

阻变存储器复合材料界面及电极性质研究*

杨金¹⁾²⁾ 周茂秀¹⁾ 徐太龙¹⁾ 代月花^{1)†} 汪家余¹⁾ 罗京¹⁾
许会芳¹⁾ 蒋先伟¹⁾ 陈军宁¹⁾

1) (安徽大学电子信息工程学院, 合肥 230601)

2) (淮北师范大学物理与电子信息学院, 淮北 235000)

(2013年9月2日收到; 2013年9月24日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理对比研究了 Cu(111)/HfO₂(001), Cu(111)/HfO₂(010), Cu(111)/HfO₂(100) 三种复合材料界面模型的失配率、界面束缚能、电荷密度、电子局域函数以及差分电荷密度. 计算结果表明: Cu(111)/HfO₂(010) 失配率最小, 界面束缚能最大, 界面体系相对最稳定; 对比电荷密度及电子局域函数图显示, 只有 HfO₂(010) 方向形成的复合材料体系出现了垂直 Cu 电极方向完整连通的电子通道, 表明电子在此方向上具有局域性、连通性, 与阻变存储器 (RRAM) 器件导通方向一致; 差分电荷密度图显示, Cu(111)/HfO₂(010) 复合材料体系界面处存在电荷密度分布重叠的现象, 界面处有电子的相互转移、成键的存在; 进一步计算了 Cu(111)/HfO₂(010) 体系距离界面不同位置的间隙 Cu 原子形成能, 表明越靠近界面 Cu 原子越容易进入 HfO₂ 体内, 在外加电压下易发生电化学反应, 从而导致 Cu 导电细丝的形成与断裂. 研究结果可为 RRAM 存储器的制备及性能的提高提供理论指导和设计工具.

关键词: 阻变存储器, 复合材料, 界面, 电子通道

PACS: 85.25.Hv, 71.15.Mb, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.62.248501

1 引言

近年来, 基于薄膜材料的可逆电致电阻效应的阻变随机存取存储器 (resistive random access memory, RRAM) 凭借其构架简单、低压低功耗、操作速度快、集成度高且与传统的 CMOS 工艺技术兼容等一系列优点引起了业界的极大关注^[1-5]. 其存储单元具有简单的上电极/阻变存储层/下电极三明治结构^[6], 影响阻变存储器阻变特性除了与阻变材料本身有关以外, 还与所使用的电极材料、材料的制备工艺和界面处的接触等因素有很大关系. 而具有经过体系设计的接触界面能够改善器件的性能, 也可以使得器件的制备工艺更趋于成熟化. 因此对阻变存储器复合材料体系界面及电极性质的研究具有重要的实际意义.

研究表明, 电阻转变过程与电极、阻变层以及组成的界面有关^[7], 电极与阻变层之间的势垒过高会阻碍电阻开关特性的产生, 而欧姆接触或势垒较小有利于电阻开关特性的产生^[8]. 文献^[9]采用不同下电极材料对器件电阻开关特性进行了研究; Kim 和 Rhee^[10]的研究表明, 不同上电极材料与 TiO₂ 薄膜之间的肖特基势垒对器件的电阻开关特性有重要影响; 周晓龙等对 Ag/CuO 复合材料界面的稳定性进行研究, 表明 Ag(110)/CuO(100) 属于稳定结合面, 且第一性原理计算结果与实验结果相吻合^[11]; Muñoz 等^[12]对金属/ZrO₂ 的研究表明, 以氧为终端的 ZrO₂ 切面组成的复合界面体系能有效提高界面的结合强度; 文献^[13]说明由于界面形成时的电子密度重组导致 MoSi₂/Fe 具有低应力、高束缚作用; 文献^[14-17]分别通过脉冲激光沉淀技术、塑性应变及第一性原理计算, 对 Cu/a-Al₂O₃ 复

* 国家自然科学基金 (批准号: 61376106)、国家核高基重大科技专项子课题 (批准号: 2009ZX01031-001-004, 2010ZX01030-001-001-004) 和安徽大学青年科学研究基金 (批准号: KJQN1011) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: daiyuehua2013@163.com

合材料界面进行了研究.

实验发现: Cu/HfO₂/Pt 器件表现出双极性的转变特性, 且通过实验验证了器件发生电阻转变的原因为金属 Cu 细丝的产生和破灭^[18]. 文献 [19] 中对 Cu/ZrO₂/Pt 和文献 [20—22] 中对 Cu/Ta₂O₅/Pt, Cu/Cu-GeTe/Pt, Cu/ZnO/Pt 器件通过扫描电子显微镜成功观测到导电细丝由 Cu 组成. 但是, 目前的研究工作并没有弄清楚电阻转变的微观物理机制、电荷在导电细丝中传导的机制以及制备工艺对其的影响, 这些都成为制约 RRAM 技术发展和实用化的主要瓶颈. 因此本文针对 Cu 电极与阻变材料 HfO₂ 结合的复合材料体系及界面进行了详细的物理机制研究, 从微观层次探讨复合材料界面的稳定

性及对阻变性能的影响. 电极选取以上文献广泛研究的 Cu, 且文献 [23, 24] 在研究中说明了 Cu 的密排面 (111) 晶面比较稳定, 因此电极选取 Cu(111) 切面.

2 计算模型与方法

首先分别构造 Cu 和 HfO₂ 原胞, 对其进行优化后做切面, 并分别构造 Cu(111) 面晶胞以及延拓 6 个单胞厚度的 HfO₂(100), HfO₂(010), HfO₂(001) 三个切面的晶胞. 然后分别构建两种材料接触的复合界面体系, 如图 1 所示. 在构造界面时, 界面之间因不匹配而出现张力, 会影响界面的结合, 其失配率分别为 10%, 7%, 15%.

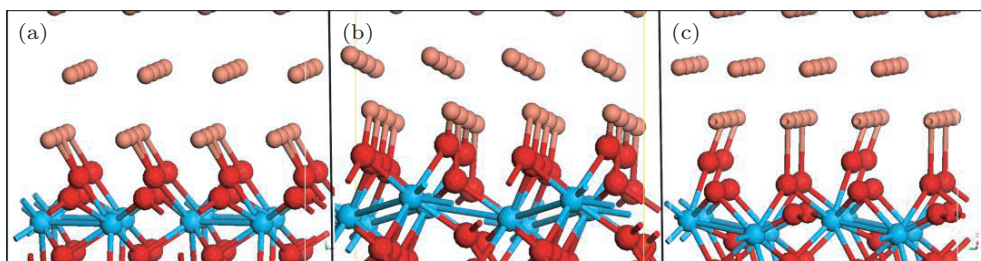


图 1 Cu/HfO₂ 复合材料界面 (a) Cu(111)/HfO₂(100) 界面; (b) Cu(111)/HfO₂(010) 界面; (c) Cu(111)/HfO₂(001) 界面; 红色为 O 原子, 蓝色为 Hf, 其余为 Cu

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理及 VASP 软件包对 RRAM 器件进行研究, 对离子实和价电子之间的相互作用采用缀加投影波方法^[25], 电子之间的交换关联势采用广义梯度近似^[26,27], 所选赝势为超软赝势^[28], 平面波截断能设为 400 eV, 每个原子力的收敛判据设置为每个原子小于 1.0×10^{-4} eV/Å. 首先对各种界面模型进行几何优化, 在此基础上进行能量、电荷密度、电子局域函数及差分电荷密度计算等.

3 结果与讨论

3.1 Cu(111)/HfO₂, (100), (010), (001) 界面的束缚能和界面能

上节比较了构建三种界面结构的失配率, 发现 Cu(111)/HfO₂(010) 的界面体系失配率最低. 本节进一步计算界面体系束缚能 (adhesion energy) W_{adh} 和界面能 (interface energy) E_{int} , 分析并比较三种界面体系的特点.

体系束缚能 W_{adh} 是指两个材料相结合形成界面体系后的能量和单独的两个未结合之前的材料层之间的能量差值, 也可以称之为结合能 (bonding energy), 其计算公式为^[29,30]

$$W_{adh} = \frac{E_{me} + E_{ox} - E_{Cu/HfO_2}}{S}, \quad (1)$$

式中 E_{me} 和 E_{ox} 是指未结合之前金属电极 Cu 切面层和二元金属氧化物 HfO₂ 两个材料层分别对应的能量, 而 E_{Cu/HfO_2} 则指 Cu 和 HfO₂ 两个材料层结合成界面体系后整体的总能量, S 为界面接触面积.

界面能的大小可以说明接触界面的稳定性, 因为晶格之间的畸变大, 界面能就会高. 界面能的定义为^[31]

$$E_{int} = \frac{E_{Cu/HfO_2} - (nE_{HfO_2} + mE_{Cu})}{2q}, \quad (2)$$

式中 E_{int} 表示的是界面能, 2 指的是两个表面单元, q 是指界面上的 Cu 原子的个数, n 是体系中 HfO₂ 单胞的数量, m 是指体系中金属原子 Cu 的个数, E_{HfO_2} 是单个弛豫后 HfO₂ 的能量, E_{Cu} 是每个 Cu 原子的能量.

表 1 Cu(111)/HfO₂ 几种界面体系的束缚能 W_{adh} 和界面能 E_{int}

界面类型	$W_{adh}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	E_{int}/eV
Cu(111)/HfO ₂ (100)	1.440	2.210
Cu(111)/HfO ₂ (010)	2.764	1.986
Cu(111)/HfO ₂ (001)	2.297	4.324

通过 (1) 和 (2) 式, 我们计算出了以上三种 Cu(111)/HfO₂ 界面体系的束缚能 W_{adh} 和界面能 E_{int} , 如表 1 所示. 可以看到, Cu(111)/HfO₂(010) 面的束缚能更大一些, 为 2.764 eV, 即此面的结合比较稳定; 而从界面能的大小可以看到, Cu(111)/HfO₂(010) 界面能最小, 也就是说此界面体系是最稳定的接触. 所以 Cu(111) 和 HfO₂ 的 (010) 两种晶面结合可以提高相应的 RRAM 器件界面强度, 从而进一步改善器件性能.

3.2 界面体系的电荷密度和电荷通道

导电通道是否在任何晶向上都可以形成 (即是否具有方向性) 以及导电通道形成的难易程度是否不同, 这将对 RRAM 器件的制备至关重要. 将单胞 HfO₂ 晶体沿着三个方向, 即 (100), (010), (001) 晶向分别做切面并进行延拓, 然后与 Cu(111) 电极构建成为复合材料体系.

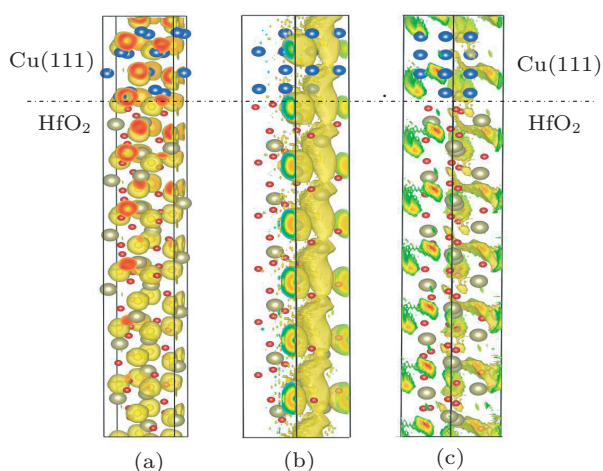


图 2 电荷密度 (a) Cu(111)/HfO₂(100) 的界面; (b) Cu(111)/HfO₂(010) 界面; (c) Cu(111)/HfO₂(001) 界面

图 2 分别为三种复合材料体系的电荷密度的计算结果. 对比可以看出, 只有 Cu/HfO₂(010) 体系上出现了垂直 Cu 电极并完整连通的电荷团簇通道, Cu/HfO₂(100) 体系中只有部分局域作用, 但是没有连通, 而 Cu/HfO₂(001) 体系出现的为平行电极方向连通的细丝状电荷团簇. 也就是说导电通道的

形成具有选择性, Cu/HfO₂(010) 界面体系更适合用于制备 RRAM 器件, 这将有利于减小导电细丝形成时的 forming 电压和导通电压 V_{set} , 且 V_{set} 的一致性会大大改善.

3.3 界面体系的电子局域函数

电子局域函数 (electron localization function, ELF) 指的是电子之间相互作用的局域性强弱, 以此来表征电子的局域化分布特征. 它的定义式如下所示 [32]:

$$ELF = \frac{1}{1 + [K(r)/K_h(Q(r))]^2}, \quad (3)$$

其中参数 K 是电子自旋曲率, $Q(r)$ 是 r 处的电子态密度, K_h 是均匀电子气密度为 Q 时 K 的值. 按照定义, ELF 的值取 0—1 之间, 取上限值 1 表示电子完全局域化, 电子被束缚在一定的区域中; 取 0 值表示电子完全离域化; 当其值在 0.5 的时候, 表示该处电子处于类似于电子气的分布状态; 而当 ELF 的值在 0—0.5 之间的时候, 说明电子的局域能力相对较弱, 显示出很强的离子性, 这种情况下电子的活性强, 在电场的作用下可以导电.

分别计算 (100), (010) 和 (001) 三个晶向延拓的复合界面模型的电子局域函数, 如图 3 所示. 图中 ELF 的数值以色标给出, 红色表示数值为 1, 而深蓝色表示数值为 0. 图 3(b) 模型的 ELF 数值具有连通性, 即沿着 (010) 切面延拓的复合界面体系所形成的导通电荷具有方向性, 与电极的电压方向平行, 而 (100) 切面没有连通, (001) 切面通道与电压方向垂直. 所以 Cu(111)/HfO₂(010) 这种复合材料界面更适合被采用, 以便于导电通道的形成.

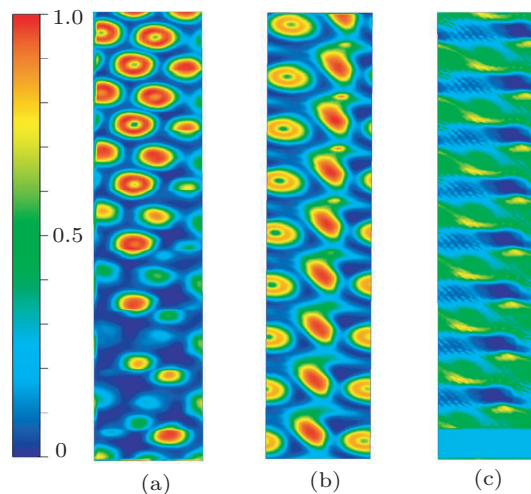


图 3 电子局域函数 (a) Cu(111)/HfO₂(100) 的界面; (b) Cu(111)/HfO₂(010) 界面; (c) Cu(111)/HfO₂(001) 界面

3.4 界面体系的差分电荷密度分析

为了进一步观察界面处电荷的分布, 本文给出了差分电荷密度图, 图 4(a)—(c) 分别为 Cu(111)/HfO₂(100), Cu(111)/HfO₂(010), Cu(111)/HfO₂(001) 三种模型的差分电荷密度分布.

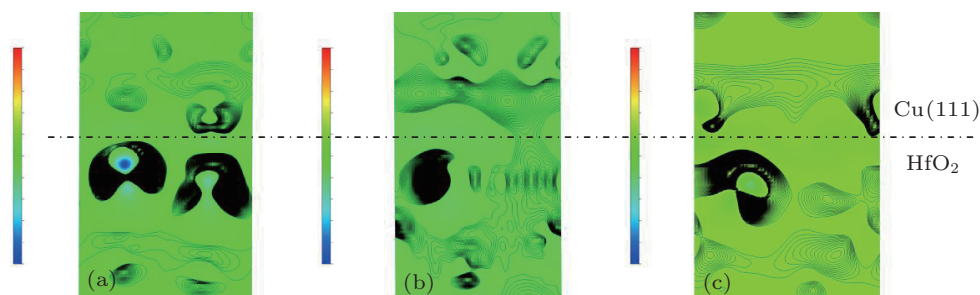


图 4 差分电荷密度 (a) Cu(111)/HfO₂(100) 的界面; (b) Cu(111)/HfO₂(010) 界面; (c) Cu(111)/HfO₂(001) 界面

可以看出, 图 4(a), (c) 中在垂直 Cu 电极方向没有电荷分布交叉重叠区域, 而 Cu(111)/HfO₂(010) 界面存在电荷密度分布重叠的现象, 这说明界面处有电子的相互转移、成键的存在. 从 RRAM 的导通机制可以知道, Cu(111)/HfO₂(010) 体系界面处的电荷转移与成键将更有利于导电细丝的形成.

3.5 界面对电极 Cu 的影响

构造一个 Cu(111)/HfO₂(010) 接触界面的模型, 如图 5 所示. 图中以靠近 Cu 电极的 HfO₂ 单胞为第一层, 在此层包括后面的五层中每一层分别制造一个 Cu 间隙, 然后根据这个模型, 使用 VASP 软件进行 Cu 间隙形成能的计算, 计算结果如图 6 所示.

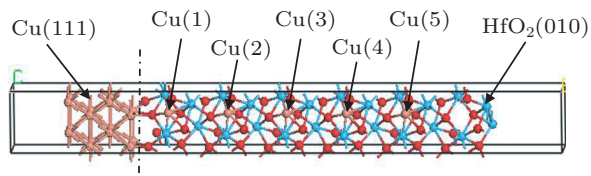


图 5 Cu(111)/HfO₂(010) 复合界面模型

从图 6 中可以看出, 在靠近 Cu 电极一侧的间隙 Cu 原子的形成能相对较低, 第一层间隙 Cu 形成能为 0.75 eV, 而随着间隙 Cu 逐渐远离界面, 间隙 Cu 的形成能也在逐渐增加, 直到计算到第五层的间隙 Cu 形成能时, 这时间隙 Cu 的形成能为 4.729 eV, 与 HfO₂ 体内的间隙 Cu 形成能基本达到一致 (虚线 4.8 eV). 这可能是由于在界面处两个界面材料的不匹配, 使得晶格有一定的张弛, 破坏了原来的晶体, 使得原来的电子结构发生改变, O 和 Hf 之间的相互作用力变小. 当在电极上施加一定电压, 电极中 Cu 很容易发生电化学反应进入 HfO₂

中, 从而形成 Cu 导电细丝.

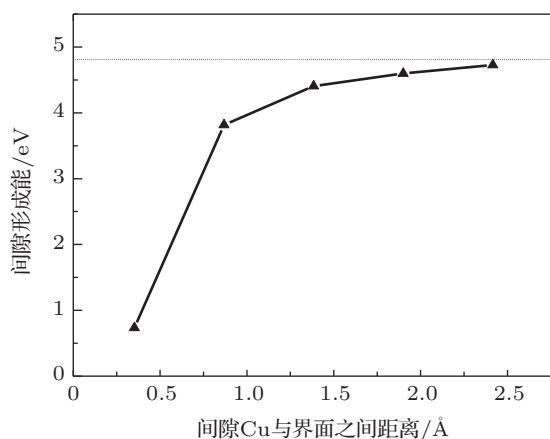


图 6 Cu 的间隙形成能与界面之间距离的关系

4 结论

本文针对实验平台要求高、表征和测试仪器高端、实验周期长等不足, 借用软件模拟计算和理论分析的手段对 RRAM 器件复合材料体系及界面进行了详细的研究. 结果表明, 复合材料的界面不同, 对 RRAM 器件的性能会产生很大影响. 在 Cu(111)/HfO₂(100), Cu(111)/HfO₂(010), Cu(111)/HfO₂(001) 三种界面体系中, Cu(111)/HfO₂(010) 失配率最小, 界面束缚能最大, 界面相对最稳定; 而从电荷密度、电子局域函数及差分电荷密度的计算得出,

Cu(111)/HfO₂(010) 体系在器件导通的方向上形成电子局域通道, 成键最明显, 最有利于 RRAM 器件导电细丝的形成. 而且 Cu(111)/HfO₂(010) 体系距离界面处越近, 间隙 Cu 形成能越小, 也即 Cu 将呈

阶梯状往 HfO₂ 内部扩散以形成缺陷体系, 从而在外加电压时更有利于 RRAM 器件电阻开关特性的产生.

- [1] Celano U, Chen Y Y, Wouters D J, Groeseneken G, Jurczak M, Vandervorst W 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 121602
- [2] Lian W T, Long S B, Lü H B, Liu Q, Li Y T, Zhang S, Wang Y, Huo Z L, Dai Y H, Chen J N, Liu M 2011 *Chin. Sci. Bull.* **56** 461
- [3] Yalon E, Cohen S, Gavrilov A, Ritter D 2012 *Nanotechnology* **23** 465201
- [4] Robertson J, Gillen R 2013 *Microelectron. Eng.* **109** 208
- [5] Meng Y, Zhang P J, Liu Z Y, Liao Z L, Pan X Y, Liang X J, Zhao H W, Chen D M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037304
- [6] Gao B, Sun B, Zhang H W, Liu L F, Han R Q, Kang J F, Yu B 2009 *IEEE Electron Dev. Lett.* **30** 1326
- [7] Xu N, Liu L F, Sun X, Chen C, Wang Y, Han D D, Liu X Y, Han R Q, Kang J F, Yu B 2008 *Semicond. Sci. Tech.* **23** 075019
- [8] Park J W, Jung K, Yang M K, Lee J K 2007 *2007 Proceedings of the Sixteenth IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics* Nara-City, Japan, May 27–31, 2007 p46
- [9] Li H X, Chen X P, Chen Q, Mao Q N, Xi J H, Ji Z G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 077202 (in Chinese) [李红霞, 陈雪平, 陈琪, 毛启楠, 席俊华, 季振国 2013 物理学报 **62** 077202]
- [10] Kim W G, Rhee S W 2010 *Microelectron. Eng.* **87** 98
- [11] Zhou X L, Feng J, Cao J C, Chen J C, Sun J L 2008 *Chinese J. Non-ferrous Metal.* **18** 2253 (in Chinese) [周晓龙, 冯晶, 曹建春, 陈敬超, 孙加林 2008 中国有色金属学报 **18** 2253]
- [12] Muñoz M C, Gallego S, Beltrán J I, Cerdá J 2006 *Surf. Sci. Rep.* **61** 304
- [13] Jiang D E, Carter E A 2005 *Acta Mater.* **53** 4498
- [14] Sasaki T, Matsunaga K, Ohta H, Hosono H, Yamamoto T, Ikuhara Y 2003 *Sci. Technol. Adv. Mat.* **4** 575
- [15] Dmitriev S V, Yoshikawa N, Tanaka Y, Kagawa Y 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **418** 36
- [16] Dmitriev S V, Yoshikawa N, Kohyama M, Tanaka S, Yang R, Kagawa Y 2004 *Acta Mater.* **52** 1959
- [17] Hashibon A, Elsässer C, Rühle M 2007 *Acta Mater.* **55** 1657
- [18] Wang Y 2012 *Ph. D. Dissertation* (Gansu: Gansu University) (in Chinese) [王艳 2012 博士学位论文 (甘肃: 兰州大学)]
- [19] Yang Y, Gao P, Gaba S, Chang T, Pan X, Lu W 2012 *Nature Commun.* **3** 732
- [20] Sakamoto T, Lister K, Banno N, Hasegawa T, Terabe K, Aono M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 092110
- [21] Choi S J, Park G S, Kim K H, Cho S, Yang W Y, Li X S, Moon J H, Lee K J 2011 *Adv. Mater.* **23** 3272
- [22] Peng S, Zhuge F, Chen X, Zhu X, Hu B, Pan L, Chen B, Li R 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 072101
- [23] Tousimi K, Valiev R, Yavari A R 2000 *Mater. Phys. Mech.* **2** 63
- [24] Wang J M, Zhou J, Liu J D, Xiong Z H 2006 *Jiangxi Science* **24** 1 (in Chinese) [王建敏, 周珏, 刘继东, 熊志华 2006 江西科学 **24** 1]
- [25] Lu Z S, Li S S, Chen C, Yang Z X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 117301 (in Chinese) [路战胜, 李莎莎, 陈晨, 杨宗献 2013 物理学报 **62** 117301]
- [26] Kresse G, Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [27] Xu B, Pan B C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6526 (in Chinese) [徐波, 潘必才 2008 物理学报 **57** 6526]
- [28] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [29] Christensen M, Dudiy S, Wahnström G 2002 *Phys. Rev. B* **65** 045408
- [30] Prada S, Rosa M, Giordano L, Di Valentin C, Pacchioni G 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245314
- [31] Tse K Y, Robertson J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 086805
- [32] Savin A, Jepsen O, Flad J, Andresen O K, Preuss H 1992 *Angew. Chem. Int. Edit.* **31** 187

Composite interfaces and electrode properties of resistive random access memory devices*

Yang Jin¹⁾²⁾ Zhou Mao-Xiu¹⁾ Xu Tai-Long¹⁾ Dai Yue-Hua^{1)†} Wang Jia-Yu¹⁾
Luo Jing¹⁾ Xu Hui-Fang¹⁾ Jiang Xian-Wei¹⁾ Chen Jun-Ning¹⁾

1) (School of Electronics and Information Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

2) (School of Physics and Electronic Information, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China)

(Received 2 September 2013; revised manuscript received 24 September 2013)

Abstract

For the three kinds of composite materials, i.e., Cu(111)/HfO₂(001), Cu(111)/HfO₂(010) and Cu(111)/HfO₂(100), the first-principles method based on the density functional theory is adopted to calculate their rates of mismatching of interface model, interface adhesion energies, the electric charge densities, the electron localization functions, and the charge density differences separately. The results indicate that the rate of mismatching of the Cu(111)/HfO₂(010) interface model is lowest and its interface adhesion energy is higher than the others', which means that the Cu(111)/HfO₂(010) is most stable. From the analyses of charge densities and electron localization functions of the three interfaces, it can be found that only the Cu(111)/HfO₂(010) interface is able to form the connective electronic channel along the vertical direction of the Cu electrode. This indicates that electrons possess the localizability and connectivity along the HfO₂(010) direction, which corresponds to the switching-on direction of the resistive random access memory (RRAM) device. The charge density difference analysis reveals that the charge density distributions overlap, the electrons transfer mutually and bond at the interface of the Cu(111)/HfO₂(010). In addition, based on the model of Cu (111) /HfO₂ (010) interface, the formation energies of the interstitial Cu at different positions are also calculated. The results show that the closer to the interface the Cu atom, the more easily it migrates into HfO₂. This indicates that the electrochemical reaction takes place more easily under the applied voltage, which results in the formation and rupture of Cu conductive filaments. All the above findings will provide a theoretical guidance for improving the performances of RRAM devices.

Keywords: resistive random access memory, composite material, interface, electronic channel

PACS: 85.25.Hv, 71.15.Mb, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.62.248501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61376106), the Major Projects of the Ministry of Science and Technology of China (Grant Nos. 2009ZX01031-001-004, 2010ZX01030-001-001-004), and the Young Scientists Foundation of Anhui University, China (Grant No. KJQN1011).

† Corresponding author. E-mail: daiyuehua2013@163.com