

变组分Al对HfO₂阻变特性影响：第一性原理研究

代广珍 姜永召 倪天明 刘鑫 鲁麟 刘琦

First principles study of effect of variable component Al on HfO₂ resistance

Dai Guang-Zhen Jiang Yong-Zhao Ni Tian-Ming Liu Xin Lu Lin Liu Qi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 113101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181995

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181995>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Al掺杂对HfO₂俘获层可靠性影响第一性原理研究

Effect of Al doping on the reliability of HfO₂ as a trapping layer: First-principles study

物理学报. 2015, 64(9): 091301 <https://doi.org/10.7498/aps.64.091301>

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

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

物理学报. 2016, 65(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.073101>

密度泛函理论研究氧空位对HfO₂晶格结构和电学特性影响

Effect of oxygen vacancy on lattice and electronic properties of HfO₂ by means of density function theory study

物理学报. 2015, 64(3): 033101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.033101>

Al和O间隙原子对-Al₂O₃热力学性质影响的第一性原理计算

Effects of the doping of Al and O interstitial atoms on thermodynamic properties of -Al₂O₃:first-principles calculations

物理学报. 2017, 66(1): 016103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.016103>

Ti/HfO₂/Pt阻变存储单元中的氧空位聚簇分布

Cluster distribution for oxygen vacancy in Ti/HfO₂/Pt resistive switching memory device

物理学报. 2015, 64(20): 207302 <https://doi.org/10.7498/aps.64.207302>

Al掺杂和空位对ZnO磁性影响的第一性原理研究

First-principles study of Al-doped and vacancy on the magnetism of ZnO

物理学报. 2017, 66(6): 067202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.067202>

变组分 Al 对 HfO_2 阻变特性影响： 第一性原理研究*

代广珍¹⁾ 姜永召^{1)†} 倪天明¹⁾ 刘鑫¹⁾ 鲁麟¹⁾ 刘琦²⁾

1) (安徽工程大学电气工程学院, 芜湖 241000)

2) (中国科学院微电子研究所, 北京 100029)

(2018 年 11 月 8 日收到; 2019 年 3 月 29 日收到修改稿)

为了改善 HfO_2 的阻变特性, 提高氧空位 (VO) 导电细丝形成的一致性和均匀性, 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了掺杂 Al 的 HfO_2 阻变材料的微观特性. 结果表明, 间隙 Al (Int-Al) 更适合掺入到 HfO_2 中, 并且 Int-Al 与 VO 相对位置越近, 阻变材料趋于稳定的收敛速度越快, 形成能越小. 不同 Int-Al 浓度对含有 VO 缺陷的 HfO_2 超胞的影响结果显示, 当掺杂 Int-Al 浓度为 4.04% 时, 分波电荷态密度图能够形成相对较好的电荷通道, 最大等势面和临界等势面值均为最高, 有利于改善 HfO_2 阻变材料中导电细丝形成的一致性和均匀性; 形成能计算结果显示, 当 Int-Al 浓度低于 4.04% 时形成能变化缓慢, 当高于 4.04% 时则异常增大, 表明缺陷体系随 Int-Al 浓度增大越来越难以形成; 进一步研究掺杂 Int-Al 浓度为 4.04% 时晶格结构的变化, 结果显示缺陷形成能显著降低, 有利于形成完美的导电通道. 该研究为改善基于 HfO_2 阻变存储材料的性能有一定的借鉴意义.

关键词: HfO_2 , 第一性原理, 间隙 Al, 晶格结构**PACS:** 31.15.A-, 61.72.sd, 73.20.At, 81.05.Hd**DOI:** 10.7498/aps.68.20181995

1 引言

阻变存储器 (RRAM) 的结构和工作原理简单、功耗低、与互补金属氧化物半导体 (CMOS) 工艺完全兼容^[1,2], 在耐久性和数据擦写速度方面明显优于 Flash 存储器, 且易于制备成三维堆叠结构的高密度存储器, 相比相变存储器 (PRAM) 存储容量更大, 因此作为备选的下一代非易失性存储器备受关注, 得到了广泛研究^[3-7]. 对于阻变材料, 二元金属氧化物因晶体结构简单、材料组分较少, 且通过掺杂易于控制材料特性, 成为最具竞争力的备选材料^[8,9]. 其中, HfO_2 作为 RRAM 阻变层材料得

到了深入的研究^[10]. 人们认为 HfO_2 中氧空位产生的导电细丝的形成与破灭引起了高低阻态的变化, 从而实现了数据存储, 并且还认为金属氧化物基阻变材料中形成导电细丝的主要原因是氧空位的团簇^[11,12]. 此外, HfO_2 作为高介电常数介质层的选择, 已经成为深亚微米硅 MOS 技术不可缺少的材料^[13].

目前, 对于 HfO_2 基阻变存储器的研究, 国内外已经有大量的报道^[14-17]. 研究表明, 掺入杂质可以有效改善 HfO_2 的特性, 实验证实掺杂的金属原子对氧空位缺陷形成的难易程度和缺陷之间的相互作用都有一定的影响, 导致氧空位 (VO) 具有形成团簇的倾向, 并且这些团簇容易在杂质周围形

* 安徽省高等学校教育基金 (批准号: KZ00216022)、安徽工程大学科研启动基金 (2018YQQ007) 和国家自然科学基金 (批准号: 61306108, 61172131, 61271377) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 1215032409@qq.com

成^[18,19]. 通过向基于 ZrO_2 的 RRAM 中加入 N 来研究对氧空位的影响, 不仅降低了器件的形成电压和工作电压, 而且器件的电阻开关性能和多级存储能力也显著提高^[20]. 文献^[21] 在研究利用原子层沉积制备无定形薄膜时发现, 通过掺杂 Si, Al 等元素, 可以提高无定形 HfO_2 的热稳定性. 文献^[22] 研究表明, 无论以原子层沉积 (ALD) HfO_2 中采用离子注入 Al, 还是采用在制备 HfO_2 过程中加入 Al_2O_3 来引入杂质 Al, 都能够使数据的保持特性和形成电压得到改善. 对掺杂 Al, La, Ga 等三价元素的 HfO_2 体系研究时, 发现氧空位才是材料产生导电现象的主要原因^[23,24]. 掺杂降低了氧空位缺陷的形成能, 杂质 Al, La, Ga 和 Gd 等元素可以更好地控制导电细丝的形成^[25,26]. 在含氧空位和不含氧空位的 HfO_2 体系中掺杂 Au 都能够显著提高电导率, 氧空位和 Au 都在电阻开关中起到重要作用^[27]. 不仅仅是掺杂剂的类型对改善 RRAM 性能有影响, 掺杂剂的浓度也是不可忽略的因素^[28]. 在数据的高密度存储以及编程/擦写 (P/E) 操作方面, 氧空位机制的阻变薄膜总能优于金属细丝机制, 因而在未来的高密度存储上氧空位机制阻变薄膜具有更好的发展前景^[29]. 此外, 缺陷引入造成晶格结构改变也会影响材料特性. 高 Al 组分 AlGaN 材料随掺杂浓度不同而引起的晶格结构变化, 有利于出光效率的改善^[30]. 高介电常数 (k) 材料 HfO_2 中的 VO 缺陷引起的晶格结构变化对电荷俘获起主导作用, 相比 VO 缺陷本身, 更有利于提高电荷俘获型存储器 (CTM) 的存储特性^[31].

以上研究证实了掺杂可以改善器件的性能. 考虑到对于不同的阻变材料其阻变机理也是不同的, 如研究 Ni/ HfO_2 /Pt 阻变存储器时, 发现该存储单元在低阻态时阻变层内部的导电通道是由 Ni 导电细丝和 VO 共同形成的, 该模型对复杂的阻变特性做出了合理的解释^[32]. 文献^[10] 制备 Ni/ HfO_x /TiN 存储单元时, 对高低阻态的阻变机理做出分析, 氧

含量的增加有利于减少单元功耗, 循环耐受性增强并且转变电压的均匀一致性得到改善, 低阻态时器件的导电机理为欧姆传导, 高阻态时器件的导电机理为肖特基传导. 考虑到前期研究中并未涉及掺杂引起的 HfO_2 晶格结构变化对阻变特性的影响. 因此, 本文通过向 VO 缺陷 HfO_2 阻变材料中掺入不同组分的 Al 杂质, 运用 Material Studio 建模, 并基于第一原理计算的软件包 VASP^[33], 首先判断杂质 Al 在 HfO_2 材料中存在的方式以及与 VO 的相对位置, 然后分别计算了最适掺杂方式下的变组分 Al 对含 VO 缺陷的 HfO_2 体系的分波电荷态密度及最大等势面和临界等势面值以及形成能, 并且分析了掺杂引起的晶格结构变化对 HfO_2 中 VO 导电细丝形成的影响.

2 模型和计算方法

常温下 HfO_2 为白色固体, 具有三种晶相 (m - HfO_2 , t - HfO_2 , c - HfO_2), 其中以 m - HfO_2 最稳定^[34–37]. 基于单斜晶 m - HfO_2 (SG: P121/C1, C2h5, 原胞原子数为 12), m - HfO_2 晶格参数如表 1 所示. 采用 Material Studio 软件进行建模, 沿着三维晶向方向对原胞扩展 2 倍, 产生含有 96 个原子的 HfO_2 超胞计算模型. Al 原子作为掺杂剂, 分别以间隙 (interval Al, Int-Al) 和替位 (substitutional Al, Sub-Al) 两种方式掺杂到含有 VO 的 HfO_2 缺陷超胞中, 并且通过改变 Al 原子掺杂的浓度来研究 HfO_2 的阻变特性, 具体模型如图 1 所示.

计算过程中采用了基于密度泛函理论 (DFT) 的平面波赝势法 (PWP) 和广义梯度近似 (GGA) 函数^[40–42]. 通过优化测试得到布里渊区 K 点网格和平面波基截断能分别为 $3 \times 3 \times 3$ 和 440 eV 时, HfO_2 缺陷超胞体系即可收敛. 运用 VASP 软件计算时, 为使计算结果更为精确, 对晶胞结构进行了优化, 将 K 点网格设置为 $10 \times 10 \times 10$, 截断能设

表 1 m - HfO_2 晶格参数
Table 1. m - HfO_2 lattice constants.

晶格参数	a /nm	b /nm	c /nm	$\beta/(\circ)$
计算值 ^[38]	0.5137	0.51950	0.53090	99.7760
实验值 ^[39]	0.5119	0.51690	0.52970	99.1800
本文扩展超胞	1.0236	1.03714	1.05682	99.3523
本文原胞(= 超胞晶格参数/20)	0.5118	0.51857	0.52841	99.3523

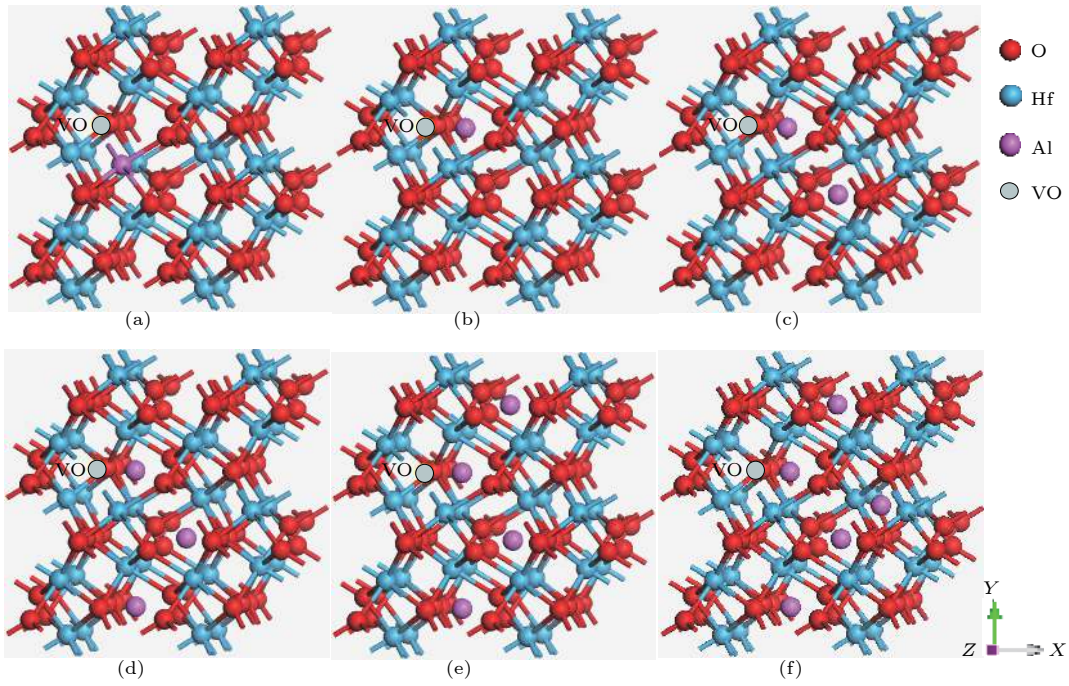


图1 HfO₂ 缺陷超胞模型 (a) Sub-Al 掺杂到含有 VO 的 HfO₂; (b)–(f) Int-Al 掺杂含有 VO 的 HfO₂, 掺杂 Int-Al 的个数分别为 1–5

Fig. 1. HfO₂ defect supercell model: (a) Sub-Al doping into HfO₂ containing VO; (b)–(f) Int-Al doping into HfO₂ containing VO, the number of Int-Al is 1 to 5.

为 450 eV^[43]. 为了使超胞的晶格结构完全弛豫, 能量收敛设置为变化低于 0.001 eV/atom, 原子间力小于 0.005 eV/nm, 单个原子能收敛公差为 0.005 eV/atom^[44].

为了描述掺杂体系实验制备的难易程度, 对掺杂体系的总能变化进行了计算. 计算中掺入杂质导致体系的总能变化越小, 该体系在实验中就越容易制备. 此外, 缺陷形成的难易程度直接决定着导电细丝形成的难易程度. 为了描述含 VO 缺陷的 HfO₂ 中掺杂 Al 时形成的难易程度, 定义杂质 Al 的形成能为

$$E_f(X^Q) = E_{\text{tot}}(X^Q) - E_{\text{tot}}(\text{bulk}) - n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + n_3\mu_0, \quad (1)$$

其中 $E_{\text{tot}}(X^Q)$, $E_{\text{tot}}(\text{bulk})$ 分别表示掺杂后和未掺杂时体系的总能量, n_1 表示 Al 的掺杂个数, μ_1 表示 Al 的化学势, n_2 表示 Hf 被替位的个数, μ_2 表示 Hf 的化学势, n_3 表示 VO 的个数, μ_0 为 O 的化学势^[45].

计算得到的形成能越小, 相应的掺杂体系收敛越快、越稳定; 形成能越高, 收敛越慢、稳定性越差. 因而, 形成能与 RRAM 的操作速度也有一定的联系.

3 结果分析

3.1 杂质 Al 在 HfO₂ 中存在的方式

杂质 Al 在 HfO₂ 晶体中可能以间隙和替位的方式存在, 如图 2 中的插图所示, 不同存在方式的 Al 引起 HfO₂ 晶格结构的变化不同, 因而对材料阻

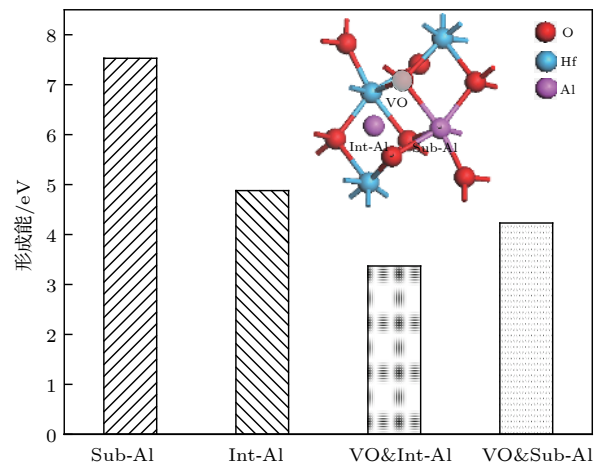


图 2 杂质 Al 的形成能 (插图中显示了杂质 Al 的存在方式, 虚线圆表示失去一个 O 原子后形成的 VO)

Fig. 2. Formation energy of impurity Al, The illustration shows the existence of impurity Al. The dotted circle indicates the formation after losing an O atom.

变特性的影响不同. 为此, 本文通过理论计算, 对 HfO_2 中杂质 Al 的存在方式进行了分析和研究. 如图 2 所示, 当 Al 分别以 Int-Al 和 Sub-Al 的方式掺杂到 HfO_2 中时, 通过 VASP 计算得到的形成能分别为 4.88 eV 和 7.53 eV, 与文献 [12] 的结果大致相同. 可见 Int-Al 掺杂到 HfO_2 中形成的缺陷体系更为稳定. 在 HfO_2 超胞中含有 VO 缺陷的前提下, 分别以 Int-Al 和 Sub-Al 的方式掺杂, 计算得到的形成能分别为 3.37 eV 和 4.23 eV, 进一步验证了 Int-Al 掺杂到 HfO_2 中形成的缺陷体系更稳定.

考虑到 Int-Al 原子和 VO 同时存在时, 两种缺陷的相对位置对相互之间的作用以及 HfO_2 阻变特性的影响, 因此对 Int-Al 与 VO 之间不同间距的缺陷 HfO_2 超胞体系的形成能和分波电荷态密度进行了计算, 结果如图 3 所示. 可见 VO 在 Int-Al 原子周围时的形成能为 5.38 eV, 相对间距较远时的形成能则为 6.57 eV, 这与 VO 容易在杂质周围形成的观点一致 [23]. 图 3 插图显示的近距离分波电荷态密度主要聚集在 VO 周围, 而距离较远时的分波电荷态密度分布则相对较离散.

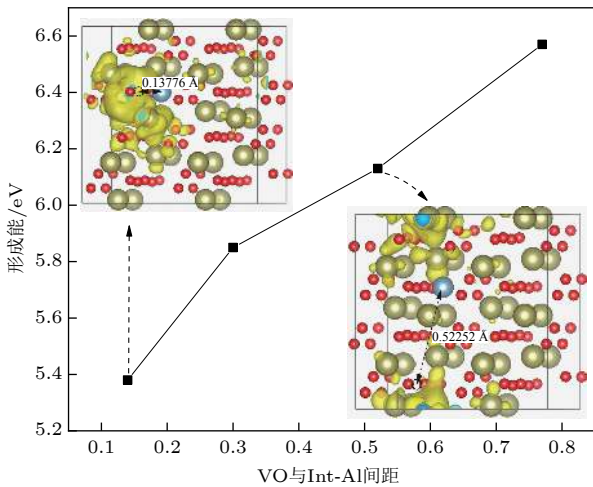


图 3 VO 缺陷 HfO_2 体系中 Int-Al 形成能 (插图显示了 Int-Al 与 VO 不同间距的分波电荷态密度)

Fig. 3. Int-Al formation energy in VO deficient HfO_2 system, the illustration shows the partial wave charge density of Int-Al and VO at different pitches.

3.2 变组分 Int-Al 对 VO 导电细丝形成的影响

Int-Al 浓度变化一方面会引起晶格结构的改变, 另一方面会引起与 VO 之间相互作用的改变,

造成对 HfO_2 中导电细丝的形成及阻变特性的影响. 为了明确 Al 浓度变化的具体影响及在浓度多大时 VO 导电细丝形成最佳, 计算了变组分 Int-Al 和 VO 共同存在时的超胞体系.

图 4 显示的是变组分 Int-Al 掺杂含有 VO 缺陷的 HfO_2 超胞的分波电荷态密度, 图中黄色表示的是电荷态密度高的区域. 在 Int-Al 掺杂浓度分别为 3.06%, 4.04% 和 5% 时, 缺陷超胞中均出现相对较完美的电荷通道, 而低浓度的缺陷超胞中没有形成电荷通道, 说明这三种掺杂浓度的缺陷超胞最有可能形成导电细丝.

分波电荷态密度不仅表明了电荷分布的情况, 而且根据电荷密度最大等势面值可以获得电荷聚集相对较高的区域. 此外, 运用形成电荷通道的临界状态对应的临界等势面值作为衡量电荷聚集的难易程度, 若所设定的等势面值高于临界值, 则电荷聚集的部分团簇会淡化, 使得导电细丝不能完整地出现. 本文中的缺陷体系临界等势面值越高, 电荷聚集程度越高, 导电通道也就越容易形成. 如图 5 所示, 当 Int-Al 浓度为 4.04% 时, 分波电荷态密度的最大等势面和临界等势面值都相对最高, 说明此时的 HfO_2 缺陷体系的电荷通道形成效果相对最好. 图 5 插图中的形成能计算结果显示, 当 Int-Al 浓度增加时, 缺陷的形成能逐渐增加; 当掺杂浓度大于 4.04% 时, 形成能明显增加, 说明缺陷体系的材料制备更加困难.

通过上述对分波电荷态密度、最大等势面值以及形成能的分析, 发现当 Int-Al 浓度为 4.04% 时, 掺杂体系相对较容易形成; 分波电荷态密度的最大等势面值相对较高, 电荷团簇更加集中; 分波电荷态密度临界等势面值也相对较高, 易于形成较为完整的电荷通道. 因此, 当掺杂 Int-Al 浓度为 4.04% 时, 对 VO 导电细丝的形成最有利.

3.3 晶格结构变化对 VO 导电细丝的影响

杂质的引入及 VO 缺陷破坏了原本完整的晶体结构, 导致杂质周围原子的位置发生了偏移, 晶体内部原子价电子轨道及能级发生改变, 影响到 HfO_2 缺陷体系内部电荷的分布. 为了观察材料的微观变化, 计算了 Int-Al 浓度为 4.04% 时的 HfO_2 缺陷体系晶格结构变化前后的分波电荷态密度, 同时还计算了 VO 缺陷的形成能.

为了研究晶格结构变化对 VO 导电细丝形成

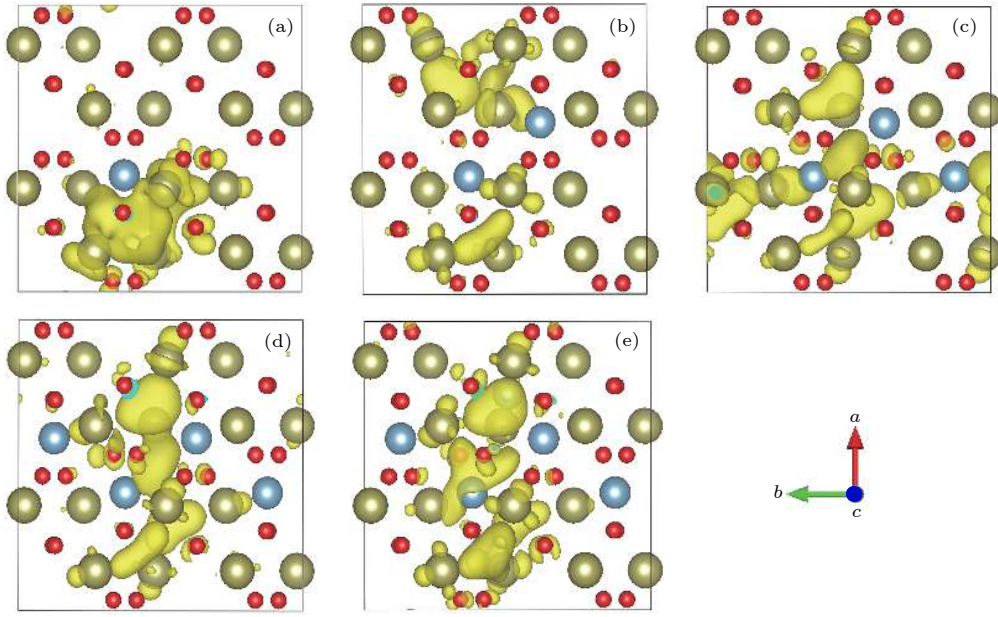


图 4 不同浓度 Int-Al 体系的分波电荷态密度图 (a) 1.04%; (b) 2.06%; (c) 3.06%; (d) 4.04%; (e) 5%

Fig. 4. The partial wave charge density of Int-Al systems with different concentrations: (a) 1.04%; (b) 2.06%; (c) 3.06%; (d) 4.04%; (e) 5%.

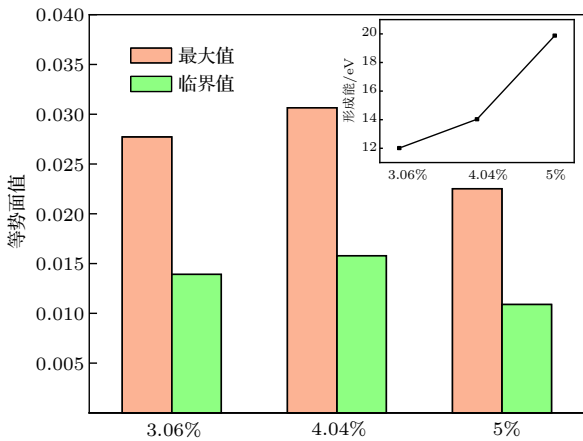


图 5 变组分 Int-Al 掺杂 VO 缺陷 HfO₂ 体系的分波电荷密度等势面值, 插图为 Int-Al 与 VO 共掺时的形成能

Fig. 5. The partial wave charge density equipotential surface value of variable component Int-Al doped VO defect HfO₂ system. The illustration shows the formation energy of Int-Al and VO co-doping.

的影响, 通过固定 HfO₂ 缺陷体系晶格结构中原子的位置作为参照, 与经过晶格结构优化后的 HfO₂ 缺陷体系相对比, 使用 VASP 软件包进行计算. 对比图 6 与图 4(d) 中晶格变化前后的分波电荷态密度, 明显可以发现晶格变化之后 HfO₂ 缺陷超胞中电荷分布发生大幅度改变, 电荷聚集形成完美的电荷通道, 有利于导电细丝的形成, 改善了 HfO₂ 缺陷超胞的阻变特性. 对 HfO₂ 缺陷超胞晶格结构变化前后的 VO 缺陷形成能的计算结果分别为

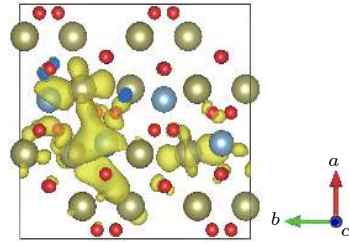


图 6 HfO₂ 缺陷超胞晶格结构不变的分波电荷态密度

Fig. 6. The partial wave charge density of in HfO₂ defect supercell lattice with invariant lattice structure.

71.4944 eV 和 15.0292 eV, 表明晶格结构变化明显加快了缺陷体系趋于稳定的收敛速度, 提高了缺陷体系的稳定性.

4 结 论

运用基于第一原理计算分析了杂质 Al 在 HfO₂ 材料中的存在方式, 以及 Int-Al 与 VO 间距、变组分 Int-Al 浓度和晶格结构变化对 HfO₂ 阻变特性的影响, 结果表明 Int-Al 掺杂到 HfO₂ 中缺陷体系更稳定, 并且 Int-Al 与 VO 相对位置越近形成能越小, 阻变材料趋于稳定的收敛速度越快, 对应于 RRAM 器件的操作速度越快; 基于不同 Int-Al 浓度的 HfO₂ 缺陷体系, 计算得到分波电荷态密度图、最大等势面和临界等势面值以及形成能, 表明 Int-Al 浓度为 4.04% 时, 能够形成较为完美的

电荷通道, 最大等势面和临界等势面值相对较高, 有利于器件的均匀性、操作速度以及形成电压等性能的改善. 此外当 Int-Al 浓度高于 4.04% 时, 形成能出现异常增大, 形成的导电细丝不稳定, 说明缺陷体系的材料制备更加困难. 进一步研究适当掺入 Int-Al 对 HfO_2 缺陷体系引起的晶格结构变化, 能够降低体系的形成能, 有利于形成完美的导电通道. 这些结果对基于 HfO_2 阻变存储器的研究, 尤其是对 HfO_2 阻变一致性、均匀性等性能的改善具有一定的借鉴意义.

参考文献

- [1] Zhao Q 2013 *M. S. Thesis* (Anhui: Anhui University) (in Chinese) [赵强 2013 硕士学位论文 (安徽: 安徽大学)]
- [2] Zhang W B, Wang H, Xu J W, Liu G B, Xie H, Yang L 2018 *Mater. Rev.* **32** 1932 (in Chinese) [张文博, 王华, 许积文, 刘国保, 谢航, 杨玲 2018 材料导报 **32** 1932]
- [3] Yang L K 2014 *M. S. Thesis* (Xian: Xi'an University of Science and Technology) (in Chinese) [杨龙康 2014 硕士学位论文 (西安: 西安电子科技大学)]
- [4] Wang Y, Jia S, Gan X W 2011 *Acta Sci. Natur. Univ. Pekinensis* **47** 565 (in Chinese) [王源, 贾嵩, 甘学温 2011 北京大学学报 **47** 565]
- [5] Frascaroli J, Volpe F G, Brivio S, Spiga S 2015 *Microelectron. Eng.* **147** 104
- [6] Hou T H, Lin K L, Shieh J, Lin J H, Chou C T, Lee Y J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 771
- [7] Li X Y, Li Y T, Gao X P, Chen C B, Han G L 2018 *Chin. Sci. Bull.* **63** 2954 (in Chinese) [李晓燕, 李颖弢, 高晓平, 陈传兵, 韩根亮 2018 科学通报 **63** 2954]
- [8] Guo J J, Dong J Y, Kang X, Chen W, Zhao X 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 063101 (in Chinese) [郭家俊, 董静雨, 康鑫, 陈伟, 赵旭 2018 物理学报 **67** 063101]
- [9] Yin Y M, Cheng H F, Liu D Q, Zhang Z Y 2016 *Electron. Compon. Mater.* **35** 9 (in Chinese) [殷一民, 程海峰, 刘东青, 张朝阳 2016 电子元件与材料 **35** 9]
- [10] Zhang Z C, Wang F, Wu S J, Li Y, Mi W, Zhao J S, Zhang K L 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 057301 (in Chinese) [张志超, 王芳, 吴仕剑, 李毅, 弭伟, 赵金石, 张楷亮 2018 物理学报 **67** 057301]
- [11] Zhang Y, Long S B, Liu M 2017 *Physics* **46** 645 (in Chinese) [张颖, 龙世兵, 刘明 2017 物理 **46** 645]
- [12] Zhao Y Y 2015 *M. S. Thesis* (Anhui: Anhui University) (in Chinese) [赵远洋 2015 硕士学位论文 (安徽: 安徽大学)]
- [13] Xue K H, Blaise P, Fonseca L R C, Nishi Y 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 065502
- [14] Liu S, Liu Q 2016 *Natl. Def. Sci. Technol.* **37** 4 (in Chinese) [刘森, 刘琦 2016 国防科技 **37** 4]
- [15] Wang Z, Zhu W G, Du A Y, Wu L, Fang Z, Tran X A 2012 *IEEE Trans. Electron Devices* **59** 1203
- [16] Wei W, Chuai X, Lu N, Wang Y, Li M, Ye C, Liu M 2017 *International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices* Kamakura, Japan, September 7–9, 2017 p21
- [17] Magyari-Köpe B, Dan D, Liang Z, Nishi Y 2016 *International Symposium on Vlsi Technology, Systems and Application* Hsinchu, Taiwan, April 25–27, 2016 p1
- [18] Yang J, Dai Y, Lu S, Jiang X, Wang F, Chen J 2017 *J. Semicond.* **38** 100
- [19] Zhao Q, Zhou M X, Zhang W, Liu Q, Li X F, Liu M, Dai Y H 2013 *J. Semicond.* **34** 032001
- [20] Wei X D, Huang H, Ye C, Wei W, Zhou H, Chen Y, Zhang R L, Zhang L, Xia Q 2019 *J. Alloys Compd.* **775** 1301
- [21] Dai G Z, Luo J, Wang J Y, Yang J, Jiang X W, Liu Q, Dai Y H, Chen J N 2014 *J. Funct. Mater.* **45** 15023 (in Chinese) [代广珍, 罗京, 汪家余, 杨金, 蒋先伟, 刘琦, 代月花, 陈军宁 2014 功能材料 **45** 15023]
- [22] Alayan M, Vianello E, Padovani A, Salvo B D, Larcher L, Perniola L 2017 *IEEE Des. Test* **34** 23
- [23] Gao B, Zhang H W, Yu S, Sun B, Liu L F, Liu X Y, Wang Y, Han R Q, Kang J F, Yu B, Wang Y Y 2009 *Vlsi Technology Symposium on Kamakura* Japan, September 7-9, 2009 p30
- [24] Yang J 2014 *Ph. D. Dissertation* (Anhui: Anhui University) (in Chinese) [杨金 2014 博士学位论文 (安徽: 安徽大学)]
- [25] Xie H W, Wang M, Kurunczi P, Erokhin Y, Liu Q, Lv H B, Li Y T, Long S B, Liu S, Liu M 2012 *Am. Inst. Phys.* **1496** 26
- [26] Zhang H, Liu L, Gao B, Qiu Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 093509
- [27] Tan T T, Gao A, Zha G Q 2018 *Superlattices Microstruct.* **121** 38
- [28] Zhao L, Clima S, Magyariköpe B, Jurczak M, Nishi Y 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 013504
- [29] Li C F, Fu X H, Li L R, Zhao H C 2014 *Micronanoelectronic Technol.* **51** 24 (in Chinese) [李丛飞, 傅兴华, 李良荣, 赵海臣 2014 微纳电子技术 **51** 24]
- [30] Lu L, Liu Y H, Dai G Z, Zhang Y, Ding G G, Liu Q 2018 *Optik* **164** 72
- [31] Dai G Z, Jiang X W, Xu T L, Liu Q, Chen J N, Dai Y H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 033101 (in Chinese) [代广珍, 蒋先伟, 徐太龙, 刘琦, 陈军宁, 代月花 2015 物理学报 **64** 033101]
- [32] Pang H, Deng N 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 147301 (in Chinese) [庞华, 邓宁 2014 物理学报 **63** 147301]
- [33] Luo L, Xiong Z H, Zhou N G 2016 *Mater. Rev.* **30** 149 (in Chinese) [罗岚, 熊志华, 周耐根 2016 材料导报 **30** 149]
- [34] Jiang X W, Chen J N, Jin B, Wang F F, Lu S B 2016 *J. Hefei Univ. Tech.* **39** 934 (in Chinese) [蒋先伟, 陈军宁, 金波, 王菲菲, 鲁世斌 2016 合肥工业大学学报 **39** 934]
- [35] 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]
- [36] Jiang X W, Lu S B, Dai G Z, Wang J Y, Jin B, Chen J N 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 213102 (in Chinese) [蒋先伟, 鲁世斌, 代广珍, 汪家余, 金波, 陈军宁 2015 物理学报 **64** 213102]
- [37] Dai Y H, Pan Z Y, Chen Z, Wang F F, Li N, Jin B, Li X F 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 073101 (in Chinese) [代月花, 潘志勇, 陈真, 王菲菲, 李宁, 金波, 李晓凤 2016 物理学报 **65** 073101]
- [38] Zhang H W, Gao B, Yu S M, Lai L, Zeng L, Sun B, Liu L F, Liu X Y, Lu J, Han R Q, Kang J F 2009 *International Conference on Simulation of Semiconductor Processes & Devices* San Diego, California, September 9–11, 2009 p155
- [39] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [40] Jia X W, Wang M 2018 *Mater. Rev.* **32** 500 (in Chinese) [贾晓伟, 王敏 2018 材料导报 **32** 500]
- [41] Li C P, Chen X, Zhang B L 2015 *Mater. Rev.* **39** 159 (in Chinese) [李春萍, 陈鑫, 张宝林 2015 材料导报 **39** 159]

- [42] Hou Q Y, Zhao C W, Li J J, Wang G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047104 (in Chinese) [侯清玉, 赵春旺, 李继军, 王钢 2011 物理学报 **60** 047104]
- [43] Dai Y H, Zhao Y Y, Wang J Y, Xu J B, Yang F 2015 *Adv. Phys.* **5** 017133
- [44] Zhao Y Y, Wang J Y, Xu J B, Yang F, Liu Q, Dai Y H 2014 *J. Semicond.* **35** 25
- [45] Jiang X W, Dai G Z, Lu S B, Wang J Y, Dai Y H, Chen J N 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 091301 (in Chinese) [蒋先伟, 代广珍, 鲁世斌, 汪家余, 代月花, 陈军宁 2015 物理学报 **64** 091301]

First principles study of effect of variable component Al on HfO₂ resistance*

Dai Guang-Zhen¹⁾ Jiang Yong-Zhao^{1)†} Ni Tian-Ming¹⁾

Liu Xin¹⁾ Lu Lin¹⁾ Liu Qi²⁾

1) (College of Electrical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

2) (Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

(Received 8 November 2018; revised manuscript received 29 March 2019)

Abstract

In order to improve the resistance properties of HfO₂ and increase the consistency and uniformity of conductive filaments formed by oxygen vacancies (VO), the first-principles calculation method based on density functional theory is used to study the micro-properties of Al-doped HfO₂ resistive materials. The results show that the interval Al (Int-Al) is more suitable for being incorporated into HfO₂, and the closer to the relative position of VO the Int-Al, the faster the convergence rate of the resistive material tends to be stable, and the smaller the formation energy. The effects of different Int-Al concentrations on the formation of HfO₂ supercells with VO defects show that when the concentration of doped Int-Al is 4.04%, the fractional charge state density map can form relatively good charge channels. The maximum and critical equipotential surface values are highest, which is conducive to improving the consistency and uniformity of the formation of conductive filaments in HfO₂ resistive materials. The calculation of energy formation shows that the change is slow when the concentration of Int-Al is lower than 4.04%. When the concentration of Int-Al is higher than 4.04%, the abnormal increase occurs, which indicates that the defect system becomes more and more difficult to form with the increase of the concentration of Int-Al.

The introduction of the impurity and the VO defect destroy the original complete crystal structure, which causes the position of the atoms around the impurity to shift, and the valence electron orbit and the energy level of the crystal are changed, and the distribution of the internal charges of the HfO₂ defect system is affected. In order to study the effect of the change of the lattice structure on the formation of the VO conductive filament, the VASP software package is used to calculate the relative ratio of the atoms in the lattice structure of the HfO₂ defect system as the reference and the relative ratio of the HfO₂ defect system after the optimizing the lattice structure. Further study of the change of lattice structure, when the concentration of doped Int-Al is 4.04%, shows that the defect formation energy decreases significantly, which is conducive to the formation of perfect conductive channel. The conductive channel has a certain reference significance for improving the performance of HfO₂ based resistive variable memory materials.

Keywords: HfO₂, first principles, interval Al, lattice structure

PACS: 31.15.A-, 61.72.sd, 73.20.At, 81.05.Hd

DOI: 10.7498/aps.68.20181995

* Project supported by the Higher Education Foundation of Anhui Province, China (Grant No. KZ00216022), the Research start-up Fund of Anhui University of Engineering, China (Grant No. 2018YQQ007), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61306108, 61172131, 61271377).

† Corresponding author. E-mail: 1215032409@qq.com