

# Al掺杂对HfO<sub>2</sub>俘获层可靠性影响第一性原理研究\*

蒋先伟<sup>1)2)†</sup> 代广珍<sup>1)</sup> 鲁世斌<sup>1)</sup> 汪家余<sup>1)</sup> 代月花<sup>1)</sup> 陈军宁<sup>1)</sup>

1) (安徽大学电子信息工程学院, 安徽省集成电路设计重点实验室, 合肥 230601)

2) (合肥师范学院电子信息工程学院, 合肥 230601)

(2014年10月17日收到; 2014年12月11日收到修改稿)

采用基于MS(Materials Studio)软件和密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了HfO<sub>2</sub>俘获层的电荷俘获式存储器(Charge Trapping Memory, CTM)中电荷的保持特性以及耐擦写性. 在对单斜晶HfO<sub>2</sub>中四配位氧空位(V<sub>O4</sub>)缺陷和V<sub>O4</sub>与Al替位Hf掺杂的共存缺陷体(Al+V<sub>O4</sub>)两种超晶胞模型进行优化之后, 分别计算了其相互作用能、形成能、Bader电荷、态密度以及缺陷俘获能. 相互作用能和形成能的计算结果表明共存缺陷体中当两种缺陷之间的距离为2.216 Å时, 结构最稳定、缺陷最容易形成; 俘获能计算结果表明, 共存缺陷体为双性俘获, 且与V<sub>O4</sub>缺陷相比, 俘获能显著增大; Bader电荷分析表明共存缺陷体更有利于电荷保持; 态密度的结果说明共存缺陷体对空穴的局域能影响较强; 计算两种模型擦写电子前后的能量变化表明共存缺陷体的耐擦写性明显得到了改善. 因此在HfO<sub>2</sub>俘获层中可以通过加入Al杂质来改善存储器的保持特性和耐擦写性. 本文的研究可为改善CTM数据保持特性和耐擦写性提供一定的理论指导.

**关键词:** 电荷俘获存储器, 共存缺陷体, 氧空位, 第一性原理

**PACS:** 31.15.A-, 61.72.Yx, 81.05.Hd, 73.23.-b

**DOI:** 10.7498/aps.64.091301

## 1 引言

随着传统浮栅存储器尺寸的不断缩小, 浮栅阻挡层变薄, 容易造成严重的信息泄露, 因为薄的阻挡层在编程/擦除(Program/Erase)过程中更容易产生缺陷, 从而导致存储电荷一次性泄露, 影响存储器的存储特性. 因而研发下一代非挥发存储器(铁电存储器、阻变存储器、相变存储器、有机物存储器、电荷俘获存储器等)的工作变得非常重要<sup>[1-3]</sup>, 其中基于高 $k$ 介质材料(high- $k$ )的CTM凭借较强的存储能力和耐受性且工艺与目前主流CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor)工艺基本兼容等优点, 而受到科研人员的广泛研究<sup>[4-9]</sup>.

表征CTM性能参数包括数据保持特性、耐擦写性、存储窗口及操作电压等<sup>[1-4]</sup>. 针对CTM性能的改善, 研究人员进行了大量的实验研究和理论计算. 文献[5]通过实验研究了HfAlO分别作为俘获层和阻挡层时对存储器特性的影响, 当HfAlO作为俘获层时, 兼具HfO<sub>2</sub>作为俘获层时快速擦写速度、耐擦写性的优势以及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为俘获层时的良好的电荷保持性能的优势. 文献[10]研究了metal-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HfON-SiO<sub>2</sub>-Si(MAH<sub>N</sub>OS)结构的存储器件, 该结构以HfON作为俘获层, 具有较大的存储窗口、较快的擦速度和良好的数据保持特性. 文献[11]通过实验手段研究了以HfAlO为俘获层的存储器结构, 实验结果表明Al浓度的大小影响器件的存储特性, 当俘获层中的Al浓度范围在18%—28%时, 器件将具有较快的写速度. 北京大

\* 国家自然科学基金面上项目(批准号: 61376106), 国家自然科学基金青年项目(批准号: 21201052), 安徽高校自然科学研究重点项目(批准号: KJ2013A224)和2013安徽高校省级优秀青年重点项目(批准号: 2013SQRL065ZD)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jiangxianwei1983@126.com

学康金峰研究小组通过在  $\text{HfO}_2$  中掺入 Gd, Al 等杂质元素提高了器件的均匀性和工作速度<sup>[12]</sup>. 文献<sup>[13]</sup>采用  $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$  五层结构作为电荷俘获层, 通过实验验证了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层数越多, 在  $\text{HfO}_2$  的带隙中引入的深能级缺陷就越多, 因此可以增强其电荷俘获能力, 同时, 数据保持能力也得到了显著改善.

第一性原理被广泛的应用到相关领域的计算中<sup>[14-16]</sup>. 文献<sup>[14]</sup>通过第一性原理, 采用态密度 (density of states, DOS)、电荷密度图、形成能等手段计算分析了 Al 掺杂对  $\text{HfO}_2$  结构弛豫、能量及电学特性的影响, 结果表明 Al 替位 Hf 后, 形成了离  $\text{HfO}_2$  价带顶比较近的浅能级, 体现出其受主特性, 从而俘获载流子的能力增强. 文献<sup>[15]</sup>运用第一性原理计算了未掺杂、Al, N 单掺杂以及 Al-N 共掺杂 3C-SiC 的 4 种超晶胞模型, 通过研究介电常数、态密度分布及能带结构, 表明 Al 掺杂和 N 掺杂均可以不同程度的提高 3C-SiC 的介电损耗性能, 而 Al-N 共掺杂的 3C-SiC 由于载流子大量复合消失, 导致电子极化弛豫减弱, 极大程度上削弱了其介电损耗性能; 文献<sup>[16]</sup>通过第一性原理研究了单斜晶  $\text{HfO}_2$  中两个中性氧空位 ( $V_{\text{O}}$ ) 的相互作用以及双氧空位的电子结构, 计算结果表明双氧空位之间的相互作用不仅与其距离有关还与  $V_{\text{O}}$  的配位数有关. 形成能被广泛的用于分析缺陷形成的难易程度及共存缺陷体系的稳定性<sup>[17-19]</sup>, 文献<sup>[17]</sup>分别计算了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体系的 Al, O 的空位缺陷以及间隙缺陷中性体系的形成能和带电体系形成能, 得出肖特基缺陷的形成能最小并且与实验相符合. 电荷俘获深度是影响电荷保持时间的重要参数之一, 而俘获能是用来计算电荷俘获深度的一个物理量, 被广泛的用于分析体系对电子和空穴的保持能力<sup>[20]</sup>, Gritsenko 等计算了在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  俘获层中 N 空位缺陷和 N 空位缺陷与 H 原子共存时两种体系的俘获能, 结果表明两种体系均为双性俘获, 但是 N 空位缺陷的俘获能大, 属于深能级缺陷, 电荷被深能级缺陷俘获时, 存储器的数据保持特性较强. 虽然掺入 Al 杂质有过大量的文献研究, 但是掺入 Al 杂质后会对  $\text{HfO}_2$  俘获层中的本征缺陷造成什么样的影响呢? 目前没有详细的理论研究, 因此本文主要研究在 TAHOS ( $\text{TaN}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2-\text{SiO}_2-\text{Si}$ ) 结构中的俘获层材料  $\text{HfO}_2$ . 利用第一性原理计算了  $\text{HfO}_2$  中  $V_{\text{O}4}$  缺陷和  $\text{Al}+V_{\text{O}4}$  两种模型下的相互作用能、形成能、Bader 电荷、态密度以及缺陷俘获能, 并分析

了 Al 杂质和  $V_{\text{O}}$  距离对氧空位的形成和两种缺陷间相互作用能的影响. 研究表明  $\text{HfO}_2$  俘获层中可以通过加入 Al 替位 Hf 杂质来改善存储器的保持特性和耐擦写性.

## 2 理论模型和计算方法

### 2.1 理论模型

$\text{HfO}_2$  有三种晶相结构, 分别是单斜晶相、四方晶相以及立方晶相. 其中单斜晶相结构最稳定<sup>[21]</sup>, 在这里以单斜晶相  $\text{HfO}_2$  ( $m\text{-HfO}_2$ ) 为研究对象, 其空间群号为  $P121/C1$ , 对称型为  $C_{2h5}$ <sup>[22]</sup>. 每个  $m\text{-HfO}_2$  单胞含有 12 个原子, 晶格常数为  $a = 5.118 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.185 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.284 \text{ \AA}$ . 本模型是由 12 个原子的单斜晶  $\text{HfO}_2$  原胞沿主晶向轴做  $2 \times 2 \times 2$  扩展而来的共 96 个原子的超胞进行计算, 建模时采用的是 MS 软件, 其中的 CASTEP 模块是周期性无边界的环境<sup>[23]</sup>, 如图 1 所示.

单斜晶  $V_{\text{O}}$  缺陷模型是指通过去除完整的  $\text{HfO}_2$  晶胞中相应的氧原子而得到, 由于  $m\text{-HfO}_2$  中存在两种不同价位的氧原子, 从而形成三配位氧空位  $V_{\text{O}3}$  和四配位氧空位  $V_{\text{O}4}$ ,  $V_{\text{O}3}$  和  $V_{\text{O}4}$  分别表示去除  $\text{HfO}_2$  晶胞中的一个配位价为 3 价和 4 价的氧得到. 计算  $V_{\text{O}4}$  和  $V_{\text{O}3}$  形成能分别是 6.362349 eV 和 6.470135 eV,  $V_{\text{O}4}$  的形成能比  $V_{\text{O}3}$  的小, 说明  $V_{\text{O}4}$  比  $V_{\text{O}3}$  更容易形成且更稳定. 因此在以下工作中以  $V_{\text{O}4}$  模型为基础, 在该模型的基础上研究掺入替位式金属元素 Al 对  $\text{HfO}_2$  性能的影响.

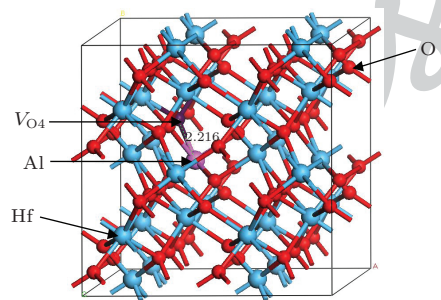


图 1 含有氧空位和替位 Al 的  $\text{HfO}_2$  超胞,  $V_{\text{O}4}$  表示四配位氧原子的位置

Fig. 1. The supercell of  $\text{HfO}_2$  contains an oxygen vacancy and a substitutional impurity Al,  $V_{\text{O}4}$  is created by removal of a four-fold-coordinated O atom.

### 2.2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理平面波赝势法

进行从头分子动力学计算, 结合 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package) 软件包对 CTM 器件进行研究<sup>[24]</sup>, 对离子实和价电子之间的相互作用采用缀加投影波方法 (projector-augmented wave method, PAW)<sup>[25]</sup>, 电子之间的交换关联势采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 PBE 方案近似<sup>[26,27]</sup>. 经过测试, 布里渊区抽样采用  $3 \times 3 \times 3$  的  $k$  点网格, 截断能采用 500 eV. 几何优化中, 在超胞晶格常数固定的情况下, 当超胞中原子间相互作用力小于  $0.0015 \text{ V/\AA}$  时认为结构弛豫达到收敛标准, 停止结构弛豫, 晶胞结构达到最为稳定的构型.

### 3 计算结果与分析

#### 3.1 形成能和相互作用能

缺陷形成能反应特定缺陷形成的难易程度以及共存缺陷体系的稳定性等, 且掺杂杂质对氧空位的形成具有控制作用, 带电体系形成能公式如下:

$$E_f(X^Q) = E_{\text{tot}}(X^Q) - E_{\text{tot}}(\text{bulk}) + Q(\varepsilon_f + \varepsilon_v + \Delta V) + \mu_O, \quad (1)$$

$E_f(X^Q)$  表示带电体系形成能,  $E_{\text{tot}}(X^Q)$  表示掺杂后体系的总能量,  $X^Q$  表示缺陷种类,  $Q$  表示缺陷所带电荷量,  $E_{\text{tot}}(\text{bulk})$  表示未掺杂体系的总能量,  $\varepsilon_f$  为参考于价带顶 ( $\varepsilon_v$ ) 的费米能级,  $\Delta V$  为超胞中引入  $X^Q$  后, 体系  $\varepsilon_v$  的偏移量,  $\mu_O$  为氧的化学势. 本文所研究的缺陷均为中性缺陷, 因而带电量为 0, 由 (1) 式得到氧空位的形成能计算公式为

$$E_f(X) = E_{\text{tot}}(X) - E_{\text{tot}}(\text{bulk}) + \mu_O. \quad (2)$$

形成能越小, 表明缺陷越容易形成.

在库仑力的作用下, 缺陷之间会相互作用, 形成共存缺陷体. 我们通过如下公式来确定缺陷之间的相互作用能的大小:

$$E_{\text{int}} = E(\text{Al} + \text{V}_{\text{O}_4}) + E(\text{bulk}) - E(\text{V}_{\text{O}_4}) - E(\text{Al}), \quad (3)$$

其中,  $E_{\text{int}}$  表示相互作用能,  $E(\text{Al} + \text{V}_{\text{O}_4})$  表示共存缺陷体掺杂后体系总能量,  $E(\text{V}_{\text{O}_4})$  和  $E(\text{Al})$  分别表示体系中仅有氧空位和 Al 替代 Hf 原子时的缺陷. 相互作用能若为正值则表明缺陷之间相互排斥, 能量值越大, 说明其相互排斥作用越厉害; 若为负值, 表明缺陷之间相互吸引, 能量越负, 相互之间的吸

引越强烈, 越容易形成缺陷团簇, 说明结构越稳定; 若为零, 则说明缺陷之间没有相互作用, 互不影响.

为了描述  $\text{HfO}_2$  中缺陷距离对材料性能的影响, 选取了 Al 与  $\text{V}_{\text{O}_4}$  之间距离的五种情况, 分别计算了 Al 与氧空位同时存在时的相互作用能以及氧空位的形成能, 如表 1 所示. 为了直观的观察能量与距离之间的关系, 把表 1 转换成图 2 所示.

表 1 Al 和  $\text{V}_{\text{O}_4}$  之间距离与形成能和相互作用能之间的关系

Table 1. The relationship between formation energy and interaction energy is plotted as a function of distance between Al and  $\text{V}_{\text{O}_4}$

Al 与 $\text{V}_{\text{O}_4}$ 之间距离/ $\text{\AA}$	形成能 $E_f/\text{eV}$	相互作用能 $E_{\text{int}}/\text{eV}$
2.116	3.67383218	-2.60732782
2.216	3.566503	-2.714657
2.248	3.714379	-2.566781
3.981	4.035314	-2.246031
4.290	4.007042	-2.274118
4.448	4.064787	-2.216373
仅有氧空位时	6.28116	—

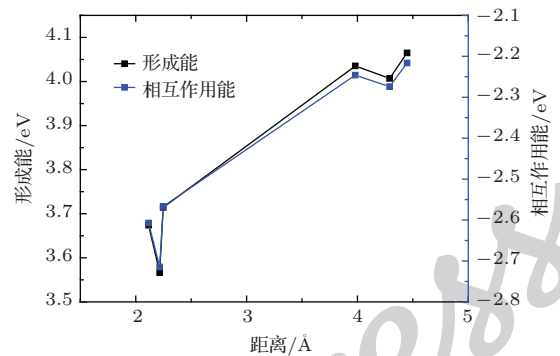


图 2 相互作用能和形成能随缺陷之间距离的变化

Fig. 2. The variation of interaction energy and formation energy with distance between the defects.

通过表 1 发现, 当 Al 和  $\text{V}_{\text{O}_4}$  距离是  $2.216 \text{ \AA}$  时, 相互作用能为负且最小, 说明越容易形成缺陷团簇, 结构越稳定; 同时形成能最小, 表明缺陷最容易形成; 相比较仅有  $\text{V}_{\text{O}_4}$  的形成能, 掺入金属杂质 Al 后, 氧空位的形成能明显降低, 这是由于 Hf 原子被 Al 原子替代后, Al 原子周围多了空位, 这将吸引周围的氧原子来填补这个空位, 因而更有利于氧空位的形成, 这表明该结构体系更加稳定, 文献 [28] 中提到在  $\text{HfO}_2$  中掺入杂质 Al 会产生更多的氧空位, 因而更加容易形成氧空位细丝, 这也很好的解释了

Al 掺杂后器件的形成电压显著降低的原因, 理论计算与该实验结果一致因此, 在下面的讨论中选取 Al 和  $V_{O4}$  距离是 2.216 Å 时的缺陷体系, 来分析 Al 对  $HfO_2$  性能的影响.

### 3.2 缺陷俘获能

为了描述 CTM 中缺陷俘获电荷的能力, 计算了缺陷俘获能, 通过向超胞中注入电子和空穴来模拟写入电荷, 写入电子即在超胞电荷总数的基础上加上一个电荷, 写入空穴相反, 即在超胞电荷总数的基础上减去一个电荷, 本文计算了  $m$ - $HfO_2$  在不同缺陷时的电荷俘获能, 所用到的俘获能计算公式如下:

$$\begin{aligned} \Delta E^{+e} &= \chi_{\text{bulk}}^{+e} - \chi_{\text{defect}}^{+e}, \\ \Delta E^{-e} &= \chi_{\text{bulk}}^{-e} - \chi_{\text{defect}}^{-e}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中,

$$\begin{aligned} \chi^{+e} &= E^{q=-1} - E^{q=0}, \\ \chi^{-e} &= E^{q=+1} - E^{q=0}. \end{aligned} \quad (5)$$

(4) 式表示缺陷体系得到电子的能力和失去电子的能力, bulk 表示本征超晶胞, defect 表示带有缺陷的超晶胞.  $E^{q=0}$  是本征超晶胞优化稳定后的能量,  $E^{q=-1}$  是在本征超晶胞中加入一个电子后优化稳定的能量,  $E^{q=+1}$  是在本征超晶胞中失去一个电子后优化稳定的能量. 若俘获能为正值表明缺陷可以俘获载流子; 负值则不能俘获载流子. 电荷俘获能越大, 说明缺陷对载流子的俘获能力越强. 分别计算了两种体系的电荷俘获能, 如图 3 所示.

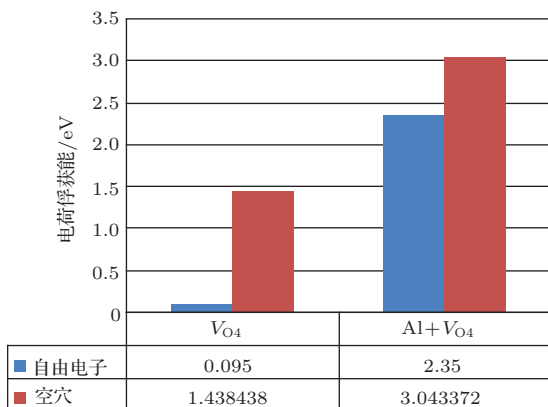


图 3 电荷俘获能

Fig. 3. The charge trapping energy.

计算结果表明, 仅有  $V_{O4}$  缺陷时, 该体系基本不具备俘获电子的能力, 只能俘获空穴, 为单性俘

获; 而共存缺陷体系中, 体系由单性俘获变为双性俘获, 并且俘获能显著增大, 电子俘获能由 0.095 eV 增大到 2.35 eV, 空穴俘获能由 1.438 eV 增大到 3.043 eV. 该计算结果与文献 [5, 13] 的实验结论一致. 因此, 加入 Al 掺杂后的共存缺陷体, 对载流子的俘获能明显增强, 即载流子被束缚的能量变大. 那么, 载流子被擦出时所需的能量变大, 这对载流子的保持具有重要的作用, 即对 CTM 的数据保持具有重要的指导意义.

Bader 电荷进一步验证了上述结论. Bader 电荷分析图如图 4 所示, 图 4(a) 表示  $HfO_2$  中仅有  $V_{O4}$  缺陷体系, 图 4(b) 表示为共存缺陷体体系, 两图的横坐标代表体系的原子数, 纵坐标的正半轴代表俘获电子的能量大小, 负半轴代表俘获空穴的能量大小, 对于  $V_{O4}$  缺陷体系, 电荷主要集中在第 70(No.70), 79(No.79), 92(No.92) 号原子上. 相应原子所俘获的电子数分别为 0.0538, 0.0664, 0.0944, 俘获的空穴数分别为 -0.0381, -0.1138, -0.2901; 对于共存缺陷体体系, 电荷主要集中在第 64(No.64), 67(No.67), 81(No.81), 88(No.88) 号原子上. 相应原子所俘获的电子数分别为 0.0303, 0.2262, 0.0896, 0.0972, 俘获的空穴数分别为 -0.0893, -0.2894, -0.1286, -0.0674.

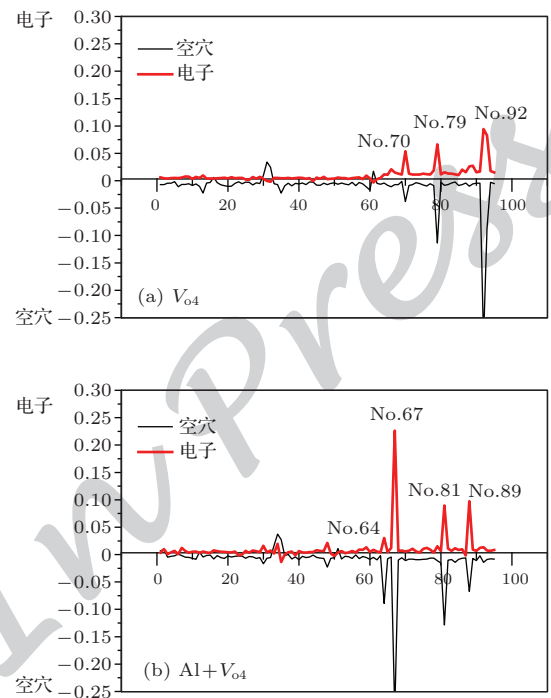


图 4 Bader 电荷 (a)  $V_{O4}$ ; (b) Al+ $V_{O4}$

Fig. 4. Bader charge (a)  $V_{O4}$ ; (b) Al+ $V_{O4}$ .

从Bader 电荷分布图中可以看到, 两体系均是对空穴的俘获数大于对电子的俘获数, 但加入 Al 之后的共存缺陷体系与  $VO_4$  缺陷体系相比, 俘获的空穴与电子间电荷数之差要小很多, 因此说明了共存缺陷体更有利于对电荷的数据保持能力, 即加强了对 CTM 的数据保持的理论指导.

### 3.3 态密度

态密度是表征材料电学特性和存储器的数据保持特性的重要指标, 态密度表示单位能量范围内所允许的电子数, 也就是说电子在某一能量范围的分布情况. 图 5 分别是两种体系的态密度图, 费米能级为 0 eV, 价带顶的值分别在图中标出, 通过分析态密度发现, 两种体系在禁带中均引入了一条缺陷能级, 但共存缺陷体的导带底与价带顶同时下移, 缺陷能级远离价带顶, 两种体系的缺陷能级分别为 -2.29817 eV 和 -2.77057 eV, 即与价带顶的能量差分别为 2.29817 eV 和 2.77057 eV.

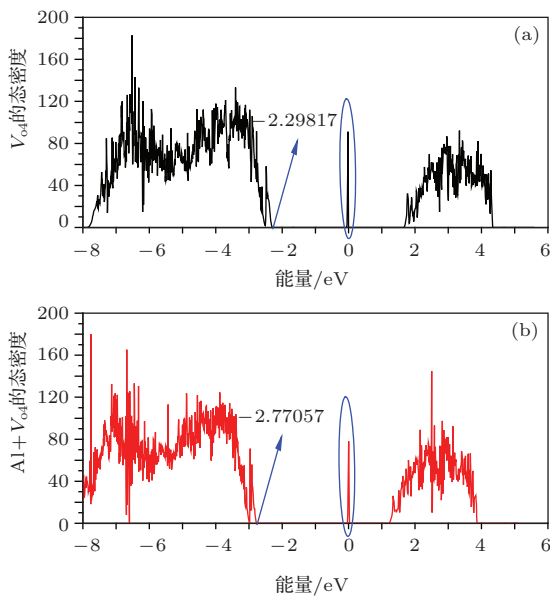


图 5 态密度图 (a)  $VO_4$ ; (b)  $Al+VO_4$

Fig. 5. The density of states (a)  $VO_4$ ; (b)  $Al+VO_4$ .

从态密度图可以得出, 共存缺陷体的价带与缺陷能级的差值 2.77057 eV 大于  $VO_4$  体系的 2.29817 eV, 而由电荷俘获能结果知道共存缺陷体的体系更容易俘获空穴, 这意味着位于缺陷能级上的空穴被激发进入价带所需的能量变大, 说明该体系中缺陷对空穴的局域能力变强, 使得空穴能够保持在缺陷能级上, 也就是说该体系对空穴载流子的保持特性更好.

### 3.4 耐擦写性分析

耐擦写性是指存储器经历多次擦写 (P/E) 操作后仍具有保持数据的能力. CTM 写过程的实质是载流子被写入, 擦意味着载流子被擦出. 因而, 本文通过增加或减少电子的数目模拟写与擦操作. 随着电荷不断的注入和移除, 俘获层中的缺陷结构将会出现两种不同的变化: 一种是可逆的结构变化, 一种是不可逆的结构变化, 如图 6 所示 [29]. 图 6 (a) 初始态 initial 表示电荷注入前俘获层的原子级结构, 图 6 (b) 缺陷态 defect 表示写入一个电子或者空穴后俘获层的原子级结构, 图 6 (c) 终态 final 表示俘获层在经历一个电荷写入后再擦除的原子级结构. 如果结构  $E_{init}$  在经历一个电荷写入和移除的循环后又返回到最初的状态, 即  $E_{init} = E_{final}$  时, 说明该结构是可逆的变化结构, 没有势垒的阻碍, 不会导致 CTM 擦写性的变化. 否则, 就是不可逆的结构变化, 将导致 CTM 的耐擦写性减弱.

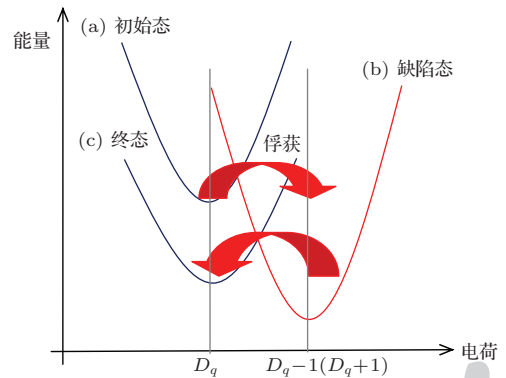


图 6 擦写操作能量变化示意图

Fig. 6. The schematic of energy change for P/E cycle.

表 2 擦写操作后体系能量变化差

Table 2. The system energy difference after P/E cycle

缺陷类型	电子 $ E_{init} - E_{final} /eV$	空穴 $ E_{init} - E_{final} /eV$
$VO_4$	$9.921 \times 10^{-3}$	$1.258 \times 10^{-3}$
$Al+VO_4$	$3.75 \times 10^{-4}$	$2.22 \times 10^{-4}$

由于电荷有自由电子和空穴之分, 文中分别分析了电子的耐擦写性和空穴的耐擦写性, 计算结果如表 2 所示. 其中擦写电子后,  $VO_4$  缺陷体系能量差为  $9.921 \times 10^{-3}$  eV, 而共存缺陷体体系中, 该值为  $3.75 \times 10^{-4}$  eV; 擦写空穴后,  $VO_4$  缺陷体系能量差为  $1.258 \times 10^{-3}$  eV, 而共存缺陷体体系中, 该值为  $2.22 \times 10^{-4}$  eV, 从以上数据可以得出, 无论是擦写电子还是空穴, 共存缺陷体的能量差小了一个数量

级, 这表明  $\text{HfO}_2$  在存在  $V_{\text{O}_4}$  缺陷时引入 Al 元素后, 电子和空穴的耐擦写性都得到了显著的提高, 表明体系的耐擦写性增强, 计算结果与文献 [5] 的实验结论相符合.

## 4 结 论

本文基于第一性原理, 研究了 CTM 中俘获层电荷的保持特性以及耐擦写性. 分别对  $\text{HfO}_2$  俘获层中单独的  $V_{\text{O}_4}$  缺陷和  $V_{\text{O}_4}$  缺陷中掺入替位 Al 杂质的共存缺陷体两种体系进行了形成能、相互作用能、Bader 电荷、态密度、缺陷俘获能的计算分析. 计算结果表明:

1) 共存缺陷体形成能最小, 表明该体系氧空位更容易形成, 结构最稳定.

2) 缺陷俘获能计算结果显示缺陷共存体是双性俘获, 对载流子的俘获能明显增强, 即载流子被束缚的能量变大. 载流子被擦出时所需的能量变大, 这对载流子的保持具有重要的作用; Bader 电荷分析表明共存缺陷体体系, 俘获的空穴与电子间电荷数之差要小很多, 因此说明了共存缺陷体更有利于对电荷的数据保持能力.

3) 态密度分析显示共存缺陷体对空穴的局域能影响较强, 这意味着位于缺陷能级上的空穴被激发进入价带所需的能量变大, 说明该体系对空穴的局域能力变强, 保持特性更好.

4) 耐擦写性分析结果显示, 共存缺陷体的耐擦写性明显得到了改善, 体系的耐擦写性增强.

综合以上研究结果表明, 在  $\text{HfO}_2$  俘获层中存在  $V_{\text{O}_4}$  缺陷的情况下掺入替位 Al 杂质可以有效的提高存储器的数据保持特性及耐擦写特性, 因而本文的研究为 CTM 存储器的优化设计及可靠集成提供理论指导, 对 CTM 性能的改善有重要的指导意义.

## 参考文献

- [1] Jin L, Zhang M H, Huo Z L, Yu Z A, Jiang D D, Wang Y, Bai J, Chen J N, Liu M 2012 *Sci. China Tech. Sci.* **55** 888
- [2] Wang J Y, Zhao Y Y, Xu J B, Dai Y H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 053101 (in Chinese) [汪家余, 赵远洋, 徐建彬, 代月花 2014 物理学报 **63** 053101]
- [3] Sabina S, Francesco D, Alessio L, Gabriele C, Olivier S 2012 *Appl. Phys. Exp.* **5** 021102
- [4] Lee C H, Hur S H, Shin Y C, Choi J H, Park D G, Kim K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 152908
- [5] Tan Y N, Chim W K, Choi W K, Joo M S, Cho B J 2006 *IEEE Trans. Electron Devices* **53** 654
- [6] Chang M, Hasan M, Jung S, Park H, Jo M, Choi H, Kwon M, Hwang H, Choi S 2007 *Microelectron. Eng.* **84** 2002
- [7] Yang H J, Cheng C F, Chen W B, Lin S H, Yeh F S, McAlister S P, Chin A 2008 *IEEE Trans. Electron Devices* **55** 1417
- [8] Tan Y N, Chim W K, Cho B J, Choi W K 2004 *IEEE Trans. Electron Devices* **51** 1143
- [9] Lai C H, Chin A, Kao H L, Chen K M, Hong M, Kwo J, Chi C C 2006 *VLSI Symp. Tech. Dig.* 44
- [10] Wu J Y, Chen Y T, Lin M H, Wu T B 2010 *IEEE Electron Dev. Lett.* **31** 993
- [11] Tsai P H, Chang-Liao K S, Liu C Y, Wang T K, Tzeng P J, Lin C H, Lee L S, Tsai M J 2008 *IEEE Electron Dev. Lett.* **29** 265
- [12] Zhang H W, Gao B, Sun B, Chen G P, Zeng L, Liu L F 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 123502
- [13] Lan X X, Ou X, Cao Y Q, Tang S Y, Gong C J, Xu B, Xia Y D, Yin J, Li A D, Yan F, Liu Z G 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 044104
- [14] Hou Z F, Gong X G, Li Q 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 014104
- [15] Zhou P L, Zheng S K, Tian Y, Zhang S M, Shi R Q, He J F, Yan X B 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 053102 (in Chinese) [周鹏力, 郑树凯, 田言, 张塑铭, 史茹倩, 何静芳, 闫小兵 2014 物理学报 **63** 053102]
- [16] Zhang W, Hou Z F 2012 *Phys. Status Solidi B* **250** 1
- [17] Matsunaga K, Tanaka T and Yamamoto T, Ikuhara Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 085110
- [18] Tan T T, Chen X, Guo T T, Liu Z T 2013 *Chinese J. Struct. Chem.* **32** 1013
- [19] Van de Walle C G, Neugebauer J 2004 *Appl. Phys.* **95** 3851
- [20] Gritsenko V A, Nekrashevich S S, Vasilev V V, Shaposhnikov A V 2009 *Microelectron. Eng.* **86** 1866
- [21] Lee C K, Cho E, Lee H S, Hwang C, Han S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 012102
- [22] Whittle K R, Lumpkin G R, Ashbrook S E 2006 *J. Solid State Chem.* **179** 512
- [23] Zhang B X, Chen J H, Wei Q 2012 *Molecular Simulation and Calculation for Doped Material* (Beijing: Science Press) p25 (in Chinese) [张培新, 陈建华, 魏群 2012 掺杂材料分子模拟与计算 (北京: 科学出版社) 第 25 页]
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [25] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Deng S H, Jiang Z L 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 077101 (in Chinese) [邓胜华, 姜志林 2014 物理学报 **63** 077101]
- [28] Deng N, Pang H, Wu W 2014 *Chin. Phys. B* **23** 107306
- [29] Queisser H J, Haller E E 1998 *Science* **281** 945

# Effect of Al doping on the reliability of HfO<sub>2</sub> as a trapping layer: First-principles study\*

Jiang Xian-Wei<sup>1)2)†</sup> Dai Guang-Zhen<sup>1)</sup> Lu Shi-Bin<sup>1)</sup> Wang Jia-Yu<sup>1)</sup>  
Dai Yue-Hua<sup>1)</sup> Chen Jun-Ning<sup>1)</sup>

1) (Anhui Provincial Key Lab of Integrated Circuit Design, School of Electronics and Information Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

2) (School of Electronics and Information Engineering, Hefei Normal University, Hefei 230061, China)

( Received 17 October 2014; revised manuscript received 11 December 2014 )

## Abstract

In this work, the first-principles method based on materials studio(a soft ware) and the density functional theory is used to investigate the properties of charge retention and charge endurance in HfO<sub>2</sub> as a trapping layer in charge trapping memory (CTM). Two supercell models are optimized for the monoclinic HfO<sub>2</sub>, separately. One contains a four-fold-coordinated O vacancy defect ( $V_{O4}$ ), and the other is a co-doped composite defect consisting of a  $V_{O4}$  and an Al atom. Interaction energies, formation energies, Bader charge, density of states and trapping energy are calculated for the two models. According to the calculated results of interaction energies and formation energies, it is found that the structure is the most stable and the defect is the most easily formed when the distance between the two kinds of defects is of 2.216 Å in the co-doped composite defect system. The trapping energy results show that the co-doped composite defect system can trap both electrons and holes. Moreover, the trapping ability of the co-doped composite defect is enhanced significantly as compared with the  $V_{O4}$  defect. Bader charge analysis shows that the co-doped composite defect system provides a more preferable site for the charge retention. Calculations of the density of states show that the co-doped composite defect system has a strong effect on the trapping energy of holes. the Calculated energy changes after program/erase cycles show that the endurance is improved obviously in the co-doped composite defect system. In conclusion, the date retention and endurance in the trapping layer of monoclinic HfO<sub>2</sub> can be improved by doping of the substitutional impurity Al. This work may provide a theoretical guidance for performance improvement with respect to the date retention and endurance of CTM.

**Keywords:** charge trapping memory, the co-doped composited defect system, oxygen vacancy, the first-principles

**PACS:** 31.15.A-, 61.72.Yx, 81.05.Hd, 73.23.-b

**DOI:** 10.7498/aps.64.091301

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61376106), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21201052), the Key University Science Research Project of Anhui Province (Grant No.KJ2013A224), and the universities in Anhui Province outstanding youth of key projects (Grant Nos. 2013SQRL065ZD).

† Corresponding author. E-mail: [jiangxianwei1983@126.com](mailto:jiangxianwei1983@126.com)