

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ /  
MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26. № 3. С. 198—203.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202309.553

УДК 621.315;004.3:004.93

**Квантово–механическое моделирование переключения  
поляризации в кристаллах HfO<sub>2</sub>**© 2023 г. А. А. Журавлев<sup>1</sup>, К. К. Абгарян<sup>1</sup>✉, Д. Л. Ревизников<sup>1</sup>

*Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление»  
Российской академии наук,  
ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: kristal83@mail.ru

**Аннотация.** Работа посвящена исследованию процесса изменения поляризации кристаллов оксида гафния в орторомбической фазе, связанного с постепенным ослаблением поляризационных эффектов в FeRAM–элементах на основе тонких пленок оксида гафния HfO<sub>2</sub>.

Для решения задачи проведены квантово–механические расчеты структуры орторомбического оксида гафния, идентифицирован возможный путь перестройки кристалла при смене поляризации при приложении напряжения и произведена его оптимизация с помощью метода эластичной ленты. Получены величины изменения поляризации и энергетический барьер соответствующего перехода. Проведено исследование устойчивости данного перехода. Представлены результаты серии вычислительных экспериментов с применением высокопроизводительных вычислительных систем гибридной архитектуры на базе Центра коллективного пользования Федеральным исследовательским центром «Информатика и управление». Анализ результатов показывает, что, несмотря на невысокий энергетический барьер перехода, вероятность самопроизвольной смены поляризации невелика благодаря невозможности смены поляризации отдельной ячейки без учета влияния поляризаций соседних ячеек.

**Ключевые слова:** оксид гафния, поляризация, энергетический барьер, квантово–механические расчеты, высокопроизводительные вычислительные системы, метод эластичной ленты, оптимизация

**Благодарности:** Работа выполнялась с использованием инфраструктуры Центра коллективного пользования «Высокопроизводительные вычисления и большие данные» (ЦКП «Информатика») Федерального исследовательского центра «Информатика и управление» Российской академии наук (Москва).

Авторы выражают благодарность д.ф.–м.н., профессору А.Г. Итальянцеву, за постановку задачи и постоянные консультации по теме исследования.

**Для цитирования:** Журавлев А.А., Абгарян К.К., Ревизников Д.Л. Квантово–механическое моделирование переключения поляризации в кристаллах HfO<sub>2</sub>. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(3): 198—203. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202309.553>

# Quantum mechanical simulation of polarization switching in $\text{HfO}_2$ crystals

A. A. Zhuravlev<sup>1</sup>, K. K. Abgaryan<sup>1</sup>✉, D. L. Reviznikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Federal Research Center “Computer Science and Control”  
of the Russian Academy of Sciences,  
44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation*

✉ *Corresponding author: barinov@bmstu.ru*

**Abstract.** The work is devoted to the study of the process of changing the polarization of hafnium oxide crystals in the orthorhombic phase associated with the gradual weakening of the polarization effects in FeRAM elements based on thin films of hafnium oxide  $\text{HfO}_2$ . To solve the problem, quantum–mechanical calculations of the structure of orthorhombic hafnium oxide were carried out, a possible way of crystal rearrangement during a change in polarization upon application of voltage was identified, and its optimization was carried out using the elastic band method. The values of the polarization change and the energy barrier of the corresponding transition are obtained. A study of the stability of this transition has been carried out. The results of a series of computational experiments using high–performance computing systems of hybrid architecture based on the Center for Collective Use of the FRC IU RAS are presented. An analysis of the results shows that, despite the low energy barrier of the transition, the probability of a spontaneous change in polarization is low due to the impossibility of changing the polarization of an individual cell without taking into account the influence of the polarizations of neighboring cells.

**Keywords:** hafnium oxide, polarization, energy barrier, quantum mechanical calculations, high–performance computing systems, elastic band method, optimization

**Acknowledgements:** The research was carried out using the infrastructure of the Shared Research Facilities «High Performance Computing and Big Data» (СКР «Informatics») of FRC CSC RAS (Moscow). The authors are grateful to Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof. A.G. Italiantsev, for setting the problem and constant consultations on the topic of the study.

**For citation:** Zhuravlev A.A., Abgaryan K.K., Reviznikov D.L. Quantum mechanical simulation of polarization switching in  $\text{HfO}_2$  crystals. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(3): 198–203. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202309.553>

## Введение

Сегнетоэлектрики — материалы, обладающие способностью сохранять остаточную поляризацию в отсутствие внешнего электрического поля, а также изменять ее под воздействием приложенного напряжения. Эта способность открывает возможность их использования в качестве основы для элементов энергонезависимой памяти.

Наиболее обширным классом веществ, проявляющих подобные свойства, являются перовскиты. В них центральный анион может иметь устойчивое положение, несколько смещенное из геометрического центра ячейки, при этом он может перескакивать между двумя симметричными относительно центра ячейки позициями при приложении внешнего напряжения, что будет изменять поляризацию ячейки [1–4]. Позднее было обнаружено, что оксид гафния также проявляет сегнетоэлектриче-

ские свойства, но только в орторомбической фазе, которая сама по себе не устойчива, однако может быть в достаточной мере стабилизирована подбором электродов и производственных параметров, а также исследовались вопросы использования различных допантов [5–7].

Цель работы — моделирование процесса переключения направления поляризации в  $\text{HfO}_2$ , а также исследование устойчивости различных возможных промежуточных состояний.

## Метод решения

Квантово–механические расчеты выполнены с использованием пакета Quantum ESPRESSO [8]. Для расчетов использовались псевдопотенциалы на основе PAW–метода с обменно–корреляционным потенциалом PBE из базы данных Pslibrary [9]. Отсечения по кинетическим энергиям для волновых

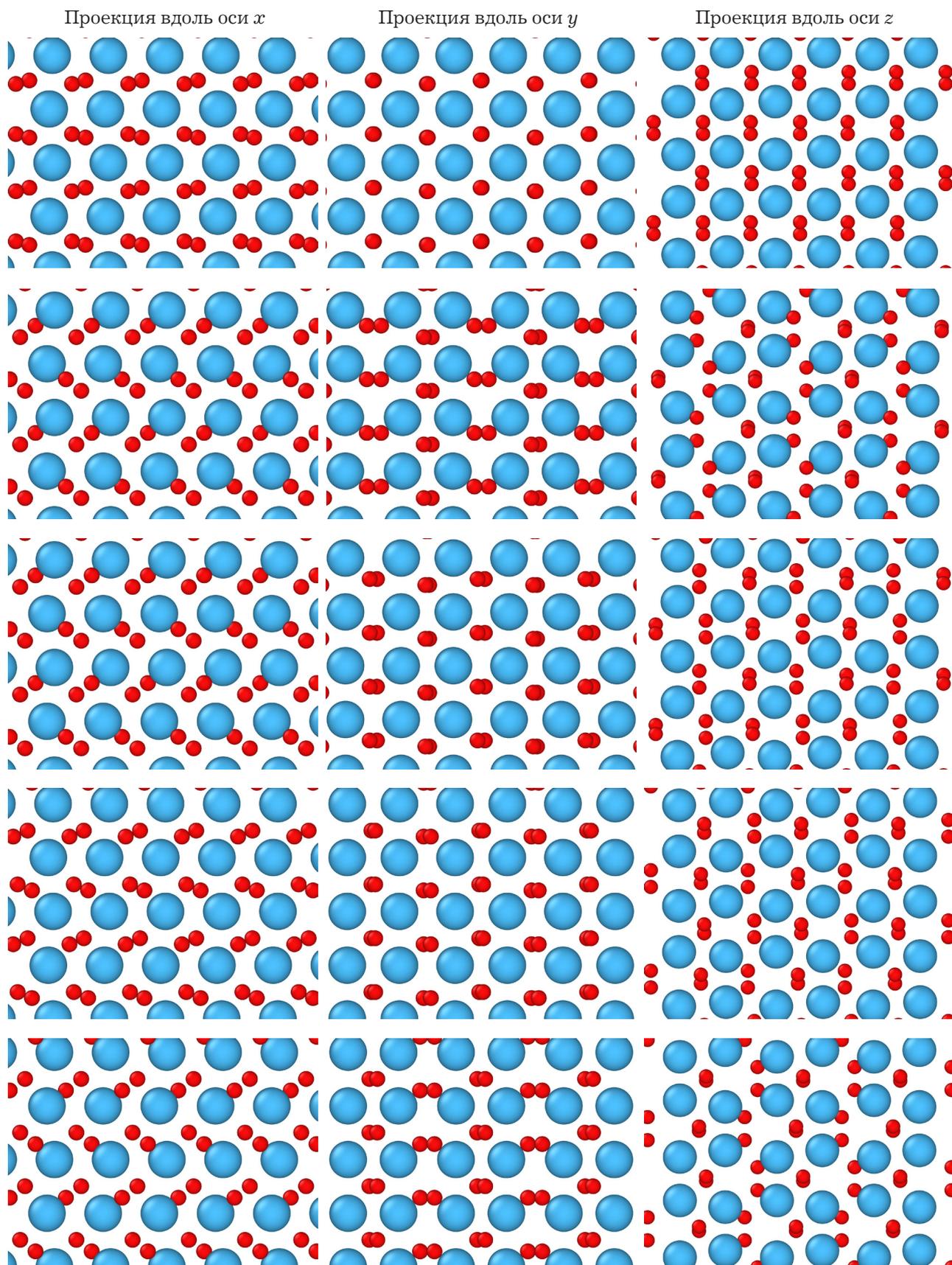


Рис. 1. Позиции атомов в процессе трансформации между структурами  
Fig. 1. Atom positions during structure transformation

Таблица 1 / Table 1

Позиции атомов в ячейке  
Atom positions in cell

Атом	Позиция Уайкова	Начальное состояние	Конечное состояние
Hf	A	0,266; 0,033; 0,4	0,234; 0,033; 0,469
O1	A	0,066; 0,365; 0,256	-0,037; 0,271; 0,221
O2	A	0,463; -0,228; -0,351	0,566; -0,135; -0,386

функций и электронных плотностей равнялись 50 и 400 Ридбергов соответственно. Расчеты производились на равномерной сетке K-точек  $9 \times 9 \times 9$ . Орторомбическая модификация гафния представляет собой кристалл, относящийся к пространственной группе 29 в формате Pbc2\_1. Размер элементарной ячейки на протяжении всего моделирования был зафиксирован в виде параллелепипеда со сторонами длиной 0,5011, 0,5236 и 0,5045 нм. Размеры ячейки и начальные позиции атомов получены релаксацией ячейки. Конечный образ получен путем приложения к начальному образу напряжения, заведомо превосходящего напряжение необходимое для смены поляризации и проведения динамического расчета с последующей релаксацией полученных промежуточных структур, начальная и конечная структуры приведены в табл. 1. Внешнее электрическое поле было описано в рамках современной теории поляризации. Для получения величины барьера использовался метод эластичной ленты [10] с девятью образами, начальное состояние которых было получено линейной интерполяцией между начальным и конечным образом, положение атомов в процессе трансформации и изменение энергии системы изображено на рис. 1 и 2. Расчет поляризации образов, лежащих на пути с минимальной энергией, производился с использованием фаз Берри [11], количество K-точек в направлении оси поляризации при этом

было увеличено до 27. Изменение поляризации изображено на рис. 3.

### Результаты и их обсуждение

Изменение поляризации структуры  $\text{HfO}_2$  составляет 0,98 Кл/м<sup>2</sup>. Энергетический барьер перехода порядка 0,31 эВ. Эффективные заряды атомов гафния и кислорода равны 5,2 и -2,6 заряда электрона соответственно. Перемещение атомов гафния и кислорода составляет 0,0348 и -0,0177 нм. Таким образом, напряженность электрического поля, требуемая для трансформации между состояниями, равна примерно

$$\frac{E_b}{\sum n_i c_i d_i} = \frac{0,31 \text{ эВ}}{4 \cdot 5,2 \text{ э} \cdot \frac{0,0348 \text{ нм}}{2} + 8 \cdot (-2,6 \text{ э}) \left( \frac{-0,0177 \text{ нм}}{2} \right)} \approx 0,057 \text{ эВ/нм},$$

где  $E_b$  — величина барьера;  $n_i$  — число эквивалентных атомов;  $c_i$  — заряд атомов;  $d_i$  — смещение атомов (здесь используется половина полного перемещения, так как после смещения за координату барьера атомы сами скатятся в новое устойчивое положение).

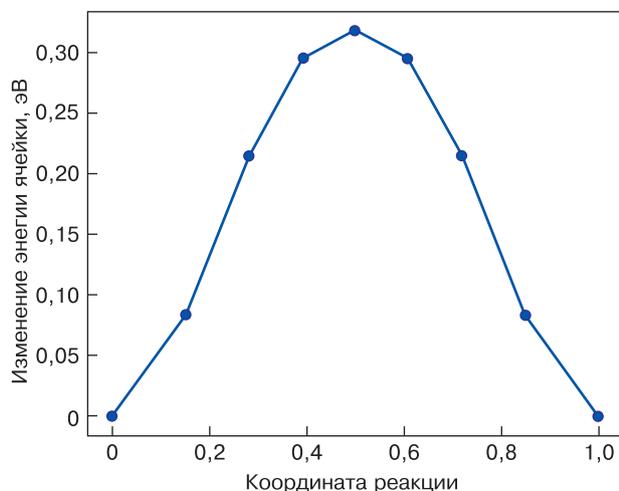


Рис. 2. Энергетический профиль перехода  
Fig. 2. Energy landscape for transformation

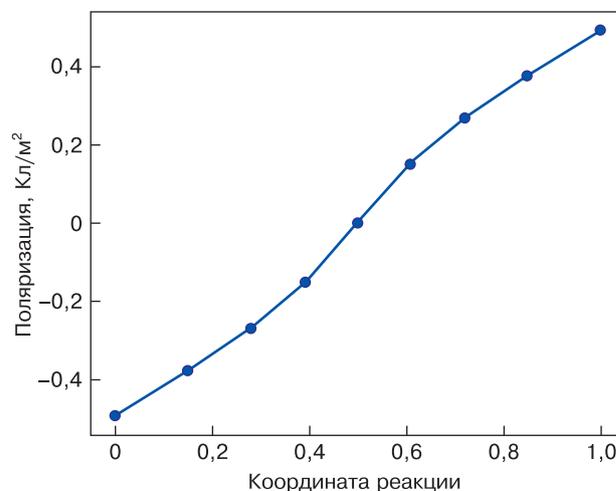


Рис. 3. Изменение поляризации в процессе трансформации  
Fig. 3. Polarization change during transformation

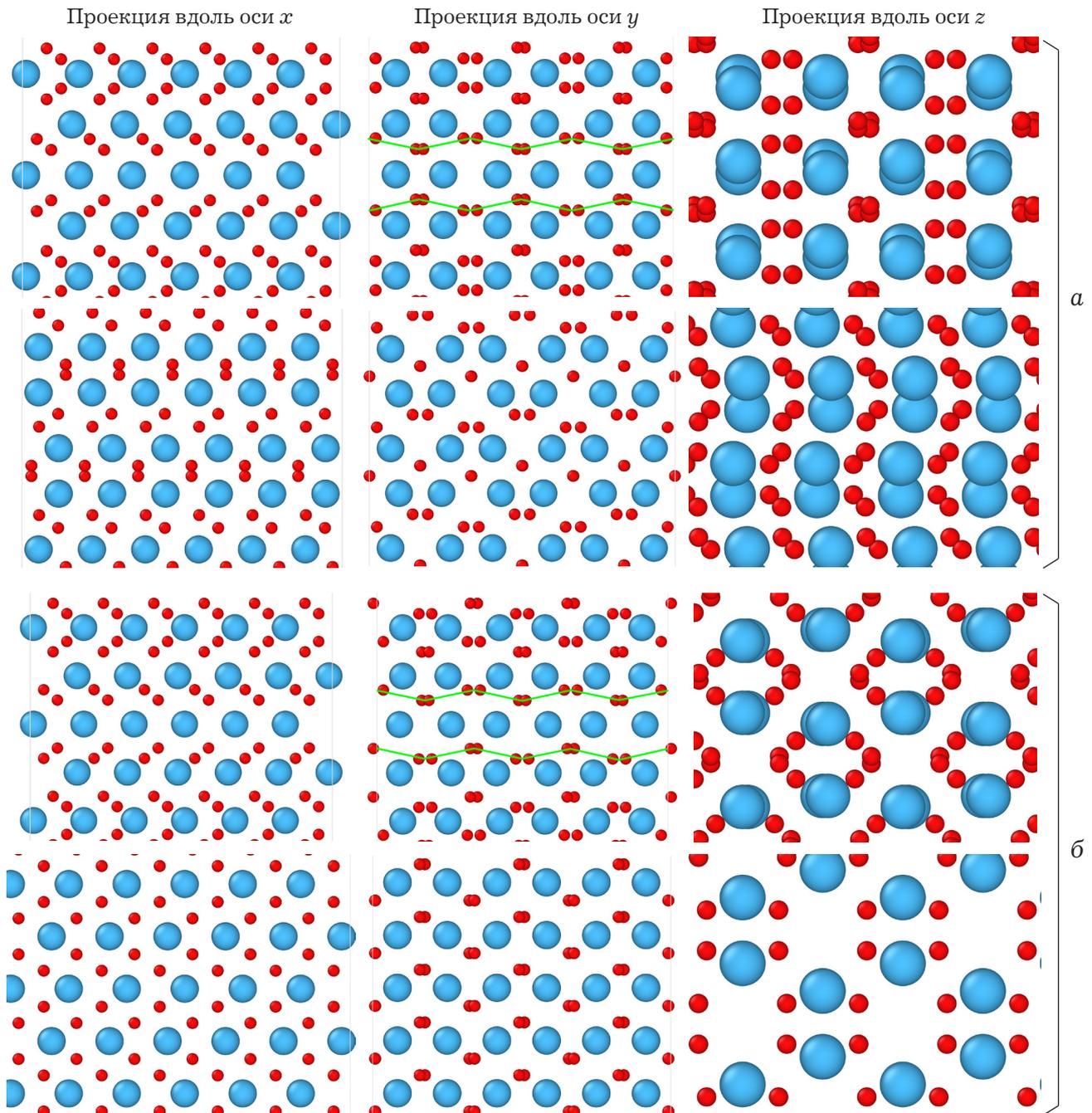


Рис. 4. Результаты расчетов для объединения пары ячеек с противоположными поляризациями (а) и противоположными поляризациями и сдвигом на половину ячейки (б). Даны начальное и отрелаксированное состояние

Fig. 4. Calculation results for pairs of cells with opposite polarizations (a) and opposite polarizations with half-cell shift (б), initial and relaxed states are shown

Полученные величины поляризации и барьера несколько выше, чем экспериментальные значения. Это можно объяснить тем, что в рамках расчетов рассматриваются идеальные структуры, а в реальности же обычно исследуются неидеальные кристаллы.

Несмотря на небольшую величину энергетического барьера, структура остается стабильной на сравнительно длительных отрезках времени, хотя частота подобных событий при температуре 300 К должна быть примерно равна  $\exp(-E_b/(kT)) = 6,2 \cdot 10^{-6}$ , что при типичной частоте вибраций по-

рядка  $10^{12}$  означает миллионы подобных событий в секунду и, соответственно, неустойчивость структуры. Для исследования данного вопроса были проведены расчеты, в которых ячейки с различными направлениями поляризации объединялись в одном расчете, и исследовалась устойчивость полученной системы. Результаты данных расчетов показаны на рис. 4. Можно видеть, что при попытке объединить две кристаллические ячейки с противоположными направлениями поляризации в направлении поляризации структура теряет свою устойчивость и кристаллическая решетка

существенно изменяется. Таким образом, изменение поляризации орторомбического оксида гафния должно происходить «столбцами» ячеек одновременно, что существенно снижает вероятность самопроизвольной смены поляризации в следствие хаотического теплового движения атомов.

### Заключение

В работе рассмотрен один из возможных механизмов переключения поляризации в кристаллах

оксида гафния в орторомбической фазе. Проведены вычислительные эксперименты, демонстрирующие низкий энергетический барьер данного перехода, а также его устойчивость.

Получены оценки для поляризации кристалла, энергетического барьера перехода, эффективных зарядов атомов и напряжения, требуемого для перехода, все полученные величины несколько превышают экспериментальные значения. Это связано с тем, что в экспериментах образцы имеют неидеальную кристаллическую структуру.

### Библиографический список / References

1. Shaw T.M., Trolier-McKinstry S., McIntyre P.C. The properties of ferroelectric films at small dimensions. *Annual Review of Materials Science*. 2000; 30(1): 263—298. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.263>
2. Nuraje N., Su K. Perovskite ferroelectric nanomaterials. *Nanoscale*. 2013; 5(19): 8752—8780. <https://doi.org/10.1039/C3NR02543H>
3. Liu H., Yang X. A brief review on perovskite multiferroics. *Ferroelectrics*. 2017; 507(1): 69—85. <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1283171>
4. Gao W., Zhu Y., Wang Y., Yuan G., Liu J.-M. A review of flexible perovskite oxide ferroelectric films and their application. *Journal of Materiomics*. 2020; 6(1): 1—16. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.11.001>
5. Schroeder U., Park M.H., Mikolajick T., Hwang C.S. The fundamentals and applications of ferroelectric HfO<sub>2</sub>. *Nature Reviews Materials*. 2022; 7(8): 653—669. <https://doi.org/10.1038/s41578-022-00431-2>
6. Park M.H., Lee Y.H., Mikolajick T., Schroeder U., Hwang C.S. Review and perspective on ferroelectric HfO<sub>2</sub>-based thin films for memory applications. *MRS Communications*. 2018; 8(3): 795—808. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.175>
7. Mikolajick T., Müller S., Schenk T., Yurchuk E., Slezacek S., Schröder U., Dünkel S., van Bentum R., Kolodinski S., Polakowski P., Müller J. Doped hafnium oxide — an enabler for ferroelectric field effect transistors. *Advances in Science and Technology*. 2014; 95: 136—145. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.95.136>
8. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., Fabris S., Fratesi G., de Gironcoli S., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009; 21(39): 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
9. Dal Corso A. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Computational Materials Science*. 2014; 95: 337—350. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.043>
10. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*. 2000; 113(22): 9901—9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>
11. Resta R. Polarization as a Berry Phase. *Europhysics News*. 1997; 28(1): 18—20. <https://doi.org/10.1007/s00770-997-0018-4>

### Информация об авторах / Information about the authors

**Журавлев Андрей Андреевич** — младший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5059-456X>; e-mail: zhuravlyow.andrei@yandex.ru

**Абгарян Каринэ Карленовна** — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, руководитель отдела, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0059-0712>; e-mail: kristal83@mail.ru

**Ревизников Дмитрий Леонидович** — доктор физ.-мат. наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0998-7975>; e-mail: reviznikov@gmail.com

**Andrey A. Zhuravlev** — Junior Researcher, Federal Research Center “Computer Science and Control” of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5059-456X>; e-mail: zhuravlyow.andrei@yandex.ru

**Karine K. Abgaryan** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief Researcher, Head of Department, Federal Research Center “Computer Science and Control” of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0059-0712>; e-mail: kristal83@mail.ru

**Dmitry L. Reviznikov** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Leading Researcher, Federal Research Center “Computer Science and Control” of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0998-7975>; e-mail: reviznikov@gmail.com

Поступила в редакцию 01.09.2023; поступила после доработки 05.09.2023; принята к публикации 25.09.2023

Received 1 September 2023; Revised 5 September 2023; Accepted 25 August 2023