

过渡金属元素  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 掺杂对 ZnO 基阻变存储器性能的影响

郭家俊 董静雨 康鑫 陈伟 赵旭

Effect of transition metal element  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$ ) doping on performance of ZnO resistive memory

Guo Jia-Jun Dong Jing-Yu Kang Xin Chen Wei Zhao Xu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 063101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172459

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172459>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I6>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[激光冷却 OH 分子的理论研究](#)

Laser cooling of OH molecules in theoretical approach

物理学报.2017, 66(23): 233101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.233101>

[基于 ab initio 的  \$\text{BD}^+\$  离子激光冷却理论研究](#)

Theoretical investigation of laser cooling for  $\text{BD}^+$  cation by ab initio calculation

物理学报.2017, 66(16): 163101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.163101>

[\$\beta\$  石墨炔衍生物结构稳定性及电子结构的密度泛函理论研究](#)

Density functional theory study of structure stability and electronic structures of  $\beta$  graphyne derivatives

物理学报.2016, 65(13): 133101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.133101>

[高温条件下  \$\text{Ga}\_3\text{PO}\_7\$  晶体热学及声表面波性质的理论研究](#)

Theoretical study on thermal and acoustic surface wave properties of  $\text{Ga}_3\text{PO}_7$  crystal at high temperature

物理学报.2016, 65(11): 113101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.113101>

[氧族元素对 D-A 和 D- \$\pi\$ -A 共聚物光吸收谱红移的第一性原理研究](#)

First-principle study of the optical absorption spectra of chalcogen on D-A and D- $\pi$ -A copolymers

物理学报.2016, 65(10): 103101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.103101>

# 过渡金属元素 $X$ ( $X = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 掺杂对 ZnO 基阻变存储器性能的影响\*

郭家俊 董静雨 康鑫 陈伟† 赵旭

(河北师范大学物理科学与信息工程学院, 河北省新型薄膜材料实验室, 石家庄 050024)

(2017年11月16日收到; 2017年12月22日收到修改稿)

实验表明掺杂是一种改善阻变存储器性能的有效手段, 但其物理机理鲜有研究. 本文采用第一性原理方法系统研究了过渡金属元素  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 掺杂对 ZnO 基阻变存储器中氧空位迁移势垒和形成能的影响. 计算结果表明 Ni 掺杂可同时有效降低 +1 和 +2 价氧空位在掺杂原子附近的迁移势垒,  $X$  掺杂均减小了氧空位的形成能, 特别是掺杂 Ni 时氧空位的形成能减小最为显著 (比未掺杂时减少了 64%). 基于该结果制备了未掺杂和 Ni 掺杂 ZnO 阻变存储器, 研究表明通过掺杂控制体系中氧空位的迁移势垒和形成能, 可以有效改善器件的初始化过程、操作电压、保持性等阻变性能. 研究结果有助于理解探究影响阻变的微观机制, 并可为掺杂提高阻变存储器性能提供一定的理论指导.

**关键词:** 阻变存储器, 掺杂, ZnO, 第一性原理计算

**PACS:** 31.15.A-, 61.72.S-, 73.40.Rw, 81.07.-b

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172459

## 1 引言

近年来, 随着信息技术的迅猛发展, 人们对高性能存储器的需求快速增长. 阻变存储器 (resistance random access memory, RRAM) 以其结构简单、功耗低、读写速度快等优点而成为研究热点<sup>[1]</sup>. 目前人们在多种材料体系中均发现了阻变效应, 如二元金属氧化物、钙钛矿复杂氧化物、有机物和氮化物等<sup>[2]</sup>. 其中基于二元金属氧化物的 RRAM 器件由于具有组分简单、制备成本低、与传统半导体工艺兼容性好等优势而备受关注<sup>[3-6]</sup>. 尽管目前关于 RRAM 的阻变机理还存在着一些争议, 但多种二元金属氧化物的阻变效应被认为与氧空位 ( $V_{\text{O}}$ ) 导电细丝的形成与断裂有关<sup>[7]</sup>. 实验研究表明, 掺杂可以有效地调控  $V_{\text{O}}$  并显著提高 RRAM 器件的性能. 如 Zhang 等<sup>[8]</sup> 发现 Gd 掺杂可以增大  $\text{HfO}_2$  基 RRAM 器件的开关比. Liu 等<sup>[9]</sup> 通过掺杂

Ti 有效降低了  $\text{ZrO}_2$  基 RRAM 器件转变参数的离散度. Jung 等<sup>[10]</sup> 发现 Li 掺杂使 NiO 基 RRAM 器件的保持性得到明显提高. 目前虽然众多实验表明掺杂可以改善 RRAM 器件的性能, 但是掺杂元素产生作用的微观机理仍不清楚. 另一方面, 研究发现过渡元素掺杂可对二元金属氧化物薄膜磁性的电场调控起到积极作用<sup>[11-15]</sup>, 该现象由于在自旋电子学和多维存储等诸多领域的潜在应用前景而成为近年来的研究热点. 因此本文中我们选择具有代表性的 ZnO 为研究对象, 采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理方法, 系统研究了过渡金属  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 掺杂对 ZnO 中  $V_{\text{O}}$  的迁移势垒和形成能的影响. 基于计算结果, 我们在相同条件下制备了 Ni 掺杂和未掺杂的 ZnO RRAM 器件, 并对器件的性能进行了测试. 结果表明, Ni 掺杂消除了初始化 (Forming) 过程, 降低了操作电压, 并且使保持性也得到了明显的改善.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11574071) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chen07308@hebtu.edu.cn

## 2 计算模型及参数

本文采用基于DFT的Materials Studio软件中的CASTEP<sup>[16]</sup>程序进行计算. 电子的交换关联能通过广义梯度近似的Perdew-Wang91<sup>[17]</sup>方案近似, 离子实对价电子的作用通过超软赝势<sup>[18]</sup>来描述.  $K$ 点(布里渊区 $K$ 空间的网格点)按照Monkhorst-Pack方案选取为 $2 \times 2 \times 1$ , 平面波截断为340 eV, 每个原子的能量收敛为 $10^{-6}$  eV, 使用CASTEP程序中过渡态搜索(Transition State Search)模块寻找 $V_O$ 在体系中迁移的过渡态. 本文采用的体系模型是由36个Zn原子和36个O原子构成的 $3 \times 3 \times 2$  ZnO超晶胞. 对于存在 $V_O$ 的体系, 在ZnO超晶胞中去除一个O原子. 对于存在 $X$ 掺杂的体系则在ZnO超晶胞中引入 $X$ 原子去替代Zn原子. 对既有掺杂又有 $V_O$ 缺陷存在的体系, 采用最近邻的方法构造超晶胞<sup>[19]</sup>. 图1给出了计算得到的本征ZnO的能带结构, 从图中可以看出ZnO的导带底和价带顶都位于布里渊区的 $G$ 点处, 其禁带宽度为3.35 eV. 这一结果与利用Heyd-Scuseria-Ernzerhof方法计算得到的带隙一致<sup>[20]</sup>, 但略低于实验值(3.4 eV)<sup>[21]</sup>. 这一偏差是由第一性原理计算的局限性导致的, 通常视为系统误差<sup>[22]</sup>.

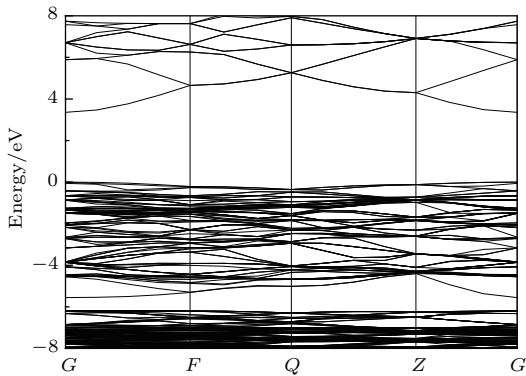


图1 ZnO能带结构图

Fig. 1. The energy band structure of ZnO.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 $X$ 掺杂对 $V_O$ 迁移势垒的影响

根据阻变过程的 $V_O$ 导电细丝机制<sup>[23]</sup>, 电场作用下 $V_O$ 的迁移决定导电细丝的通和断, 进而导致了器件在高、低阻态之间进行转换. 而氧化物中 $V_O$ 的迁移势垒决定 $V_O$ 迁移的难易程度, 对器件操作

电压有着重要的影响. 因此我们计算了过渡金属 $X$ 掺杂对ZnO体系中 $V_O$ 迁移势垒的影响. 氧化物中 $V_O$ 以三种价态存在, 即 $V_O^{2+}$ (未俘获电子的 $V_O$ ),  $V_O^{1+}$ (俘获一个电子的 $V_O$ )和 $V_O^0$ (俘获两个电子的 $V_O$ ). 根据Kamiya等<sup>[24]</sup>的研究结果, 制备态孤立的 $V_O$ 以 $V_O^{2+}$ 为主, 而导电细丝中的 $V_O$ 团簇通常为 $V_O^{1+}$ 和 $V_O^0$ . 由于俘获2个电子的 $V_O^0$ 相对较少, 因此我们重点研究 $X$ 掺杂对系统中 $V_O^{2+}$ 和 $V_O^{1+}$ 迁移势垒的影响. 计算模型如图2所示, 灰色球代表Zn原子, 红色球代表O原子, 紫色球代表掺杂的 $X$ 原子, 黄色球代表掺杂原子附近的 $V_O$ . 选取掺杂原子近邻位置1为 $V_O$ 迁移的初态位置, 然后根据ZnO晶胞模型, 按照与掺杂原子由近到远的顺序依次选取2, 3, 4, 5为 $V_O$ 迁移的末态位置. 从初态到末态的路径分别定义为 $1 \rightarrow 2$ ,  $1 \rightarrow 3$ ,  $1 \rightarrow 4$ 和 $1 \rightarrow 5$ . 这四种迁移路径可以直观地反映掺杂原子对其附近的 $V_O$ 向不同远近位置迁移时的影响. 相应地, 我们将末态到初态的路径分别定义为 $2 \rightarrow 1$ ,  $3 \rightarrow 1$ ,  $4 \rightarrow 1$ 和 $5 \rightarrow 1$ . 这几种迁移路径则可以反映掺杂原子对 $V_O$ 从距其远近不同位置向其附近迁移时的影响. 因为 $1 \rightarrow n$ 和 $n \rightarrow 1$  ( $n = 2, 3, 4, 5$ )的路径相同但方向相反, 故用 $n$ 代表位置1和位置 $n$ 之间的这条路径.

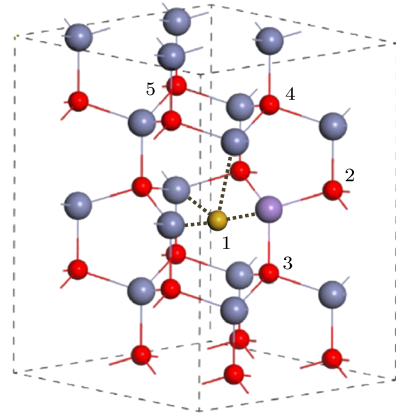


图2 计算模型(灰色球代表Zn原子, 红色球代表O原子, 紫色球代表掺杂的 $X$ 原子, 黄色球代表 $V_O$ )

Fig. 2. Calculation model: The gray spheres represent Zn atoms; the red spheres represent O atoms; the purple sphere represent doping atom  $X$ ; the yellow sphere represent  $V_O$ .

图3为计算得到的 $X$ 掺杂ZnO体系中 $V_O^{2+}$ 和 $V_O^{1+}$ 在每条反应路径下, 沿不同方向的迁移势垒, 未掺杂的情况用 $X = Zn$ 表示. 在制备态,  $V_O$ 主要以分散的 $V_O^{2+}$ 存在<sup>[24]</sup>. 从图3(a)可以看出, 对于 $2 \rightarrow 1$ 和 $3 \rightarrow 1$ 方向四种元素的掺杂均降低了 $V_O^{2+}$ 的

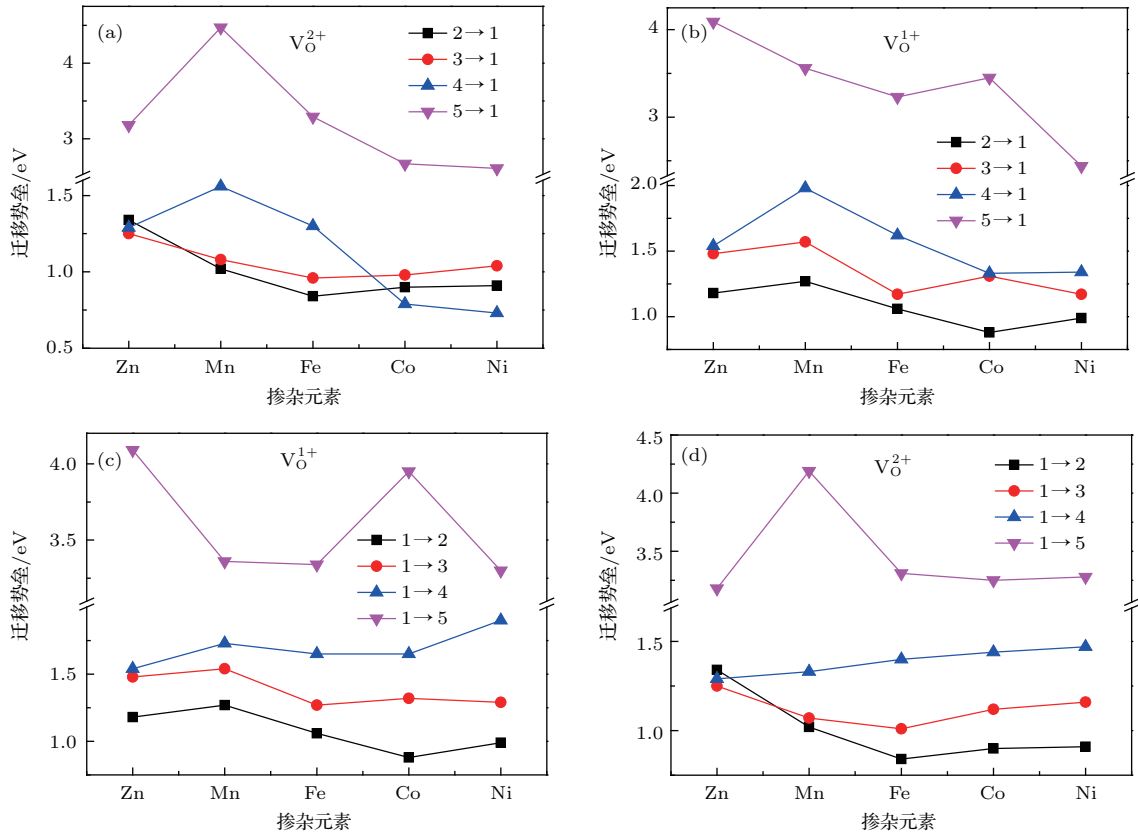


图3 X 掺杂 ZnO 体系中  $V_O^{2+}$  和  $V_O^{1+}$  沿不同路径的迁移势垒 (a)  $V_O^{2+}$  在  $n \rightarrow 1$  方向; (b)  $V_O^{1+}$  在  $n \rightarrow 1$  方向; (c)  $V_O^{1+}$  在  $1 \rightarrow n$  方向; (d)  $V_O^{2+}$  在  $1 \rightarrow n$  方向  
 Fig. 3. Migration barrier of  $V_O^{2+}$  and  $V_O^{1+}$  along the different paths in X doped ZnO: (a)  $V_O^{2+}$  along  $n \rightarrow 1$  direction; (b)  $V_O^{1+}$  along  $n \rightarrow 1$  direction; (c)  $V_O^{1+}$  along  $1 \rightarrow n$  direction; (d)  $V_O^{2+}$  along  $1 \rightarrow n$  direction.

迁移势垒, 对于沿  $4 \rightarrow 1$  和  $5 \rightarrow 1$  方向 Mn 掺杂使  $V_O^{2+}$  的迁移势垒比未掺杂时显著增大, Fe 掺杂使  $V_O^{2+}$  在这两个方向的迁移势垒稍有增加, 而 Co 和 Ni 掺杂则同时显著降低了  $V_O^{2+}$  沿这两个方向的迁移势垒, 特别是在  $4 \rightarrow 1$  方向, 其数值甚至要小于  $2 \rightarrow 1$  和  $3 \rightarrow 1$  的迁移势垒, 说明 Co 和 Ni 的掺杂非常有利于位置 4 的  $V_O^{2+}$  向其聚集. 对于制备态可能存在的少量的  $V_O^{1+}$ , 从图 3 (b) 可以看出, Mn 掺杂增大了  $V_O^{1+}$  在  $2 \rightarrow 1$ ,  $3 \rightarrow 1$  和  $4 \rightarrow 1$  方向的迁移势垒, Fe 掺杂增大了  $V_O^{1+}$  在  $4 \rightarrow 1$  方向的迁移势垒, 而 Co 和 Ni 掺杂则使  $V_O^{1+}$  在  $n \rightarrow 1$  方向的迁移势垒比未掺杂时均有所降低.

阻变器件的 Set 过程实际上是介质层中分散的  $V_O$  聚集形成导电细丝的过程, 根据图 3 (a) 和图 3 (b) 的结果, Co 和 Ni 掺杂均可同时降低  $V_O^{2+}$  和  $V_O^{1+}$  沿  $n \rightarrow 1$  方向的迁移势垒, 这使得  $V_O^{2+}$  和  $V_O^{1+}$  更容易在掺杂元素附近聚集从而形成导电细丝, 这将会利于器件在较小的能量下实现 Set 过程, 从而减小器件的 Set 电压.

阻变器件发生 Set 的过程中,  $V_O^{2+}$  俘获电子成为  $V_O^{1+}$ , 导电细丝中的  $V_O$  主要以  $V_O^{1+}$  存在 [24]. 从图 3 (c) 可以看出: 对于  $1 \rightarrow 2$  和  $1 \rightarrow 3$  方向, Mn 掺杂使  $V_O^{1+}$  的迁移势垒稍有增加, 而 Fe, Co, Ni 掺杂则明显降低了  $V_O^{1+}$  在这两个方向的迁移势垒; 对于  $1 \rightarrow 4$  方向, 四种元素掺杂均使  $V_O^{1+}$  的迁移势垒比不掺杂时略有增加; 对于  $1 \rightarrow 5$  方向, Co 对迁移势垒影响不大, 其余元素 Mn, Fe, Ni 均使其显著降低. 对于导电细丝中还可能存在的少量  $V_O^{2+}$ , 从图 3 (d) 可以看出: 对于  $1 \rightarrow 2$  和  $1 \rightarrow 3$  方向, 四种元素掺杂均使  $V_O^{2+}$  的迁移势垒显著降低; 对于  $1 \rightarrow 4$  方向, 四种元素均使其略有增加; 对于  $1 \rightarrow 5$  方向, Mn 掺杂使  $V_O^{2+}$  的迁移势垒显著增加, 而 Fe, Co, Ni 掺杂则影响不大.

阻变器件的 Reset 过程实际上是导电细丝中聚集的  $V_O$  分散的过程. 根据图 3 (c) 和图 3 (d) 的结果, Fe 和 Ni 可有效降低  $V_O^{2+}$  和  $V_O^{1+}$  沿  $1 \rightarrow n$  方向的迁移势垒, 使  $V_O^{2+}$  和  $V_O^{1+}$  更容易分散, 可使器件在较小的能量下实现 Reset 过程, 从而降低器件的



Reset 电压.

图 4 为  $V_O^{2+}$  和  $V_O^{1+}$  在每条迁移路径下沿相反方向的迁移势垒大小之比 ( $1 \rightarrow n$  方向的势垒值除以  $n \rightarrow 1$  方向的势垒值). 迁移比能够说明氧空位更容易向哪一方向迁移. 显而易见, 对于  $X = \text{Zn}$ , 即未掺杂的 ZnO, 不同价态的  $V_O$  在不同的路径中迁移比均为 1, 即  $V_O$  在不同方向的迁移难易程度是相同的. 对于  $X$  掺杂的 ZnO 体系, 路径 2 与未掺杂相比,  $V_O^{2+}$  和  $V_O^{1+}$  的迁移比没有明显变化. 对于路径 3, 4, 5, 其中 Mn 掺杂使得  $V_O^{2+}$  和  $V_O^{1+}$  的迁移比均小于 1, 说明  $V_O^{2+}$  和  $V_O^{1+}$  倾向于远离 Mn 原子, 而 Fe, Co, Ni 掺杂 ZnO 体系中  $V_O^{2+}$  和  $V_O^{1+}$  的迁移比则均大于 1, 即  $V_O^{2+}$  和  $V_O^{1+}$  倾向于靠近 Fe, Co, Ni 掺杂原子. 即 Fe, Co, Ni 在体系内对  $V_O^{2+}$  和  $V_O^{1+}$  有类似于吸引的作用 [19]. 这种吸引作用有利于  $V_O$  在其附近聚集, 可以使其附近的导电细丝更加稳定, 有助于改善器件的保持性能.

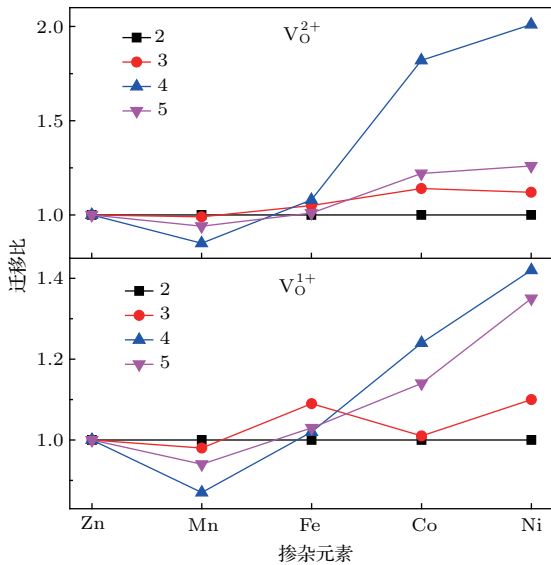


图 4  $X$  掺杂 ZnO 中  $V_O^{2+}$  和  $V_O^{1+}$  沿相反方向的迁移势垒之比

Fig. 4. Ratio of the migration barriers in opposite direction for  $V_O^{2+}$  and  $V_O^{1+}$  in  $X$  doped ZnO.

### 3.2 $X$ 掺杂对 $V_O$ 形成能的影响

对于阻变器件而言, 如果制备态氧化物中  $V_O$  浓度太低, 则通常需要一个施加大电压的 Forming 过程, 使其产生足够多的  $V_O$  才能进行后续操作 [5]. 提高制备态氧化物中  $V_O$  的浓度进而改善器件的 Forming 过程, 对于减小器件能耗和提高器件使用寿命都有重要意义. 而制备态  $V_O$  的浓度大小与氧化物介质层中的  $V_O$  的形成能有关 [19], 因此我们计

算了  $X$  掺杂对 ZnO 体系中  $V_O$  形成能的影响. 计算公式如下 [25]:

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

式中  $E_{\text{tot}}(X^Q)$  和  $E_{\text{tot}}(\text{bulk})$  分别表示掺杂后和未掺杂体系的总能量,  $X^Q$  表示缺陷的种类,  $Q$  表示缺陷的电荷量,  $\varepsilon_F$  为参考于价带顶  $\varepsilon_v$  的费米能级,  $\Delta V$  为超晶胞中引入  $X^Q$  后体系  $\varepsilon_v$  的偏移量,  $\mu_O$  为氧的化学势. 计算得到的不同元素掺杂后  $V_O$  的形成能如图 5 所示, 其中未掺杂的情况用  $X = \text{Zn}$  表示. 由图 5 可以看出, 四种元素掺杂后体系的  $V_O$  形成能均有所减小, 特别是掺杂 Ni 时,  $V_O$  形成能的减小最为显著, 由未掺杂的 0.854 eV 减小到了 0.307 eV, 降低了约 64%. 因此通过掺杂 Ni 可以最大程度地降低  $V_O$  的形成能, 从而改善以至消除器件的 Forming 过程.

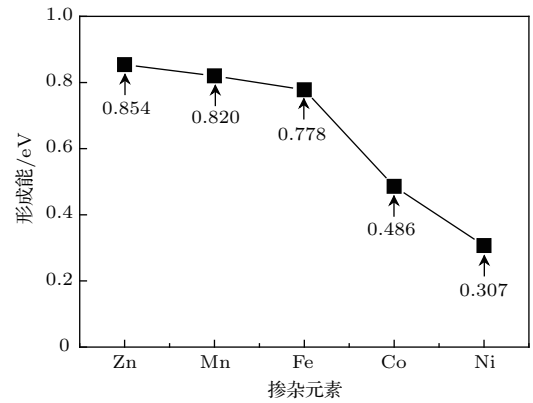


图 5 掺杂 ZnO 中  $V_O$  的形成能

Fig. 5. Formation energy of  $V_O$  in  $X$  doped ZnO system.

### 4 未掺杂和 Ni 掺杂 ZnO RRAM 器件的阻变性能对比

根据以上计算结果可知, Ni 掺杂有利于改善甚至消除 ZnO RRAM 器件的 Forming 过程, 提高保持性, 同时降低 Set 和 Reset 电压. 为了对理论结果进行验证, 我们采用脉冲激光沉积方法在相同的制备条件下在 Pt 基底上分别制备了未掺杂和 Ni 掺杂的 ZnO 薄膜. 制备时基底温度为 400 °C, 氧压为 2 Pa. 然后在掩模板的辅助下采用磁控溅射工艺制备了 Ti 顶电极并用 Au 做保护层. 图 6 (a) 和图 6 (b) 分别为未掺杂和 Ni 掺杂 ZnO RRAM 器件的电流-电压特性曲线, 从图中可以看出两者都表

现出了典型的双极阻变特性. Ni 掺杂 ZnO RRAM 器件没有明显的 Forming 过程, Set 和 Reset 电压约为 0.24 V 和 0.34 V, 与未掺杂 ZnO RRAM 器件 (1.2 V 和 0.55 V) 相比, 分别减少了 80% 和 38%. 同时器件还具有较好的疲劳特性, 对其进行连续的电流-电压扫描发现第 10 圈和第 20 圈与第 1 圈相比并没有发生明显的变化 (见图 6 (b)). 另外从图 6 (c) 可以看到, Ni 掺杂 ZnO RRAM 器件具有非常优良的保持性能, 其高、低阻态可以持续超过  $10^4$  s 而没有明显的变化趋势. 图 6 (d) 为 5 Pa 氧压下 (提高氧压则意味着减少了系统中  $V_O$  的浓度) 制备的 Ni 掺杂 ZnO 器件的电流-电压特性曲线. 从图 6 (d) 可

以看出其 Set 和 Reset 电压略高于 2 Pa 氧压下制备的 Ni 掺杂 ZnO 器件, 但是与未掺杂 ZnO 器件相比依然较小, 而且也不需要 Forming 过程. 该结果说明减小  $V_O$  的浓度会降低 Ni 掺杂对器件性能改善的程度. 因此, 通过合理设计掺杂元素降低氧空位的迁移势垒和形成能, 可以消除器件的 Forming 过程, 降低操作电压, 提高保持时间. 考虑到器件的性能同时还会受到其他因素的影响, 比如制备工艺、介质的微观结构和结晶度、电极材料等, 如何利用这些因素与掺杂共同作用, 全面提高器件性能还有待于进一步深入研究.

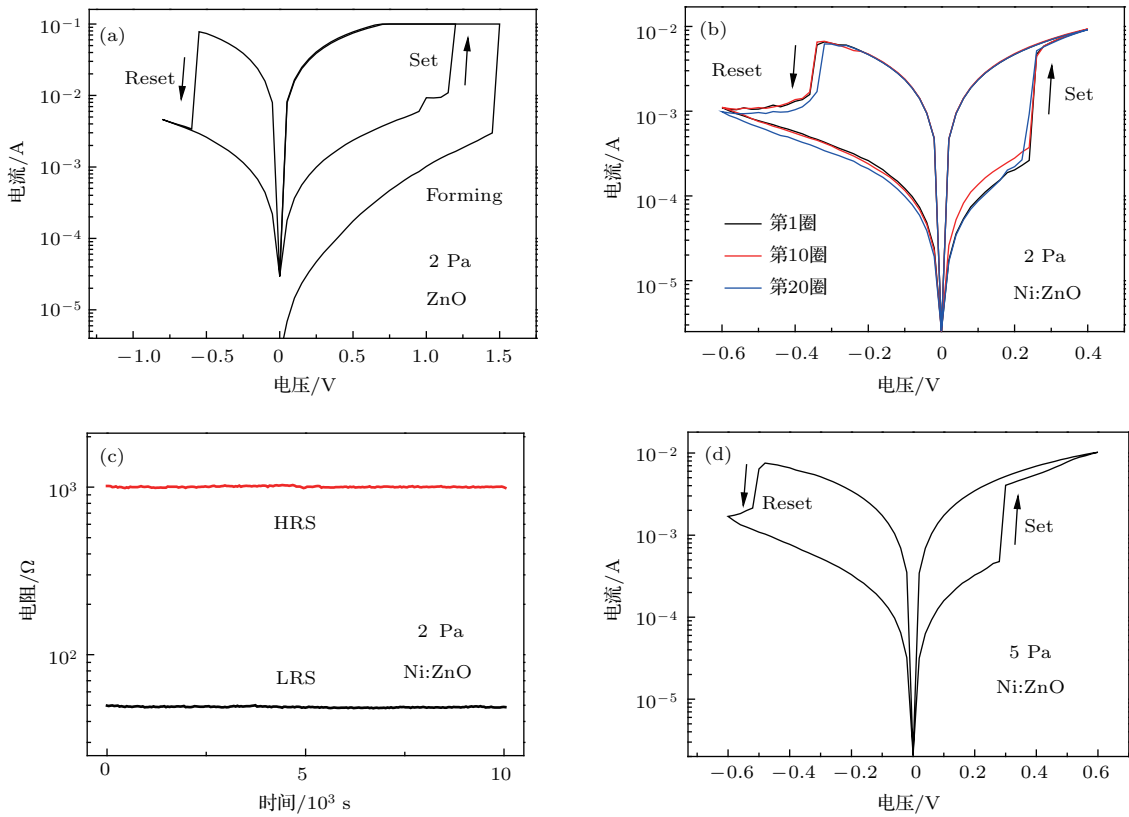


图 6 (a) 未掺杂 ZnO RRAM 器件的电流-电压特性曲线 (2 Pa 氧压下制备); (b) Ni 掺杂 ZnO RRAM 器件的电流-电压特性曲线 (2 Pa 氧压下制备); (c) Ni 掺杂 ZnO RRAM 器件的保持性能 (2 Pa 氧压下制备), 读取电压为 0.1 V; (d) Ni 掺杂 ZnO RRAM 器件的电流-电压特性曲线 (5 Pa 氧压下制备)

Fig. 6. (a) Current-voltage curves of undoped ZnO RRAM device (prepared under oxygen pressure of 2 Pa); (b) current-voltage curves of Ni doped ZnO RRAM device (prepared under oxygen pressure of 2 Pa); (c) retention property of RRAM device (prepared under oxygen pressure of 2 Pa), read at 0.1 V; (d) current-voltage curves of Ni doped ZnO RRAM device (prepared under oxygen pressure of 5 Pa).

## 5 结 论

第一性原理计算表明过渡金属  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 掺杂对 ZnO 体系中  $V_O$  迁移势垒和形成

能均有显著的影响. 其中 Ni 掺杂可有效降低  $V_O^{2+}$  和  $V_O^{1+}$  在靠近和远离掺杂原子两个方向上的迁移势垒并增大迁移势垒之比.  $X$  掺杂可以有效减小  $V_O$  的形成能, 特别是掺杂 Ni 使  $V_O$  的形成能比未掺杂时降低了 64%. 基于计算结果在实验上对比未

掺杂和Ni掺杂 ZnO RRAM 器件的阻变性能,发现 Ni 元素掺杂不但可以消除器件的 Forming 过程,减小操作电压,同时还使器件具有优良的保持性能.该工作可以对如何通过合理设计掺杂元素,提高器件性能提供一定的指导.

### 参考文献

- [1] Yang J J, Strukov D B, Stewart D R 2013 *Nanotechnol.* **8** 13
- [2] Liu D Q, Cheng H F, Zhu X, Wang N N, Zhang C Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 187301 (in Chinese) [刘东青, 程海峰, 朱玄, 王楠楠, 张朝阳 2014 物理学报 **63** 187301]
- [3] Cao M G, Chen Y S, Sun J R, Shang D S, Liu L F, Kang J F, Shen B G 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 203502
- [4] Xiong Y Q, Zhou W P, Li Q, He M C, Du J, Cao Q Q, Wang D H, Du Y W 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 032410
- [5] Pan F, Gao S, Chen C, Song C, Zeng F 2014 *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **83** 1
- [6] Yang C S, Shang D S, Liu N, Shi G, Shen X, Yu R C, Li Y Q, Sun Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700906
- [7] Waser R, Dittmann R, Staikov G, Szot K 2009 *Adv. Mater.* **21** 2632
- [8] Zhang H, Liu L, Gao B, Qiu Y, Liu X, Lu J, Han R, Kang J, Yu B 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 042105
- [9] Liu Q, Long S B, Wang W, Zuo Q Y, Zhang S, Chen J N, Liu M 2009 *IEEE Electron Device Lett.* **30** 1335
- [10] Jung K, Choi J, Kim Y, Im H, Seo S, Jung R, Kim D, Kim J S, Park B H, Hong J P 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 034504
- [11] Chen G, Song C, Chen C, Gao S, Zeng F, Pan F 2012 *Adv. Mater.* **24** 3515
- [12] Chen G, Peng J J, Song C, Zeng F, Pan F 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 104503
- [13] Ren S X, Sun G W, Zhao J, Dong J Y, Wei Y, Ma Z C, Zhao X, Chen W 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 232406
- [14] Ren S, Dong J, Chen W, Zhang L, Guo J, Zhang L, Zhao J, Zhao X 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 233902
- [15] Ren S, Chen W, Guo J, Yang H, Zhao X 2017 *J. Alloys Compd.* **708** 484
- [16] Segall M D, Philip J D L, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 2717
- [17] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [18] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [19] Zhao Q, Zhou M, Zhang W, Liu Q, Li X, Liu M, Dai Y 2013 *J. Semicond.* **34** 032001
- [20] Janotti A, van de Walle C G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165202
- [21] Ermoshin V A, Verezov V A 1995 *Phys. Status Solidi B* **189** K49
- [22] Zhao J, Dong J Y, Zhao X, Chen W 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 057307
- [23] Wong H S P, Lee H Y, Yu S, Chen Y S, Wu Y, Chen P S, Lee B, Chen F T, Tsai M J 2012 *Proc. IEEE* **100** 1951
- [24] Kamiya K, Yang M Y, Nagata T, Park S G, Magyari Köpe B, Chikyow T, Yamada K, Niwa M, Nishi Y, Shiraiishi K 2013 *Phys. Rev. B* **87** 155201
- [25] van de Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851

# Effect of transition metal element $X$ ( $X = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co},$ and $\text{Ni}$ ) doping on performance of $\text{ZnO}$ resistive memory\*

Guo Jia-Jun Dong Jing-Yu Kang Xin Chen Wei<sup>†</sup> Zhao Xu

(Key Laboratory of Advanced Films of Hebei Province, College of Physics Science and Information Engineering,  
Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)

( Received 16 November 2017; revised manuscript received 22 December 2017 )

## Abstract

Resistance random access memory (RRAM) based on resistive switching in metal oxides has attracted considerable attention as a promising candidate for next-generation nonvolatile memory due to its high operating speed, superior scalability, and low power consumption. However, some operating parameters of RRAM cannot meet the practical requirement, which impedes its commercialization. A lot of experimental results show that doping is an effective method of improving the performance of RRAM, while the study on the physical mechanism of doping is rare. It is generally believed that the formation and rupture of conducting filaments, caused by the migration of oxygen vacancies under electric field play a major role in resistive switching of metal oxide materials. In this work, the first principle calculation based on density functional theory is performed to study the effects of transition metal element  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co},$  and  $\text{Ni}$ ) doping on the migration barriers and formation energy of oxygen vacancy in  $\text{ZnO}$ . The calculation results show that the migration barriers of both the monovalent and divalent oxygen vacancy are reduced significantly by  $\text{Ni}$  doping. This result indicates that the movement of oxygen vacancies in  $\text{Ni}$  doped  $\text{ZnO}$  is easier than in undoped  $\text{ZnO}$  RRAM device, thus  $\text{Ni}$  doping is beneficial to the formation and rupture of oxygen vacancy conducting filaments. Furthermore, the calculation results show that the formation energy of the oxygen vacancy in  $\text{ZnO}$  system can be reduced by  $X$  doping, especially by  $\text{Ni}$  doping. The formation energy of the oxygen vacancy decreases from 0.854 for undoped  $\text{ZnO}$  to 0.307 eV for  $\text{Ni}$  doped  $\text{ZnO}$ . Based on the above calculated results,  $\text{Ni}$  doped and undoped  $\text{ZnO}$  RRAM device are prepared by using pulsed laser deposition method under an oxygen pressure of 2 Pa. The  $\text{Ni}$  doped  $\text{ZnO}$  RRAM device shows the optimized forming process, low operating voltage (0.24 V and 0.34 V for Set and Reset voltage), and long retention time ( $>10^4$  s). Set and Reset voltage in  $\text{Ni}$  doped  $\text{ZnO}$  device decrease by 80% and 38% respectively compared with those in undoped  $\text{ZnO}$  device. It is known that the density of oxygen vacancies in the device is dependent on the oxygen pressure during preparation. The  $\text{Ni}$  doped  $\text{ZnO}$  RRAM device under a higher oxygen pressure (5 Pa) is also prepared. The  $\text{Ni}$  doped  $\text{ZnO}$  RRAM device prepared under 5 Pa oxygen pressure shows a little higher Set and Reset voltage than the device prepared under 2 Pa oxygen pressure, while the operating voltages are still lower than those of undoped  $\text{ZnO}$  RRAM. Thus, the doping effect in the  $\text{ZnO}$  system is affected by the density of oxygen vacancies in the device. Our work provides a guidance for optimizing the performance of the metal oxide based RRAM device through element doping.

**Keywords:** resistance random access memory, doping,  $\text{ZnO}$ , first principle calculations

**PACS:** 31.15.A-, 61.72.S-, 73.40.Rw, 81.07.-b

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172459

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574071).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [chen07308@hebtu.edu.cn](mailto:chen07308@hebtu.edu.cn)