2015年6月

JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

June, 2015

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2015.06.13

ZrO2晶体本征点缺陷形成能的第一性原理计算及热动力学性质

李海心,刘廷禹,刘 检,刘凤明

(上海理工大学理学院,上海 200093)

摘 要:结合第一性原理和热动力学方法模拟计算得到不同温度和氧分压条件下 ZrO₂ 晶体本征点缺陷的形成能,讨论了各种点缺陷的形成能随 Fermi 能级变化的规律。在常温低氧分压条件下,随着 Fermi 能级从 0 变化到 5.40 eV,最稳定的点缺陷 依次出现的顺序为 V_o, O[×]_i和 V⁻_z,在 Fermi 能级接近价带顶区域的主要缺陷类型是 V₀和 O_i。在其它温度和氧分压条件下,点缺陷的的类型也作了详细讨论。在此基础上,计算分析得到该晶体中最稳定点缺陷类型在环境温度、氧分压和 Fermi 能级三维空间的分布,为分析该晶体在不同条件下可能出现的点缺陷类型提供清晰的图像及调控晶体点缺陷的形成提供参考。

关键词:点缺陷;密度泛函理论;热力学性质
中图分类号:0731 文献标志码:A 文章编号:0454-5648(2015)06-0788-06
网络出版时间: 网络出版地址:

Thermodynamics of Native Point Defects Formation in ZrO₂ Crystal with First Principles

LI Haixin, LIU Tingyu, LIU Jian, LIU Fengming

(College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The rules of the point defects formation change with the Fermi energy were discussed based on the first principles and thermodynamic calculations for the relative point defects formation in ZrO_2 at different temperatures and oxygen partial pressures. The most stable defects emerge as $V_{03}^{"}$, O_i^{*} and $V_{zr}^{"}$ when the Fermi level increases from 0 to 5.40 eV at room temperature and a low oxygen partial pressure. The major defects are V_0 and O_i , when the Fermi level is similar to the VBM of ZrO_2 . The types of the stable intrinsic point defects at different temperatures and oxygen partial pressures were analyzed. The most stable intrinsic defect as a function of the Fermi level, oxygen partial pressure and temperature are determined in the three-dimensional defect formation enthalpy diagrams. This diagram will provide the information for controlling the point defects in the crystal.

Key words: point defects; density functional theory; thermodynamics

二氧化锆(ZrO₂)是一种重要的氧化物材料,由 于它的低热导率、耐腐蚀性、良好的热稳定性和化 学稳定性等多种性能,被用作氧传感器、固体氧化 物燃料电池、催化转换器等,在陶瓷工程、机械及 化学领域也有广泛的应用^[1-3]。同时它是代替二氧化 硅作为金属氧化物薄膜晶体管的最好选择^[4-6],相比 之下,它有较宽的禁带宽度和很高介电常数等优点。 然而,在生长氧化锆介电薄膜过程中,晶体和晶体

收稿日期: 2015-01-04。 修订日期: 2015-01-29。

间的界面产生带电缺陷,将影响材料的介电行为,如产生能够改变平带电压的固定氧化层正电荷、氧化层陷阱电荷,这些电荷将直接影响金属氧化物半导体(MOS)晶体管的阈值电压^[7-9]。因此,准确描述氧化锆的本征点缺陷的性质对于制备出高介电常数材料,满足 MOS 使用要求是一件很重要的工作。

二氧化锆的晶型有多种变体^[10-11],低温时为单 斜晶系,高于1400K时为四方晶型,当温度高于

基金项目: 上海理工大学研究生创新论文资助项目(WCXSL1302)。

第一作者:李海心(1988—),女,硕士研究生。

通信作者:刘廷禹(1965—),男,教授。

Received date: 2015–01–04.Revised date: 2015–01–29.First author: LI Haixin (1988–), female, Master candidate.E-mail: lihaixin00000@126.com

Correspondent author: LIU Tingyu (1965–), male, Professor. **E-mail:** liutyyxj@163.com

2600K为立方晶型。常温下二氧化锆以单斜晶系的 晶型存在,本工作主要讨论二氧化锆的单斜晶系。 1964 年开始对单斜二氧化锆的缺陷结构进行了研 究^[12],结果表明,在富氧区,锆空位是最主要的缺 陷。Foster 等利用密度泛函理论计算了二氧化锆点 缺陷的结构和电子跃迁能级^[13]。Zheng 等计算了点 缺陷形成能受外部氧分压和 Fermi 能级的影响^[14]。 然而这些研究都局限于富氧或缺氧 2 个极端条件下 讨论缺陷形成能,而没有考虑一般条件下(不同的环 境温度和氧分压)缺陷形成能的情况,从而影响了对 该晶体中本征点缺陷一般规律的认识。通过研究该 晶体本征点缺陷的形成能与环境温度、氧分压和 Fermi 能级的具体关系,得到外部条件对缺陷稳定 性的影响,为调控该晶体点缺陷提供理论指导。

1 计算方法

1.1 电子结构计算

使用 Vienna Ab Initio Simulation Package(VASP) 计算程序包对 ZrO2晶体进行了模拟计算。交换关联 泛函使用广义梯度近似(GGA-PAW)^[15-17],采用 Monkhorst-Pack K 点取样方法对 Brillouin zone 进 行积分, K 网格点为 6×6×6, 平面波切断能量取 500.00 eV, 锆和氧的价电子组态分别为 $4s^24p^64d^25s^2$ 和 $2s^2 2p^4$ 。在单斜二氧化锆中,氧原子有两种不同 的位置,分别记为O3和O4。O3代表氧最近邻有3 个金属离子, O4 代表氧最近邻有 4 个金属离子, 而 Zr 离子最近邻有7个氧原子,如图一的晶胞结构所 示。以 12 个原子的原胞为基础建立的 2×2×2 超晶 胞(含96个原子)作为计算模型。氧化锆形成能的实 验值是-11.40 eV, 而此处计算得到氧化锆形成能的 理论值为-10.66 eV,两者吻合得很好。



Gray represents Zr atom and black represents O atom. 图 1 含 12 个原子的 m-ZrO₂ 的晶胞结构 Fig. 1 Structure of *m*-ZrO₂ crystal containing 12 atoms

1.2 缺陷形成能的计算

点缺陷的 Gibbs 自由能是关于缺陷种类 α、带 电态 q、氧分压 p 和温度 T 的函数,具体表达式 如下:

$$\Delta G_f(\alpha, q, T, p) \cong E^{\text{total}}(\alpha, q) - E^{\text{total}}(\text{perfect}) + n_i \mu_i(T, p) + q(E_{\text{F}} + E_{\text{VBM}} + \Delta V)$$
(1)

其中: $E^{\text{total}}(\alpha, q)$ 为带电量为 q 的 a 缺陷超晶胞经弛 豫后的总能; E^{total}(perfect)则是完整晶体超晶胞经弛 豫后的总能,它们利用 VASP 计算获得; n_i值是相 对完整晶体减少或增加的原子或离子数目,如 $n_i=n_o=-1$ 对应氧填隙, $n_i=n_{x}=1$ 对应锆空位, $\mu_i(T, \mu_i)$ p)为缺陷原子的化学势,是温度和氧分压的函数, 通过 VASP 计算和分析热力学关系得到; E_F是指电 子相对价带顶的 Fermi 能级; EVBM 为完整晶格价带 顶的能量: ΔV 为含缺陷的超晶胞与完整的超晶胞间 的平均静电势之差。对低温状态下的单斜相系进行 了研究,由于温度较低情况下,振动熵对缺陷形成 能贡献比较小,因此,不予考虑。

1.3 热力学部分

上面提及的µ_i(T, p)是和系统环境有关的^[18-19], 氧的化学势是温度和氧分压的函数,关系如下:

$$\mu_{\rm O}(T,p) = \frac{1}{2} [\mu_{\rm ZrO_2}^0 - \mu_{\rm Zr}^0 - \Delta G_{f,\rm ZrO_2}^0] + \Delta \mu_{\rm O}^0(T) + \frac{1}{2} k_{\rm B} T \ln(\frac{p}{p^0})$$
(2)

式中: μ_{zro}^{0} 和 μ_{zr}^{0} 为通过 VASP 计算得到的 ZrO₂ 晶体 和 Zr 单质的化学势; ΔG⁰_{f,zro}, 为从热力学数据得到的 在标准状态下每个氧化物分子的形成能^[20]; $\Delta \mu_{0}^{\circ}(T)$ 的值是从热力学数据中获得的,代表任意温度下和 参考温度下氧化学势的不同。结合式(1)和式(2),得 到缺陷形成能作为温度和氧分压的函数。

结果和讨论 2

2.1 热力学跃迁能级

热力学跃迁能级 ε (defect q_1/q_2)是指带电态分别 是 q1 和 q2 的同一种类型点缺陷具有相同的缺陷形 成能时所对应 Fermi 能级的位置。如 $\Delta G_{\rm f}[\alpha, q_1] = \Delta G_{\rm f}$ [a, q₂]。参照(1)式,可以得到:

$$\varepsilon [q_1 / q_2] = \frac{1}{q_2 - q_1}$$

$$\left(\Delta G_{\rm f} \left(\alpha, q_1, E_F = 0 \right) - \Delta G_{\rm f} \left(\alpha, q_2, E_F = 0 \right) \right)$$
(3)

图 2 为不同点缺陷(V₀₃, V₀₄, O_i, V_{7r}, Zr_i,

Zro和 O_{Zr})的缺陷热力学跃迁能级,理论计算得到的 带隙为 3.40 eV,小于实验值 5.40 eV^[14],GGA 的计 算,将带隙的值低估了 2.00 eV,这是常规密度泛函 存在的共性问题。图 2 表明:一些施主缺陷有较深 的缺陷热力学跃迁能级,如 ε (defect V_{03}/V_{03})和 ε (defect Zr_i/Zr_i)。然而受主除了 ε (defect O₂/O₂)外, 却具有较浅的热力学跃迁能级[如 ε (defect O₁^{*}/O₁)]。 深的跃迁能级表示热力学跃迁很难被激活,因此带 电缺陷很难有价态的跃迁,而浅的跃迁能级意味着 缺陷的价态转换比较容易发生。

分析图 2 中热力学跃迁能级,发现所有缺陷 能级的转换没有按照正常的顺序出现,除了氧反 位(O_{2r})。如对于氧空位(V_{03} 和 V_{04}),跃迁能级 ε (defect V_0^2/V_0)低于 ε (defect V_0^2/V_0)的跃迁能级,即 Fermi 能级在禁带区域变化,+1 价的氧空位缺陷形 成能比0价或者+2价的氧空位的缺陷形成能都高, 因此没有一个 Fermi 能级的位置使得+1 价的氧空 位是热力学稳定的,这就是晶体氧化锆的一种 "negative-U"^[15]行为,因此 V_{03} 和 V_{04} 并没有在图 2 标识出来,同样点缺陷 $Zr_i \sim Zr_i = 1/2r_0 \propto Cr_0 \propto O_i$ 和 V_{2a}^2 , V_{2a} 、 V_{2a} 也因为晶体氧化锆的"negative-U"行 为没有在图 2 中标出。同样道理在图 4 中这些点 缺陷也没有出现。





Fig. 2 Calculated defect transition levels ε (defect q_1/q_2) for the intrinsic defects in ZrO₂ Experiment band gap value is 5.40 eV

2.2 最稳定缺陷分布

结合方程(1)和(2),可以知道缺陷形成能是关于 温度、氧分压和 Fermi 能级的三元函数。为了全面 研究缺陷形成能与它们的关系,计算得到缺陷形成 能在温度、氧分压和 Fermi 能级三维空间的变化分 布,图 3 中的曲面是最稳定的 2 种点缺陷缺陷形成 能相等的分界面,图3中2个曲面将三维图分解成 3个区域,分别用区域1、2、3表示,3个区域代表 3种最稳定缺陷类型存在的区域,该图清晰地展现 不同条件下主要点缺陷的类型。

图 3 中 1、2、3 区域代表的主要点缺陷分别是 V_{Zr}, O_i, V_{os}, 从图 3 可以看到: 1 区域中最稳定的 点缺陷是-4 价的锆空位, 而稳定的氧填隙缺陷有 2 种电子态, 在温度相对较低, Fermi 能级大约在 0.37~1.13 eV 变化的区域(两曲线间), 稳定的缺陷 是电中性的氧填隙, 在温度较高, Fermi 能及在 1.13~2.13 eV 范围变化, 二价的氧填隙最稳定。在 氧化锆作为介电材料的实验中也发现^[14], 在氧偏压 从中等到高的变化区间, 四价的锆空位是主要的点 缺陷。在区域 3 中, Fermi 能级接近价带顶的区域 最稳定的缺陷是二价的氧空位, 随着温度的升高, 氧空位作为稳定缺陷的区域增大, 说明温度升高促 进氧空位的形成。



The space in graph is divided into regions 1, 2 and 3.

图 3 最稳定点缺陷在氧分压、温度和 Fermi 能级的三维空间分布

Fig. 3 Most stable point defects as a function of Fermi energy, oxygen partial pressure and temperature in three-dimensional diagrams

2.3 缺陷形成能

材料实际 Fermi 能级会随着杂质或者掺杂浓度 的不同而改变,另外还受温度与氧分压的影响,因 此有必要讨论 Fermi 能级在整个禁带里的变化对缺 陷形成能的影响。分别选取不同温度和压强,讨论 各种缺陷(Vos、Vos、Oi、Vzr、Zri、Zro和Ozr)形成能 与 Fermi 能级的关系。

从图 4a~图 4c 可以看到: 在还原态 lgp(O2)=-12)





条件下,当 Fermi 能级从 0 上升到 5.40 eV,3 种不同温度下最稳定的点缺陷分别都是 Vo3、O_i,和 V_{Zr}。

在 Fermi 能级接近价带顶的区域,主要点缺陷是 V_{os}, 而 Zheng 等得出:在只考虑缺氧的极限条件下,

Fermi 能级靠近价带顶的区域主要缺陷是 Zri, 这是 由于低氧分压促进 Zri的稳定性^[14]。常温条件下(图 4a), Fermi 能级在接近价带顶的小部分区域内, Vos是 最主要的缺陷,当 Fermi 能级在 0.35~1.15 eV 的区 域内, O^x 是稳定的缺陷。Fermi 能级在 1.15 eV 到 5.40 eV 的区域,最稳定缺陷是 V_{T} 。综合图 4a~图 4c 得到,在接近价带顶,缺陷类型为 Vo 的区域随着 温度的升高而扩大了。最稳定点缺陷类型在接近价 带顶的位置由3种主要的点缺陷 V_{03} 、 O_{i}^{\times} 、, V_{z} ,随 着温度的升高变为 V₀₃、O₁、V_{zr}。当 Fermi 能级在 0~ 1.38 eV 的范围时(见图 4b), V₀₃是主要缺陷, Fermi 能级在 1.38~1.70 eV 范围, O, 缺陷形成能比 O, 低, 而 V无还是最主要的点缺陷类型。这与计算得到的三 维图结论一致。说明温度升高会促进 V₀₃和 O_i 的稳 定性,而点缺陷 O^x在温度相对较低, Fermi 能级接 近价带顶区域容易出现,与图 4d~图 4i 中缺陷随温 度变化规律一致。

比较常温条件下 3 种不同氧分压条件下的点 缺陷稳定性,如图 4a、图 4d 和图 4g 可以看到, 稳定缺陷的类型由图 4a 中 *V*₀₃、*O_i、V*_{Zr}随着氧分 压的升高到图 4g 中只有 *O_i、V*_{Zr}两种稳定缺陷。 在 Fermi 能级接近价带顶的位置,主要点缺陷都为 *V*₀₃和 *O*[×]_i。只是在低氧分压时 *V*₀₃较稳定,而在高氧 分压情况下,*O*[×]更稳定。Youssef 等^[21]给出的实验 结论是氧化锆在低氧偏压条件下,自由电子占主 导地位,而在相同的氧偏压和温度相对较高条件 下,氧空位(*F* 色心)是主要的缺陷类型,与本工作 结论一致。结合上面的结论得出在常温、高氧分 压下,Fermi 能级接近价带顶的位置 *O*[×]容易出现。 与 Zheng 等^[14]得出的点缺陷随氧分压变化的规律 相一致。

从图 4 还可以看出,不管温度、氧分压和 Fermi 能级如何变化,带电的 V₀₃缺陷形成能总比带电的 V₀₄缺陷形成能低 0.63 eV,而中性的 V₀₃的缺陷形成 能比 V₀₄的缺陷形成能高 0.13 eV,与 Foster 等的结 果一致^[13]。随着 Fermi 能级的增加,错填隙电子态 转换是从+4 价到+2 价再到 0 价,而不会出现奇数 价态,偶数价电子态缺陷是最容易形成而最稳定。 氧空位缺陷也只出现偶数价态,与图 2 结论一致, 说明 ZrO₂ 具有"negative-U"特性。通过分析点缺陷 形成能随温度和氧分压的变化,发现点缺陷 Zro 和 O_{Zr} 比其他点缺陷对温度和氧分压更敏感。这是由 于温度和氧分压发生,O 和 Zr 的化学势随温度和 氧分压的变化而发生改变,但大小改变的趋势正好 相反。

3 结论

给出一般条件下点缺陷的分布规律。该晶体中的主要点缺陷都是只有带偶数电荷时是稳定的,这体现为 negative-U 特性,与实验结果一致。在常温和低氧分压情况下,当 Fermi 能级从 0 到 5.40 eV 变化,最稳定的点缺陷依次为 V₀₃、O[×]_i和 V[×]₂。三维图给出了在不同区域内点缺陷的类型。从三维图可直接看出,在单斜二氧化锆晶体内,V[×]₂是最主要的点缺陷。三维图比较直观描述晶体中最稳定的点缺陷在不同条件下的分布情况。电中性的 V₀₄和 V₀₃点缺陷形成能几乎相等,然而当 Fermi 能级降低时,带电的 V₀₃比带电的 V₀₄稳定。在 ZrO₂ 晶体所有本征点缺陷中,对于温度、氧分压和 Fermi 能级都非常敏感。

参考文献:

- 李亚伟,田彩兰,赵雷,等. 碳包纳米氧化锆粉体的制备及其晶型转变[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(8): 1274–1281.
 LI Yawei, TIAN Cailan, ZHAO Lei, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(8): 1274–1281.
- [2] CHEVALIER J, GREMILLARD L, VIRKAR A V, et al. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends [J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92 (9): 1901–1902.
- [3] ZHANG Y, JI V, XU K W. The detailed geometrical and electronic structures of monoclinic zirconia[J]. J Phys Chem Solids, 2013, 74(3): 518–523.
- [4] CHO M H, ROH Y S, WHANG C N, et al. Thermal stability and structural characteristics of HfO₂ films on Si (100) grown by atomic-layer deposition[J]. Appl Phys Lett, 2002, 81(3): 472–474.
- [5] KIM J, KIM S, JEON H, et al. Characteristics of HfO₂ thin films grown by plasma atomic layer deposition[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(5): 053108–053111.
- [6] LEE S J, CHOI C H, KAMATH A, et al. Characterization and reliability of dual high-k gate dielectric stack (poly-Si-HfO₂-SiO₂) prepared by *in situ* RTCVD process for system-on-chip applications[J]. IEEE Electron Device Lett, 2003, 24(2): 105–107.
- [7] EVANGELOU E K, WIEMER C, FANCIULLI M, et al. Electrical and structural characteristics of yttrium oxide films deposited by rf-magnetron sputtering on n-Si[J]. J Appl Phys, 2003, 94(1): 318–325.
- [8] KIM H J, JUN J H, CHOI D J. A study on the characteristics of hydrated La₂O₃ thin films with different oxidation gases on the various annealing temperature[J]. J Electr Ceram, 2009, 23(2/4): 258–261.
- [9] COPEL M, GRIBELYUK M, GUSEV E. Structure and stability of ultrathin zirconium oxide layers on Si(001)[J]. Appl Phys Lett, 2000, 76(4): 436-438.
- [10] JOMARD G, PETIT T, PASTUREL A. First-principles calculations to describe zirconia pseudopolymorphs[J]. Phys Rev B, 1999, 59(6): 4044–4050.

- [11] 路新瀛,梁开明,顾守仁,等. 氧空位对氧化锆相结构稳定性及相变过程的影响[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(6): 670–674.
 LU Xinying, LIANG Kaiming, GU Shouren, et al. J Chin Ceram Soc, 1996, 24(6): 670–674.
- [12] VEST R W, TALLAN N M, TRLPP W C. Effect of metal additions on the microstructure of zirconia[J]. J Am Ceram Soc, 1964, 47(12): 632–635.
- [13] FOSTER A S, SULIMOV V B, GEJO F L, et al. Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia[J]. Phys Rev B, 2001, 64(22): 224108–224118.
- [14] ZHENG J X, CEDER G, MAXISEH T, et al. First-principles study of native point defects in hafnia and zirconia[J]. Phys Rev B, 2007, 75(10): 104112–104222.
- [15] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Phys Rev B, 1998, 59(3): 1758–1775.

- [16] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Inst Phys Publishing, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [17] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Phys Rev B, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [18] BATYREV I G, ALAVI A, FINNIS M W. Equilibrium and adhesion of Nb/sapphire: the elect of oxygen partial pressure[J]. Phys Rev B, 2000, 62(7): 4698–4700.
- [19] FINNIS M W, LOZOVOI A Y, ALAVI A. The oxidation of NiAl: What can we learn from ab initio calculations[J]. Annu Rev Mater Res, 2005, 35(5): 167–207.
- [20] HUBER K P, HERZBERG G. NIST Chemistry WebBook[J]. NIST Standard Ref Database, 2011, 69.
- [21] YOUSSEF M, YILDIZ B. Intrinsic point-defect equilibria in tetragonal ZrO₂: Density functional theory analysis with finite-temperature effects[J]. Phys Rev B, 2012, 86(64): 144109-144123.