-PW ^(A)	LMTO-ASA ^(B)	
P21/c (m)	4,0	3,48		
Pbca (OI)	4,2			
Pnma (OII)	4,2			
Fm3m (c)	4,3	3,40	4,5	5,63
P42nmc (t)		3,77		

(A) Ref 12

(B) Ref. 10

(C) Ref. 10

Tabla II: Valores teóricos y experimentales normalizados al volumen fórmula unidad HfO₂ hallados ajustando la curva $E(V)$ a la ecuación de estado Birch-Murnaghan. V_0 está en unidades de Angstroms³/molécula.

FASE	VOLÚMENES DE EQUILIBRIO					
	NFP-LMTO	PPPW ^(A)		LMTO-ASA ^(B)	Experimental	
		LDA	GGA			
P21/c (m)	34,93	34,56			34,57 ^(C)	34,91 ^(E)
Pbca (OI)	34,88	34,46			33,25 ^(C)	32,72 ^(F)
Pnma (OII)	31,0	30,65			30,19 ^(D)	30,02 ^(F)
Fm3m (c)	32,79	33,94		33,65	33,35 ^(E)	33,95
P42nmc (t)	33,22				33,11	35,65

(A) Ref. 11

(B) Ref. 10

(C) Ref. 5

(D) Ref.13

(E) Ref.14

(F) Ref. 4

Tabla III: Parámetros hiperfinos teóricos y experimentales de la fase monoclinica con el Ta en los estados de carga 0,+1. MCP corresponde a cálculos realizados con el modelo de cargas puntuales.

Compuesto	NFP-LMTO					MCP ^(A)		Experimental	
	EFG ($\times 10^{21}$ V/m ²)			v_q	η	v_q	η	v_{q1}	η
	V_{xx}	V_{yy}	V_{zz}	(MHz)		(MHz)		(MHz)	
P21/c Ta ⁰	-4,21	-12,90	17,11	976	0,5	721	0,9	812 ^(B)	0,32
P21/c Ta ⁺¹	-4,25	-10,05	14,30	816	0,4	-	-	789 ^(C)	0,35

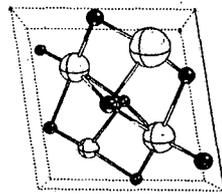
(A) Ref. 2

(B) Ref. 1

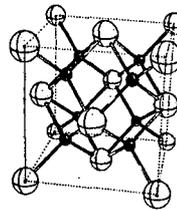
(C) Ref. 7

Tabla IV: Parámetros hiperfinos teóricos en el sitio del Ta en los estados de carga 0,+1 en las fases Pbc, Pnma, P42nmc.

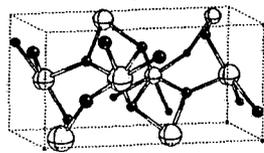
Compuesto	NFP-LMTO		
	V_{zz} ($\times 10^{21}$ V/m ²)	ν_Q (MHz)	η
Pbca Ta ⁰	-9,83	-561	0,95
Pbca Ta ⁺¹	10,39	593	0,83
Pnma Ta ⁰	-31,2	-1782	0,65
Pnma Ta ⁺¹	-31,36	-1790	0,59
P42nmc Ta ⁰	-3,29	-188	0
P42nmc Ta ⁺¹	-2,41	-137	0



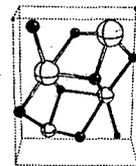
a) P21/c (monoclinica)



b) P42nmc (tetragonal)



c) Pbc (OI)



d) Pnma (OII)

Figura 1: Unidades de celdas de las fases del HfO₂ en sus volúmenes de equilibrio luego de que tuvieron lugar relajaciones atómicas internas. Círculos oscuros representan átomos de Hf y círculos grises y pequeños representan a los átomos de oxígeno. La impureza de Ta está localizada en un sitio sustitucional del Hf.

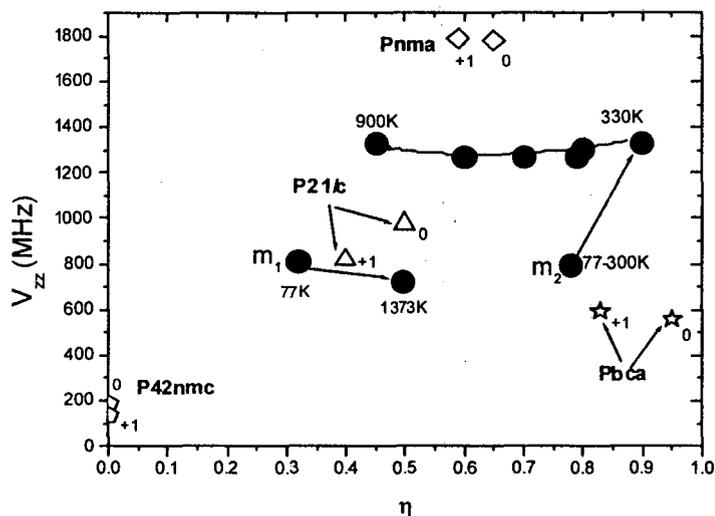


Figura 2: Mapa de parámetros hiperfinos teóricos en el sitio del Ta en Hafnia en función de la fase y el estado de carga de la impureza. Los círculos llenos corresponden a las medidas experimentales. Los símbolos m_1 y m_2 corresponden a los sitios experimentales reportados con definidos EFG en la fase monoclinica (Ref. 1).

REFERENCIAS

- ¹ A. Ayala, R. Alonso and A. Lopez-Garcia, Phys. Rev. B, **50**, 3547 (1994)
- ² J. Luthin, K.P. Lieb, M. Neubuer and M. Uhrmacher, B. Lindren, Phys. Rev. B **57**, 15272 (1998)
- ³ Th. Wichert, N. Achtziger, N. Metzner and R. Sielemann *Hyperfine Interaction of Defects in Semiconductors* Chap 2. Ed by G Langouche. Elsevier Science Publishers B.V. 1992
- ⁴ S. Desgreniers and K. Lagarec, Phys. Rev. B **59**, 8467 (1999). (presiones hasta 70 GPa)
- ⁵ A. Jayaraman, S.Y. Wang, S.K. Sharman, and L.C. Ming, Phys. Rev. B **41**, 4302 (1993).
- ⁶ J. Wang, H.P. Li, R. Stevens, Journal of Material Science, **27**, 5397 (1992) (review).
- ⁷ M.C. Caracoche, J.A. Martinez, P.C. Rivas and A. López García, Hyperfine Interactions **39**, 117 (1988).
- ⁸ M. Methfessel, NFP-LMTO Manual 1.01, Institute Fur Halbleiter Physik, Frankfurt/o, Germany, 1997.
- ⁹ M. Methfessel, M. van Schilfgaard and R.A. Casali, in Lecture Notes in Physics, Springer Verlag, 2000.
- ¹⁰ N.I. Medvedeva, V.P. Zhukov, M.Y. Khodos and V.A. Gubanov, Phys. Stat. Sol. (b), **160**, 517 (1990).
- ¹¹ T. Kushida, G.B. Benedek and N. Bloembergen, Pys. Rev. B, **104**, 1364 (1956).
- ¹² J.K. Kang, E-C. Lee and K.J. Chang, Phys. Rev. B **68**, 54106 (2003).
- ¹³ J. Haines, J.L. Leger, S. Hull, J.P. Petit, A. Pereira et al, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 1910 (1997).
- ¹⁴ J. Wang, H.P. Li, R. Stevens, Journal of Material Science, **27**, 5397 (1992) (review).