

# Density Functional Theory를 이용한 CaO 안정화 Cubic-HfO<sub>2</sub>의 산소 공공 구조연구

김종훈, 김대희, 이병언, 김영철  
신소재공학과, 한국기술교육대학교

## Structural study of oxygen vacancy in CaO stabilized cubic-HfO<sub>2</sub> using density functional theory

Jong-hoon Kim, Dae-hee Kim, Byeong-eon Lee and Yeong-cheol Kim  
Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education

**Abstract :** CaO stabilized cubic-HfO<sub>2</sub> is studied by using Density Functional Theory with GGA. When a Ca atom is substituted for a Hf atom, an oxygen vacancy is produced to satisfy the charge neutrality condition. When the oxygen vacancy is located at the first nearest site from the Ca atom, the total energy of HfO<sub>2</sub> is the most favorable. We calculate the energy barriers for the oxygen vacancy migration. The energy barriers between the first and the second nearest sites, the second and the third nearest sites, and the third and fourth nearest sites are 0.2, 0.5, 0.24 eV, respectively. The oxygen vacancies at the third and fourth nearest sites from the Ca atom represent the oxygen vacancies in undoped HfO<sub>2</sub>. Therefore, the energy barrier for oxygen migration in HfO<sub>2</sub> gate dielectrics is 0.24eV, which can explain a leakage origin of gate dielectric.

**Key Words :** DFT calculation, cubic-HfO<sub>2</sub>, CaO substitution, oxygen migration

### 1. 서론

CMOS의 저가격화와 고성능화를 위하여 소자의 크기를 감소시키는 것은 매우 중요하다. 하지만 소자의 크기가 줄어들어 따라 MOSFET 구조에서 얇은 게이트 유전막 층에 의한 캐리어의 터널링 때문에 누설전류가 발생하게 된다. 이런 문제점을 개선하기 위해 게이트 유전막으로 기존의 SiO<sub>2</sub>를 대체하는 high-*k* 물질의 필요성이 대두되고 있다. 최근 HfO<sub>2</sub>는 높은 유전상수와 넓은 밴드갭을 갖는 물질로 MOSFET에서 터널링에 의한 누설전류를 감소시키기 위한 게이트 유전막으로의 연구가 많이 진행 중이다. C. Tang *et al.*은 cubic-HfO<sub>2</sub> (001) 구조에서 내부와 계면에서의 산소 이동의 에너지 장벽을 계산하였다. 하지만 그는 순수한 cubic-HfO<sub>2</sub> (001)가 포함된 cubic-HfO<sub>2</sub>/Si (001) 구조의 내부 또는 계면에서 산소가 위 또는 아래로 확산될 때의 에너지 장벽만 계산하였다. 본 연구에서는 CaO를 치환하여 안정화된 cubic-HfO<sub>2</sub> 구조에서 O 공공이 생성되었을 때 구조적 특성과 산소가 이동 가능한 에너지 장벽을 계산하였다.

### 2. 계산 방법

본 연구에서는 GGA를 포함한 VASP code를 사용하여 수행되었다. 전자와 이온 간의 potential은 PAW이며, 전자의 바닥상태를 계산하기 위해 RMM-DIIS를 사용하였다. 사용된 energy cut off는 500 eV이고, k-point mesh는 Monk-horst pack 2x2x2 크기를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 energy cut off와 k-point mesh는 계산을 통하여 최적화된 값이다.

cubic-HfO<sub>2</sub>의 문헌 값 격자상수 ( $a = 5.08\text{\AA}$ )를 이용하

여 최적화된 단위 격자가 계산되었다. 계산된 단위 격자의 격자 상수는 2x2x2 초격자 구조로 확장되었고, 초격자 구조의 중간에 위치한 Hf 원자에 Ca 원자 하나가 치환되었다. 이 때 전하 균형을 맞추기 위해 O 공공이 생성되었다. 각각의 O 공공이 Ca 원자 주위에 생성되고, 이에 따른 격자 상수 및 에너지 값의 변화와 O 공공 주위의 O 원자 거동을 확인하였다. 두 O 공공 사이의 에너지 장벽을 계산하기 위해 nudged elastic band (NEB) tool이 사용되었다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1 (a)는 계산된 cubic-HfO<sub>2</sub> 단위 격자의 격자 상수를 이용하여 2x2x2 cubic-HfO<sub>2</sub> 초격자 구조로 확장시켜 하나의 Ca 원자를 초격자 구조의 중앙에 위치한 Hf 원자에 치환한 구조를 보여준다. Ca 원자가 치환된 2x2x2 cubic-HfO<sub>2</sub> 초격자 구조에서 tetrahedral site에 위치한 O 공공을 생성하였다 (그림 1 (b)).

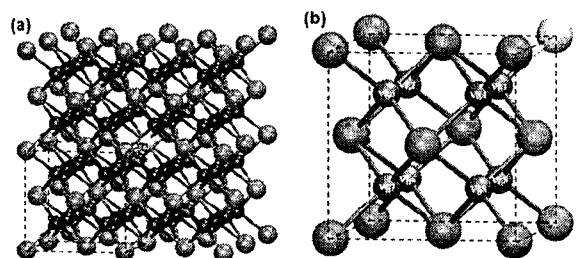


그림 1. (a) Ca이 치환된 cubic-HfO<sub>2</sub> 2x2x2 초격자 구조와 (b) O 공공의 위치.

그림 2는 Ca 원자와 O 공공 사이의 거리에 따른 에너지 값을 보여준다. Y 축의 에너지는  $V_0$  자리에 O 공공이 생성되었을 때의 에너지를 0으로 한 상대적인 값이다. Ca 원자로부터 가장 근접한 곳에 생성된 O 공공 ( $V_0$ )이 에너지 관점에서 가장 안정하였다. 두 번째와 세 번째로 근접한 O 공공 ( $V_2, V_4, V_5, V_6, V_8$ )은 최근접 O 공공보다 각각 약 0.2eV, 0.6eV 높은 에너지를 갖는다.

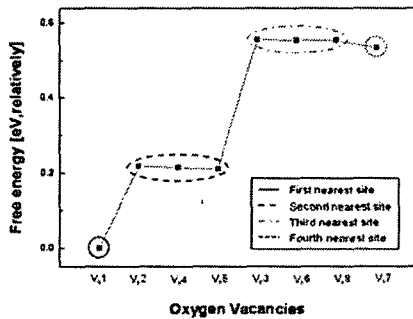


그림 2. O 공공의 위치에 따른 cubic-HfO<sub>2</sub>의 상대적인 에너지 값.

O 공공이 생성되었을 때, O 공공이 이동하기 위해 필요한 에너지 장벽을 NEB tool을 이용하여 계산하였다. 두 번째 근접 O 공공 ( $V_2, V_4, V_5$ )에서 첫 번째 근접 O 공공 ( $V_0$ )으로 이동할 때, 에너지 장벽은 발견되지 않았다. 두 번째 근접 O 공공 ( $V_2, V_4, V_5$ )에서 세 번째 근접 O 공공 ( $V_6, V_8$ )으로 이동할 때는 0.5 eV의 에너지 장벽을 가졌으며, 네 번째 근접자리인  $V_7$ 에서 세 번째 근접자리인  $V_6, V_8$ 로 O 공공이 이동할 경우에는 0.24 eV의 에너지 장벽을 가졌다 (그림 3). 게이트 유전막으로 cubic-HfO<sub>2</sub>를 고려할 때 O 공공 이동에 필요한 에너지는 Ca 원자의 영향을 거의 받지 않은 세 번째 근접 O 공공 ( $V_6, V_8$ )에서 네 번째 근접 O 공공 ( $V_7$ ) 사이의 에너지 장벽인 0.24 eV 일 것으로 판단된다. 이 값은 낮은 에너지 값으로 O 공공이 내부에서 원활히 이동할 수 있다는 것을 의미한다. 따라서 MOSFET 구조에서 게이트 유전막으로 cubic-HfO<sub>2</sub>가 적용될 때 O 공공의 이동으로 인해 절연특성과 누설전류 등의 유전특성의 문제점을 잘 제어해야 한다.

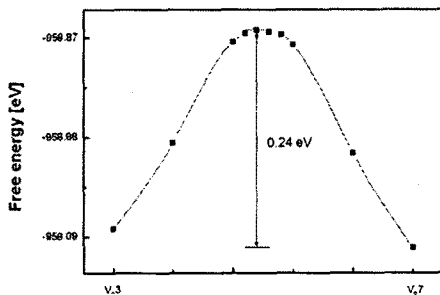


그림 3. 세 번째와 네 번째 근접 O 공공의 에너지 장벽.

## 4. 결론

CaO로 안정화된 cubic-HfO<sub>2</sub> 2x2x2 초격자의 tetrahedral site에 O 공공을 생성하였다. 에너지 관점에서 최 근접 자리인  $V_0$ 에 O 공공이 생성될 경우 가장 안정하였다. O 공공 이동에 필요한 에너지는 Ca 원자의 영향을 거의 받지 않은 세 번째 근접 O 공공 ( $V_6, V_8$ )에서 네 번째 근접 O 공공 ( $V_7$ ) 사이의 에너지 장벽인 0.24eV일 것이라 판단된다. 따라서 MOSFET 구조에서 게이트 유전막으로 cubic-HfO<sub>2</sub>가 적용될 때 유전막 특성저하의 문제점을 보일 것이라 판단된다.

## 참고 문헌

- [1] C. Lee, J. Choi, M. Cho, J. Park, C.S. Hwang, H. J. Kim, J. Jeong, and W. Lee, Appl. Phys. Lett. Vol. 83, p. 1403, 2003.
- [2] K. Yamamoto, S. Hayashi, M. Niwa, M. Asai, S. Horii, and H. Miya, Appl. Phys. Lett. Vol. 83, p. 2229, 2003.
- [3] S. J. Wang, P. C. Lim, A. C. H. Huan, C. L. Liu, J. W. Chai, S. Y. Chow, J. S. Pan, Q. Li, and C. K. Ong, Appl. Phys. Lett. Vol 82, p. 2047, 2003.
- [4] C. Tang, B. Tuttle, and R. Ramprasad, Phys. Rev. B, Vol. 76, p. 073306, 2007.
- [5] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev.B, Vol. 47, p. 558, 1993; ibid Vol. 49, p. 14251, 1994.
- [6] G. Kresse and J. Furthmuller, Comput. Mat. Sci. Vol. 6, p. 15, 1996.
- [7] G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B, Vol. 54, p. 11167, 1996.
- [8] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B, Vol. 59, p. 1758, 1999.
- [9] D. M. Wood and A. Zunger, J. Phys. A, Vol. 18, p. 1343, 1985.
- [10] P. Pulay, Chem. Phys. Lett., Vol. 73, p. 393, 1980.