

Density Functional Theory를 이용한 CaO 안정화 Cubic-HfO₂의 산소 공공 구조 연구

김종훈 · 김대희 · 이병언 · 황진하* · 김영철†

한국기술교육대학교, 신소재공학과

*홍익대학교, 신소재공학과

Structural Study of Oxygen Vacancy in CaO Stabilized Cubic-HfO₂ Using Density Functional Theory

Jong-Hoon Kim, Dae-Hee Kim, Byeong-Eon Lee, Jin-Ha Hwang*, Yeong-Cheol Kim†

Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education, Chonan 330-708, Korea

*Department of Materials Science Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

(2008년 10월 4일 접수 : 2008년 11월 29일 최종수정 : 2008년 12월 4일 채택)

Abstract Calcia (CaO) stabilized cubic-HfO₂ is studied by density functional theory (DFT) with generalized gradient approximation (GGA). When a Ca atom is substituted for a Hf atom, an oxygen vacancy is produced to satisfy the charge neutrality. The lattice parameter of a 2 × 2 × 2 cubic HfO₂ supercell then increases by 0.02 Å. The oxygen atoms closest to the oxygen vacancy are attracted to the vacancy as the vacancy is positive compared to the oxygen ion. When the oxygen vacancy is located at the site closest to the Ca atom, the total energy of HfO₂ reaches its minimum. The energy barriers for the migration of the oxygen vacancy were calculated. 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, and 0.24 eV, respectively. The oxygen vacancies at the third and fourth nearest sites relative to the Ca atom represent the oxygen vacancies in undoped HfO₂. Therefore, the energy barrier for oxygen migration in the HfO₂ gate dielectric is 0.24 eV, which can explain the origin of gate dielectric leakage.

Keywords DFT calculation, cubic-HfO₂, CaO substitution, oxygen migration.

1. 서 론

Complementary metal oxide semiconductor (CMOS)의 저가격화와 고성능화를 위하여 소자의 크기를 감소시키는 것은 매우 중요하다. 하지만 소자의 크기가 줄어들어 따라 metal-oxide-semiconductor field effect transistor (MOSFET) 구조에서 얇은 게이트 유전막 (gate dielectric) 층에 의한 캐리어 (carrier)의 터널링 (tunneling) 때문에 누설전류 (leakage current)가 발생하게 된다. 이런 문제점을 개선하기 위해 게이트 유전막으로 기존의 이산화규소 (silicon dioxide, SiO₂)를 대체하는 고유전 (high-*k*) 물질의 필요성이 대두되고 있다. 최근 이산화haf늄 (hafnium dioxide, HfO₂)은 높은 유전상수와 넓은 밴드갭 (bandgap)을 갖는 물질로 MOSFET에서 터널링에 의한 누설전류를 감소시키기 위한 게이트 유전막으로의 연구가 많이 진

행 중이다.¹⁻³⁾ 실제 65 nm 노드에서 45 nm 노드로 전환되면서 일부 업체에서는 기존의 SiO₂ 대신 high-*k* 물질 중 하나인 HfO₂를 게이트 유전막으로 적용하였다.⁴⁾

HfO₂는 높은 체적탄성률과 녹는점, 그리고 우수한 화학 안정성을 가지고 있다. HfO₂는 ZrO₂와 기본적인 특성이 비슷하다. 이는 Hf 원자와 Zr 원자가 화학적인 유사성을 갖기 때문이다. HfO₂는 대표적으로 세 가지의 구조를 갖는다. 상온에서는 monoclinic (*a* = 5.117 Å, *b* = 5.175 Å, *c* = 5.291 Å, baddeleyite, C5/2h or P2₁/c) 구조, 2000 K 이상에서는 tetragonal (*a* = 3.64 Å, *c* = 5.29 Å, D15/4h or P4₂/mm) 구조, 2870 K 이상에서는 cubic (*a* = 5.08 Å, O5/5h or Fm3m) 구조이다.⁵⁻⁸⁾ 또한 ZrO₂는 monoclinic 상에서 안정한 cubic 상을 얻기 위해 CaO를 치환하는데, HfO₂ 역시 CaO를 치환하여 상온에서 안정한 cubic 상을 얻을 수 있다.⁹⁾

Hakala 등은 *ab-initio* molecular dynamics를 이용하여 HfO₂가 실리콘 (Si) 위에 증착되면 계면에 있는 산소 (O) 원자가 Si 쪽으로 확산되어 HfO₂에 O 공공이 생성

†Corresponding author

E-Mail : yckim@kut.ac.kr (Y. C. Kim)

되는 것을 계산하였다.¹⁰⁾ 산소 확산에 의해 생성된 O 공공은 이온과 홀이 트랩(trap)되는 현상을 야기시켜 산화물 층을 통해 누설전류를 발생시킨다.¹¹⁾ 이와 같은 결과는 MOSFET 소자에서 HfO₂가 게이트 유전막으로 사용될 때 소자특성을 저하시키게 된다. Tang 등은 cubic-HfO₂/Si (001) 구조에서 내부와 표면에서의 산소 이동의 에너지 장벽(barrier)을 계산하였다.¹²⁾ 하지만 그는 순수한 cubic-HfO₂가 포함된 cubic-HfO₂/Si (001) 구조의 내부 또는 표면에서 산소가 위 또는 아래로 확산될 때의 에너지 장벽만 계산하였다. 본 연구에서는 CaO를 치환하여 안정화된 cubic-HfO₂ 구조에서 O 공공이 생성되었을 때 구조적 특성과 산소가 이동 가능한 에너지 장벽을 계산하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 generalized gradient approximation (GGA)를 포함한 Vienna *ab-initio* Simulation Package (VASP) code를 사용하였다. 전자와 이온간의 potential은 projector augmented wave (PAW) 이며, 전자의 바닥상태를 계산하기 위해 residual minimization scheme-direct inversion in the iterative subspace (RMM-DIIS)를 사용하였다. Energy cut off는 500eV이고, k-point mesh는 Monk-horst pack 2×2×2 크기를 사용하였다. 사용된 Hf, O, Ca의 valence electron configuration은 각각 5p6s5d, 2s2p, 4s3d이다. 본 연구에서 사용된 energy cut off와 k-point mesh는 계산을 통하여 최적화된 값이다.¹³⁻¹⁸⁾

Cubic-HfO₂의 문헌 값 격자상수 ($\alpha = 5.08 \text{ \AA}$)를 이용하여 최적화된 단위 격자를 계산하였다.⁷⁾ 계산된 단위 격자의 격자 상수를 이용하여 단위격자를 2×2×2 초격자 구조로 확장하였고, 초격자 구조의 중앙에 위치한 Hf 원자를 칼슘 (Ca) 원자로 치환하였다. 이 때 전하 균형을 맞추기 위해 O 공공을 생성하였다. Ca 원자 기준으로 O 공공의 위치에 따른 격자상수 및 에너지 값의 변화와 O 공공 주위의 O 원자들의 거동과 Ca 원자 주변 O 원자들의 거동을 계산하였다. 또한 본 연구에서는 두 산소 공공 사이의 에너지 장벽을 nudged elastic band (NEB) tool로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 (a)는 cubic-HfO₂ 단위격자를 보여준다. Hf 원자는 FCC 위치에 존재하고 tetrahedral site에 8 개의 O 원자가 존재한다. 문헌값 ($\alpha = 5.08 \text{ \AA}$)으로부터 계산된 cubic-HfO₂ 단위 격자의 격자 상수는 5.04 Å을 갖는다. Fig. 1 (b)는 계산된 cubic-HfO₂ 단위 격자의 격자 상수를 이용하여 2×2×2 cubic-HfO₂ 초격자 구조로 확장시

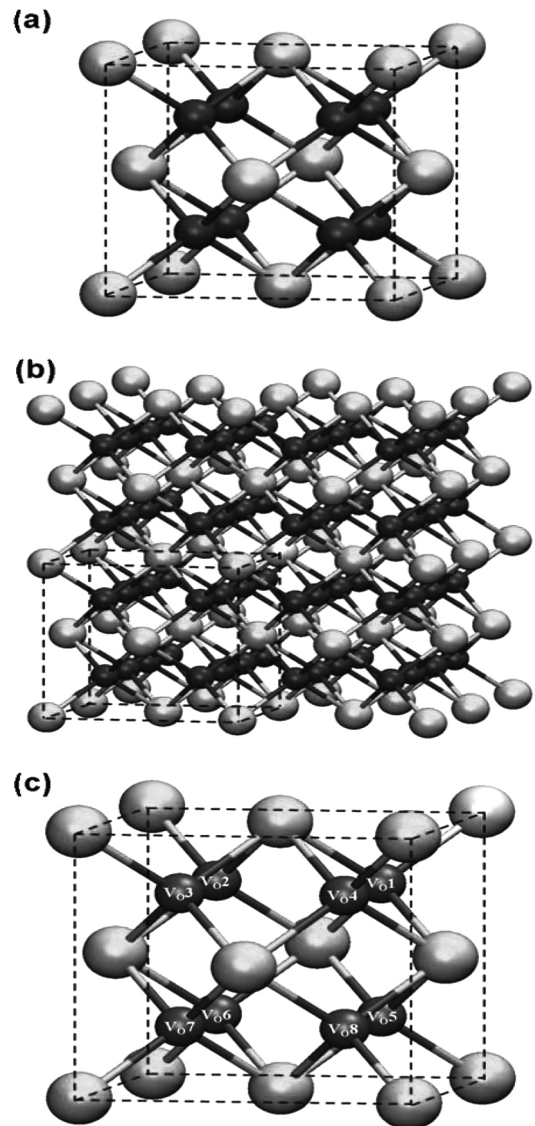


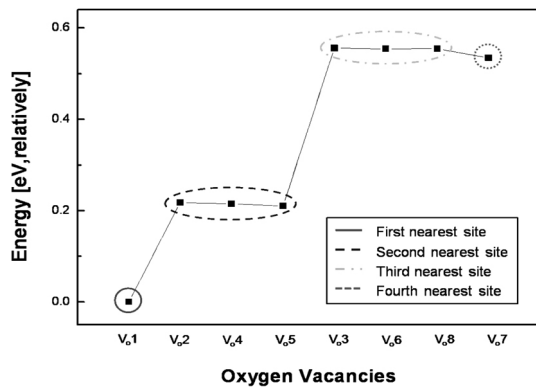
Fig. 1. (a) The Unit cell of HfO₂, (b) Ca substitution in 2×2×2 cubic HfO₂, and (c) Oxygen vacancy numbering.

켜 하나의 Ca 원자를 초격자 구조의 중앙에 위치한 Hf 원자에 치환한 구조를 보여준다. Ca 원자가 치환된 2×2×2 cubic-HfO₂ 초격자 구조에서 tetrahedral site에 위치한 O 공공을 생성하였다 (Fig. 1 (c)). 이 때 생성된 O 공공은 Ca 원자로부터의 거리에 따라 최근접 O 공공 (V₀₁), 두 번째 근접 O 공공 (V₀₂, V₀₄, V₀₅), 세 번째 근접 O 공공 (V₀₃, V₀₆, V₀₈), 네 번째 O 공공 (V₀₇)의 네 개의 그룹으로 분류된다.

Table 1은 Ca 원자가 Hf 자리에 치환된 2×2×2 cubic-HfO₂ 초격자 구조에서 생성된 O 공공의 위치에 따른 격자 상수를 보여준다. 8개의 O 공공의 위치에 따라 격자상수가 변함을 알 수 있다. O 공공이 생성되었을 때의 평균 격자상수는 순수한 cubic-HfO₂ 구조에 비

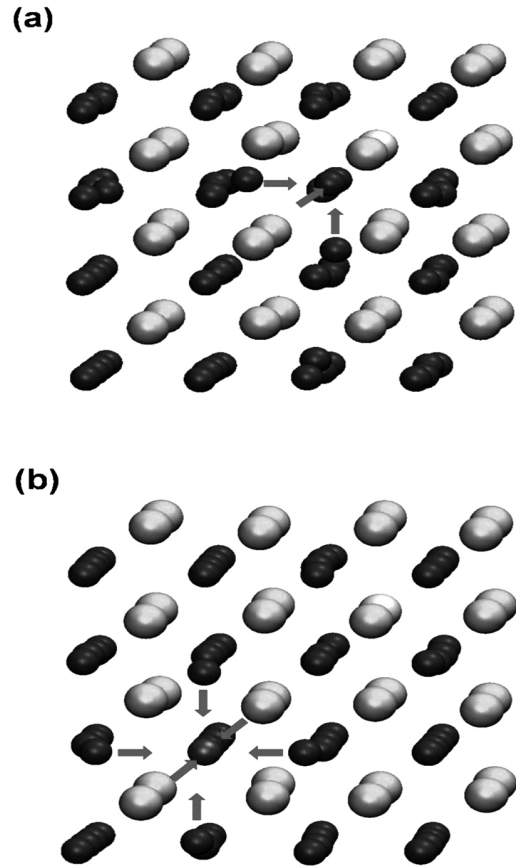
Table 1. Lattice parameters of 2×2×2 cubic HfO₂ as a function of oxygen vacancy location.

Oxygen Vacancy Site	Lattice parameter(Å)		
	X	Y	Z
V ₀ 1	10.128	10.128	10.128
V ₀ 2	10.123	10.126	10.126
V ₀ 3	10.125	10.125	10.125
V ₀ 4	10.126	10.123	10.126
V ₀ 5	10.126	10.126	10.123
V ₀ 6	10.125	10.125	10.125
V ₀ 7	10.126	10.126	10.126
V ₀ 8	10.125	10.125	10.125
Average		10.126	
Pure-HfO ₂		10.102	

**Fig. 2.** Relative free energy of 2×2×2 cubic HfO₂ as a function of oxygen vacancy.

해 0.24 % 증가한 10.126 Å이다. V₀2, V₀4, V₀5 자리에 O 공공이 생성되었을 경우는 a, b, c 격자 상수 중 하나가 미약하나마 다르지만, 다른 산소 자리에 공공이 형성되면 격자 상수가 동일하였다.

Fig. 2는 Ca 원자와 O 공공 사이의 거리에 따른 2×2×2 초격자의 에너지 값을 보여준다. Y 축의 에너지는 V₀1 자리에 O 공공이 생성되었을 때의 에너지를 0으로 한 상대적인 값이다. O 공공이 각각의 자리에 생성되었을 때, 에너지 관점에서 세 개의 그룹으로 구분된다. Ca 원자로부터 가장 근접한 곳에 생성된 O 공공 (V₀1)이 에너지 관점에서 가장 안정하였고, Ca 원자와 O 공공 사이의 거리가 멀어지면서 O 공공이 생성된 2×2×2 cubic-HfO₂ 구조가 점점 불안정해졌다. 이는 Ca 원자로부터 가장 근접한 곳에 O 공공이 생성되는 것이 가장 유리함을 보여주며, cubic-HfO₂ 에 O 공공이 생성될 경우 최근접 자리인 V₀1에 생성될 것으로 판단된다. 또한, 두 번째와 세 번째로 근접한 O 공공 (V₀2-V₀6, V₀8)은 Ca 원자로부터의 거리가 각각 4.21 Å, 5.54 Å 로서, 최근접 O 공공보다 각각 약 0.2eV, 0.6eV 높은 에너지를 갖고, 네

**Fig. 3.** (a) Oxygens moving to the oxygen vacancy located at the fourth nearest site from Ca atom and (b) Oxygens moving to the oxygen vacancy located at the first nearest site from Ca atom.

번째로 근접한 O 공공 (V₀7)의 경우에는 세 번째 근접 O 공공과 비슷한 에너지 값을 갖는다.

Fig. 3 (a)는 V₀7 자리에 O 공공이 생성되었을 때 주변 O 원자들의 거동을 보여준다. O 공공 주변의 O 원자들이 O 공공 쪽으로 이동하고 있으며, 이는 O 공공의 자리가 상대적으로 양전하를 띠기 때문에 음전하를 띠는 O 원자들과 인력이 작용했기 때문이다. Fig. 3 (b)는 V₀1 자리에 O 공공이 생성되었을 때를 보여주며 V₀7 자리에 O 공공이 생성되었을 때와는 다르게 6 개중 3 개의 O 원자들만이 O 공공 쪽으로 끌려왔다. 이는 Ca 원자의 영향으로 Ca 원자가 한 쪽의 3 개의 O 원자들을 밀어내고 있기 때문이며, 이 때문에 (a)의 경우보다 다른 한 쪽의 O 원자들이 O 공공 쪽으로 많이 끌려갔음을 알 수 있다.

Fig. 4 (a)는 생성된 O 공공을 기준으로 주변 O 원자들의 위치를 보여 주며, O 공공이 만들어 졌을 경우 주변의 6개 O 원자들의 이동거리를 계산하였다 (Fig. 4 (b)). 최 근접자리인 V₀1에 O 공공이 생성될 경우 Ca 효과로 인해 (100), (010), (001) 위치의 O 원자들은 O

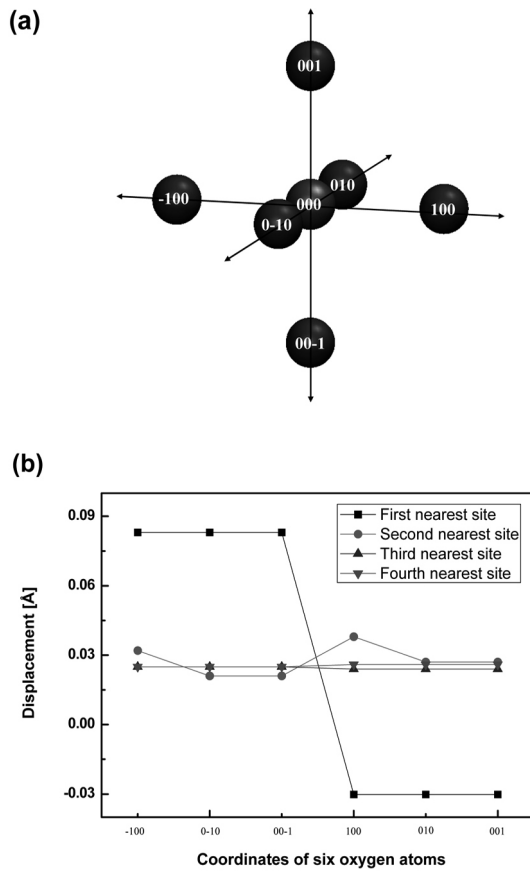


Fig. 4. (a) Coordinates of six oxygen atoms around oxygen vacancy and (b) Displacement distance of oxygen atoms as a function of the coordinates of the six oxygen atoms. The positive displacement values indicate the movement of O atoms toward the O vacancy, while the negative values indicate the movement of O atoms away from the O vacancy.

공공으로부터 멀어지는 방향 (음의 방향)으로 약 0.030 Å 이동한 반면, (-100), (0-10), (00-1) 위치의 O 원자들은 O 공공 방향 (양의 방향)으로 약 0.084 Å 이동하였다. 두 번째 근접자리 ($V_{0,2}$, $V_{0,4}$, $V_{0,5}$)의 경우에도 Ca 원자의 영향으로 주변 O 원자의 이동거리가 서로 차이를 보인다. 세 번째 및 네 번째 근접 자리 ($V_{0,3}$, $V_{0,6}$ - $V_{0,8}$)에 O 공공이 생성될 경우에는 주변의 6개의 O 원자의 이동거리가 약 0.025 Å 이다. 이는 세 번째 및 네 번째 근접 자리에 O 공공이 생성될 경우 주변 O의 이동은 Ca 원자의 영향을 거의 받지 않는다는 것을 의미한다. 또한 이는 Fig. 2 에서 세 번째와 네 번째 근접 O 공공이 서로 비슷한 에너지 값을 갖는다는 것과 잘 일치한다.

O 공공이 생성되었을 때, O 공공이 이동하기 위해 필요한 에너지 장벽을 계산하기 위해 이동하는 통로의 경우를 최근접 O 공공 ($V_{0,1}$)에서 두 번째 근접 O 공공 ($V_{0,2}$, $V_{0,4}$, $V_{0,5}$), 두 번째 근접 O 공공 ($V_{0,2}$, $V_{0,4}$, $V_{0,5}$)에서 세 번째 근접 O 공공 ($V_{0,3}$, $V_{0,6}$, $V_{0,8}$), 세 번째 근접 O 공공 ($V_{0,3}$, $V_{0,6}$, $V_{0,8}$)에서 네 번째 근접 O 공

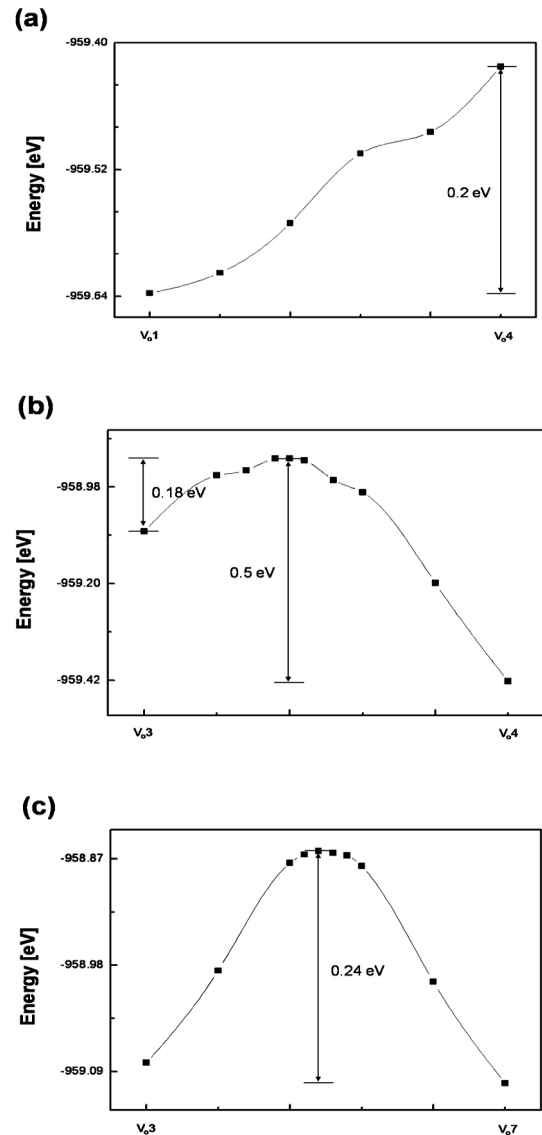


Fig. 5. Energy barriers (a) between the first nearest site and second nearest site, (b) between the second nearest site and third nearest site, and (c) between the third nearest site and fourth nearest site.

공 ($V_{0,7}$)의 3가지로 분류하여 nudged elastic band (NEB) tool을 통하여 계산하였다. 첫 번째 통로인 두 번째 근접 O 공공 ($V_{0,2}$, $V_{0,4}$, $V_{0,5}$)에서 첫 번째 근접 O 공공 ($V_{0,1}$)으로 이동 할 때, 에너지 장벽이 발견되지 않았다 (Fig. 5 (a)). 이는 두 번째 근접 자리에 O 공공이 있을 경우 에너지가 가해지지 않아도 가장 안정한 위치인 $V_{0,1}$ 자리로 이동함을 보여주는 결과이다. 두 번째 통로인 두 번째 근접 O 공공 ($V_{0,2}$, $V_{0,4}$, $V_{0,5}$)에서 세 번째 근접 O 공공 ($V_{0,3}$, $V_{0,6}$, $V_{0,8}$)으로 이동할 때는 0.5eV의 에너지 장벽을 가졌으며 (Fig. 5 (b)), 네 번째 근접자리인 $V_{0,7}$ 에서 세 번째 근접자리인 $V_{0,3}$, $V_{0,6}$, $V_{0,8}$ 로 O 공공이 이동할 경우에는 0.24eV의 에너지 장벽을 가졌다

(Fig. 5 (c)). 게이트 유전막으로 cubic-HfO₂를 고려할 때 O 공공 이동에 필요한 에너지는 Ca 원자의 영향을 거의 받지 않은 세 번째 근접 O 공공 (V₀₃, V₀₆, V₀₈)에서 네 번째 근접 O 공공 사이의 에너지 장벽인 0.24eV 일 것으로 판단된다. 이 값은 ZrO₂의 경우보다는 높지만, 상당히 낮은 에너지 값으로 O 공공이 cubic HfO₂ 내부에서 어느 정도 이동할 수 있다는 것을 의미한다. 따라서 MOSFET 구조에서 게이트 유전막으로 cubic-HfO₂가 적용될 때 O 공공의 이동으로 인해 절연특성과 누설전류 등의 유전특성의 문제점이 생길 수 있음을 의미하므로 이를 적절히 조절할 필요가 있다.

4. 결 론

CaO로 안정화된 Cubic-HfO₂ 2×2×2 초격자의 tetrahedral site에 O 공공을 생성하고, 이 때 생성된 O 공공은 Ca 원자로부터 거리에 따라 최 근접 O 공공, 두 번째 근접 O 공공, 세 번째 근접 O 공공, 네 번째 근접 O 공공으로 분류된다. 이 때 격자상수의 변화는 순수한 cubic-HfO₂보다 약 0.02 Å 증가하였으며, 최 근접 자리인 V₀₁에 O 공공이 생성될 경우 에너지 관점에서 가장 안정하였다. V₀₁ 자리에 O 공공이 형성될 경우 Ca 원자의 영향으로 6 개중 3 개의 O 원자들이 O 공공 반대쪽으로 약 0.030 Å 이동하였으며, 나머지 3개의 O 원자들은 O 공공 쪽으로 약 0.084 Å 이동하였다. Ca 원자의 영향을 거의 받지 않는 세 번째 및 네 번째 근접 자리 (V₀₃, V₀₆-V₀₈) 에 O 공공이 생성되었을 때는 주변에 있는 6개의 O 원자들이 O 공공 쪽으로 약 0.025 Å 이동하였다. 게이트 유전막으로 사용되는 도핑되지 않은 Cubic-HfO₂ 내부의 O 공공 이동에 필요한 에너지는 Ca 원자의 영향을 거의 받지 않는 세 번째 근접 O 공공 (V₀₃, V₀₆, V₀₈)에서 네 번째 근접 O 공공 사이의 에너지 장벽인 0.24eV 일 것이라 판단된다. 따라서 MOSFET 구조에서 게이트 유전막으로 cubic-HfO₂가 적용될

때 유전막 특성저하의 문제점을 해결하기 위한 적절한 조치가 필요할 것이라 판단된다.

참 고 문 헌

1. C. Lee, J. Choi, M. Cho, J. Park, C. S. Hwang, H. J. Kim, J. Jeong and W. Lee, Appl. Phys. Lett., **83**, 1403 (2003).
2. K. Yamamoto, S. Hayashi, M. Niwa, M. Asai, S. Horii, and H. Miya, Appl. Phys. Lett., **83**, 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., **82**, 2047 (2003).
4. G. Moore. The biggest change in transistor technology in 40 years. Intel Home Page. Retrieved January, 2006 from <http://www.intel.com/technology/architecture-silicon/45nm-core2/index.htm>.
5. M. Balog, M. Schieber, M. Michiman and S. Patai, Thin Solid Films, **41**, 247 (1977).
6. R. Ruh and P.W.R. Corfield, J. Am. Ceram. Soc., **53**, 126 (1970).
7. D.M. Adams, S. Leonard, D.R. Russel, and R.J. Cernik, J. Phys. Chem. Solids, **52**, 1181 (1991).
8. A. Lakhilifi, C. Leroux, P. Satre, B. Durand, M. Roubin and G.Nihoul, J. Solid State Chem., **119**, 289 (1995).
9. C. E. Curtis, L. M. Doney and J. R. Johnson, J. Am. Ceram. Soc., **37**, 458 (1953).
10. M. H. Hakala, A. S. Foster, J. L. Gavartin, P. Havu, M. J. Puska and R. M. Nieminen, J. Appl. Phys., **100**, 043708 (2006).
11. J. R. Chavez, R. A. B. Devine and L. Koltunski, J. Appl. Phys., **90**, 4284 (2001).
12. C. Tang, B. Tuttle and R. Ramprasad, Phys. Rev. B, **76**, 073306 (2007).
13. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B, **47**, 558 (1993).
14. G. Kresse and J. Furthmuller, Comput. Mat. Sci., **6**, 15 (1996).
15. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B, **54**, 11169 (1996).
16. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B, **59**, 1758 (1999).
17. D. M. Wood, and A. Zunger, J. Phys. A, **18**, 1343 (1985).
18. P. Pulay, Chem. Phys. Lett., **73**, 393 (1980).