

外延铁酸铋薄膜的阻变存储性能

李奕瑄, 张 萌, 孙志旺, 于笑妍, 王沛洋, 周 斌, 魏东蕊, 侯志青, 宋建民, 王云明*

河北农业大学理学院, 河北 保定

收稿日期: 2022年4月28日; 录用日期: 2022年5月20日; 发布日期: 2022年5月27日

摘 要

采用磁控溅射法, 以(001)取向钛酸锶 SrTiO_3 (STO)单晶基片为衬底, 镧锶钴氧 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO)为底电极, 铁酸铋 BiFeO_3 (BFO)为铁电介质构架了 $\text{Pt}/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3/\text{SrTiO}_3$ (Pt/BFO/LSCO/STO)异质结阻变存储器。X射线衍射证实了BFO (001)的外延结构, 摇摆曲线表明随着厚度的增大BFO的结晶质量增大。研究BFO薄膜厚度对Pt/BFO/LSCO异质结阻变效应的影响, 结果表明, 200 nm BFO薄膜开始出现阻变效应, 随着厚度的增大, 阻变效应所需要的电压相应增加, 高阻/低阻的比值增大。此外, 300 nm厚度下, 阻变效应随着外加电压增大, Pt/BFO/LSCO异质结阻变效应更加显著, 且5 V工作电压下, 高阻/低阻的比值达到最大。

关键词

阻变效应, 异质结, 铁酸铋, 磁控溅射

Resistance Storage Properties on Epitaxial Bismuth Ferrite Thin Films

Yixuan Li, Meng Zhang, Zhiwang Sun, Xiaoyan Yu, Peiyang Wang, Bin Zhou, Dongrui Wei, Zhiqing Hou, Jianmin Song, Yunming Wang*

College of Science, Hebei Agricultural University, Baoding Hebei

Received: Apr. 28th, 2022; accepted: May 20th, 2022; published: May 27th, 2022

Abstract

Using the magnetron sputtering method, the (001) oriented strontium titanate SrTiO_3 (STO) single crystal substrate is used as the substrate, the lanthanum strontium cobalt oxide $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO) is used as the bottom electrode and the bismuth ferrite BiFeO_3 (BFO) is used as the ferroelectric medium, constructed $\text{Pt}/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3/\text{SrTiO}_3$ (Pt/BFO/LSCO/STO) heterostructure resistance

*通讯作者。

memory. X-ray diffraction confirmed the epitaxial structure of BFO (001), and the rocking curve indicated that the crystal mass of BFO increased with increasing thickness. The effect of BFO film thickness on the Pt/BFO/LSCO heterostructure resistance effect was studied, and the results showed that the 200 nm BFO film began to exhibit a resistance effect, and with the increase of thickness, the voltage required for the resistance effect increased accordingly, and the ratio of high resistance/low resistance increased. In addition, at a thickness of 300 nm, the resistance effect increases with the applied voltage, the Pt/BFO/LSCO heterostructure resistance effect is more significant, and the high-impedance/low-impedance ratio reaches the maximum at 5 V operating voltage.

Keywords

Resistance Effect, Heterostructure, Bismuth Ferrite, Magnetron Sputtering

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

信息的流通和存储随着现代科技的发展变得尤为重要, 便捷高效并且可以进行集成化和小型化的存储设备可被广泛地运用于各种高新技术产业, 而其中铁电材料则可以应用于包括光伏, 信息存储在内的多种领域。铁电材料在不同领域的应用, 已经成为了当前的研究热点[1] [2] [3]。铁酸铋 BiFeO_3 属于钙钛矿结构, 其微观构造为 ABO_3 型。Valasek 等研究了 BFO 的结构和电学性能, 发现其具有卓越的铁电性能、压电性能和介电性能等性质, 表现出超高速的读写速度和极低的能耗等突出的优点, 其制备出的铁电材料薄膜, 足以成为代替硅基存储器的材料[4] [5] [6]。另外, 钙钛矿结构具有特殊的相变作用。相变作用使得铁酸铋材料的晶胞结构发生畸变变为菱方畸形或三方层状钙钛矿结构[7] [8] [9]。铁酸铋材料在处于比室温较高的温度时, 不仅可以测量出铁电性, 也可以测量出反铁磁性, 其具有的 SCLC 导电的特殊机制和电致阻变效应以及储能密度效应也在信息存储方面具有优势[10] [11], 利用 BFO 制作的存储器, 其铁电效应用于存储能够显著增加存储数据而不增加存储器尺寸, 降低功耗且易于集成。并且, 外延结构单晶的铁电材料薄膜要更优异于多晶或非晶铁电材[12] [13]。如今 BFO 薄膜已经有很多方面的研究, 但采用偏轴磁控溅射法制备的 BFO 薄膜的研究并不深入, 而且对单晶钛酸锶 SrTiO_3 基片上生长制备的 BFO 薄膜研究方向更为稀少, 并且 BFO 薄膜在结构上无法避免的界面问题、在产品小型化时产生的尺寸效应问题、在生产中存在的兼容性问题等仍未得到解决。特别是以镧锶钴氧 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 为底电极, 研究厚度对 BFO 薄膜阻变性能的影响未见报道, 因此本论文通过磁控溅射法构架了 Pt/BFO/LSCO/STO 异质结阻变存储器, 研究了 BFO 薄膜的阻变存储性能存在重要应用意义。

2. 实验

采用偏轴磁控溅射技术制备 Pt/BFO/LSCO/STO 异质结薄膜, 具体步骤如下: 首先清洗基片表面, 将 STO 基片(合肥科晶)放入丙酮(天津恒兴)中, 利用超声波清洗 10 min, 再将其放入无水乙醇(天津恒兴)中, 利用超声波清洗 10 min。然后将基片迅速放入磁控溅射仪的真空腔中。通过机械泵将样品所在腔体中的真空度抽至 5 Pa 以下, 再用分子泵将真空度抽至 2.0×10^{-4} Pa 以下。用偏轴磁控溅射技术在 STO 基片上外延生长厚度约 70 nm 的 LSCO 薄膜, LSCO 薄膜条件如下: 采用纯度为 99.99% 的 LSCO 靶材(合肥科晶), 氩气(Ar)和氧气(O_2)流量为 100 mL/min, 且保持 Ar: O_2 体积比为 3:1; 射频功率大小为 70 W; 压强保持为

1.4 Pa。靶材预溅射 20 min，在 550℃下，正式溅射 40 min。制备成功 LSCO 薄膜后，开始制备 BFO 薄膜：采用纯度为 99.99%的 BFO 靶材(合肥科晶)，关闭氧气，调节氩气流量为 50 mL/min，提高并保持压强为 2 Pa，升高温度至 750℃，将射频功率大小设定为 50 W，进行不同时间的溅射，以便得到基片上不同厚度的 BFO 薄膜。随后在已经长成的 BFO/LSCO/STO 异质结上利用掩模技术镀一层 Pt 电极，其生长条件为：压强 1.4 Pa，长成的电极面积为 $7.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ ，在电极长成之后将样品放置到快速退火炉当中，使样品在 550℃环境退火大约 1 min，最后得到试验样品。

3. 结果与讨论

3.1. Pt/BFO/LSCO/STO 异质结的结构表征

使用 X 射线衍射仪(XRD TD3700 辽宁丹东通达)测试 BFO 薄膜的结晶质量。如图 1 所示为 BFO/LSCO/STO 的衍射图谱， 20° 到 80° 扫描区间内出现了铁酸铋和镧锶钴氧以及钛酸锶的(001)和(002)和(003)的特征峰，同时衍射峰和钛酸锶(001)衍射峰晶向保持同向，即利用镧锶钴氧底电极作为基片生长的铁酸铋薄膜是在 STO (001)方向上外延生长的，同时，随着测量的薄膜厚度的增加，铁酸铋结构中 BFO/LSCO/STO 的(001)、(002)、(003)峰值也在不断升高。图 1 是厚度不一致的铁酸铋(BFO)薄膜的摇摆图像，利用图像中的数据可以得知，随着 BFO 薄膜厚度的增加，其半波宽(FWHM)也在不断减小，即薄膜质量随着薄膜厚度的增加也在不断改变。

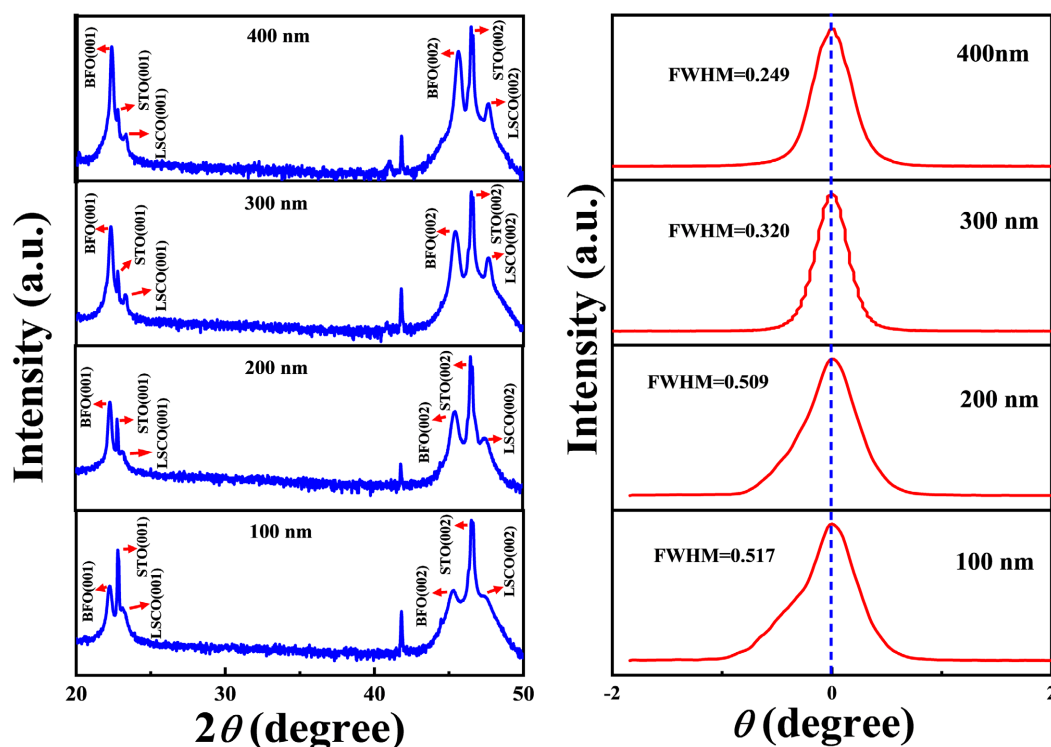


Figure 1. BFO film XRD diffraction pattern and rocking image
图 1. BFO 薄膜 XRD 衍射图谱及摇摆图像

3.2. 不同厚度及同一厚度不同电压对 BFO 薄膜阻变效应的影响

3.2.1. 厚度对铁酸铋薄膜阻变性能的影响

使用 I-V 测试仪(KEITHLEY 2601B 美国)扫描的方式来测试不同厚度的 BFO 薄膜的 I-V 关系，得

到阻变效应曲线。图 2 是厚度 100 nm、200 nm、300 nm、400 nm 的 I-V 变化曲线，通过图像可以看出，100 nm 厚度的薄膜没有阻变效应，200 nm、300 nm、400 nm 厚度的薄膜随着厚度的增加，产生阻变效应所需要的电压由 4 V 提高到 6 V，负向电压时的最大电流由负 5 V 提高到负 2 V，正向电压的最大电流由负 6.5 V 提高到负 3.5 V，电压为 0 V 时电流从负 10 V 提高到负 7 V，且高阻态与低阻态之间的比值变大。可以看出薄膜厚度的不同会对阻变效应产生一定影响。

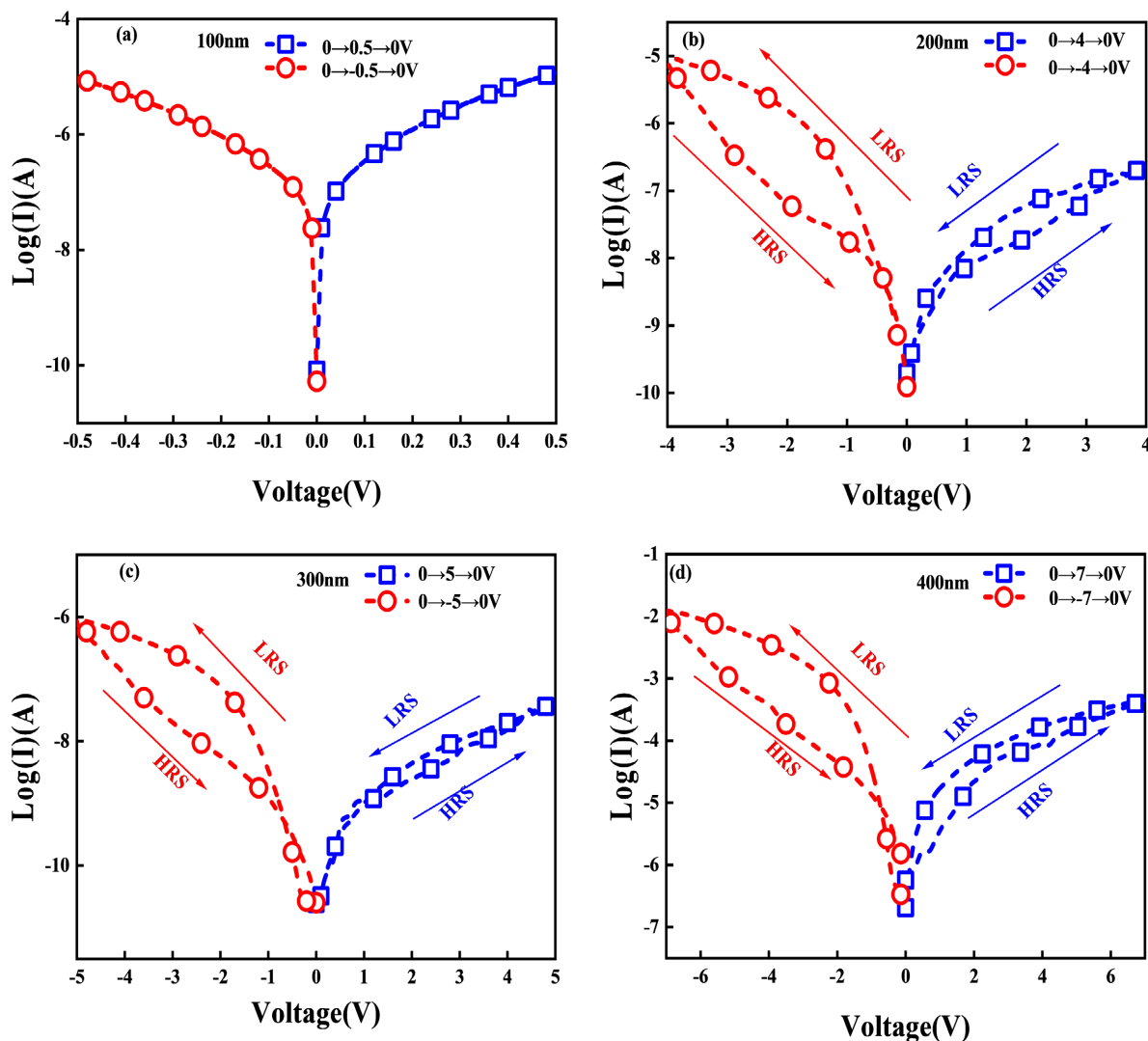


Figure 2. (a) 100 nm BFO film resistance effect; (b) 200 nm BFO film resistance effect; (c) 300 nm BFO film resistance effect; (d) 400 nm BFO film resistance effect

图 2. (a) 100 nm BFO 薄膜阻变效应; (b) 200 nm BFO 薄膜阻变效应; (c) 300 nm BFO 薄膜阻变效应; (d) 400 nm BFO 薄膜阻变效应

3.2.2. 电压对铁酸铋薄膜阻变性能的影响

本次实验采用 I-V 测试仪扫描电压的方式来测量 300 nm 厚度的 BFO 薄膜在不同电压下的阻变效应。图 3 是 300 nm 厚度的铁酸铋薄膜在循环扫描电压下对电流值作对数取值的 $\log(I)$ V 的阻变图像，由图 3 可知，同一薄膜厚度时，随着外加电压从 2 V 增加至 5 V，薄膜阻变效应也越来越明显，同时负向电压时 $\log(I)$ 的最大值由负 8 V 提高到负 6 V，正向电压时电流最大值由负 9 V 提高到负 7.5 V，高阻

态与低阻态之间的比值在变大。可以看出当薄膜厚度一致时，施加电压的不同对薄膜的阻变效应也存在一定的影响。

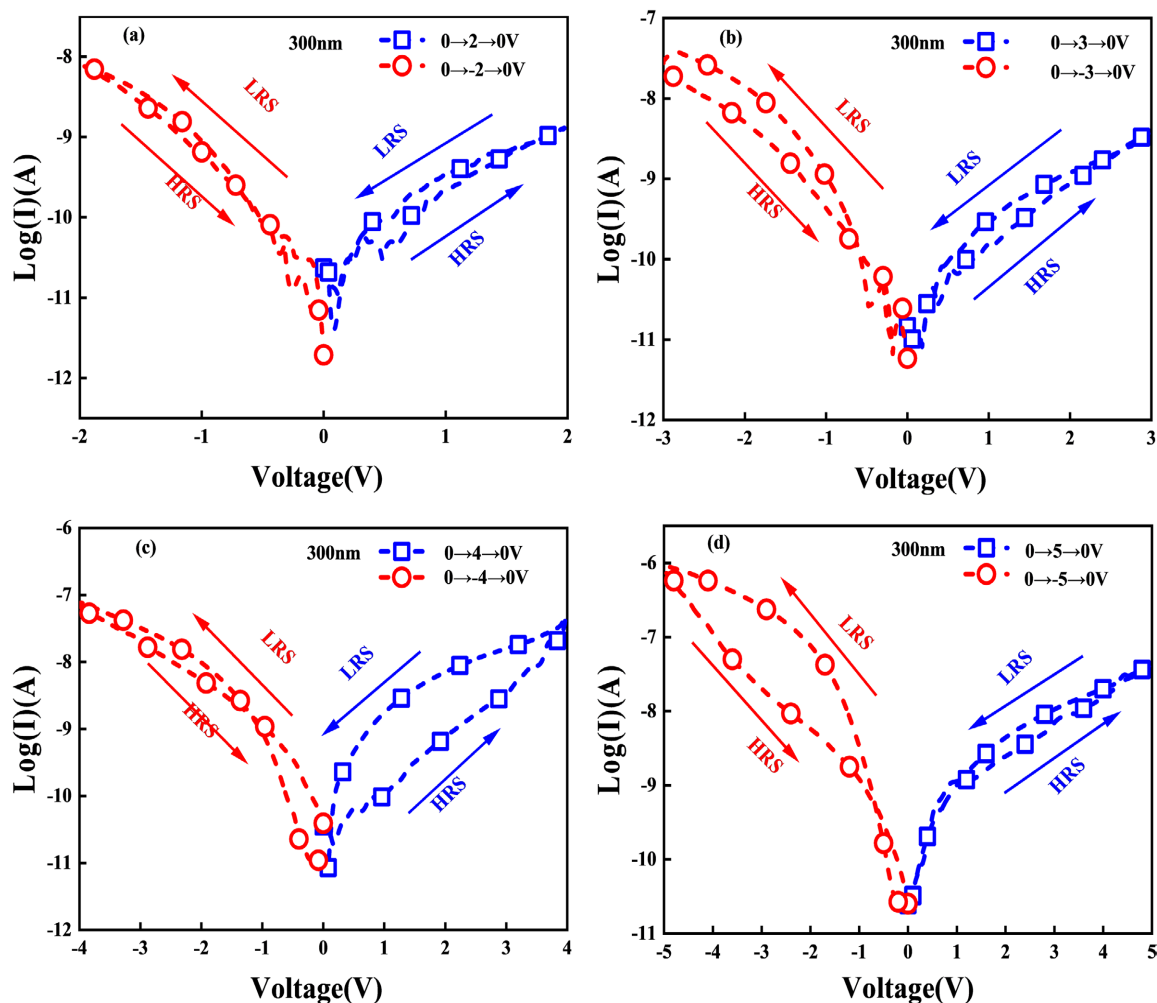


Figure 3. Resistance effect of BFO films at different voltages: (a) 2 V; (b) 3 V; (c) 4 V; (d) 5 V

图3. 不同电压下 BFO 薄膜的阻变效应: (a) 2 V; (b) 3 V; (c) 4 V; (d) 5 V

4. 结论

本文采用偏轴磁控溅射技术在 STO (001) 外延基片上制备了 Pt/BFO/LSCO/STO 异质结，分析了厚度及电压对铁酸铋薄膜的阻变效应产生的作用。XRD 衍射证明了 LSCO 底电极和 BFO 薄膜在 STO (001) 方向上外延生长；XRD 衍射的摇摆曲线得出，随着薄膜厚度的增加，薄膜质量也在不断改变。利用 LCR 测试仪研究了 BFO 薄膜厚度对 Pt/BFO/LSCO 异质结阻变效应的影响，数据结果表明 Pt/BFO/LSCO 的阻变效应强烈依赖于 BFO 厚度，100 nm 时未呈现出阻变效应，而 200 nm、300 nm、400 nm 时阻变效应较为明显，且随着厚度的增加，产生阻变效应所需要的电压由 4 V 提高到 6 V，负向电压时的最大电流由负 5 V 提高到负 2 V，正向电压的最大电流由负 6.5 V 提高到负 3.5 V，电压为 0 V 时电流从负 10 V 提高到负 7 V，高阻态与低阻态的比值越大。此外，工作电压对 Pt/BFO (300 nm)/LSCO 异质结阻变效应影响显著，由 2 V→5 V 随着电压的增加，阻变效应越来越明显，5 V 时高阻/低阻比值达到最大。该研究结果可为易集成化与小型化的铁电阻变存储器的制备与应用提供相应实验数据。

基金项目

河北农业大学自主培养博士科研启动经费(PY201809, PY2021005, PY2021012); 河北农业大学师生协同项目(2021-BHXT-20); 河北农业大学创新创业训练计划项目(S202110086039, 2020259, 2022164)。

参考文献

- [1] You, L., Zheng, F., Fang, L., *et al.* (2018) Enhancing Ferroelectric Photovoltaic Effect by Polar Order Engineering. *Science Advances*, **4**, 3438. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat3438>
- [2] Sharma, P., Zhang, Q., Sando, D., *et al.* (2017) Nonvolatile Ferroelectric Domain Wall Memory. *Science Advances*, **3**, Article ID: 1700512. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700512>
- [3] Manipatruni, S., Nikonov, D.E., Lin, C.-C., *et al.* (2018) Voltage Control of Unidirectional Anisotropy in Ferromagnet-Multiferroic System. *Science Advances*, **4**, 4229. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat4229>
- [4] Yang, F., Liu, F., Ji, F., *et al.* (2020) Origin of Resistive-Switching Behaviors of Chemical Solution Deposition-Derived BiFeO₃ Thin-Film Memristors. *Materials Advances*, **1**, 2117-2123. <https://doi.org/10.1039/D0MA00488J>
- [5] 王慧, 徐萌, 郑仁奎. 二维材料/铁电异质结构的研究进展[J]. 物理学报, 2020, 69(1): 181-204.
- [6] 肖长江, 窦志强. 钙钛矿铁电体在超高压下的相变研究进展[J]. 人工晶体学报, 2018(1): 199-204.
- [7] 耿文平, 乔骁骏, 穆继亮. 温度对(Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ 反铁电薄膜储能行为的影响[J]. 半导体技术, 2018, 43(11): 858-862.
- [8] 周浩, 高荣礼, 符春林. 铁酸铋薄膜光伏效应研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(7): 128-135.
- [9] Ning, S., Huberman, S.C., Zhang, C., *et al.* (2017) Dependence of the Thermal Conductivity of BiFeO₃ Thin Films on Polarization and Structure. *Physical Review Applied*, **8**, Article ID: 054049. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.054049>
- [10] 朱慧, 张迎俏, 汪鹏飞, 等. 铁酸铋薄膜的阻变效应和导电机制[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(4): 467-471.
- [11] 曹万强, 陈甘霖, 陈勇, 等. 铁电体的极化储能效应[J]. 中国科学: 技术科学, 2019, 49(8): 930-938.
- [12] Sando, D., Barthelemy, A. and Bibes, M. (2014) BiFeO₃ Epitaxial Thin Films and Devices: Past Present and Future. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **26**, Article ID: 473201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/47/473201>
- [13] Mukherjee, D., Hordagoda, M., Pesquera, D., *et al.* (2017) Enhanced Ferroelectric Polarization in Epitaxial (Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Thin Films Due to Low La Doping. *Physical Review B*, **95**, Article ID: 174304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.174304>