

基于 HfO_2 的阻变存储器中 Ag 导电细丝方向和浓度的第一性原理研究

代月花 潘志勇 陈真 王菲菲 李宁 金波 李晓风

Orientation and concentration of Ag conductive filament in HfO_2 -based resistive random access memory: first-principles study

Dai Yue-Hua Pan Zhi-Yong Chen Zhen Wang Fei-Fei Li Ning Jin Bo Li Xiao-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 073101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.073101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$(\text{CH}_3)_2$ 和 $(\text{NH}_2)_2$ 基团修饰的 OPE 分子电子输运性质研究

Electronic transport properties of OPE molecule modified by the $(\text{CH}_3)_2$ and $(\text{NH}_2)_2$ groups

物理学报.2016, 65(7): 073102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073102>

外电场下二氧化硫的分子结构及其特性

Molecular structure and properties of sulfur dioxide under the external electric field

物理学报.2016, 65(5): 053101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.053101>

$^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ 和 $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$ 离子的光谱常数与分子常数

Spectroscopic parameters and molecular constants of $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ and $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$

物理学报.2015, 64(24): 243101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243101>

电荷俘获存储器数据保持特性第一性原理研究

Research of data retention for charge trapping memory by first-principles

物理学报.2015, 64(21): 213102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.213102>

基于路径积分分子动力学与热力学积分方法的高压氢自由能计算

A fully quantum description of the free-energy in high pressure hydrogen

物理学报.2015, 64(18): 183101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.183101>

基于HfO₂的阻变存储器中Ag导电细丝方向和浓度的第一性原理研究*

代月花¹⁾ 潘志勇^{1)†} 陈真¹⁾ 王菲菲¹⁾ 李宁¹⁾ 金波¹⁾ 李晓风²⁾

1)(安徽大学电子信息工程学院, 合肥 230601)

2)(中国科学院合肥物质科学研究院信息中心, 合肥 230031)

(2015年12月10日收到; 2016年1月21日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了基于HfO₂的阻变存储器中Ag导电细丝浓度以及方向性. 通过计算Ag杂质5种方向模型的分波电荷态密度等势面图、形成能、迁移势垒和分波电荷态密度最高等势面值, 发现[-111]方向最有利于Ag导电细丝的形成, 这对器件的开启电压、形成电压和开关比有很大影响. 本文基于最佳的[-111]导电细丝方向, 设计了4种Ag浓度结构. 计算4种Ag浓度结构的分波电荷态密度等势面图, 得出Ag浓度低于4.00 at.%时晶胞结构中无导电细丝形成且无阻变现象. 当Ag浓度从4.00 at.%增加到4.95 at.%时, 晶胞结构中发现有导电细丝形成, 表明Ag浓度高于4.00 at.%时, 晶胞中可以发生阻变现象. 然而, 通过进一步对比计算这两种晶胞结构中Ag的形成能、分波电荷态密度最高等势面值、总态密度与Ag的投影态密度发现, Ag浓度越大, 导电细丝却不稳定, 并且不利于提高阻变存储器的开关比. 本文的研究结果可为改善基于HfO₂的阻变存储器的性能提供一定理论指导.

关键词: 阻变存储器, Ag浓度, Ag方向, 第一性原理

PACS: 31.15.A-, 61.72.sd, 73.40.Rw, 81.05.Hd

DOI: 10.7498/aps.65.073101

1 引言

近年来, 基于过渡金属氧化物的阻变随机存储器(resistive random access memory, RRAM), 也叫电化学金属化存储器(electrochemical metallization memories, ECM)^[1], 凭借其简单的金属-绝缘体-金属结构、低压低功耗、操作速度快、可伸缩性且与传统互补金属氧化物半导体工艺技术兼容等一系列优点^[2-5], 而成为下一代非挥发性存储器的主流, 从而成为人们的研究焦点. ECM由一个活性电极(如Ag, Cu)、固体电解质和一个惰性电极(如Pt, Au)三部分组成. 在一些固体电解质材料(如HfO₂, SiO₂, NiO, WO₃, Ag₂S, SrTiO₃等)^[6-11]中都已发现有阻变现象, 其中过渡金属氧化物材料受

到科研人员的广泛研究. 50年前, 科研人员就开始对阻变存储器进行研究^[12], 但是至今阻变机理仍处在争议中. 尽管如此, 基于导电细丝机理的阻变存储器广泛被人们所接受. 导电细丝机理是指器件在外加电压下, 阻变层材料的局部形成了可以导电的细丝. 当细丝没有连通时, 器件呈现高阻态(OFF), 当细丝连通时, 器件转变为低阻态(ON). 目前研究显示, 细丝成分主要分为氧空位和金属离子. 根据不同掺杂金属来源的效应, 又可以分为三种类型: 第一种类型是金属来源由电极提供, 比如Cu/SiO₂/Pt^[13], Cu来源于Cu电极; 第二种类型是金属由阻变层提供, 比如Pt/NiO/Pt^[14], Ni是由NiO层提供; 第三种类型如Ag/Ag₂Se/Pt系统^[15], 金属来源既可以由电极提供也可以由阻变层提供. Yang等^[16]采用透射电子显微镜方法观测

* 国家自然科学基金(批准号: 61376106)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 1010888283@qq.com

到了 Ag 电极的 RRAM 的导电细丝成分主要为 Ag. 另外, Wang 等^[17]采用实验制备 Cu/HfO₂/Pt 结构 RRAM 的方法证明了 Cu 导电细丝的存在. Sun 等^[18]在 Ag/SiO₂/Pt 体系中,通过实验控制导电细丝形成过程中的电流,使用扫描电子显微镜观察,发现体系中形成了一条由 Ag 纳米晶构成的导电细丝. Sleiman 等^[19]基于 Cu/AlO_x/W 体系,通过实验证明了器件发生电阻转变是因为金属 Cu 细丝的产生和破灭. 金属导电细丝的形成和断裂使得器件的阻变特性在导通态 (ON) 与高阻态 (OFF) 之间相互转化. 最近科研人员开始从导电细丝的方向或浓度角度展开更深入的研究. Xiao 等^[20]研究基于 Cu/a-Ta₂O₅/Pt 体系,在 a-Ta₂O₅ 的 [001] 晶向插入 Cu 纳米线,通过计算体系的电子传输光谱,发现体系中形成了一条主要以 Cu—Cu 键贡献的导电细丝. Lu 等^[21]研究了 Cu 在 HfO₂ 材料中的最佳迁移路径,研究发现 Cu 在 [001] 方向的迁移势垒最小,在这个方向上最有利于 Cu 的迁移. Pandey 等^[22]研究在 SiO₂ 材料中掺入不同浓度的 Cu,发现 Cu 浓度增加到 $3.41 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-3}$ 时体系的禁带消失,材料从绝缘体变成导体. 文献^[23]通过实验研究 Cu 掺杂 NiO,发现当 Cu 浓度从 0% 增加到 2% 时,器件的开启电压逐渐减小,当浓度为 2%—6% 时,器件的开启电压又逐渐增大. 在微观方面,金属导电细丝的形成机理是由金属活性电极的氧化还原反应引起的(例如 Ag 或者 Cu),在外加电压下,金属 Ag/Cu 在活性电极处失去电子变成离子状态,在电场的作用下穿过固体电解质向另一惰性电极处运动,到达惰性电极处时金属 Ag/Cu 离子状态得到电子还原成原子初状态,并在此电极处堆积,导电细丝开始形成;随着电场的不断作用,当累积的量到达初始的活性电极时,固体电解质中就形成了连接正极和负极的一条导电细丝,器件由高阻态 (OFF) 转变为低阻态 (ON). 当施加相反电压时,过程相反,导电细丝断开,器件由低阻态 (ON) 转变为高阻态 (OFF). 同时,在很多实验中都发现了金属导电细丝^[24–26],但是很少有文献着手同时从金属导电细丝的浓度和方向研究器件性能,金属导电细丝形成和离子迁移的困难程度直接影响了器件的性能,如开启电压和复位电压. 因此,本文以此为切入点,采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理方法系统地研究了 Ag 在基于 HfO₂ 的 RRAM 中

的导电细丝浓度和方向性.

本文首先考虑了 Ag 在 HfO₂ 中 5 种可能的方向模型,在每个方向上掺入足够的 Ag 杂质,通过计算比较 5 种方向上 Ag 的分波电荷态密度等势面图、形成能、迁移势垒和最高等势面值来研究最佳的 Ag 细丝形成方向;其次,在最佳的方向上研究浓度的影响,建立了 4 种可能的 Ag 浓度模型 (HfAg_xO₂, $x = 2, 3, 4, 5$),通过计算它们的分波电荷态密度图来探究导电细丝形成的最低 Ag 杂质浓度;最后,通过比较 Ag 浓度模型 (HfAg_xO₂, $x = 4, 5$) 的分波电荷态密度最高等势面值、总态密度图以及 Ag 的投影态密度图得到 Ag 最佳浓度.

2 计算模型和方法

HfO₂ 有三种晶相结构,分别为单斜晶相、四方晶相以及立方晶相,由于单斜 HfO₂ (m-HfO₂) 的结构在常温下最稳定,所以本文选取 m-HfO₂ 作为研究对象. 其空间群号为 $P2_1/c$, 晶格常数为 $a = 5.117 \text{ \AA}$, $b = 5.1754 \text{ \AA}$, $c = 5.2915 \text{ \AA}$ ^[27]. 本文中所有模型都是在 12 个原子的单斜晶 HfO₂ 原胞的基础上,沿 xyz 晶向做 $2 \times 2 \times 2$ 延拓后得到 96 个原子的超晶胞结构. 由于晶胞的对称性,观察晶胞 Ag 在 5 个方向可能形成导电细丝,比较 5 个方向的差异,确定最佳方向并利用 MS 软件在最佳的方向上研究浓度的影响. 构造 4 种不同浓度的模型,Ag 浓度和化学式如表 1 所列. 本文计算采用基于 DFT 的 VASP^[28] (Vienna *ab-initio* simulation package) 和 MS (materials studio) 软件包. 电子间的交换关联能通过广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof 方案近似^[29],离子实对价电子的作用通过缀加投影波方法^[30]的赝势来描述. 经过测试,Brillouin 区的 K 点网格为 $3 \times 3 \times 3$ 的 Monkhorst-Park 方案,截断能采用 500 eV,迭代过程中原子间相互作用力的收敛精度为 0.015 eV/\AA . 将起始位置和末位置的晶胞构型用 Dmol³^[31] 进行优化后,采用“TS search”中的“complete-LST/QST”^[32,33] 过渡态搜索算法寻找 Ag 在 HfO₂ 材料中迁移的过渡态,此方法将传统的 LST/QST (linear synchronous transit/quadratic synchronous transit) 算法和共轭梯度方法结合使用,能比较快速地寻找到所需过渡态.

表1 Ag 浓度和化学式

Table 1. Concentration of Ag and corresponding chemical formulas.

Ag 浓度/at.%	化学式			
	HfAg ₂ O ₂	HfAg ₃ O ₂	HfAg ₄ O ₂	HfAg ₅ O ₂
2.04	3.03	4.00	4.95	

3 计算结果与讨论

3.1 Ag 导电细丝方向依赖性

3.1.1 不同 Ag 方向体系的建立

通过对 $2 \times 2 \times 2$ 的 m -HfO₂ 超胞观察, 其晶胞结构具有对称性. 同时观察 Ag 可能的存在于晶胞中的位置, 文献 [34] 报道 Ag 在晶胞的 3 号位置形成能最小, 并且最容易形成. 本文在超胞中共找出

了 5 个 Ag 可能存在的方向, 在各自的方向上以 3 号位作为 Ag 的起始点, 沿 [100], [010], [001], [-111] 以及 [110] 晶向进行等浓度掺杂. 在 HfO₂ 晶胞中掺杂 Ag 会在其禁带中引入杂质能级, 正是这些杂质能级才使得体系中形成导电细丝和发生阻变. 因此, 本文根据杂质能级计算出了五种不同方向上晶胞的分波电荷态密度图, 如图 1 所示. [100], [010], [001], [-111] 以及 [110] 晶向体系我们设置相同等势面值, [100], [010], [001] 以及 [-111] 晶向有明显导电细丝形成, 然而 [110] 晶向不明显. 等势面值反映了电荷的聚集程度, 等势面值越大, 只有较大电荷聚集程度的团簇才能被显示出来, 电荷聚集程度低的团簇将被淡去; 相反, 等势面值越小, 电荷聚集程度低的团簇将被显示出来.

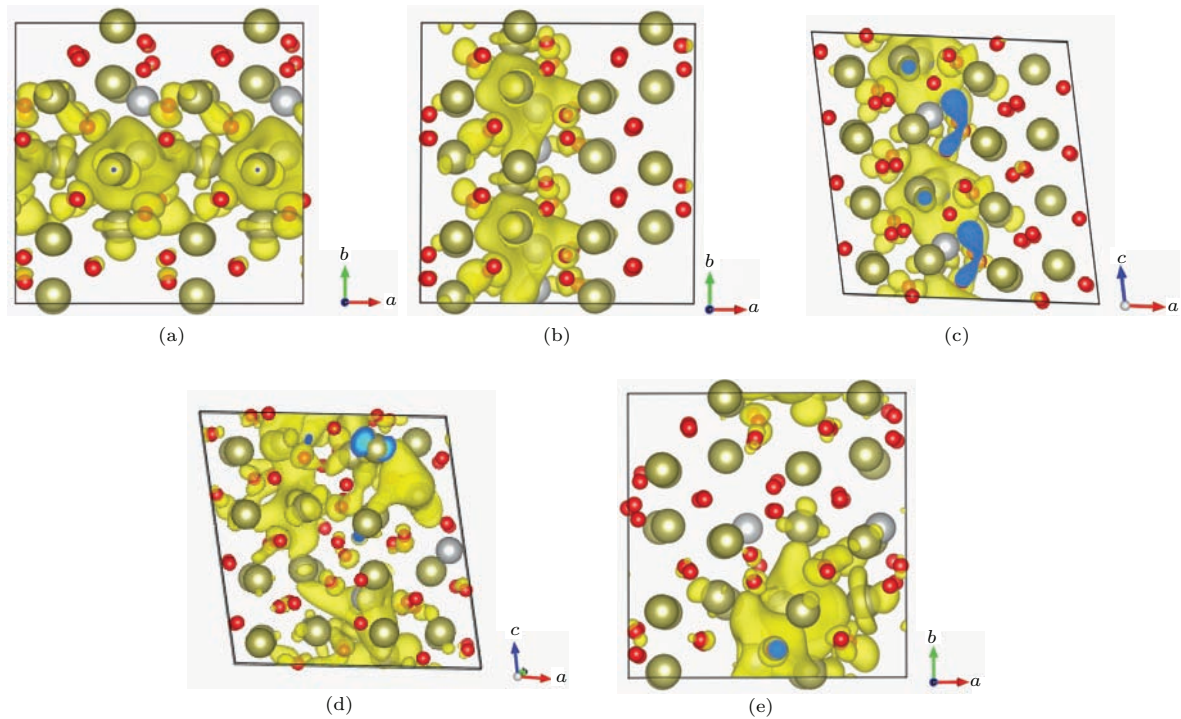


图 1 (网刊彩色) 五种不同方向 Ag 排列晶向体系的分波电荷密度图 (a)—(e) 分别代表 [100], [010], [001], [-111] 以及 [110] 晶向

Fig. 1. (color online) The isosurface plots of partial charge density of five different orientation models: (a) Crystal orientation [100]; (b) crystal orientation [010]; (c) crystal orientation [001]; (d) crystal orientation [-111]; (e) crystal orientation [110].

3.1.2 最佳 Ag 导电细丝方向

上面计算了 5 个方向上体系的分波电荷态密度图, 得知 [100], [010], [001] 以及 [-111] 晶向有明显导电细丝形成, [110] 晶向不明显. 然而, 到底哪个方向是 Ag 导电细丝的最优方向, 这激起我们进一步研究的兴趣. 接下来本文计算了体系中导电细

丝的最高等势面值、Ag 的形成能以及迁移势垒.

这里将最高等势面值定义为使体系能够显示出导电细丝的等势面值的临界值. 如果高于这个临界值, 则部分电荷聚集程度较低的团簇会被削弱, 从而导致无法形成完整的导电细丝, 因此最高等势面值可以用来衡量导电细丝形成的难易程度.

体系能够显示出导电细丝的最高等势面值越大, 则表明导电细丝上的电荷聚集程度越高, 即导电细丝越容易形成, 反之则导电细丝很难形成. 首先计算了5个方向上Ag形成导电细丝的最高等势面值, 如图2所示. 结果发现, $[-111]$ 方向上的最高等势面值最大, 表明在这个方向上Ag最容易形成导电细丝.

形成能也反映了导电细丝形成的难易程度. 本文定义的形成能公式如下:

$$E_{\text{form}} = E(\text{Ag}_n/\text{HfO}_2) - [\langle E(\text{HfO}_2) \rangle + nE(\text{Ag})], \quad (1)$$

(1) 式中, $E(\text{Ag}/\text{HfO}_2)$ 表示掺入Ag后体系的总能量, $E(\text{HfO}_2)$ 表示未掺入Ag体系的总能量, $E(\text{Ag})$ 表示Ag的化学势, n 表示掺入Ag的浓度个数.

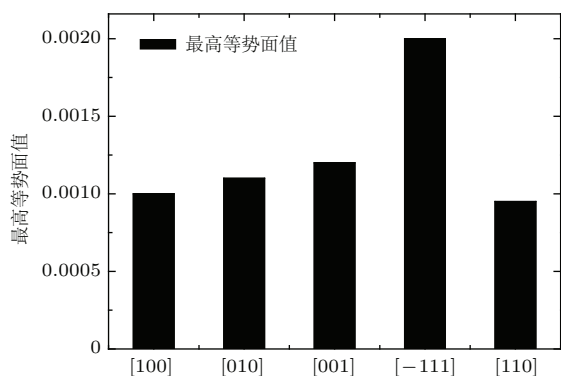


图2 五种晶向体系观察到导电细丝的最高等势面值
Fig. 2. The highest isosurface values required for observing conductive filament of different orientation systems.

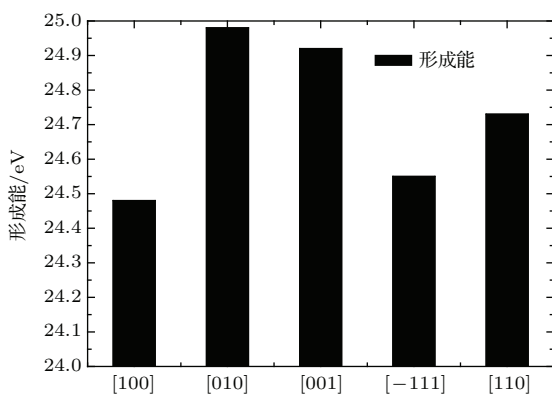


图3 五种晶向体系Ag的形成能
Fig. 3. Formation energies of Ag in five different orientation systems.

五种晶向上Ag的形成能计算结果如图3所示. $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[-111]$ 和 $[110]$ 晶向上Ag的形成能分别为24.48, 24.98, 24.92, 24.55和24.73 eV. 结

果表明, 在 $[010]$, $[001]$ 和 $[110]$ 方向上Ag的形成能都比较大, 这意味着在这3个方向上Ag不容易形成导电细丝. 在 $[-111]$ 和 $[100]$ 方向上Ag的形成能很接近, 尽管Ag在 $[100]$ 方向上形成能比在 $[-111]$ 方向上小0.07 eV, 这表明从能量的角度看, Ag在这两个方向上都容易形成导电细丝.

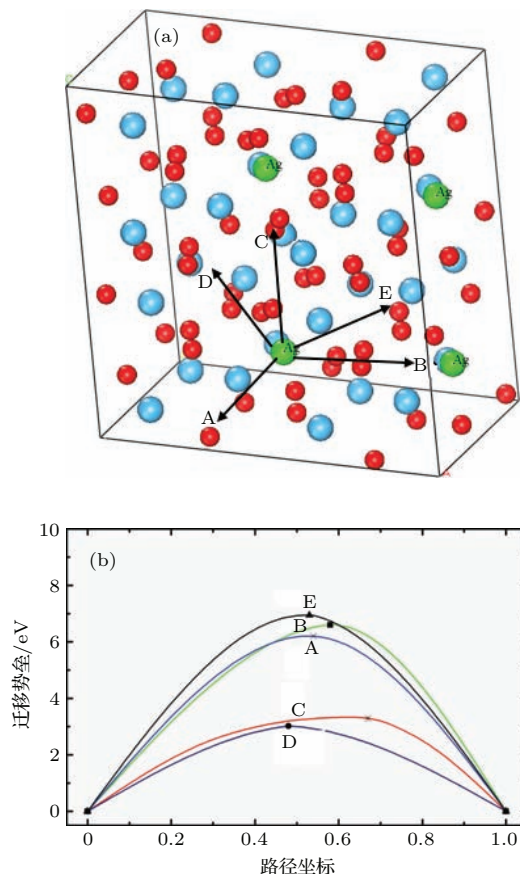


图4 (网刊彩色) (a) Ag在HfO₂中沿5个方向迁移, 路径A, B, C, D和E分别沿着 $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[-111]$ 和 $[110]$ 方向; (b) 5个方向上Ag的迁移势垒图

Fig. 4. (color online) (a) Five different diffusion paths of Ag atoms, and path A, B, C, D and E are along the $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[-111]$, $[110]$ directions, respectively; (b) energy profiles of Ag atom along the five paths.

Ag导电细丝的形成不仅取决于形成能, 还取决于Ag在体系中迁移的难易程度. 计算迁移势垒时最重要的是找到中间的过渡态, 即初始位置到末位置之间最难越过的那个位置. 这个过渡态点的能量状态在迁移路径的所有点中具有最高的能量. 采用Dmol³中“complete-LST/QST”搜索算法计算Ag在体系中的迁移势垒, Ag在5个方向上迁移的晶胞结构图如图4(a)所示. 路径A, B, C, D和E表示 $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[-111]$ 和 $[110]$ 晶向. 迁移势垒计算结果如图4(b)所示, 路径E($[110]$ 晶

向)上迁移需要的过渡态能量最大, 能量为 6.95 eV, 表明在这个方向最不容易迁移. 然而, 路径 D 上迁移需要的过渡态能量最小, 能量为 3.02 eV, 这意味着 Ag 在 $[-111]$ 方向最容易迁移. A, B 和 C 路径上迁移需要的能量分别为 6.21, 6.62 和 3.29 eV. 综上五种方向体系中 Ag 导电细丝的最高等势面值、形成能以及迁移势垒计算, 可以得出 $[-111]$ 方向上最有利于 Ag 导电细丝的形成.

3.2 Ag 杂质浓度的影响

不同 Ag 杂质浓度到底表现出什么样的特性, 多大的 Ag 杂质浓度才能形成导电细丝? 为此, 本文在相同的 HfO_2 超胞里制造了不同数目的 Ag, 分别计算这些浓度不一的晶胞性质. 将所有的 Ag 按

照其形成导电细丝的最佳方向 ($[-111]$ 晶向) 掺入, 沿着 $[-111]$ 晶向共建立了四种浓度体系, 四种体系中 Ag 浓度依次增大, 如表 1 所列. 为了确定四种浓度体系内导电细丝的形成状况, 分别计算了它们的分波电荷态密度图, 如图 5 所示.

从图 5 可以看出, 随着浓度的增大, 系统由原本的电荷团簇逐渐形成导电细丝, 继续增大浓度会使细丝生成得不均匀. 对于前两种体系 (HfAg_2O_2 和 HfAg_3O_2), 只是形成电荷团簇而无法形成导电细丝, 即无法发生阻变行为; 后两种较高浓度体系 (HfAg_4O_2 和 HfAg_5O_2) 可以直观地观察到导电细丝. 因此, 若想体系形成 Ag 导电细丝, Ag 的浓度至少要达到 4.00 at.% (HfAg_4O_2 体系), 小于这个浓度将无法形成导电细丝.

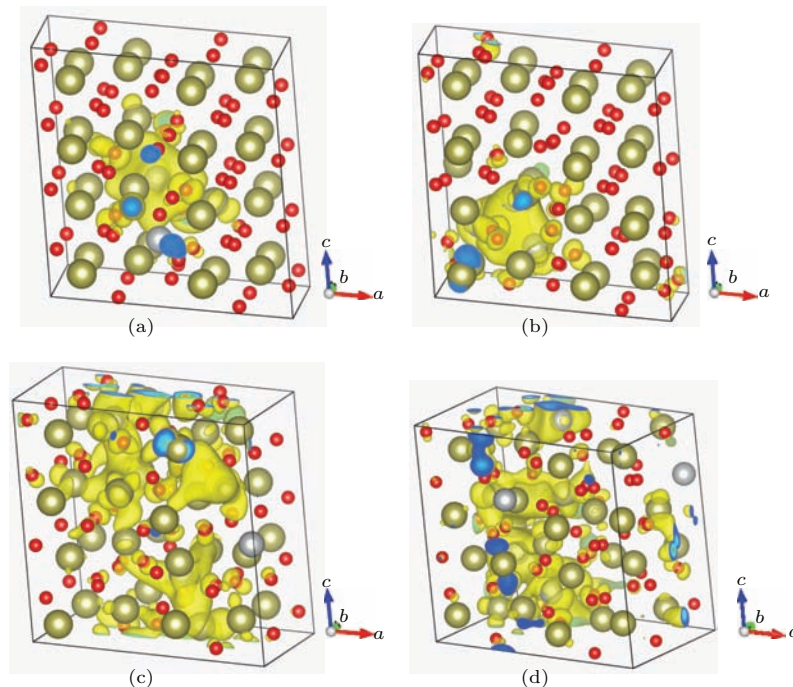


图 5 (网刊彩色) 四种不同浓度体系的分波电荷态密度图 (a) HfAg_2O_2 ; (b) HfAg_3O_2 ; (c) HfAg_4O_2 ; (d) HfAg_5O_2
Fig. 5. (color online) The isosurface plots of partial charge density of four different concentration models: (a) HfAg_2O_2 ; (b) HfAg_3O_2 ; (c) HfAg_4O_2 ; (d) HfAg_5O_2 .

3.3 Ag 浓度的优化

本文分别计算了最佳方向上四种浓度体系中 Ag 的形成能, 如图 6 所示. 图中虚线左边表示体系中不能形成 Ag 导电细丝, 右边表示体系中能形成 Ag 导电细丝. 随着 Ag 浓度的逐渐增大, Ag 的形成能呈线性增加. 当 Ag 浓度超出 4.00 at.% 时, 由于 Ag 的形成能增长较快, 导电细丝不易形成. 由于不管怎么调节等势面值, 前两种体系都不能形成导

电细丝, 因此本文只研究后两种体系的最高等势面值, 如图 6 所示. 通过计算发现, 后两种体系 Ag 浓度越大, 最高等势面值越小, 这也就说明当 Ag 的浓度超过需要产生细丝的最低浓度后, Ag 浓度越高, 导电细丝越难形成. 高浓度的 Ag 会产生电荷局域化效应, 使得导电细丝变得不均匀, 容易断裂, 所以从形成能和最高等势面值计算发现导电细丝最佳形成浓度为 4.00 at.%.

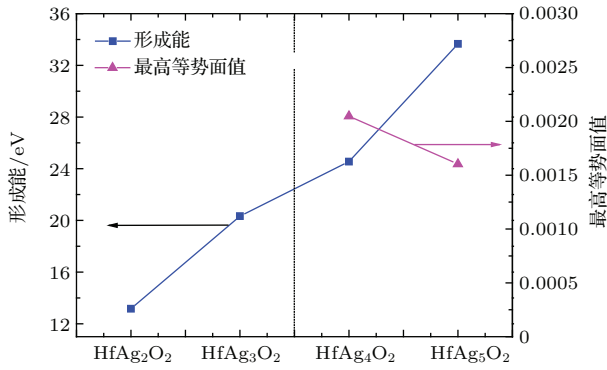
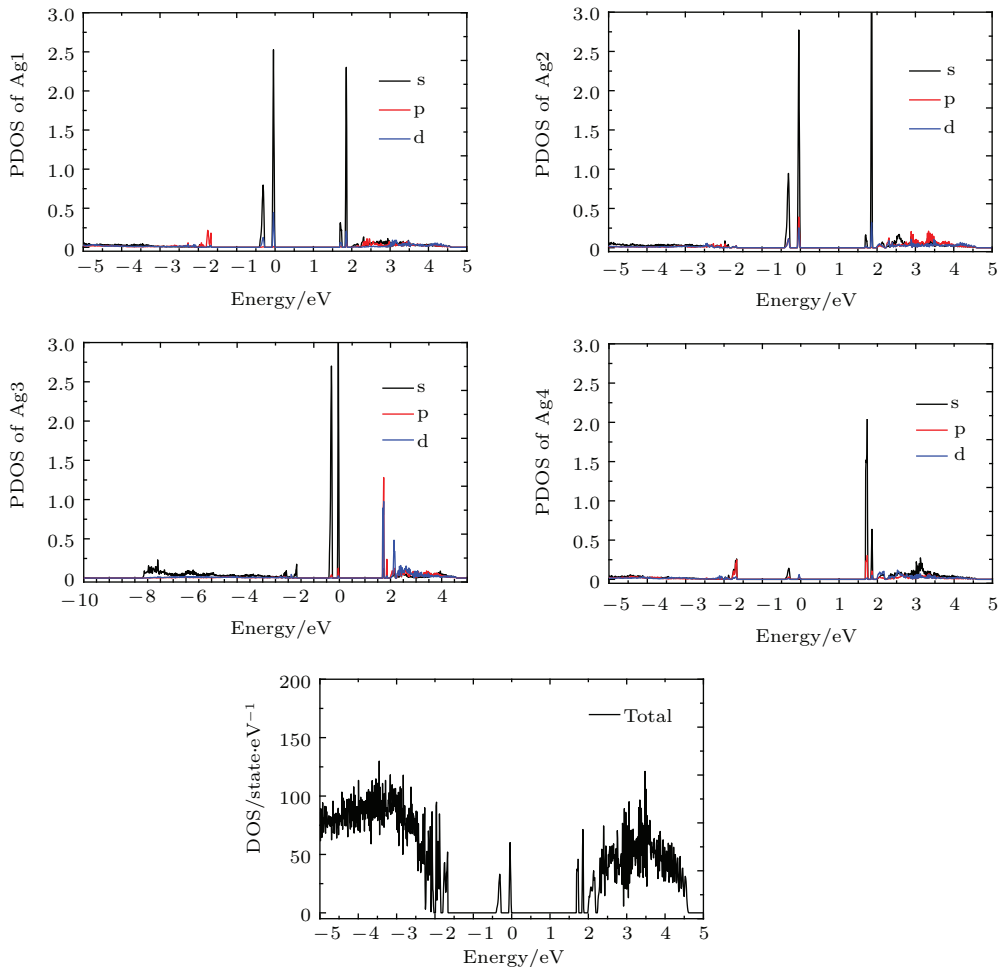


图6 (网刊彩色) 四种浓度体系中 Ag 形成能和最高等势面值
 Fig. 6. (color online) Formation energies and highest iso-surface values of four different concentration systems.

图 7(a) 和图 7(b) 分别是掺杂 4 个 Ag 和 5 个 Ag 的两种体系的总态密度图以及掺杂 Ag 的投影态密度图。从两种体系的总态密度图可以得出: 两种体系的费米能级均从价带顶迁移到了禁带中甚至靠近导带的位置; 在禁带中均出现了若干杂质能级, 这些杂质能级分布在费米能级两侧, 使得

电子跃迁的能级间距变小, 与纯的 HfO₂ 体系相比, 具有更好的导电性, 即低阻态和导电细丝更容易形成。然而, 从掺杂 5 个 Ag 体系的总态密度图可以得出, 禁带中引入了更多的杂质能级, 使得体系趋于金属性, 反而减小了存储器的开关比; 并且通过分析图 7(a) 可以发现, 对总态密度杂质能级起主要作用的只有 Ag1, Ag2, Ag3, 而 Ag4 几乎没有贡献; 图 7(b) 中, 对总态密度杂质能级起主要作用的只有 Ag1, Ag2, Ag4, 而 Ag3, Ag5 几乎也没有贡献。并且通过对投影态密度的仔细分析发现, 对禁带中杂质能级起主要作用的是 Ag 的 s 轨道, Ag 的 p 轨道和 d 轨道贡献很小, 这也间接地从微观导电机理说明了 Ag 原子体系导电起主要作用, 而不是其他的金属如 Hf 或者氧空位 (V_O) 导电机理, 进而间接地证明了掺杂 Ag 形成了导电细丝。因此, 掺杂 Ag 的浓度高于一定值时, 对阻变存储器的阻变性质并没有改善作用, 所以综上分析可得 Ag 浓度为 4.00 at.% 时更有利于阻变存储器的存储特性。



(a)

(continued)

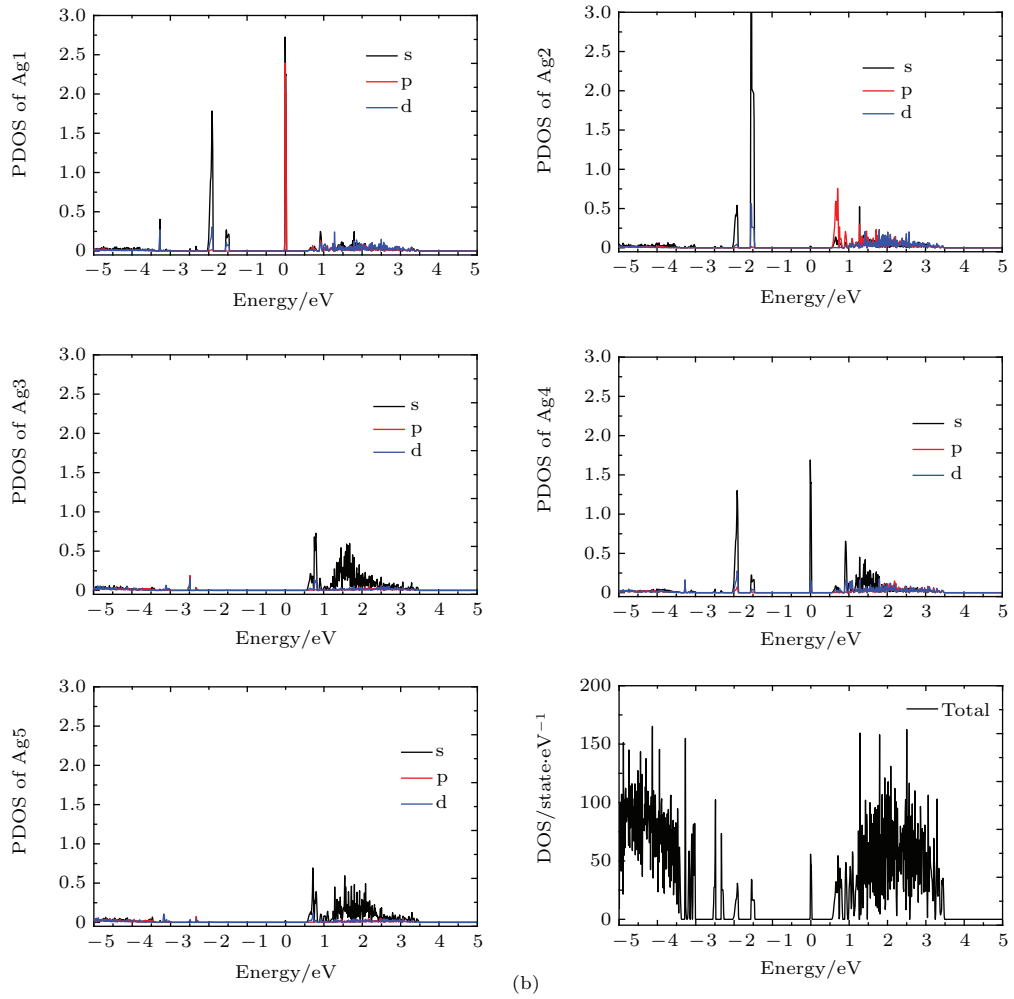


图7 (网刊彩色) (a) HfAg_4O_2 的总态密度图和体系中4个Ag的投影态密度图; (b) HfAg_5O_2 的总态密度图和体系中5个Ag的投影态密度图

Fig. 7. (color online) (a) The total electron density of states (DOS) and the projected electron density of states (PDOS) of HfAg_4O_2 ; (b) the total electron density of states and the projected electron density of states of HfAg_5O_2 .

4 结 论

本文采用基于DFT的第一性原理的方法, 探究了 HfO_2 中Ag的浓度和方向对阻变存储器性能的影响, 分别对 HfO_2 中Ag杂质5种方向模型进行了分波电荷态密度图、分波电荷态密度等势面值、体系中Ag形成能和迁移势垒计算分析。

1) 在晶胞结构[100], [010], [001]和[-111]方向上形成导电细丝, 而在[110]方向上细丝形成得不明显。[-111]方向上的最高等势面值最大, 这表明在这个方向最有利导电细丝形成。在[-111]和[100]方向上Ag的形成能很接近, 尽管Ag在[100]方向上形成能比在[-111]方向上小0.07 eV, 这表明从能量的角度看Ag在这两个方向上都容易形

成导电细丝。在[-111]方向上Ag的迁移势垒最小, 表明在这个方向上Ag迁移需要的能量最小, 最有利于迁移。综上, 计算得出Ag最佳的导电细丝形成方向为[-111]方向, 这对器件的开启电压、形成电压和开关比有很大影响。

2) 基于最佳的导电细丝方向建立了4种不同Ag的浓度结构(HfAg_xO_2 , $x = 2, 3, 4, 5$)。分波电荷态密度等势面值图计算结果发现, Ag浓度低于4.00 at.%时, 晶胞结构中没有发现导电细丝形成, 表明低于此浓度下不能发生阻变现象。当Ag浓度从4.00 at.%增加到4.95 at.%时, 晶胞结构中都发现有导电细丝形成, 晶胞中可以发生阻变现象。然而, 通过对比计算这两种晶胞结构中Ag的形成能和分波电荷态密度最高等势面值发现, Ag浓度越

高, 导电细丝不能稳定形成; 通过对比分析这两种晶胞结构中总态密度图和 Ag 的投影态密度图可以发现, Ag 浓度越高, 越不利于阻变存储器的开关比。综上分析, 导电细丝最佳形成浓度为 4.00 at.%。本文的研究结果可为改善基于 HfO_2 的阻变存储器的性能提供一定理论指导。

参考文献

- [1] Waser R, Dittmann R, Staikov G, Szot K 2009 *Adv. Mater.* **21** 2632
- [2] Li Y T, Lü H B, Liu Q, Long S B, Wang M, Xie H W, Zhang K W, Huo Z L, Liu M 2013 *Nanoscale* **5** 4785
- [3] Yang J J, Zhang M X, Strachan J P, Miao F, Pickett M D, Kelley R D, Medeiros-Ribeiro G, Williams R S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 232102
- [4] Syu Y E, Chang T C, Tsai T M, Hung Y C, Chang K C, Tsai M J, Ming-Jer K, Sze S M 2011 *IEEE Electron Device Lett.* **32** 545
- [5] Zhu X J, Su W J, Liu Y W, Hu B L, Pan L, Lu W, Zhang J D, Li R W 2012 *Adv. Mater.* **24** 3941
- [6] Zhang M Y, Long S B, Wang G M, Xu X X, Li Y, Liu Q, Lü H B, Lian X J, Miranda E, Sune J, Liu M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 193501
- [7] Sun H T, Liu Q, Long S B, Lü H B, Banerjee W, Liu M 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 154509
- [8] Kim J, Na H, Lee S, Sung Y H, Yoo J H, Lee D S, Ko D H, Sohn H 2011 *Curr. Appl. Phys.* **11** e70
- [9] Li Y T, Long S B, Lü H B, Liu Q, Wang Q, Wang Y, Zhang S, Lian W T, Liu S, Liu M 2011 *Chin. Phys. B* **20** 017305
- [10] Terabe K, Hasegawa T, Nakayama T 2005 *Nature* **433** 47
- [11] Watanabe Y, Bednorz J G, Bietsch A, Gerber C, Widmer D, Beck A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3738
- [12] Hickmott T W 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 2118
- [13] Schindler C, Staikov G, Waser R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 072109
- [14] Yun J B, Kim S, Seo S, Lee M J, Kim D C 2007 *J. Phys. Status Solidi-R* **1** 280
- [15] Jang J, Pan F, Braam K, Subramanian V 2012 *Adv. Mater.* **24** 3573
- [16] Yang Y C, Pan F, Liu Q, Liu M, Zeng F 2009 *Nano Lett.* **9** 1636
- [17] Wang Y, Liu Q, Long S, Wang W, Wang Q 2010 *Nanotech.* **21** 045202
- [18] Sun H T, Liu Q, Li C F, Long S B, Lü H B, Bi C, Huo Z L, Li L, Liu M 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 5679
- [19] Sleiman A, Sayers P W, Mabrook M F 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 164506
- [20] Xiao B, Gu T, Tada T, Watanabe S 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 34503
- [21] Lu J L, Luo J, Zhao H P, Yang J, Jiang X W, Liu Q, Li X F, Dai Y H 2014 *J. Semicond.* **35** 013001
- [22] Pandey S C, Meade R, Sandhu G S 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 054504
- [23] Li J C, Hou X Y, Cao Q 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 164507
- [24] Valov I, Staikov G 2013 *J. Solid State Electrochem.* **17** 365
- [25] Liu Q, Long S B, Lü H B, Wang W, Niu J B, Huo Z L, Chen J N, Liu M 2010 *Acs Nano* **4** 6162
- [26] Yang Y C, Gao P, Gaba S, Chang T, Pan X Q, Lu W 2012 *Nat. Commun.* **3** 732
- [27] Hann R E, Switch P R, Pentecost J L 1985 *J. Am. Ceram. Soc.* **68** C-285
- [28] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [29] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [30] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [31] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [32] Liu J C, Zhang X M, Chen M A, Tang J G, Liu S D 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5641 (in Chinese) [刘建才, 张新明, 陈明安, 唐建国, 刘胜胆 2010 物理学报 **59** 5641]
- [33] Govind N, Petersen M, Fitzgerald G, King-Smith D, Andzelm J 2003 *Comp. Mater. Sci.* **28** 250
- [34] Zhou M Y, Zhao Q, Zhang W, Liu Q, Dai Y H 2012 *J. Semicond.* **33** 072002

Orientation and concentration of Ag conductive filament in HfO₂-based resistive random access memory: first-principles study*

Dai Yue-Hua¹⁾ Pan Zhi-Yong^{1)†} Chen Zhen¹⁾ Wang Fei-Fei¹⁾ Li Ning¹⁾
Jin Bo¹⁾ Li Xiao-Feng²⁾

1) (Institute of Electronic and Information Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

2) (Internet Network Information Center, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 10 December 2015; revised manuscript received 21 January 2016)

Abstract

HfO₂-based resistive random access memory takes advantage of metal dopants defects in its principle of operation. Then, it is significantly important to study the performance of metal dopants in the formation of conductive filament. Except for the effects of the applied voltage, the orientation and concentration mechanism of the Ag dopants are investigated based on the first principle. First, five possible models of Ag in HfO₂ are established in [001], [010], [100], [-111] and [110] directions, in each of which adequate and equal dopants of Ag are ensured. The isosurface plots of partial charge density, formation energy, highest isosurface value and migration barrier of Ag dopants are calculated and compared to investigate the promising formation direction of Ag in the five established orientation systems. The formations of conductive filament are observed in [100], [010], [001] and [-111] directions in the unit cell structure from the isosurface plots of partial charge density. But no filament is formed in [110] direction. And the highest isosurface value of Ag dopant is largest in [-111] direction. This indicates that the most favorable conductive filament formation takes place in this direction. The formation energy of Ag in the different direction is different, and the values in [-111] and [100] direction are minimum and close to each other, which shows that it is easy to form conductive filaments in these two directions. In addition, the smallest migration barrier of Ag in [-111] direction reveals that the [-111] orientation is the optimal conductive path of Ag in HfO₂, which will effectively influence the SET voltage, formation voltage and the ON/OFF ratio of the device. Next, based on the results of orientation dependence, four different concentration models (HfAg_xO₂, $x = 2, 3, 4, 5$) are established along the [-111] crystal orientation. The isosurface plots of partial charge density about those concentration models are compared, showing that the resistive switching phenomenon cannot be observed for the samples deposited in a mixture with less than 4.00 at.% of Ag content (HfAg₄O₂). The RS behavior is improved with Ag content increasing from 4.00 at. % to 4.95 at.%. However, the formation energy and highest isosurface value are calculated and it is found that the conductive filaments cannot be switched into a stable state when Ag content becomes greater than 4.00 at.%. Then, the total electron density of states and the projected electron density of states are also calculated for the two models. It indirectly shows that the conductive filament is mainly comprised of Ag atoms, rather than Hf atoms or oxygen vacancy. Also, it is not helpful to improve the ON/OFF ratio of the device when the Ag dopant concentration is higher than 4.00 at.%. Therefore, the best doping concentration of Ag is 4.00 at.% and it is more advantageous to change the resistance memory storage features. This work may provide a theoretical guidance for improving the performances of HfO₂-based resistive random access memory.

Keywords: resistive random access memory, Ag concentration, Ag orientation, first-principles

PACS: 31.15.A-, 61.72.sd, 73.40.Rw, 81.05.Hd

DOI: 10.7498/aps.65.073101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61376106).

† Corresponding author. E-mail: 1010888283@qq.com