

铁酸铋薄膜的阻变效应和导电机理

朱 慧¹, 张迎俏¹, 汪鹏飞¹, 白子龙², 孟 晓¹, 陈月圆¹, 祁 琼³

(1. 北京工业大学电子信息与控制工程学院, 北京 100124;

2. 复旦大学微电子学院, 上海 200433; 3. 中国科学院半导体研究所光电子器件国家工程研究中心, 北京 100083)

摘 要: 针对脉冲激光沉积法制备的铁酸铋薄膜展开研究, 利用电流-电压(I - V)特性曲线表征样品的阻变现象, 对样品施加不同极性、大小的电压, 其 I - V 曲线呈现出不同高低阻值的变化。通过对 I - V 曲线拟合, 发现样品的导电机理符合空间电荷限制电流。结合正向电压下从高阻到低阻的转变, 负向电压下从低阻到高阻的转变规律, 验证样品的阻变效应符合陷阱能级的填充和脱陷, 即陷阱能级的填充程度不同导致电极与铁酸铋界面势垒高度不同从而导致薄膜阻值的变化。

关键词: 阻变效应; 导电机理; 陷阱填充与脱陷; 空间电荷限制电流

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2017)04-0467-05

网络出版时间: 网络出版地址:

Resistive Effect and Conduction Mechanism of BiFeO₃ Thin Films

ZHU Hui¹, ZHANG Yingqiao¹, WANG Pengfei¹, BAI Zilong², MENG Xiao¹, CHEN Yueyuan¹, QI Qiong³

(1. The College of Electronic Information and Control Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124;

2. The College of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433;

3. National Engineering Research Center for Optoelectronics Devices, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Abstract: The resistive switching behavior of BiFeO₃ thin film prepared *via* pulsed laser deposition was investigated. The Current-Voltage (I - V) curves were measured at different voltages. The resistance changes from high value to low value at a positive voltage, and the resistance changes from low value to high value at a negative voltage. The space charge limited (SCL) conduction mechanism was analyzed through the fitting of the I - V curve. The resistive effect is attributed to the electric field induced carrier trapping and detrapping, which results in the variation of the Schottky barrier height at the interface between the film and the electrode.

Keywords: resistive effect; conduction mechanism; trapping and detrapping; space charge limited (SCL) conduction

作为下一代最具潜力的非挥发性存储器之一的阻变存储器, 因其低功耗、高存储密度、快存储速度、不易被干扰、结构简单等优势而受到广泛关注。目前, 已在多种氧化物构成金属-氧化物-金属电容结构中发现阻变现象, 如钙钛矿结构氧化物 SrZrO₃、SrTiO₃ 和 BiFeO₃ 等^[1-3]。铁酸铋(BiFeO₃, BFO)是目前发现的唯一在室温以上同时表现出铁电性和铁磁性的材料, Curie 温度(约 1 103 K)和 Neel 温度(约 643 K)高^[4], 具有良好的电学和阻变特性, 成为可

应用于非挥发性铁电阻变存储器的材料之一。利用 BFO 制作的存储器, 可通过施加不同的脉冲电压调节高低阻态之间的转换, 以达到存储的目的, 并且能够显著增加存储密度而不增加存储器尺寸。

BFO 的禁带宽度约为 2.67 eV, 亲和能 χ 约为 3.3 eV, 其功函数约为 4.7 eV^[5]。当选择功函数大于 BFO 的金属电极时, 电子会从 BFO 向金属电极迁移, 直到金属和 BFO 拥有相同的 Fermi 能级, 失去电子的正电荷在 BFO 表面形成一个耗尽区, 从而在接

收稿日期: 2016-06-27。 修订日期: 2016-12-21。

基金项目: 国家自然科学基金(61201046, 61306057); 北京市自然科学基金(4162013, 2132023); 北京市博士后工作经费资助项目(2015ZZ-33); 北京市教委科技计划一般项目(KM201610005005); 教育部留学回国人员科研启动基金。

第一作者: 朱 慧(1980-), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2016-06-27. Revised date: 2016-12-21.

First author: ZHU Hui (1980-), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhuhui@bjut.edu.cn

触面形成 Schottky 势垒。目前,研究者提出了多种机制以解释 BFO 薄膜中的高低阻转变,包括导电细丝的形成/断裂,陷阱电荷的捕获和脱陷,铁电隧穿,极化调节 Schottky 势垒等^[6-11]。在大多数理论中,金属-氧化物界面在阻变反转中都起到了至关重要的作用。Shen 等^[12]发现,用钨取代铂作为上电极会大大提高 BFO 的阻变反转行为。Jiang 等^[9]认为阻变效应是由于陷阱电荷的捕获和释放。还有一些学者认为极化状态的改变引起了阻态的改变^[10]。因此,阻变转换效应的起源仍然有争议,而且根据 BFO 薄膜制备工艺的不同,BFO 薄膜的阻变行为也是多种多样的。多种不同的阻变机制可能共存于同一样品的阻变过程中,不同的机制也可能在不同的条件下占主导地位^[11]。

本工作主要通过 Au/BiFeO₃/SrRuO₃ 电容存储结构的电流-电压(*I-V*)特性曲线的测量和拟合分析,对 BFO 铁电薄膜的导电机理进行了深入的研究,探讨了 BFO 的阻变效应的产生机制。

1 实验

1.1 样品制备

首先,利用脉冲激光沉积法(pulsed laser deposition, PLD)在 SrTiO₃ 单晶衬底上制备厚度为 35 nm 的 SrRuO₃(SRO)下电极,本底真空度为 3×10^{-4} Pa、氧气压 10 Pa,沉积温度 645 °C,激光能量密度为 1.5 J/cm²,激光中心波长为 348 nm,脉冲频率为 3 Hz,能量为 300 mJ/pulse,重复 1 800 次。然后,利用 PLD 在 SRO 下电极上制备厚度为 300 nm 的单晶 BFO 铁电薄膜,本底真空度 3×10^{-4} Pa、氧分压 10 Pa,沉积温度 615 °C,能量密度 1.5 J/cm²,激光中心波长 348 nm,脉冲频率 6 Hz,能量 300 mJ/pulse,重复 36 000 次。最后,采用溅射法制备尺寸为 90 μm×90 μm、厚度为 150 nm 的 Au 上电极,工艺条件为:Ar 气压 15 Pa,沉积温度 300 °C。

1.2 测试与表征

利用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析样品的晶相结构,所用射线为 Cu K_α 射线, $\lambda=0.15406$ nm, 2θ 扫描范围 10°~80°,步长 0.02°。

I-V 曲线测量在屏蔽良好的探针台上进行,利用 Agilent B1500A 型半导体参数分析仪在室温下测得。*I-V* 曲线测试前,利用 Radiant Premier Workstation 型铁电测试仪给样品施加一个大于 BFO 矫顽电场的电压对样品进行预极化。定义,上电极为正电压时产生向下的极化为正极化,向下的电流

为正方向。

2 结果与分析

图 1 为样品的 X 射线衍射(XRD)谱。从图 1 可见, BFO 的(100)和(200)峰明显,且与底电极 SRO 的(200)峰晶向相同,表现出结晶性很好的(100)单晶特性,无任何杂相生成。图 1 中 Au 的强峰为 Au 电极形成。

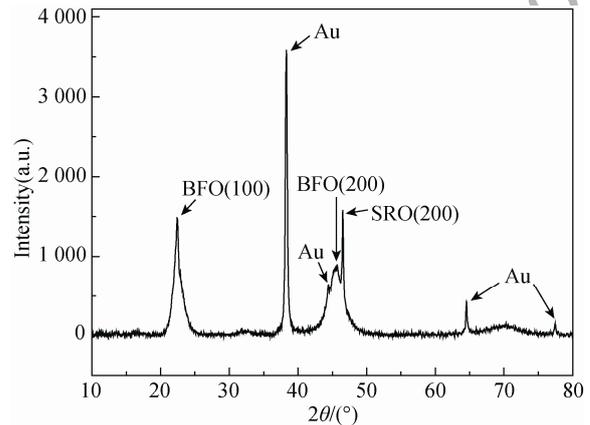
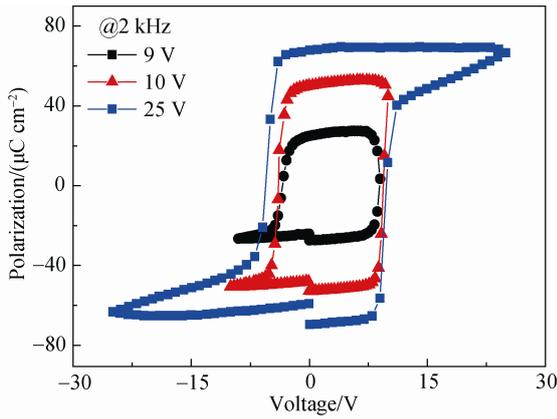


图 1 样品的 XRD 图谱分析

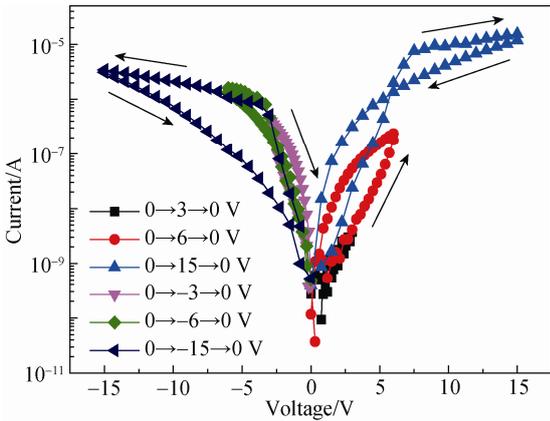
Fig. 1 The XRD spectrum of the sample

图 2a 为样品在不同电压下的极化(*P*)-电压(*V*)电滞回线。当电压大于正向矫顽场 9.0 V 时,开始出现电滞回线。对样品施加+25.0 V 的预极化电压,然后施加 0 V→ $-V_{max}$ →0 V 的测试电压和施加 -25.0 V 的预极化电压,然后施加 0→ V_{max} →0 V 的测试电压,得到图 2b 的电流(*I*)-*V* 曲线。从图 2b 可见,当电压分别小于 *P-V* 电滞回线所示正向矫顽场(+9.0 V)或负向矫顽场(-4.5 V)时,无论是正向电压还是负向电压下样品都是从高阻向低阻的转变;当电压大于正向矫顽场或负向矫顽场时,施加正向电压时 *I-V* 曲线呈现从高阻向低阻的转变,施加负向电压时 *I-V* 曲线则是稳定地从低阻向高阻的转变。

在 5 次反复测试中得到重复性良好的 *I-V* 曲线,分别选取小于矫顽场和大于矫顽场的 *I-V* 曲线进行 Fowler-Nordheim(FN)隧穿机制、Poole-Frenkel(PF)发射机制、Schottky 发射机制、空间电荷限制导电(space charge limited conduction, SCLC)等 4 种导电机制的拟合,研究样品的导电机制。结果发现,样品的导电机制符合 SCLC 导电机制。图 3 为 $\log I$ 对 $\log V$ 的曲线。由图 3 可见, SCLC 主要分为若干个阶段。



(a) *P*-*V* hysteresis loops



(b) *I*-*V* curves

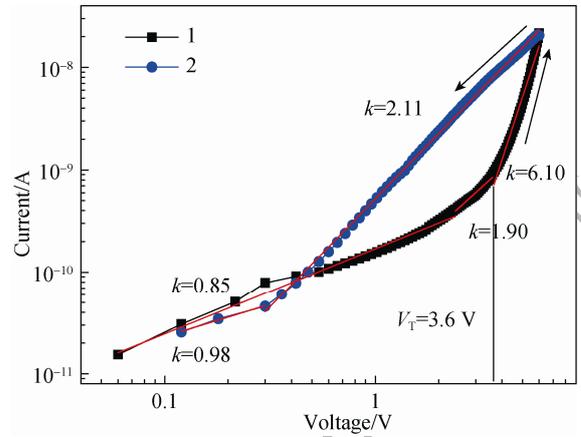
图 2 BiFeO₃ 样品的 *P*-*V* 电滞回线与 *I*-*V* 特征曲线

Fig. 2 Polarization-voltage (*P*-*V*) hysteresis loops and current (*I*)-*V* curves of BiFeO₃ sample

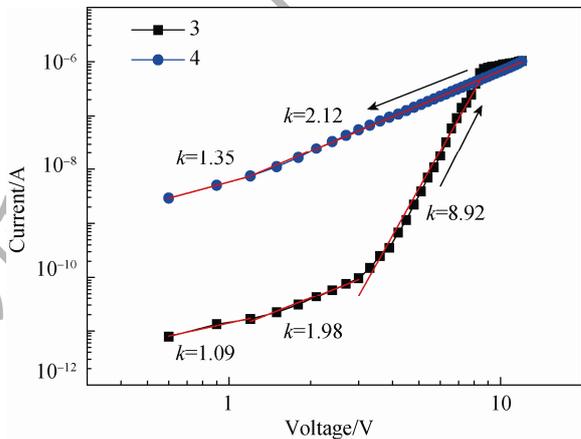
首先分析 $0 \rightarrow V_{\max}$ 的曲线 1 和 3。电压小于 2.0 V 时，由于注入载流子的数量小于样品本身热激发载流子的数量，样品属于 Ohmic 导电，斜率 $k=1.00$ ；当电压增大到 2.0~3.6 V 时，在曲线 1 和 3 上分别拟合出了斜率约为 2.00 的部分，对应于载流子填充浅能级陷阱区。随着电压的继续增大，曲线 1 和 3 呈现出斜率分别为 6.10 和 8.92 的指数增长，此时对应于载流子陷阱填充限制区(trap filled limit, TFL)。随着电压的继续增大至陷阱能级全部填充完毕，SCLC 过程符合 Child 方程^[8,15-16]： $J_{\text{SCL}} = (9\mu\epsilon_0\epsilon_r E^2) / (8d)$ (其中： μ 为载流子迁移率； ϵ_0 为真空介电常数； ϵ_r 为相对介电常数； E 为电场强度； d 为薄膜厚度)。此时，对应于无陷阱状态，经过类 Ohmic 区，斜率最终为 2.00。

曲线 2 和曲线 4 为 $V_{\max} \rightarrow 0$ V 的测试结果。电压大于 Ohmic 区时，2 条曲线表现出斜率为 2.00 的线性，随着电压降低到 Ohmic 区，斜率由 2.00 变为 1.00，导电机制从空间电荷限制电流变为 Ohmic 导

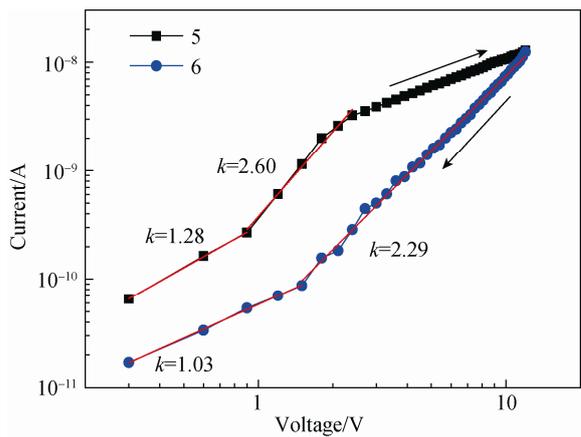
电。整个 $0 \rightarrow V_{\max} \rightarrow 0$ V 曲线符合 Ohmic→SCLC(浅能级陷阱填充区域)→TFL→SCLC(服从 Child 方程)→Ohmic 导电^[15,16]。



(a) Positive voltage $0 \rightarrow 6.0 \rightarrow 0$ V



(b) Positive voltage $0 \rightarrow 12.0 \rightarrow 0$ V



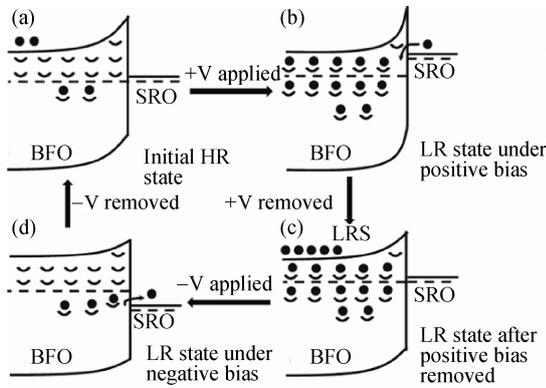
(c) Negative voltage $0 \rightarrow -12.0 \rightarrow 0$ V

图 3 浅能级陷阱填充区域的电流 *I*-*V* 曲线及其拟合
Fig. 3 The fitting of the *I*-*V* curves through the SCLC conduction mechanism under different sweeping voltage

曲线 5 和曲线 6 为对样品施加负压扫描，如图 3c 所示，在 $0 \rightarrow V_{\max}$ 时，薄膜同样呈现 SCLC 导电

机制。当电压从 $-V_{max}$ 下降时, 陷阱里捕获的电子被释放出来, 薄膜中陷阱增多, 导电机理由陷阱能级全部填充、符合 Child 方程的空间电荷限制导电转变为浅能级填充控制的空间电荷限制导电, 薄膜相应的从低阻态向高阻态的转变。

结合 BFO 导电机理的研究, BFO 薄膜的阻变效应可以从薄膜中陷阱的填充和脱陷加以考虑。一般认为, 由于氧空位等缺陷的存在, BFO 样品为 n 型导电, Au 和 SRO 的功函数分别为 5.1 和 5.2 eV^[17-19], 大于 BFO(4.7 eV), 所以在初始态, BFO 界面处的电子流向电极, 在 BFO/电极接触表面形成 Schottky 势垒, 同时形成大量“可俘获状态”陷阱, 如图 4a 所示。当样品施加正向电压时为陷阱捕获电荷的过程, 陷阱被电荷填充, BFO 的准 Fermi 能级向导带移动, 如图 4b 所示。从而降低界面接触势垒, 使得更多的载流子流入到 BFO 晶格中参与导电, 从而达到低阻态^[8-9,20]; 被填充的陷阱即使在去掉外加电压后也几乎全部保持填充状态, 直至负向外加电压施加到样品上, 如图 4c 所示。样品的负向电压充当 reset 的过程, 当给样品施加负向电压时陷阱电荷被释放, 为陷阱电荷的脱陷过程, 使准 Fermi 能级降低, 界面接触势垒升高, 此时表现为高阻态, 如图 4d 所示。



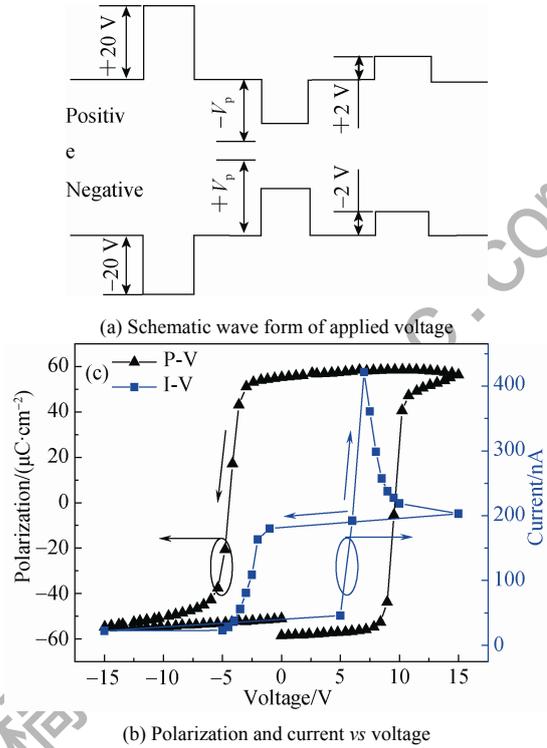
HR: high resistive; LR: low resistive

图 4 不同阻态时样品的能带结构示意图

Fig. 4 Energy band structure of samples at different resistive state

为了探究 BFO 薄膜阻变效应与极化的关系, 将图 5 所示的波形施加在样品上。首先给样品施加正向 20.0 V 或负向-20.0 V 预极化, 然后施加与预极化反向的 V_p , 使样品极化到不同的状态, 最后用 2.0 V 的测试电压分别去读取不同极化状态下的电流。图 5c 所示, 对比发现, 对应极化态的电流呈现一定的极化依赖性, 但是变化趋势并不完全一致, 其 $I-V$ 曲线由高阻向低阻转变的电压要小于 $P-V$ 回

线的矫顽场, 表明 BFO 样品的阻变机制可能受到极化调控势垒控制, 但仍是陷阱的捕获和脱陷为主, 电流导电机理为陷阱控制空间电荷限制电流。



(b) Polarization and current vs voltage

图 5 不同电压时的极化强度与电流的变化

Fig. 5 Polarization and current as function of applied voltage

最后通过测量样品不同阻态下的 $I-t$ 曲线表征了样品的稳定保持特性。如图 6 所示, 测试读取电压为 +3.0 V, 在测试长达 2 000 s 的时间里, 高阻态(high resistance state, HRS)和低阻态(low resistance state, LRS)电流都只有微小的变化, 且随着时间的变长曲线变化趋于平缓, 阻值基本保持不变, 具有良好的稳定性。相比较读取电流本身的大小, 电流变化值基本可以忽略, 且即使电流略有下降, 高低阻的比值也仍可达到 10^2 以上, 足够存储器应用的分辨率。

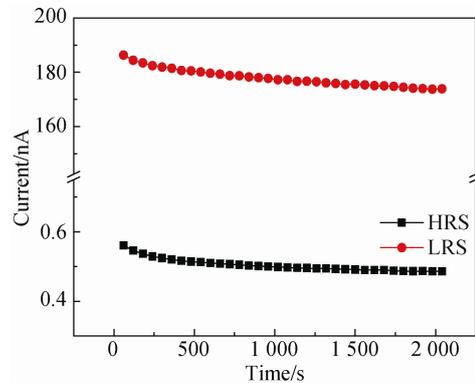


图 6 高阻态(HRS)和低阻态(LRS)随时间的变化

Fig. 6 Time stability of high resistive state (HRS) and low resistive state (LRS)

3 结论

1) 电压小于矫顽场时, BiFeO_3 呈现出从高阻向低阻的转变; 电压大于矫顽场时, 施加负压时呈现出稳定的从低阻向高阻的转变, 施加正压时呈现出高阻向低阻的转变。

2) 无论是大电压还是小电压下, BiFeO_3 的导电机制均为空间电荷限制导电 SCLC 机制, 阻变效应主要是由陷阱的填充和脱陷引起的 BFO 与电极界面势垒变化所致。

3) BiFeO_3 的高阻态和低阻态具有良好的保持特性, 随着时间延长其下降变化趋于平缓。

参考文献:

- [1] YIN K, LI M, LIU Y, et al. Resistance switching in polycrystalline BiFeO_3 thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(4): 042101(1–3).
- [2] MUENSTERMANN R, MENKE T, DITTMANN R, et al. Coexistence of filamentary and homogeneous resistive switching in Fe-doped SrTiO_3 thin-film memristive devices[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(43): 4819–4822.
- [3] YANG J J, PICKETT M D, LI X, et al. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices[J]. *Nat Nano*, 2008, 3(7): 429–433.
- [4] WANG J, NEATON J B, ZHENG H, et al. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures[J]. *Science*, 2003, 299(5613): 1719–1722.
- [5] MOUBAH R, ROUSSEAU O, COLSON D, et al. Photoelectric effects in single domain BiFeO_3 crystals[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(22): 4814–4818.
- [6] LI M, ZHUGE F, ZHU X, et al. Nonvolatile resistive switching in metal/La-doped BiFeO_3/Pt sandwiches[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(42): 425202.
- [7] CHANTHBOUALA A, CRASSOUS A, Garcia V, et al. Solid-state memories based on ferroelectric tunnel junctions[J]. *Nature Nano*, 2012, 7(2): 101–104.
- [8] ZHU Y, LI M, ZHOU H, et al. Nonvolatile bipolar resistive switching in an $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3/\text{In}$ device[J]. *J Phys D*, 2012, 45(37): 375303.
- [9] JIANG X L, ZHAO Y G, ZHANG X, et al. Trap state controlled bipolar resistive switching effect and electronic transport in $\text{LaAlO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ heterostructures[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(23): 233501.
- [10] JIANG A Q, WANG C, JIN K J, et al. A Resistive Memory in Semiconducting BiFeO_3 Thin-Film Capacitors[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(10): 1277–1280.
- [11] LIN Y B, YAN Z B, LU X B, et al. Temperature-dependent and polarization-tuned resistive switching in $\text{Au}/\text{BiFeO}_3/\text{SrRuO}_3$ junctions[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(14): 143503.
- [12] SHEN W, DITTMANN R, BREUER U, et al. Improved endurance behavior of resistive switching in $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ thin films with W top electrode[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(22): 222102.
- [13] LI J, DONG X, CHEN Y, et al. Space-charge-limited leakage current characteristics influenced by field-dependent permittivity in high dielectric constant and ferroelectric thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(21): 2905.
- [14] SHARMA H B, SARMA H N K, MANSINGH A. Fatigue in sol-gel derived barium titanate films[J]. *J Appl Phys*, 1999, 85(1): 341–346.
- [15] SHANG D S, WANG Q, CHEN L D, et al. Effect of carrier trapping on the hysteretic current-voltage characteristics in $\text{Ag}/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Pt}$ heterostructures[J]. *Phys Rev B*, 2006, 73(24): 245427.
- [16] CHEN X, WU G, JIANG P, et al. Colossal resistance switching effect in $\text{Pt}/\text{spinel-MgZnO}/\text{Pt}$ devices for nonvolatile memory applications[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(3): 033501.
- [17] CLARK S J, ROBERTSON J. Band gap and Schottky barrier heights of multiferroic BiFeO_3 [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(13): 132903.
- [18] FANG X, KOBAYASHI T. Study of pulsed laser deposition of RuO_2 and SrRuO_3 thin films[J]. *Appl Phys A*, 1999, 69(1): S587–S590.
- [19] MOUBAH R, ROUSSEAU O, COLSON D, et al. Photoelectric effects in single domain BiFeO_3 crystals[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(22): 4814–4818.
- [20] KIM K M, CHOI B J, LEE M H, et al. A detailed understanding of the electronic bipolar resistance switching behavior in $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ structure[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(25): 254010.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



朱慧(1980–), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师。2003年毕业于中国矿业大学(北京)材料科学与工程专业, 获得学士学位。2005年毕业于剑桥大学材料专业, 获得硕士学位。2010年毕业于剑桥大学电子工程专业, 获得博士学位。2011年开始在北京工业大学工作, 主要研究领域为新型非挥发性存储器(铁电薄膜存储器、阻变存储器等), 新型半导体器件可靠性机理等, 主持国家自然科学基金青年项目等多个省部级基金项目, 目前在相关方面发表 SCI 检索论文 20 余篇。