氧化锆基阻变存储器中金掺杂效应的第一性原理研究

韦晓迪¹, 魏巍^{1,2}, 马国坤¹, 叶葱^{1,2*}, 周昊¹, 何品¹, 沈谅平^{1*}, 黄忠兵¹

1. 湖北大学物理与电子科学学院, 湖北省铁电压电材料与器件重点实验室, 武汉 430062;

2. 中国科学院微电子器件与集成技术重点实验室, 北京 100029

* E-mail: yecong@issp.ac.cn; soso1979@sina.com

收稿日期: 2017-12-02; 接受日期: 2018-03-20; 网络版发表日期: 2018-04-19

国家自然科学基金(批准号: 61774057, 61474039)和中国科学院微电子器件与集成技术重点实验室课题基金(编号: Y7YS013001)资助项目

摘要 氧空位在过渡金属氧化物阻变存储器的电阻转变中有重要作用. 采用第一性原理计算方法, 研究Au掺杂前后阻变层材料ZrO₂的能带结构、态密度、氧空位的形成能和迁移势垒能来分析氧化锆基阻变存储器中的Au掺杂效应. 研究发现, Au掺杂后ZrO₂费米能级处出现了局域化杂质带且禁带宽度减小, 由此提升了ZrO₂的导电能力; Au掺杂后氧空位形成能及迁移势垒能显著降低, 从而有利于氧空位的形成和迁移, 进而降低ZrO₂基阻变存储器的形成(forming)电压与置位(set)电压. 我们利用电子局域函数模拟ZrO₂超晶胞[001]方向包含掺杂元素Au的氧空位列, 结果表明局域在杂质周围的氧空位在[001]方向形成有序导电通道.

关键词 ZrO₂, 第一性原理, 氧空位, 掺杂效应, 阻变存储器

1 引言

阻变式随机存储器(resistive random access memory, RRAM)是一种基于阻值变化来记录存储数据信息的非易失性存储器, 因具备结构简单、单元尺寸小、存储密度高、操作速度快、功耗低、与CMOS工艺兼容性强等优势, 被认为是新一代非易失性存储器的有力竞争者^[1-3]. 大量材料已被发现具备阻变性能, 如过渡金属氧化物、钙钛矿、有机材料等^[4-6]. 其中, 二元过渡金属氧化物, 如氧化锆、氧化钪、氧化镍、氧化锌等具有结构简单、材料组分易控制和阻变性能优异

等优点, 成为RRAM阻变层材料的研究热点^[7-10]. 通常情况下, 过渡金属氧化物RRAM是由化学价变化机制引起阻变行为. 该机制主要是氧空位在电场作用下定向移动, 使得阻变层中出现局域的欠氧区域, 不仅降低了氧化物中非氧元素的化学价, 而且形成了氧空位构成的导电通道. 其电阻转变现象产生的原因归结为导电细丝的形成和破灭^[11,12].

关于氧化锆基RRAM的性能及机理已有大量实验及理论计算研究. 在电极上施加正偏压时, ZrO₂薄膜在强电场激励下产生氧空位, 这些氧空位会在电场的作用下向阴极移动, 最终形成由氧空位组成的导电通道,

引用格式: 韦晓迪, 魏巍, 马国坤, 等. 氧化锆基阻变存储器中金掺杂效应的第一性原理研究. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 1-8

Wei X D, Wei W, Ma G K, et al. Au doping effects in ZrO₂-based resistance random access memory based on first-principles calculations (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: 1-8, doi: 10.1360/N092017-00418

从而由高阻态转变成低阻态. 反之, 当施加负偏压时, 导电细丝破灭, 器件由低阻态转变成高阻态. 由此可见, 在电阻转变行为中, 阻变层中的氧空位对器件的阻变性能起着至关重要的作用^[13-15]. 通常情况下, 一方面, 可通过掺杂来调控阻变层中的氧空位, 并提升阻变存储器的性能. 例如, 掺杂可以降低或消除初始电激励、降低操作电压、提高数据保存时间和擦写次数等性能^[16-18]. Liu等人^[19-22]在 ZrO_2 薄膜掺入Zr, Ti, Au和Cu等, 发现器件的初始电激励消除、转变电压变小、存储窗口变大、阻变参数均一性提高. 另一方面, 人们从理论上对氧化物掺杂效应进行了一系列计算. Zhang等人^[23,24]利用第一性原理计算研究了 ZrO_2 基RRAM器件中Al元素掺杂的影响. 结果表明, Al掺杂后, ZrO_2 中氧空位的形成能有效降低, 氧空位在较小的forming电压下产生并形成导电通道, 且导电细丝在靠近掺杂元素附近优先生长. Gao等人^[25,26]在Al掺杂的 HfO_2 器件中也计算获得类似结果, 并在实验中得以验证. Tan等人^[27]从实验和理论两方面研究了 HfO_2 中Au的掺杂效应, 发现掺杂Au可以显著降低 HfO_2 中氧空位的形成能, 提高 HfO_2 基阻变存储器的参数均一性、开关比、电阻保持特性等.

在氧化锆基RRAM掺杂效应的研究中, Au掺杂氧化锆已有一些实验报道, 如在 $\text{Au/Cr/ZrO}_2/\text{Au}/\text{n}^+\text{-Si}$ 结构的RRAM器件中, Au掺杂后该器件不需要初始电激励过程, 并且器件阻变参数的一致性得以改善等^[22]. 然而, 关于Au掺杂 ZrO_2 第一性原理研究方面的工作尚未开展. 借助第一性原理计算, 人们可以从物理本质上解释阻变层掺杂优化器件性能的原因. 因此, 本文采用第一性原理计算方法研究Au掺杂对 ZrO_2 超晶胞的能带结构、态密度、氧空位的形成能和迁移势垒能等的影响, 并计算掺杂后 ZrO_2 超晶胞的电子局域函数, 模拟氧空位形成的导电通道, 从理论上解释Au掺杂 ZrO_2 器件性能改善的原因.

2 理论模型与计算方法

基于密度泛函理论(density functional theory, DFT), 利用第一性原理计算方法和CASTEP^[28,29]程序研究单斜晶系 ZrO_2 中Au的掺杂效应. 采用GGA-PBE交换关联势(generalized gradient approximation-Perdew Burke Emzerhof)描述价电子间相互作用, 采用Vander-

bilt型超软赝势法处理离子实和价电子间相互作用^[30]. 在 ZrO_2 超晶胞结构优化和总能量的计算中, 平面波截断能设置为450 eV, k点设置为 $2 \times 2 \times 2$, 每个原子力收敛标准最大值为0.001 eV/Å, 应力最大值为0.1 GPa. 我们构建了含有96个原子的 $(2 \times 2 \times 2)$ 完美 ZrO_2 超晶胞结构, 如图1(a)所示. 为了模拟掺杂效应, 用一个Au原子替代Zr原子, 移除一个氧原子形成氧空位(VO), 其中氧空位(VO)和Au原子处于最近邻位置. 由于在单斜晶系 ZrO_2 中存在三配位数氧(O3)和四配位数氧(O4), 因此可形成三配位数氧空位(VO3)和四配位数氧空位(VO4). 图1(b)为 ZrO_2 超晶胞中包含一个VO3和一个最近邻Au掺杂原子, 图1(c)为 ZrO_2 超晶胞中包含一个VO4和一个最近邻Au掺杂原子. 已有报道表明, HfO_2 中掺入Mg后VO3的形成能低于VO4的形成能^[31]; ZrO_2 中掺入Al后, 掺杂元素Al更易于与VO3形成稳定的结构^[26]. 我们后面的计算结果也发现在Au掺杂的 ZrO_2 体系中, VO3的形成能低于VO4的形成能. 因此, 我们推断在Au掺杂 ZrO_2 基RRAM中氧空位主要由VO3构成. 本文主要研究包含VO3的 ZrO_2 基RRAM的Au掺杂效应.

3 结果与讨论

为了分析 ZrO_2 超晶胞的电子特性, 我们计算了不同 ZrO_2 超晶胞体系沿布里渊区高对称点方向的能带结构, 其费米能级附近的能带结构如图2所示. 图2中横坐标为布里渊区高对称点, 纵坐标以费米能级 E_F 所在位置为能量0点. 由图2(a)计算结果可知, 未掺杂 ZrO_2 的禁带宽度为3.73 eV, 这与前人报道的结果一致^[32,33]. 然而, 理论计算结果低于实验值5.4 eV, 这一偏差是由于GGA-PBE交换关联势对导带底能级位置低估造成的^[34,35]. 图2(b)为 ZrO_2 超晶胞引入一个VO3氧空位后的能带结构, 我们发现其禁带宽度减小到0.96 eV, 且VO3在禁带中额外产生一条位于费米能级处并靠近导带底的缺陷能级. 图2(c)表示 ZrO_2 超晶胞引入一个氧空位VO3和一个最近邻掺杂原子Au的体系能带结构, 其禁带宽度明显减小且在禁带中产生两条额外能级. 其中, 由VO3引起的缺陷能级从0 eV(图2(b))向导带底移动0.56 eV, 而费米能级处的杂质能级是由Au与VO3相互作用引起的, 该杂质能级靠近价带顶且距离价带顶1.12 eV. 由此可见, Au掺杂能够使 ZrO_2 费米能级处出

图1 (网络版彩图) (a) $(2 \times 2 \times 2)$ 完美 ZrO_2 超晶胞; (b) ZrO_2 超晶胞中包含一个 VO_3 和一个最近邻Au掺杂原子; (c) ZrO_2 超晶胞中包含一个 VO_4 和一个最近邻Au掺杂原子

图2 (网络版彩图) 3种不同体系 $(2 \times 2 \times 2)$ ZrO_2 超晶胞能带结构. (a) 完美 ZrO_2 超晶胞; (b) ZrO_2 超晶胞中包含一个 VO_3 ; (c) ZrO_2 超晶胞中包含一个 VO_3 和一个最近邻掺杂原子Au

现局域化杂质带并且禁带宽度显著减小, 从而提升了 ZrO_2 的导电能力. 这一结果在Au掺杂 HfO_2 和Al掺杂 ZrO_2 体系关于能带计算方面中也有类似报道^[26,27].

图3所示为 $(2 \times 2 \times 2)$ 完美 ZrO_2 超晶胞、包含一个 VO_3 的 ZrO_2 超晶胞、包含一个 VO_3 与一个最近邻掺杂元素Au的 ZrO_2 超晶胞的电子能量状态密度. 图3(a)表示完美 ZrO_2 超晶胞的态密度图, $-5.17 \sim 0$ eV为价带, 主要由大量O 2p电子态及少量Zr 4d电子态杂化形成. $3.49 \sim 4.99$ eV为导带, 主要由大量Zr 4d电子态及少量O 2p电子态组成. 由图3(b)发现包含一个氧空位 VO_3 的 ZrO_2 超晶胞其态密度整体向低能级移动2.99 eV, 且在费米能级处出现了一个能级位置靠近导带底的局域化缺陷态. 该缺陷态主要由Zr 4d电子态和少量O 2p电子态组成, 这表明氧空位作为电子阱捕获了Zr原子和O原子的价电子^[36]. 由图3(c)发现掺杂Au后, 与只包含一个 VO_3 的 ZrO_2 超晶胞体系相比, 其态密度整体向高能级移动1.57 eV, 出现在费米能级处且靠近价带顶的杂质态是由Au 5d电子态和O 2p电子态构成, 这证明了该杂质态是由掺杂元素Au与 VO_3 相互作用引起的. 而且, 价带顶的电子容易激发到达该杂质态, 同时也有利于该杂质态中的电子再次激发到达 VO_3 引起的缺陷态. 因此, ZrO_2 中的电子能够在不同的能量状态之间跃迁, 从而提高了 ZrO_2 的导电能力.

氧化锆基RRAM通过外加电压使阻变层薄膜发生电初始化, 氧原子离开原来的晶格位置, 留下大量的氧空位来构成导电通道, 该操作过程称为forming过程. forming电压的大小可以用氧空位的形成能描述, 氧空位形成能越小, 器件的forming电压会越低^[25]. 氧空位的形成能可以用如下公式计算^[26,31]:

$$E_{\text{vf}} = E_{\text{vac}} - E_{\text{free}} + N\mu_{\text{O}}, \quad (1)$$

式中, E_{vac} 为包含 VO_3 的 ZrO_2 超晶胞体系总能量, E_{free} 为完美 ZrO_2 超晶胞体系的总能量, μ_{O} 为氧的化学势, N 为 ZrO_2 超晶胞体系所含氧空位的数量.

通过计算, 我们发现未掺杂 ZrO_2 的 VO_3 形成能为5.84 eV; 掺杂一个Au原子后, VO_3 形成能为0.39 eV, 表明Au掺杂有利于 ZrO_2 中氧空位的形成. 据报道, 氧空位形成能显著减小是由于掺杂元素Au与 VO_3 之间的库仑相互作用引起的^[35]. 关于Au掺杂其他二元氧化物中氧空位形成能的计算也有一些报道, 如Tan等人^[27]研究了Au掺杂 HfO_2 体系, 发现氧空位形成能显著降低了3.02 eV; Saqlain等人^[37]也发现在含有Au掺杂 TiO_2 体系中, 氧空位形成能降低了8.52 eV. 我们进一步计算了Au原子与氧空位的距离对氧空位形成能的影响, 发现Au原子与氧空位距离为2.08, 5.04和7.68 Å时, 氧空位形成能分别为0.39, 1.91和2.05 eV, 这说明氧空位与

图3 (网络版彩图)3种不同体系($2 \times 2 \times 2$) ZrO_2 超晶胞电子能量状态密度. (a) 完美 ZrO_2 超晶胞; (b) ZrO_2 超晶胞中包含一个 VO_3 ; (c) ZrO_2 超晶胞中包含一个 VO_3 和一个最近邻掺杂原子Au

Au原子距离越近, 氧空位越容易形成. 由此, 我们推断Au原子附近容易形成氧空位^[25].

此外, 我们还研究了氧空位形成能随Au原子掺杂浓度的变化. 如图4所示, 随着Au原子浓度从0%上升到2%时, 氧空位的形成能急剧下降, 甚至从正值变为负值, 而当Au原子浓度从2%变化到10%时, 氧空位形成能不再有明显的变化, 而是趋于一个稳定值 -0.51 eV . 通常认为氧空位的形成能与掺杂元素和氧空位的距离有关^[38]. Au原子距离氧空位越近, 氧空位形成能越小. 本文中Au原子随机掺杂在包含96个原子的 ZrO_2 超晶胞中, 与 VO_3 的距离较近且对其形成能影响较大的Au原子平均只有2个, 此时正是2%的掺杂浓度. 当继续增加掺杂Au原子的数量, 与 VO_3 的距离较远的Au原子对 VO_3 形成能的影响几乎可以忽略, 我们仍然只考虑与 VO_3 的距离较近的2个Au原子对氧空位形成能的影响. 因此, 如图4所示, Au原子浓度从2%变化到10%时, 氧空位形成能稳定在一个平均值. 由氧空位形成能公式可知, 氧空位形成能为正值时, 氧空位的形成需要吸收热量; 氧空位形成能为负值时, 氧空位的形成要释放热量. 由此, 我们推断在Au原子掺杂浓度到2%的时候, 氧空位可以自发地形成. 同时, 我们的计算结果表明, Au掺杂会显著降低 ZrO_2 基RRAM器件的forming电压, 并且在掺杂2%浓度以上的Au原子时, ZrO_2 基RRAM可能会表现出不需要forming过程的现象. 前人已有实验结果表明, 在Au掺杂的 ZrO_2 基RRAM器件($\text{Au/Cr/ZrO}_2\text{:Au/n}^+\text{-Si}$)中, 未掺杂时 ZrO_2 器件需要施加一个大于10 V的forming电压, 而Au掺杂 ZrO_2 后器件不需要forming过程^[22]. 由此可见, 我们计算的结果与实验结果一致.

为了研究Au掺杂对氧空位迁移的影响, 我们计算

图4 (网络版彩图)氧空位形成能随Au原子掺杂浓度的变化

了氧空位迁移势垒能(E_m). 迁移势垒能的大小与氧空位迁移的难易程度相关, 进而影响到RRAM器件的置位(set)电压的大小^[39,40]. 图5(a)和(b)分别为未掺杂和Au掺杂 ZrO_2 超晶胞中氧空位的迁移位置, 我们选择了4个不同位置的氧原子作为 VO_3 可能存在的位置, 分别用1, 2, 3, 4表示. 氧空位在这些位置中的迁移可分为朝向掺杂原子迁移和背离掺杂原子迁移, 其中朝向掺杂原子迁移有3种路径: $1 \rightarrow 2$, $3 \rightarrow 1$ 和 $4 \rightarrow 1$; 背离掺杂原子迁移有2种路径: $1 \rightarrow 3$ 和 $1 \rightarrow 4$. 图5(c)为未掺杂 ZrO_2 超晶胞中 VO_3 沿不同迁移路径的迁移势垒能. 未掺杂时, 氧空位迁移路径 $1 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$ 和 $1 \rightarrow 4$ 的迁移势垒能依次为1.66, 7.19和9.25 eV, 氧空位迁移路径 $3 \rightarrow 1$ 和 $4 \rightarrow 1$ 的迁移势垒能依次为7.19 和9.25 eV. 我们发现氧空位迁移路径 $1 \rightarrow 3$ 和 $3 \rightarrow 1$ 的迁移势垒能大小一样, 氧空位迁移路径 $1 \rightarrow 4$ 和 $4 \rightarrow 1$ 的迁移势垒能大小也一样. 由此, 我们推断未掺杂时氧空位迁移势垒不受氧空位迁移路径方向的影响, 且随着氧空位迁移路径的距离

图5 (网络版彩图)未掺杂(a)和Au掺杂(b)ZrO₂超晶胞中氧空位的迁移位置, 其中1, 2, 3, 4表示VO₃可能存在的位置, 未掺杂(c)和Au掺杂(d)ZrO₂超晶胞中氧空位的迁移势垒能

增大而增大。图5(d)为Au掺杂ZrO₂中VO₃沿不同迁移路径的迁移势垒能。当氧空位朝向Au原子迁移时, 迁移路径1→2, 3→1和4→1的迁移势垒能依次为1.10, 1.20和1.25 eV, 越靠近Au原子的迁移路径其迁移势垒能越小; 而当氧空位背离Au原子迁移时, 迁移路径1→3和1→4的迁移势垒能依次为4.65和4.76 eV, 迁移势垒能随着迁移路径远离Au原子的距离增大而增大。与图5(c)相比, 氧空位迁移路径3→1和4→1的迁移势垒能显著降低, 这表明Au掺杂对氧空位的迁移产生了影响, 氧空位容易朝向Au原子迁移, 并在Au原子周围形成氧空位。前人通过计算Al掺杂ZrO₂和Au掺杂HfO₂体系中氧空位形成能和迁移势垒能, 发现其形成能和迁移势垒能都显著降低, 由此推断RRAM器件的set电压将会减小并在实验中得以验证^[23,27]。从上面的计算中也发现, Au掺杂后氧空位的迁移势垒能显著降低, 氧空位易于朝向Au原子方向迁移并在Au原子附近形成。由此, 我们可以推断Au掺杂能够减小ZrO₂器件的set电压。

进一步, 我们计算了Au掺杂ZrO₂超晶胞中氧空位列的电子局域函数(ELF), 电子局域函数可以用来研究

电子之间的成键方式, 相关的方程如下所示^[41]:

$$\text{ELF} = (1 + x_\sigma^2)^{-1}, \quad (2)$$

其中, $x_\sigma = D_\sigma / D_\sigma^0$, $D_\sigma^0 = 3/5(6\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{3/5}$. ρ 表示电子的自旋密度; D_σ^0 对应于一个拥有自旋密度等于局域量为 $\rho_\sigma(r)$ 的统一电子气; 系数 x_σ 没有量纲, 起校准作用。ELF的值介于0和1之间, 当ELF的值为1时对应于局部区域显示共价键的特性; 当ELF的值为0.5时对应于局部区域表示金属特性; 当ELF的值介于0~0.5时表示低电子密度区域。

我们在ZrO₂超晶胞中构建了[001]方向的氧空位列, 并在该氧空位列中间掺杂了一个Au原子。图6(a)表示ELF在ZrO₂超晶胞中的等势面, 我们发现有序氧空位列在[001]方向形成了一条导电通路(图6(a)中虚线包围的区域)。在外偏压作用下, 阴极注入的电子经过这条导电通路到达阳极, 此时RRAM器件处于低阻态。为了研究[001]方向氧空位列中电子间的成键方式, 我们提取了(100)面的ELF剖面图(图6(b)), ELF的值处于0~0.5时表示低电子密度区域; ELF的值处于0.5~1时表示高电子密度区域。根据电子局域函数方程, 我们发现

图6 (网络版彩图) ZrO_2 超晶胞包含[001]方向有序的氧空位列及近邻掺杂元素Au体系的ELF等势面图(a)和[001]方向氧空位列在(100)面的ELF剖面图(b)

电子局域在氧原子周围, 并且呈共价键特性. 由于氧原子处于低电子密度区域, 因此电子很难在氧原子之间跃迁. 对于氧空位列中局域在杂质周围的电子, 电子之间呈共价键的特性, 而这些电子与Au的价电子之间表现为金属特性. 由于氧空位列中的局域在Au周围的电子处于高电子密度区域, 它们在电场的作用下, 可以在氧空位列中实现定向输运.

4 结论

采用第一性原理方法, 研究了 ZrO_2 基RRAM的Au掺杂效应. 计算了能带结构、态密度、氧空位的形成

能和迁移势垒能以及电子局域函数. 研究发现Au掺杂在 ZrO_2 禁带中引起了一个杂质能级并且影响了氧空位的缺陷能级, 提高了氧化锆中电子的跃迁能力. 与未掺杂相比, Au掺杂后氧空位的形成能显著降低. Au掺杂后氧空位的迁移势垒能也显著降低, 氧空位朝向Au原子迁移的迁移势垒能远低于背离Au原子迁移的迁移势垒能. 由此, 我们推断氧空位倾向于在Au原子周围形成. 利用电子局域函数模拟 ZrO_2 超晶胞[001]方向包含Au杂质的氧空位列, 发现有序氧空位列在[001]方向形成了一条导电通路. 由于氧空位列中的局域在Au周围的电子处于高电子密度区域. 它们在电场的作用下, 可以在氧空位列中实现定向输运.

参考文献

- 1 龙世兵, 刘琦, 吕杭炳, 等. 阻变存储器研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 138–164
- 2 叶葱, 詹超, 邓腾飞, 等. 不同退火气氛下钛掺杂氧化铅阻变存储器的性能研究. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 1289–1296
- 3 张康玮, 龙世兵, 刘明, 等. 基于整流特性的RRAM无源交叉阵列研究进展. 中国科学: 技术科学, 2011, 41: 403–411
- 4 Beck A, Bednorz J G, Gerber C, et al. Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 139–141
- 5 Magyari-Köpe B, Tendulkar M, Park S G, et al. Resistive switching mechanisms in random access memory devices incorporating transition metal oxides: TiO_2 , NiO and $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Nanotechnology*, 2011, 22: 254029
- 6 Bai W, Huang R, Cai Y, et al. Record low-power organic RRAM with sub-20-nA reset current. *IEEE Electron Device Lett*, 2013, 34: 223–225
- 7 Pietrucci F, Bernasconi M, Laio A, et al. Vacancy-vacancy interaction and oxygen diffusion in stabilized cubic ZrO_2 from first principles. *Phys Rev B*, 2008, 78: 094301
- 8 Ye C, Deng T, Wu J, et al. Role of ITO electrode in the resistive switching behavior of $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{ITO}$ memory devices at different annealing temperatures. *Jpn J Appl Phys*, 2015, 54: 054201
- 9 Son J Y, Kim C H, Cho J H, et al. Self-formed exchange bias of switchable conducting filaments in NiO resistive random access memory capacitors. *ACS Nano*, 2010, 4: 3288–3292
- 10 Hu C, Wang Q, Bai S, et al. The effect of oxygen vacancy on switching mechanism of ZnO resistive switching memory. *Appl Phys Lett*, 2017, 110: 073501
- 11 Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides. *Mater Today*, 2008, 11: 28–36

- 12 Kwon D H, Kim K M, Jang J H, et al. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO_2 resistive switching memory. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 148–153
- 13 Wang Y, Liu Q, Lü H B, et al. Improving the electrical performance of resistive switching memory using doping technology. *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 1235–1240
- 14 Guan W, Liu M, Long S, et al. On the resistive switching mechanisms of $\text{Cu/ZrO}_2\text{:Cu/Pt}$. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 223506
- 15 Lin C C, Wu Y H, Chang Y T, et al. Simplified ZrTiO_5 -based RRAM cell structure with rectifying characteristics by integrating $\text{Ni/n}^+\text{-Si}$ diode. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9: 275
- 16 Li Y T, Long S B, Lü H B, et al. Investigation of resistive switching behaviours in WO_3 -based RRAM devices. *Chin Phys B*, 2011, 20: 017305
- 17 Lee D, Seong D, Choi H, et al. Excellent uniformity and reproducible resistance switching characteristics of doped binary metal oxides for non-volatile resistance memory applications. In: IEDM '06. International Electron Devices Meeting. San Francisco, 2006. 797–800
- 18 Guan W, Long S, Jia R, et al. Nonvolatile resistive switching memory utilizing gold nanocrystals embedded in zirconium oxide. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 062111
- 19 Liu Q, Sun J, Lv H, et al. Real-time observation on dynamic growth/dissolution of conductive filaments in oxide-electrolyte-based ReRAM. *Adv Mater*, 2012, 24: 1844–1849
- 20 Liu Q, Long S, Wang W, et al. Improvement of resistive switching properties in ZrO_2 -based ReRAM with implanted Ti ions. *IEEE Electron Device Lett*, 2009, 30: 1335–1337
- 21 Liu M, Liu Q, Long S B, et al. Formation and annihilation of Cu conductive filament in the nonpolar resistive switching $\text{Cu/ZrO}_2\text{:Cu/Pt}$ ReRAM. In: Proceedings of 2010 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS). Paris, 2010. 1–4
- 22 Liu Q, Guan W, Long S, et al. Resistance switching of Au-implanted- ZrO_2 film for nonvolatile memory application. *J Appl Phys*, 2008, 104: 114514
- 23 Zhang H, Gao B, Sun B, et al. Ionic doping effect in ZrO_2 resistive switching memory. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 123502
- 24 Zhang H, Liu L, Gao B, et al. Gd-doping effect on performance of HfO_2 based resistive switching memory devices using implantation approach. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 042105
- 25 Gao B, Zhang H W, Yu S, et al. Oxide-based RRAM: Uniformity improvement using a new material-oriented methodology. In: 2009 Symposium on VLSI Technology. Honolulu, 2009. 30–31
- 26 Zhang H W, Gao B, Yu S M, et al. Effects of ionic doping on the behaviors of oxygen vacancies in HfO_2 and ZrO_2 : A first principles study. In: International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices. San Diego: IEEE, 2009. 1–4
- 27 Tan T, Guo T, Liu Z. Au doping effects in HfO_2 -based resistive switching memory. *J Alloys Compd*, 2014, 610: 388–391
- 28 Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14: 2717–2744
- 29 Clark S J, Segall M D, Pickard C J, et al. First principles methods using CASTEP. *Z Kristallogr*, 2005, 220: 567–570
- 30 Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 1999, 59: 1758–1775
- 31 Umezawa N, Sato M, Shiraishi K. Reduction in charged defects associated with oxygen vacancies in hafnia by magnesium incorporation: First-principles study. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 223104
- 32 Jomard G, Petit T, Pasturel A, et al. First-principles calculations to describe zirconia pseudopolymorphs. *Phys Rev B*, 1999, 59: 4044–4052
- 33 Ceresoli D, Vanderbilt D. Structural and dielectric properties of amorphous ZrO_2 and HfO_2 . *Phys Rev B*, 2006, 74: 125108
- 34 Králik B, Chang E K, Louie S G. Structural properties and quasiparticle band structure of zirconia. *Phys Rev B*, 1998, 57: 7027–7036
- 35 Foster A S, Sulimov V B, Lopez Gejo F, et al. Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia. *Phys Rev B*, 2001, 64: 224108
- 36 Broqvist P, Pasquarello A. Oxygen vacancy in monoclinic HfO_2 : A consistent interpretation of trap assisted conduction, direct electron injection, and optical absorption experiments. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 262904
- 37 Saqlain M A, Hussain A, Siddiq M, et al. Thermally activated surface oxygen defects at the perimeter of Au/TiO_2 : A DFT+U study. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 25403–25410
- 38 Deng H, Cai Y, Yu M, et al. Formation energy study of oxygen vacancies in undoped, aluminum-doped and nitrogen-doped taos-based RRAM by first principle simulation. *ECS Trans*, 2014, 60: 15–19
- 39 Zhao L, Ryu S W, Hazegehi A, et al. Dopant selection rules for extrinsic tunability of HfO_x RRAM characteristics: A systematic study. In:

Proceedings of IEEE Symposium on VLSI Technology. Kyoto: IEEE, 2013. 106–107

40 Dai Y, Pan Z, Wang F, et al. Oxygen vacancy effects in HfO₂-based resistive switching memory: First principle study. *AIP Adv*, 2016, 6: 085209

41 Park S G, Magyari-Köpe B, Nishi Y. Electronic correlation effects in reduced rutile TiO₂ within the LDA+*U* method. *Phys Rev B*, 2010, 82: 115109

Au doping effects in ZrO₂-based resistance random access memory based on first-principles calculations

WEI XiaoDi¹, WEI Wei^{1,2}, MA GuoKun¹, YE Cong^{1,2}, ZHOU Hao¹, HE Pin¹, SHEN LiangPing¹ & HUANG ZhongBing¹

¹ Hubei Key Laboratory of Ferroelectric and Dielectric Materials and Devices, Faculty of Physics and Electronic Science, Hubei University, Wuhan 430062, China;

² Key Laboratory of Microelectronics Device and Integrated Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

Oxygen vacancy plays the critical role for resistive switching in transition metal oxide resistive random access memory (RRAM). First principles calculation was performed to investigate the band structure, density of states, the oxygen vacancy formation energy and the migration barriers energy of pure ZrO₂ and Au doped ZrO₂, and we analyzed the impact of Au doping in ZrO₂-based RRAM. It was found that the localized impurity band at the Fermi level appeared in forbidden band and the band gap was significantly reduced in Au doped ZrO₂, which improved the conductivity of ZrO₂. By doping Au in ZrO₂, the formation energy and the migration barriers energy of oxygen vacancy were significantly reduced, indicating that it was beneficial to the formation and migration of oxygen vacancy and decreased the forming voltage and the set voltage of ZrO₂-based RRAM. The electron localization function was used to study the [001] direction oxygen vacancy cluster of ZrO₂ supercell with an Au doped element. The results showed that the oxygen vacancy around the impurity formed an ordered conductive filament in the [001] direction.

ZrO₂, first-principles, oxygen vacancy, doping effect, RRAM

doi: [10.1360/N092017-00418](https://doi.org/10.1360/N092017-00418)