

# 铁酸铋薄膜的电学特性及掺杂影响分析

罗劲明 张海宁 温建平

(嘉应学院物理与光信息科技学院, 梅州 514015)

**摘要** 利用溶胶-凝胶法在氧化铟锡(ITO)衬底上制备了多铁性铁酸铋薄膜,发现这种方法制备的薄膜具有典型的钙钛矿晶体结构,并表现出较好的介电性能。薄膜的漏电和铁电性能测试表明由于漏电流比较大,薄膜在室温下表现出不饱和的电滞回线,难以精确获得剩余极化强度值。而在外加扫描电压或电流时,薄膜均呈现出明显的阻变效应,可应用于阻变信息存储。最后,分析讨论了元素掺杂对薄膜铁电性能和阻变效应的影响。

**关键词** 铁酸铋,铁电性能,阻变效应,掺杂

## Electrical property and doping effect of BiFeO<sub>3</sub> thin film

Luo Jinming Zhang Haining Wen Jianping

(School of Physics and Optical Information Sciences, Jiaying University, Meizhou 514015)

**Abstract** BiFeO<sub>3</sub> thin films were fabricated by chemical solution deposition on ITO substrates, which demonstrated a typical perovskite crystal structure and exhibiting a good dielectric property. However, the ferroelectric hysteresis loops were found to be not saturated due to the large leakage current, and no accurate remanent polarization can be attained. Moreover, when applying pulse voltage or pulse current, a stable resistive switching characteristic for resistive memory device application can be found. In addition, the role of doping effect on ferroelectricity and resistive switching of BFO was also discussed.

**Key words** BiFeO<sub>3</sub>, ferroelectricity, resistive switching, doping

基于阻变效应的阻变存储器(RRAM)是目前最有竞争力的新一代非易失性存储器件候选之一,其基本结构是由上下电极和中间一层阻变材料形成的三明治结构,相比其他存储器具有结构简单、读写速度快、存储密度高及延展性高等特点,从而受到人们的广泛关注。自从 RRAM 概念提出以来,国内外在材料探索和性能研究等方面均取得了较大进展,已成为一个新兴热门领域<sup>[1-3]</sup>。目前,已报道具有阻变效应的材料种类非常多,但是作为未来存储器 RRAM 的存储单元材料,其性能指标仍达不到实用要求。近年来,多铁性铁酸铋薄膜材料的阻变效应<sup>[4-10]</sup>引起了人们的广泛关注,尤其是铁电和阻变存储之间的耦合性能研究为进一步提高存储密度提供了可能性。

铁酸铋(BFO)作为 RRAM 存储单元候选材料的相关研究起步相对较晚。美国的 Yang 研究小组<sup>[4]</sup>利用导电原子力显微镜在 Ca 掺杂 BFO 薄膜中发现了阻变现象,研究表明这一效应是由于缺陷的非对称分布导致 PN 结形成和消失而产生的,从而引发国内外的研究热潮。随后,国内外研究小组对不同电极结构<sup>[5-6]</sup>、元素掺杂<sup>[7-8]</sup>的 BFO 薄膜阻变效应展开了一系列研究,并分别提出了相应的机理来解释其实验结果。最近,人们开始着眼于 BFO 薄膜铁电和阻变之间的耦合特性研究,例如通过在外延生长的 BFO 薄膜中人工形成纳米导电

丝研究其铁电响应和阻变行为<sup>[9]</sup>,或通过分析不同缺陷密度下 BFO 薄膜的电导行为研究其阻变效应与晶界、铁电畴的关系<sup>[10]</sup>等,这些研究果为探索阻变存储与铁电存储之间的相互作用提供了新的方向。本研究主要考察了氧化铟锡(ITO)衬底上生长 BFO 薄膜的电学性能,包括介电性、漏电性、铁电性能及阻变效应,并通过对比分析讨论了掺杂对薄膜的铁电和阻变存储特性的影响。

## 1 实验部分

首先,按照化学计量比准确地称取五水硝酸铋[Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O]和九水硝酸铁[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]的固体粉末加入到乙二醇甲醚和冰醋酸的混合溶液中,并称取 5% 过量的 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 用以补偿 Bi 元素在热处理过程中的损失。然后将混合溶液置于磁力搅拌器并在室温下进行搅拌,最终得到浓度为 0.2 mol/L 的 BFO 前驱体溶液。将 BFO 前驱体溶液在匀胶机上均匀旋涂到清洗干净的 ITO 衬底上面。旋涂完后,将薄膜置于 350℃ 的热板上面预烧 5 min。重复上述过程若干次,直至得到厚度约为 300 nm 的薄膜。最后将薄膜置于高温退火炉中在空气中退火,退火温度 600℃,保温时间约 30 min。

BFO 薄膜的物相结构采用 X 射线衍射仪(XRD, D-MAX

基金项目:广东省自然科学基金博士科研启动项目(2014A030310410)

作者简介:罗劲明(1981-),男,博士,副教授,主要从事新型存储材料的阻变特性研究。

2200 VPC 型,日本 RIGAKU 公司)进行测定;薄膜的表面形貌采用扫描探针显微镜(SPM, CSPM5500 型,本原公司)观察;为了测试其电学性能,通过离子溅射真空镀膜仪在薄膜表面镀上直径约为 0.3mm 的 Pt 上电极,形成 Pt/BFO/ITO 三明治结构,并用半导体参数分析仪(Keithley 4200-SCS 型)测量薄膜器件的电流电压特性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的晶体结构

图 1 显示了 600°C 退火条件下在 ITO 衬底上生长的 BFO 薄膜的 XRD 谱图。薄膜的衍射峰与铁酸铋钙钛矿结构的模式符合得很好,为(104)/(110)择优取向,而且没有观察到杂相的存在,表明这种方法制备的 BFO 薄膜结晶性能良好,具有纯相的晶体结构。图 1 中右上角小图为相应的 BFO 薄膜表面形貌,观察面积为 1.6 $\mu\text{m}$ ×1.6 $\mu\text{m}$ 。如图所示,ITO 衬底上的 BFO 薄膜晶体生长比较完全,晶粒发育比较好,但薄膜的表面粗糙度相对比较大。

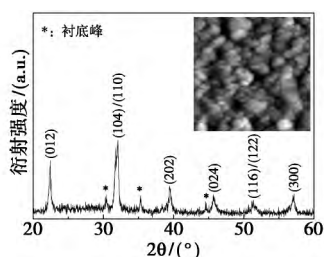


图 1 BFO 薄膜的晶体结构图

### 2.2 薄膜的介电特性

图 2 表示了介电常数和介电损耗因子在室温下随测量频率的变化,测量范围在 0.1~100kHz。从图中看到介电常数及其损耗因子在这一频率范围内均随测量频率的升高而略有下降,但总体变化不大。其中,在 1kHz 测量频率下,薄膜的介电常数约为 175,而介电损耗因子仅为 0.05。

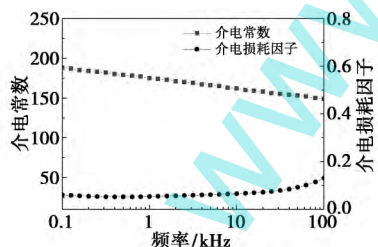


图 2 BFO 薄膜的介电特性曲线图

### 2.3 薄膜的漏电和铁电性能

BFO 薄膜的漏电流和电滞回线分别如图 3(a)和(b)所示。由于薄膜在外加电场作用时漏电流比较大,容易击穿,室温下难以得到清晰饱和的电滞回线,其剩余极化强度也很难精确获得。一般来说,BFO 薄膜的 Fe 离子价态都是不稳定的,往往是 Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>两种价态并存。当薄膜的氧空位增多时,薄膜的价态以 Fe<sup>2+</sup>为主,此时薄膜的漏电流会增大,导致铁电性能降低<sup>[11]</sup>。

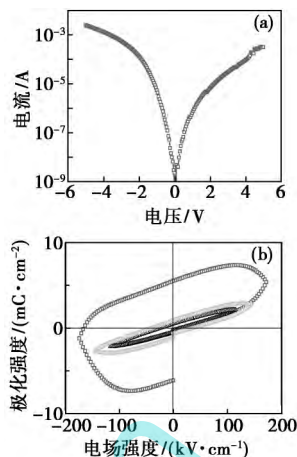


图 3 BFO 薄膜的漏电(a)和铁电性能(b)曲线图

### 2.4 薄膜的阻变效应

外加扫描电压或扫描电流时,实验测量到 Pt/BFO/ITO 结构器件的阻变效应分别如图 4(a)和(b)所示,其中箭头方向为扫描方向。从图 4(a)中,当外加正向的扫描电压到 2.5V 左右,电流突然增大,器件从高阻态(HRS)转变到低阻态(LRS),这一过程称为 Set 过程,通常为了防止器件由于电流过大而引起破坏性击穿,需要外加一个限制电流 CC(图中 CC=5mA);当外加负向的扫描电压到-3V 左右,电流突然降低,器件从低阻态又返回到高阻态,这一过程称为 Reset 过程。图 4(a)的副图表示了相应高低阻态的保持特性,即阻值随时间的变化,脉冲电压读取信号固定为 0.1V,发现其高低阻值比大于 1 个数量级,保持时间达到 10<sup>4</sup>s 以上,说明这一结构具有良好的非易失性和稳定性,可应用于器件的数据存储。此外,进一步测量了电流扫描模式下 BFO 薄膜的阻变效应,如图 4(b)所示。当外加正向的扫描电流到 0.4mA 左右,电压突然减小,器件发生 Set 过程;当外加负向的扫描电流到 0.5mA 左右,电压突然增大,器件发生 Reset 过程,限制电压为 2V。对比图 4(a),电流扫描模式下器件产生阻变效应所需的工作

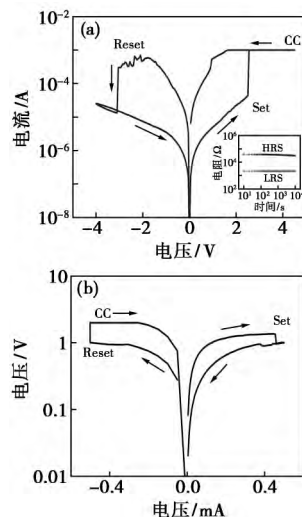


图 4 BFO 薄膜的阻变效应曲线图

[(a)电压作用,其中右下角表示高低阻态的保持特性;(b)电流作用]

电流和工作电压都比电压扫描模式下的要求要低。

为了进一步讨论氧空位对薄膜的铁电和阻变存储特性的影响,图 5 对比分析了相同实验条件下制备的未掺杂和 Mn 掺杂 BFO 薄膜的电学特性<sup>[12]</sup>。由图可知,Mn 掺杂大大降低了 BFO 薄膜的氧空位浓度,使漏电流减少了 2 个数量级,从而能够得到清晰饱和的电滞回线,但是掺杂后薄膜发生阻变时的高低阻值比仅为 2,远低于未掺杂的值,阻变效应相对不明显,不利于存储。根据导电丝理论<sup>[1]</sup>,薄膜的阻变效应起源于氧空位形成的丝状导电通道,薄膜的氧空位浓度越大,越易于在薄膜内形成导电丝,从而能够获得良好的阻变特性;然而,随着氧空位浓度的增加,一方面容易增大薄膜漏电流,另一方面容易形成氧空位对铁电畴壁的“钉扎作用”,从而降低了薄膜的铁电性能。因此,如何能够同时获得良好的铁电性和阻变性,进而设计制造高密度多功能存储器件,是目前研究需要解决的一大难点。

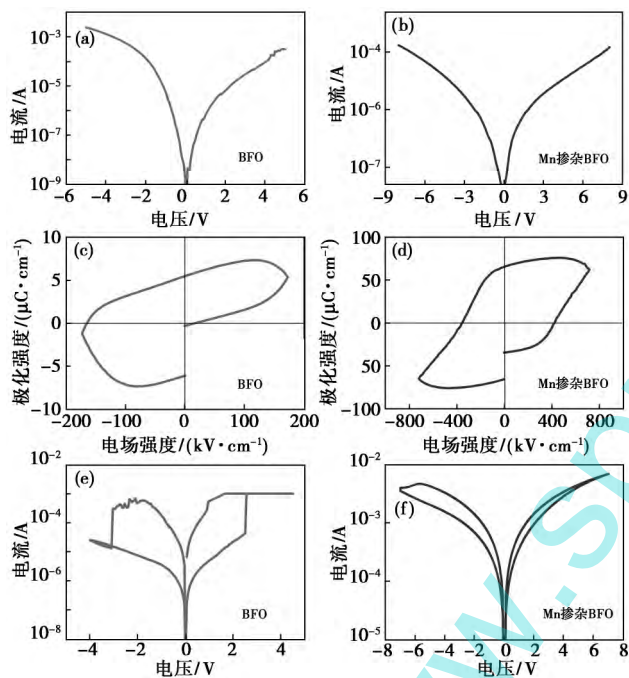


图 5 未掺杂和 Mn 掺杂 BFO 薄膜的电学特性比较分析曲线图

[(a)(c)(e)分别是 BFO 的漏电、铁电及阻变性能;

(b)(d)(f)分别是 Mn 掺杂 BFO 的漏电、铁电及阻变性能<sup>[12]</sup>]

### 3 结论

采用溶胶-凝胶法在 ITO 衬底上制备了 BFO 多铁性薄膜,获得典型的钙钛矿晶体结构,且具有较好的介电性能。通过对薄膜漏电和铁电性能测量,结果表明由于薄膜漏电流较大,其电滞回线出现不饱和现象,难以精确获得剩余极化强度值,不利于铁电存储。而通过外加扫描电压或电流,薄膜则

表现出明显的阻变效应,可应用于阻变存储。基于导电丝理论,要获得较好的阻变性能,要求薄膜内氧空位的浓度尽量大;而要获得较高的铁电性能,则要求薄膜内氧空位的浓度尽量小。因此,如何控制薄膜内氧空位的浓度分布,使薄膜同时具备良好的铁电性和阻变性,对未来耦合多功能存储器件的设计制造具有一定的指导意义。

### 参考文献

- [1] Waser R, Aono M. Nanoionics-based resistive switching memories[J]. *Nature Mater*, 2007, 6(11): 833-840.
- [2] Kim K M, Jeong D S, Hwang C S. Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(25): 254002.
- [3] Jeong D S, Thomas R, Katiyar R S, et al. Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status[J]. *Rep Prog Phys*, 2012, 75(7): 076502.
- [4] Yang C H, Seidel J, Kim S Y, et al. Electric modulation of conduction in multiferroic Ca-doped BiFeO<sub>3</sub> films[J]. *Nat Mater*, 2009, 8(6): 485-493.
- [5] Shuai Y, Qu X, Wu C, et al. Substrate effect on the resistive switching in BiFeO<sub>3</sub> thin films[J]. *J Appl Phys*, 2012, 111(7): 07D906.
- [6] Luo J M, Chen S H, Bo S L, et al. Resistive switching and Schottky diode-like behaviors in Pt/BiFeO<sub>3</sub>/ITO devices[J]. *J Alloy Compd*, 2014, 601: 100-103.
- [7] Zhu X, Zhu G F, Li M, et al. Microstructure dependence of leakage and resistive switching behaviours in Ce-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2011, 44(41): 415104.
- [8] Luo J M, Lin S P, Zheng Y, et al. Nonpolar resistive switching in Mn-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films by chemical solution deposition [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(6): 062902.
- [9] Kin W H, Son J Y, Jang H M. Confinement of ferroelectric domain-wall motion at artificially formed conducting-nanofilaments in epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(9): 6346-6350.
- [10] Zhou M X, Chen B, Sun H B, et al. Local electrical conduction in polycrystalline La-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(22): 225702.
- [11] Wang Y, Jiang Q H, He H C, et al. Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared via a simple sol-gel method[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(14): 142503.
- [12] Luo J M. Electric properties of Mn-doped BiFeO<sub>3</sub> thin film deposited on ITO substrate [J]. *Surf Rev Lett*, 2015, 22(4): 1550048.

收稿日期:2015-12-21