

铁酸铋薄膜在小于矫顽电压下的阻变机制

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: 为了研究利用脉冲激光沉积法制备于 SrTiO₃ 衬底上的 Au/BiFeO₃/SrRuO₃ 结构的阻变效应, 实验通过测量样品的 *I-V* 特性曲线来表征样品的阻态变化. 由于 BiFeO₃ 与 Au、SrRuO₃ 功函数的不同在 Au/BiFeO₃、BiFeO₃/SrRuO₃ 两个接触界面形成稳定的肖特基接触, 通过改变外部电压控制陷阱能级填充的程度可以改变肖特基势垒高度, 从而在施加电压小于矫顽电压时可以形成稳定的高低阻变化, 表现出最大可达 10³ 高低阻电流比的 *I-V* 特性曲线. 对 *I-V* 特性曲线进行不同导电机制的拟合表明: 小于矫顽电压下空间电荷限制电流起到了主导作用, 陷阱的填充与脱陷是主要的阻变机制.

关键词: 铁电阻变存储器; 阻变效应; 空间电荷限制电流; 陷阱填充

中图分类号: TB 34

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2017)03-0443-05

doi: 10.11936/bjtxb2016080028

Resistive Switching Effect of BiFeO₃ Thin Film Under the Voltage Below the Coercive Voltage

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

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

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

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

Abstract: To study the resistive effect of the Au/BiFeO₃/SrRuO₃ fabricated by the pulsed laser deposition on the SrTiO₃ substrate, the resistive effect was characterized by the *I-V* curves. Due to the different work function between BiFeO₃ and Au, BiFeO₃ and SrRuO₃, the stable Schottky contact was formed between the contact surface of Au/BiFeO₃ and BiFeO₃/SrRuO₃. The Schottky barrier height was changed by application of external voltage to control the filling status of trap levels. Results show that from the *I-V* curve the film displays the resistive switching behavior under the voltage below the coercive voltage, with the resistance ratio as large as three orders. Through the fitting of *I-V* curves by different conduction mechanisms, it is confirmed that the conduction of the film is dominated by the space charge limited current (SCLC). The trapping effect was proposed as the resistive switching mechanism for the BiFeO₃ thin film below the coercive voltage.

Key words: Fe-resistive random access memory; resistive switching effect; space charge limited current; trapping effect

收稿日期: 2016-08-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61201046); 北京市自然科学基金资助项目(4162013, 2132023)

作者简介: 朱 慧(1980—), 女, 副教授, 主要从事铁电薄膜、HEMT、微电子器件与集成电路可靠性方面的研究, E-mail: zhuhui@bjut.edu.cn

随着现代微电子技术和集成电路的不断进步,器件的集成度不断提高,器件的特征尺寸不断减小,基于电荷存储的传统非挥发性 Flash 随机存储器面临着物理和技术上极限的挑战^[1]. 阻变式存储器(resistive random access memory, RRAM)作为新一代存储器件,因其具有功耗低、存储密度高、存储速度快、不易被干扰、结构简单等优势受到广泛研究.

铁电材料具有铁电、压电、介电、热释电以及电光性能,在微电子、光电子、微机械等技术领域展示了重要的现实应用和潜在的应用前景,是当前国际高新技术领域研究的前沿与热点之一. 铁电材料在被不同的极化电压极化后的导电性呈现出很大的差异,从而利用其自发极化的转换来调节电阻的大小而被用作 RRAM 中. 区别基于控制、调节缺陷电荷进行高低阻转变的传统阻变存储器,基于铁电内部极化翻转控制高低阻转变的铁电阻变存储器可以更加稳定、快速、低功耗. 在众多的铁电材料中,铁酸铋 BiFeO_3 (BFO) 是目前发现的唯一在室温以上同时表现出铁电性和磁性的多铁性材料,且其较窄的禁带宽度(约 2.67 eV)为形成高低阻转变提供了更大的可能^[2],因此其成为应用于非挥发性铁电阻变存储器备受关注的材料.

现国内外对新型非挥发性 BFO 铁电阻变存储器进行了广泛而深入的研究. 众多研究表明,在存储器基本单元上电极/BFO/下电极的三明治结构中观察到了阻变现象. 到目前为止,一些例如极化调制阻变效应、导电细丝的形成/断裂、陷阱电荷的填充和脱陷等阻变机制被提出用于解释 BFO 薄膜中的阻变效应^[3-8].

然而,目前对铁电阻变效应的内部导电机理与阻变机制的解释仍存在争议,本文主要针对 BFO 薄膜的阻变效应展开研究,结合 BFO 的极化、 $I-V$ 电学性能分析铁电薄膜的导电机理,研究薄膜在低于矫顽电压下的电阻转变机制,以加深对其工作机理的理解.

1 实验材料及方法

实验所采用样品结构如图 1 插图所示. 衬底为 SrTiO_3 (STO); 下电极为采用脉冲激光沉积法(pulsed laser deposition, PLD)制得的 35 nm 厚的钌酸锶 SrRuO_3 (SRO),工艺条件为氧气压 10 Pa、温度 645 °C; 中间为采用 PLD 制得的 300 nm 厚的 BFO 铁电薄膜,工艺条件为氧气压 10 Pa、温度 615 °C; 上电极为采用溅射法制得的大小为 90 μm \times 90 μm 、厚度

为 150 nm 的 Au,工艺条件为氩气压 15 Pa、温度 300 °C.

对样品进行了 X 射线衍射实验,所用 X 射线衍射仪为德国 BRUKER 公司 D8 ADVANCE 型衍射仪. 所用射线为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$,在 2θ 范围 $10^\circ \rightarrow 80^\circ$ 内以步长 0.02° 进行持续扫描.

在室温下利用铁电性能测试分析仪测得样品的极化-电压($P-V$)电滞回线,测试波形为频率为 2 kHz 的三角波. 将样品置于外部有屏蔽箱的探针台上,屏蔽箱内部用密集铜网作为屏蔽材料,能够有效屏蔽外界干扰信号,充分保证数据的准确性. 2 个探针分别扎在样品的上下电极,探针的另两端用同轴线分别接到 Radiant 铁电性能测试分析仪的 drive 端和 return 端. 实验过程中 Radiant 给样品施加一个大于 BFO 矫顽电压的大电压,对样品进行预极化,规定上电极 Au 加正向电压时,从上电极流向下电极的电流为正电流, BFO 产生的向下极化为正极化. $I-V$ 曲线为室温下 Agilent Technologies B1500A 仪器测得, $J-T$ 曲线为真空低温探针台(Advanced Research Systems Inc.)变温下 Agilent 2902A 仪器测得.

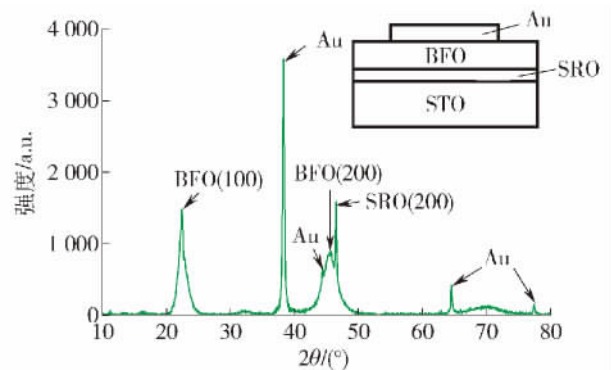


图 1 样品的 XRD 图谱分析

Fig. 1 XRD spectrum of sample

2 结果与分析

图 1 展示了样品的 X 射线衍射结果,可以看出, BFO 只有 $(l00)$ ($l=1, 2$) 峰是突出的,且同下电极 SRO 晶向相同,证明实验样品为沿外延生长的单晶 BFO 铁电薄膜,且无杂相生成、结晶率良好.

图 2 所示样品电滞回线最大剩余极化约为 69 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,符合之前的报道^[2],正向矫顽电压 V_c 在 9 V 左右,负向矫顽电压 $-V_c$ 为 $-4 \sim -6 \text{ V}$,改变测试电压的幅值,当极化电压达 9 V 时大部分电畴才开始翻转,电滞回线才开始出现. 正负向矫顽电压的

不对称很可能是 BFO 样品在制备过程中,由于上下电极的材料、工艺不同,缺陷分布不同,导致电滞回线产生印记使矫顽电压发生偏移。

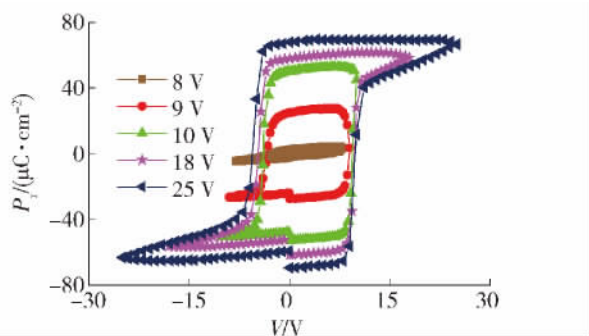


图2 不同电压下 BFO 薄膜的电滞回线

Fig. 2 $P-V$ hysteresis loops of BFO thin film under different voltage

对样品进行 -15 V 预极化,然后分别施加 $0 \rightarrow -3\text{ V}$ 沿极化方向和 $0 \rightarrow 3\text{ V}$ 沿极化反方向的读取电压,以及对样品进行 15 V 预极化,然后分别施加 $0 \rightarrow 3\text{ V}$ 沿极化方向和 $0 \rightarrow -3\text{ V}$ 沿极化反方向的读取电压测得 $I-V$ 特性曲线,图 2 电滞回线显示 $\pm 3\text{ V}$ 读取电压并未改变样品的极化状态,结果如图 3 所示。当 15 V 预极化,沿极化方向 $0 \rightarrow 3\text{ V}$ 读取电压时,电流随电压迅速增大,可达 260 nA ,样品呈现低阻态;而在 -15 V 预极化,沿极化反方向 $0 \rightarrow 3\text{ V}$ 读取电压时,电流随电压缓慢增大,仅为 3 nA ,样品呈现高阻态,高低阻比在 2 个数量级左右。

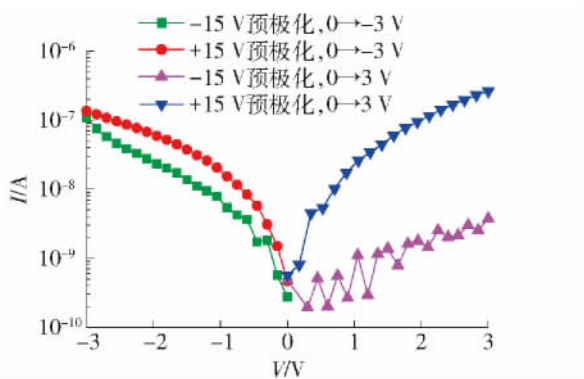


图3 BFO 薄膜在不同的极化条件下测得的 $I-V$ 曲线

Fig. 3 $I-V$ curves of BFO thin film measured under different poling condition

样品在 $0 \rightarrow 3\text{ V}$ 扫描电压下沿极化方向为低阻态,沿极化反方向为高阻态,此现象符合 Jiang 等^[7]论证的极化调制阻变效应,呈现出单向导通特性。然而样品在 $0 \rightarrow -3\text{ V}$ 扫描电压下却没有这么明显的阻变效应,沿极化反方向的电流甚至大于沿极化

方向的电流。此现象说明样品的阻变机制可能并不单纯是极化调制阻变,有可能是其他的阻变机制导致,于是做了进一步实验研究。

当对样品施加 -15 V 预极化,再沿极化反方向施加 $0 \rightarrow +V_{\text{max}} \rightarrow 0\text{ V}$ 的电压(其中 $V_{\text{max}} < V_c$) 时样品发生阻变效应。如图 4 所示,随着电压的增大,阻变现象更加明显,高低阻比在 4 V 电压下最大可达 10^3 。

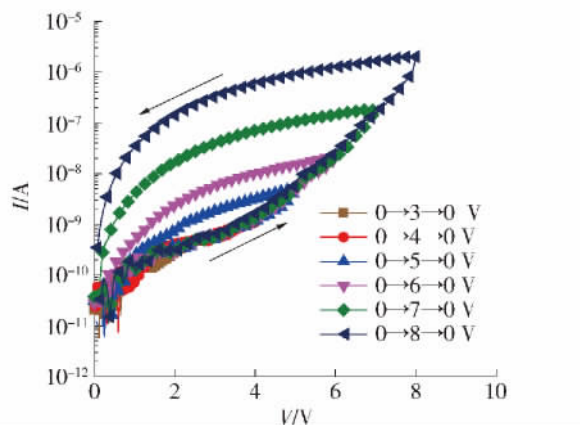


图4 对 BFO 薄膜施加 -15 V 预极化,沿极化反向施加 $0 \rightarrow +V_{\text{max}} \rightarrow 0\text{ V}$ 电压下 $I-V$ 曲线变化

Fig. 4 $I-V$ curves under $0 \rightarrow +V_{\text{max}} \rightarrow 0\text{ V}$ when the BFO thin film is polarized under -15 V

为了探讨是什么原因产生了这种现象,对高阻和低阻态下的 $I-V$ 曲线进行以下 4 种导电机制的拟合。

1) Fowler-Nordheim(FN) 隧穿机制

$$J_{\text{FN}} = CE^2 \exp\left(-\frac{D^2 \sqrt{\varphi^3}}{E}\right) \quad (1)$$

式中: C 和 D 为常数; φ 为势垒高度; J 为电流密度; E 为电场强度^[9]。

2) Poole-Frenkel(PF) 发射机制

$$J_{\text{PF}} = BE \exp\left[-\left(\frac{E_1}{k_B T} - \frac{q}{k_B T} \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_0 K}}\right)\right] \quad (2)$$

式中: B 为常数; q 为载流子电量; ϵ_0 为真空介电常数; K 为光频介电常数^[10]; T 为绝对温度; E_1 为陷阱离子能量; k_B 为玻尔兹曼常数^[11-12]。

3) 肖特基(Schottky) 热电荷发射机制

$$J_{\text{SE}} = AT^2 \exp\left[-\left(\frac{\varphi_b}{k_B T} - \frac{q}{k_B T} \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_0 K}}\right)\right] \quad (3)$$

式中: A 为常数; φ_b 为肖特基势垒高度^[10]。

4) 空间电荷限制电流(space charge limited current, SCLC)

$$J_{SCL} = \frac{9\mu\epsilon_0\epsilon_r E^2}{8d} \quad (4)$$

式中： μ 为载流子迁移率； ϵ_r 为相对介电常数； d 为薄膜厚度^[5,13-14]。

首先将 $I-V$ 曲线分别处理为 $\ln(J \cdot E^{-2}) - E^{-1}$ 、 $\ln(J \cdot E^{-1}) - E^{1/2}$ 、 $\ln J - E^{1/2}$ 和 $\lg J \sim \lg V$ 的格式，图 5(a)~(d) 分别显示了在 -15 V 极化下 $0 \rightarrow 6\text{ V}$ 和 $6 \rightarrow 0\text{ V}$ 扫描电压下 $I-V$ 曲线的 4 种导电机制的拟合。图 5(a) 为在 FN 拟合下 2 条曲线均为非线性（插图为 $0 \rightarrow 6\text{ V}$ 类线性部分放大图），不符合 FN 导电机制^[9]。图 5(b) 为在 PF 拟合下 2 条曲线经过计算 K 值距只与材料有关的光频介电常数 $K = n^2 = 6.25$ 的值相差甚远，不符合 PF 导电机制。同理，图 5(c) 拟合 K 值结果也不符合肖特基导电^[10-12]。经分析，图 5(d) 中的 2 条 $I-V$ 曲线符合陷阱填充控制的 SCLC 导电机制。在小电压下由于注入载流子的数量小于体内热激发载流子的数量，体内热激发载流子为主要导电机制从而形成欧姆导电， $\lg I - \lg V$ 曲线为斜率 k 为 1 的欧姆线性区；随着电压的增大， $0 \rightarrow 6\text{ V}$ 曲线电流与电压呈现出 2 次依赖性 k 约为 2，此时为载流子填充浅能级陷阱杂质区^[13]；当电压大于阈值电压 $V_T = 3.6\text{ V}$ 时，电流呈现出一个指数上升的过程 k 为 6.1，此时为陷阱填充限制区。 $6 \rightarrow 0\text{ V}$ 曲线为 k 为 2 的线性，随着电压的继续降低 k 由 2 变为 1，导电机制从空间电荷限制电流变为欧姆。

考虑到施加的电压小于薄膜的矫顽电压，BFO 薄膜的高低阻转变可能为陷阱填充机制所导致。BFO 的功函数为 4.7 eV ，Au 和 SRO 的功函数分别为 5.1 、 5.2 eV ^[15-17]，由于功函数的不同实验样品在 Au/BFO、BFO/SRO 接触界面分别形成肖特基接触，随着电压增大陷阱能级填充增多，肖特基界面势垒高度降低，电阻从高阻转变为低阻呈现出阻变效应^[13]。

最后通过测量样品低阻态 (low resistance state, LRS) 下的 $J-T$ 曲线表征了样品阻值随温度变化符合半导体导电特性。

$$J_i = \sigma_i |E| = |E| / \rho_i \quad (5)$$

$$\rho_i = \frac{1}{n_i q \mu} \quad (6)$$

$$n_i = (N_c N_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (7)$$

式中： σ_i 为本征电导率； ρ_i 为本征电阻率； n_i 为本征载流子浓度； N_c 为导带有效状态密度； N_v 为价带有效

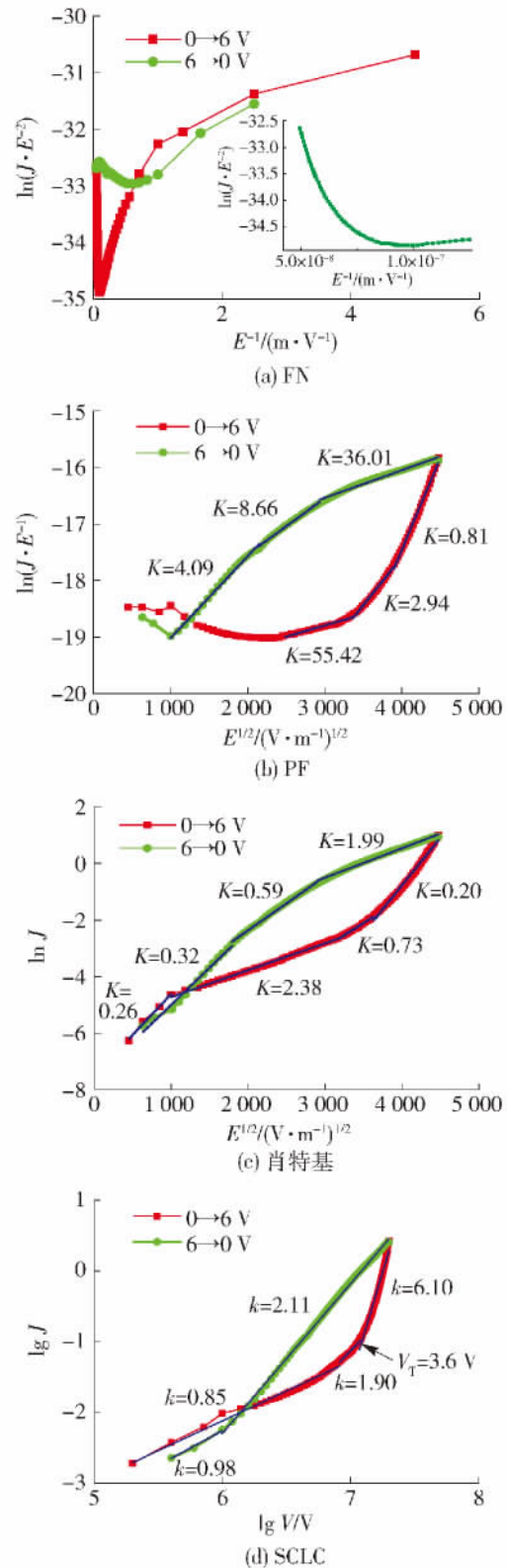


图 5 对 BFO 薄膜进行的 FN、PF、肖特基、SCLC 四种导电机制拟合

Fig. 5 Fitting of $I-V$ curves through four conduction mechanisms

状态密度； E_g 为禁带宽度^[18]。式(5)~(7)表明电阻率的大小应与温度呈指数变化，电流密度与温度的

倒数呈指数变化.如图6所示,测试读取电压为+1.0 V,测试温度由220 K上升至400 K, $\ln J - T^{-1}$ 表现为线性,证明样品具有良好的半导体特性.

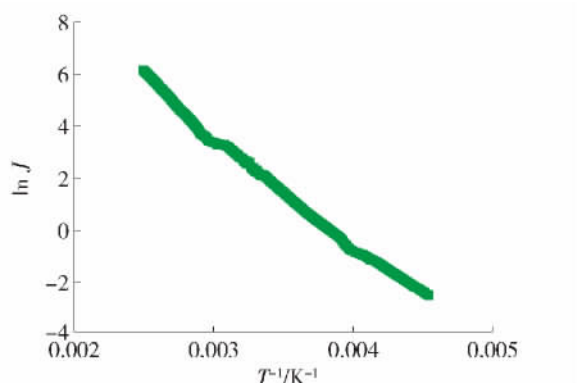


图6 样品低阻下 $J-T$ 曲线

Fig. 6 $J-T$ curve of low resistance state

3 结论

1) 对 BFO 铁电薄膜展开研究,通过分析 $I-V$ 曲线着重研究它的阻变效应,实验过程中发现样品正向具有明显的阻变效应,且即使在沿极化反方向小于矫顽电压下也可以出现高低阻的转变.

2) 通过对 $I-V$ 曲线进行 SCLC、肖特基、PF、FN 四种导电机制的拟合,深入研究 BFO 阻变效应的导电机制,最终发现 Au/BFO/BRO 阻变效应为陷阱填充所导致,导电机制为空间电荷限制电流导电.

3) 通过测试样品低阻下 $J-T$ 曲线证明样品有良好半导体特性.

参考文献:

- [1] MOLAS G, BOCQUET M, VIANELLO E, et al. Reliability of charge trapping memories with high- k control dielectrics [J]. *Microelectronic Engineering*, 2009, 86(7): 1796-1803.
- [2] WANG J, NEATON J B, ZHENG H, et al. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures [J]. *Science*, 2003, 299(5613): 1719-1722.
- [3] LI M, ZHUGE F, ZHU X, et al. Nonvolatile resistive switching in metal/La-doped BiFeO₃/Pt sandwiches [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(42): 425202.
- [4] CHANTHBOUALA A, CRASSOUS A, GARCIA V, et al. Solid-state memories based on ferroelectric tunnel junctions [J]. *Nature nanotechnology*, 2012, 7(2): 101-104.
- [5] ZHU Y, LI M, ZHOU H, et al. Nonvolatile bipolar resistive switching in an Ag/TiO₂/Nb: SrTiO₃/In device

- [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(37): 375303.
- [6] JIANG X L, ZHAO Y G, ZHANG X, et al. Trap state controlled bipolar resistive switching effect and electronic transport in LaAlO₃/Nb: SrTiO₃ heterostructures [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(23): 233501.
- [7] JIANG A Q, WANG C, JIN K J, et al. A resistive memory in semiconducting BiFeO₃ thin-film capacitors [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(10): 1277-1281.
- [8] SULLAPHEN J, BOGLE K, CHENG X, et al. Interface mediated resistive switching in epitaxial NiO nanostructures [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(20): 203115.
- [9] YANG H, JAIN M, SUVOROVA N A, et al. Temperature-dependent leakage mechanisms of Pt/BiFeO₃/SrRuO₃ thin film capacitors [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(7): 701.
- [10] SHUAI Y, OU X, LUO W, et al. Nonvolatile multilevel resistive switching in Ar⁺ irradiated BiFeO₃ thin films [J]. *IEEE Electron Device Lett*, 2013, 34(1): 54-56.
- [11] WU J, WANG J, XIAO D, et al. Leakage mechanism of cation-modified BiFeO₃ thin film [J]. *Aip Advances*, 2011, 1(2): 022138.
- [12] PABST G W, MARTIN L W, CHU Y H, et al. Leakage mechanisms in BiFeO₃ thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(7): 2902.
- [13] SHANG D S, WANG Q, CHEN L D, et al. Effect of carrier trapping on the hysteretic current-voltage characteristics in Ag/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/Pt heterostructures [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(24): 245427.
- [14] CHEN X, WU G, JIANG P, et al. Colossal resistance switching effect in Pt/spinel-MgZnO/Pt devices for nonvolatile memory applications [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(3): 033501.
- [15] CLARK S J, ROBERTSON J. Band gap and Schottky barrier heights of multiferroic BiFeO₃ [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(13): 132903.
- [16] MOUBAH R, ROUSSEAU O, COLSON D, et al. Photoelectric effects in single domain BiFeO₃ crystals [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(22): 4814-4818.
- [17] FANG X, KOBAYASHI T. Study of pulsed laser deposition of RuO₂ and SrRuO₃ thin films [J]. *Applied Physics A*, 1999, 69(1): S587-S590.
- [18] 刘恩科,朱秉升,罗晋生. 半导体物理学 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1984: 62-106.

(责任编辑 吕小红)