

# 多铁性BiFeO<sub>3</sub>异质结构 在多场作用下物理性质研究\*

金昱伶 金奎娟<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100190)

2013-11-21 收到

<sup>†</sup> email: kjjin@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20140403

## The physical properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> heterostructures under multi-field coupling

JIN Yu-Ling JIN Kui-Juan<sup>†</sup>

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**摘要** 多铁材料BiFeO<sub>3</sub>不但具有优越的铁电特性,同时由于电、磁、光之间的耦合作用,可以实现电场控制磁化,光照控制电学性质,是研究新型多参量耦合器件的首选材料。文章介绍了作者实验室对铁电材料BiFeO<sub>3</sub>异质结构的可反转二极管效应和电致电阻效应的研究。在理论研究方面,作者考虑了金属电极的不完全屏蔽效应,提出了极化控制界面肖特基势垒高度模型,解释了金属/铁电结构/金属的可反转二极管效应。在BiFeO<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>铁电/铁磁异质结构实验研究方面,作者研究了BiFeO<sub>3</sub>薄膜厚度对体系电学和磁学性质的影响,实现了在光、电双场调控下研究Au/BiFeO<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>体系的光、电性质,可为以后研究多参量对器件性能的影响提供参考。

**关键词** 多铁性材料, 异质结, 自洽数值计算, 可反转二极管效应, 可反转光电效应

**Abstract** The resistive switching and switchable diode effects in BiFeO<sub>3</sub> heterostructures have been investigated. A self-consistent numerical model, which includes the incomplete screening effect of metal electrodes, has been developed to reveal the mechanism of the switchable diode behavior in metal-ferroelectric-metal structures. Experimental studies have been conducted on the effect of the BiFeO<sub>3</sub> film thickness on the electric and magnetic properties of the BiFeO<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> heterostructure, as well as the resistive switching effect and photoelectric behavior in Au/BiFeO<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures under electro-photo dual modulation. Our results should open a way for potential applications through combining multiple degrees of freedom in devices.

**Keywords** multiferroics, heterostructure, self-consistent numerical calculation, switchable diode effect, switchable photoelectric effect

\* 国家自然科学基金(批准号: 11134012, 11174355)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2014CB921000, 2012CB921403)资助项目

## 1 引言

铁电材料具有自发极化的特性，并且自发极化有两个或者多个取向，在电场的作用下，自发极化的取向可以改变<sup>[1, 2]</sup>。基于铁电极化在电场作用下的可反转特性，铁电材料被应用到非易失性随机存取存储器中。铁电电容存储器被认为是非常有应用前景的下一代存储器，这是由于它具有高的操作速度(1—2 ps)<sup>[3]</sup>，大的高低电阻比值(3000 : 1)<sup>[4]</sup>。但是，由于其集成性能的限制和读取电压太高，没有取得商业上的成功。随着铁电薄膜制备技术的发展，在金属/铁电体/金属(M/F/M)器件的结构中，铁电极化的变化可以改变器件的电阻值，从而可以通过探测器件的电阻态代替探测极化状态来实现数据存取，此即铁电电阻存储器<sup>[3]</sup>。

根据导电机制的不同，可将铁电体电致电阻效应分为两类。第一类是在超薄的铁电薄膜中，其中由隧穿作用形成的隧穿电流为体系的主要电流部分，此类结构被称为铁电隧道结<sup>[5]</sup>。第二类是在一般的铁电薄膜中，其漂移—扩散电流和热发射电流是体系的主要运输机制，并被称为铁电二极管，也是我们这篇文章主要讨论的内容。因为铁电二极管在非易失性存储器应用上有非常大的潜力，所以早在20年前就进行了很多研究。Blom等人在1994年第一次报道了在 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3/\text{PbTiO}_3/\text{Au}$ 结构中存在双稳电阻态，在一个极化状态下，体系呈现导通态，而在另外的极化状态下，体系转变为绝缘态，此效应被称为铁电可反转二极管效应<sup>[6]</sup>。随后，Chio等人也报道了在 $\text{BiFeO}_3$  (BFO)单晶块材和 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜中有这种可反转效应<sup>[7]</sup>。到目前为止，在很多铁电薄膜中都观察到了类似的现象<sup>[8, 9]</sup>。除了各种的铁电体之外，在有机薄膜<sup>[10, 11]</sup>、无机体材料<sup>[7, 12]</sup>和无机薄膜材料中都观察到了可反转的二极管效应。同时，人们对可反转二极

管效应的物理机制也进行了很多理论研究<sup>[13, 14]</sup>。

BFO作为室温单相多铁材料，不仅具有优越的铁电特性，而且由于电、磁、光及应变之间的相互作用，可实现多场调控，因而近年来得到了广泛关注<sup>[7, 15]</sup>。最近，我们小组制备了BFO薄膜及其异质结构，和复旦大学合作，研究可反转铁电二极管起源的物理机制<sup>[16]</sup>，证实了铁电极化在反转二极管效应中起着非常重要的作用，极化对界面势垒的调制导致了可反转二极管效应<sup>[15]</sup>。同时，我们建立了理论模型，通过自洽数值计算，成功地解释了铁电可反转二极管效应的物理机制<sup>[13, 14]</sup>。更进一步，我们在铁电/铁磁结构中研究了界面交换耦合对磁化的影响<sup>[17]</sup>，并实现了电场和光照对铁电电致电阻效应的双场调控<sup>[18]</sup>。

## 2 外延 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜的可反转二极管效应和电致电阻效应

### 2.1 实验研究

利用激光脉冲沉积法外延生长BFO薄膜，制备的常见的Pt/BFO/SrRuO<sub>3</sub>(SRO)异质结构得到了广泛研究。在该异质结构中观察到了明显的电致电阻现象<sup>[15, 16]</sup>，如图1所示。在扫描电压(0 V→8 V

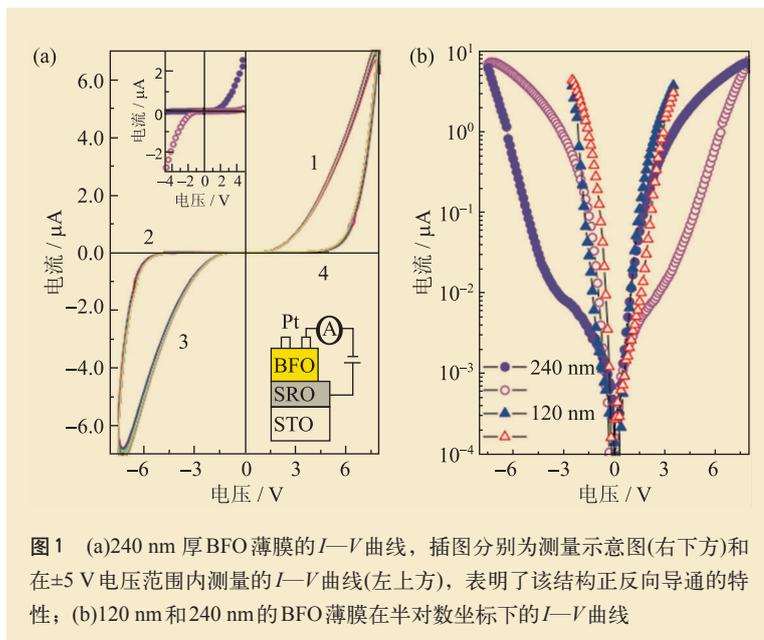


图1 (a)240 nm厚BFO薄膜的 $I-V$ 曲线，插图分别为测量示意图(右下方)和在 $\pm 5$  V电压范围内测量的 $I-V$ 曲线(左上方)，表明了该结构正反向导通的特性；(b)120 nm和240 nm的BFO薄膜在半对数坐标下的 $I-V$ 曲线

→0 V→-7.5 V→0 V)作用下, 240 nm和120 nm的BFO薄膜的电流-电压( $I-V$ )曲线有明显的滞回特性。图1(a)的 $I-V$ 曲线为反复25次测量结果, 可以看出, 该异质结构同时具有稳定的二极管整流特性和电致电阻效应, 并且大约在 $\pm 6$  V时, 二极管的极性发生反转。

为了研究电致电阻和铁电极化之间的关系, 我们在没有被电极化的240 nm厚的BFO薄膜电容结构上, 逐渐增加扫描电压范围, 测得 $I-V$ 回线如图2(a)所示, 可以看出, 扫描范围为 $\pm 4$  V时,  $I-V$ 曲线基本对称, 且没有电致电阻现象, 直到扫描电压最大值为 $\pm 6$  V时, 才能观察到明显的电致电阻现象, 继续增加扫描电压范围, 电致电阻效应增强, 并且可以清楚地观察到二极管导电性质。图2(b)为相应的电滞回线, 表明该薄膜

材料具有良好的铁电性, 并且电压在 $\pm 6$  V左右表现出铁电电致滞回性质。另外, 在文献[16]中, 通过实验测量的 $I-V$ 回线和电滞回线具有同一形状, 有力地证明了在电容结构的BFO多铁材料中, 电极化是导致电致电阻的主要原因, 完全不同于氧空位或导电细丝所主导的电致电阻效应<sup>[19]</sup>。

未被电极化的BFO薄膜铁电结构, 在低电压扫描范围不存在 $I-V$ 回线, 但是, 在被电极化后的BFO薄膜电容结构中, 可以同时观察到 $I-V$ 回线和二极管整流特性。这表明, 电场大到可以使铁电畴转向时, 可以激发电致电阻效应, 并且使二极管导通方向反转, 实验结果如图3所示, 在240 nm的BFO异质结构上施加+8 V脉冲电压, 异质结构呈现出正向导通的二极管特性; 改变电压极性, 施加-8 V脉冲电压后, 异质结构呈现反向导通的二极管特性。实验结果证明, 铁电材料的电极化可以激发二极管导电特性, 并且可以控制二极管导通方向。

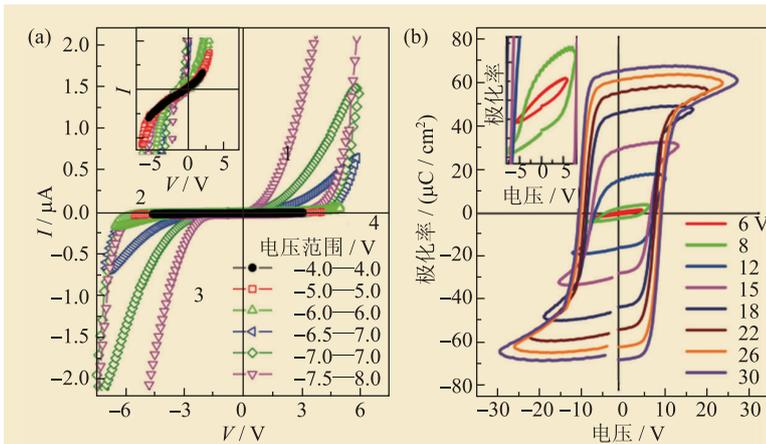


图2 未被电极化的BFO薄膜的(a) $I-V$ 曲线和(b)铁电电滞回线

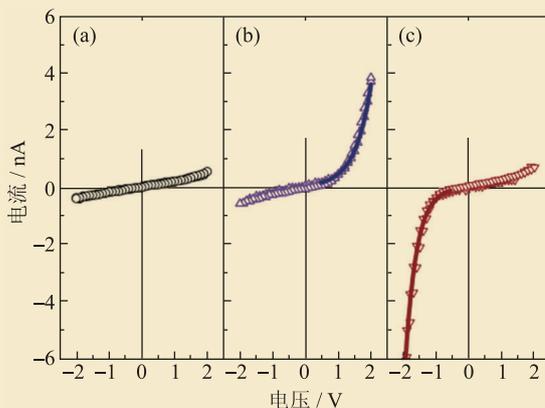


图3 Pt/BFO/SRO的 $I-V$ 曲线 (a)未被极化状态; (b)外加+8 V电压, 极化方向向上状态; (c)外加-8 V电压, 极化方向向下状态

## 2.2 理论研究

M/F/M结构的电致电阻效应和可反转二极管效应的物理起源是一个非常有意思的问题, 引起了研究人员的关注。最近, 我们考虑了金属电极对极化电荷的不完全屏蔽作用, 提出了一种极化调制界面肖特基势垒机制的模型, 很好地解释了M/F/M结构中可反转二极管效应。

图4为一维模型示意图, 我们只考虑了一种载流子输运情况, 并且假设铁电体均是单畴结构, 这不会影响我们考虑的物理问题本质。基本方程可表示如下:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon(x)}\rho(x), \quad (1)$$

$$\frac{1}{e} \frac{dj(x)}{dx} - R(x) = 0, \quad (2)$$

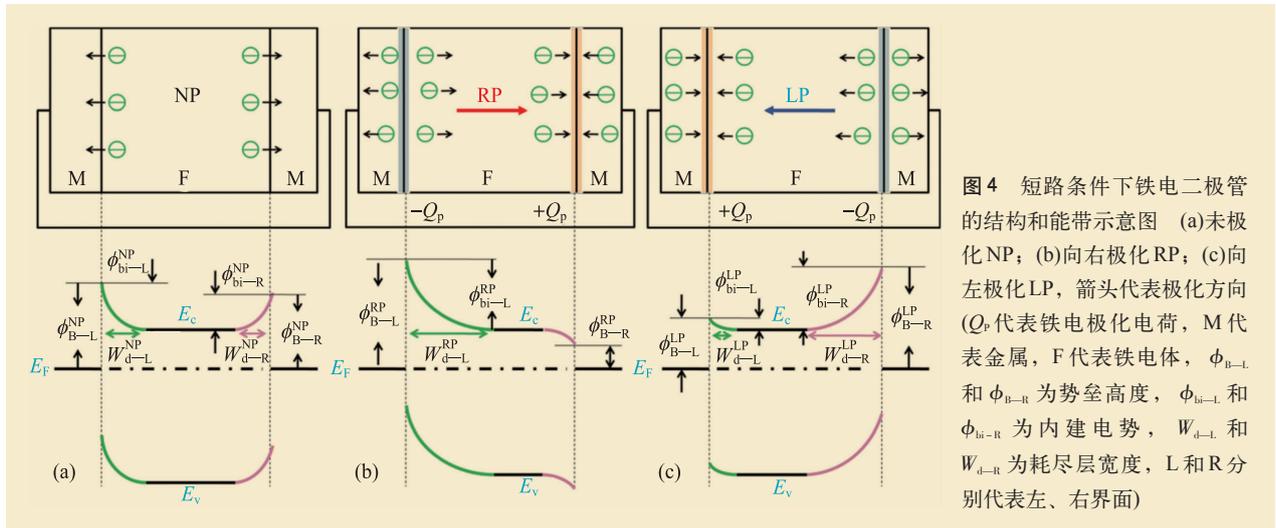


图4 短路条件下铁电二极管的结构和能带示意图 (a)未极化NP; (b)向右极化RP; (c)向左极化LP, 箭头代表极化方向 ( $Q_p$ 代表铁电极化电荷, M代表金属, F代表铁电体,  $\phi_{B-L}$ 和 $\phi_{B-R}$ 为势垒高度,  $\phi_{bi-L}$ 和 $\phi_{bi-R}$ 为内建电势,  $W_{d-L}$ 和 $W_{d-R}$ 为耗尽层宽度, L和R分别代表左、右界面)

$$j(x) = \frac{\sigma(x)}{e} \frac{d\kappa(x)}{dx}, \quad (3)$$

其中  $\phi(x)$ ,  $\varepsilon(x)$ ,  $\rho(x)$ ,  $j(x)$ ,  $R(x)$ ,  $\sigma(x)$  和  $\kappa(x)$  分别代表静电势、介电常数、电荷密度、电流密度、复合率、电导率和电势。我们只考虑电子在n型掺杂的BFO和电极之间的输运, 因此复合率  $R(x)$  为零。

金属中的电导率为  $\sigma_m(x) = e\mu_m n_m(x)$ , 其中  $\mu_m$  和  $n_m$  分别代表电子迁移率和密度。采用自由电子近似和 Thomas—Fermi 近似<sup>[20]</sup>, 金属中的电势可以表示为<sup>[21]</sup>

$$\kappa_m(x) = \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n_m(x)]^{2/3} - e\phi(x), \quad (4)$$

其中  $\hbar$  和  $m$  分别代表普朗克常数和电子质量。

对于铁电半导体, 电导率为  $\sigma_s(x) = e\mu_s n_s(x)$ , 电势为

$$\kappa_s(x) = kT \ln \left[ \frac{n_s(x)}{N_c} \right] + E_c - e\phi(x), \quad (5)$$

其中  $k$ ,  $T$  和  $E_c$  分别为玻尔兹曼常数、温度和导带底能量。  $N_c$  为导带有效态密度。

在我们的模型中, 采用了一个简化的边界条件:

$$\kappa(x) = \text{连续函数}。 \quad (6)$$

根据极化电荷只是局域在界面很薄的面电荷的假设, 界面附近的静电势可以用铁电极化表示<sup>[22]</sup>:

$$\varepsilon_s \varepsilon_0 \frac{d\phi(x)}{dx} \Big|_{x_l^+} - \varepsilon_m \varepsilon_0 \frac{d\phi(x)}{dx} \Big|_{x_l^-} = P, \quad (7)$$

$$\varepsilon_m \varepsilon_0 \frac{d\phi(x)}{dx} \Big|_{x_r^+} - \varepsilon_s \varepsilon_0 \frac{d\phi(x)}{dx} \Big|_{x_r^-} = -P, \quad (8)$$

其中  $x_l$  和  $x_r$  分别代表左右两个金属—铁电体界面。利用边界条件, 我们用数值计算的方法对 (1), (2), (3) 式进行了自洽求解。

我们考虑了两个模型系统 M/F1/M 和 M/F2/M, 为了简便起见, 左右两边的金属电极是相同的。计算所用的参数见参考文献[13, 14]。铁电材料 F1 和 F2 的区别是, F1 的电子亲和能和功函数均比 F2 大 0.4 eV。模型系统的长度是 300 nm, 每个金属电极的厚度都是 30 nm, 铁电极化为  $P = \pm 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。向右极化(RP)定义为将正电压加在左边的电极上, 向左极化(LP)定义为将正电压加在右边的电极上。

当铁电体 F1(F2) 中不存在极化时, 根据传统半导体理论, F1 和 M 接触会形成肖特基结。计算的结果表明, 在 M/F1(M/F2) 的左右两个界面均形成了势垒, 如图 5(a) 所示。图 5(b) 示出了 M/F1/M 和 M/F2/M 铁电二极管的电子分布情况, 可以看到, F1(F2) 中界面附近的电子流入到金属中, 产生了完全(不完全)耗尽。由于这个模型系统是完全对称的, 计算得到的  $I-V$  曲线也是对称的, 如图 5(c) 所示。

当铁电体存在向右极化的时候, 左边的金属—铁电体界面存在负的极化电荷, 右边的金属—铁电体界面存在正的极化电荷, 如图 4(b) 所示。

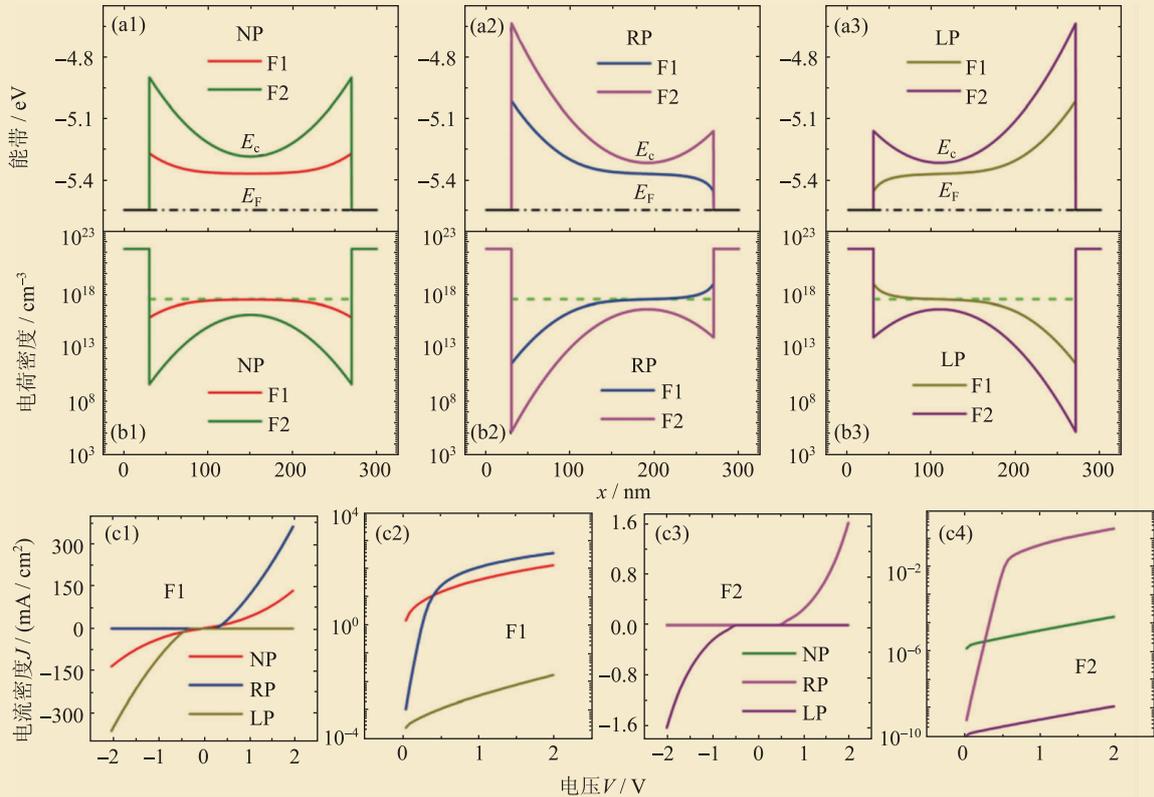


图5 M/F1/M和M/F2/M的能带图和电荷密度分布图(其中图(a1)和(b1)为未极化, 图(a2)和(b2)为向右极化, 图(a3)和(b3)为向左极化); M/F1/M的 $J-V$ 曲线图(其中图(c1)为线性坐标, 图(c2)为半对数坐标); M/F2/M的 $J-V$ 曲线图(其中图(c3)为线性坐标, 图(c4)为半对数坐标)

从自洽计算得到的铁电二极管向右极化时的能带结构图5(a2)中可以看到, 由于铁电极化电荷的存在, 使得左边的界面势垒抬高, 右边的界面势垒降低, 铁电极化电荷能够调控界面势垒的高度。图5(b2)是自洽计算的铁电二极管向右极化时载流子分布图, 其中虚线表示铁电材料的掺杂浓度, 左边界面负的极化电荷使得铁电体中的电子更加耗尽, 电子耗尽区的宽度变大, 而右边界面正的极化电荷使得铁电体中的电子积累, 形成了一个电子积累区。图5(b3)是计算得到的 $I-V$ 曲线图, 可以看到铁电二极管具有非常好的整流特性。

当铁电体存在向左极化的时候, 左边的金属—铁电体界面存在正的极化电荷, 右边的金属—铁电体界面存在负的极化电荷, 如图4(c)所示。与铁电体存在向右极化的情况相反, 计算所得到的能带图见图5(a3), 电荷密度图见图5(b3),  $I-V$ 曲线如图5(c1)至(c4)所示, 可以看出, 整个二极

管导通的方向发生了反转。

从不完全耗尽的结果和完全耗尽的结果都可以看出, 铁电极化可以调控铁电二极管界面势垒的高度, 从而可以决定铁电二极管的电输运特性, 这是导致可反转二极管现象的主要机制。图6为计算结果和实验数据的对比图。从图6可以看到, 理论和实验符合较好, 说明了我们理论模型适用于描述铁电二极管的电输运特性。

### 3 BiFeO<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>异质结磁光电性质研究

#### 3.1 BiFeO<sub>3</sub>薄膜厚度对BiFeO<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>异质结磁电性质影响

近些年来, 很多科研人员致力于研究铁电/铁磁异质结构中铁电铁磁耦合相互作用。铁电材

料BFO具有~1100 K高的居里温度和~643 K高的奈尔温度，La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>(LSMO)在室温下具有铁磁性，并且与BFO具有很好的晶格匹配度，所以由BFO和LSMO两种材料制备的异质结构具有多自由度耦合性，可应用到多功能器件的设计中<sup>[23]</sup>。

铁电薄膜厚度对体系结构的物理性质有非常重要的影响<sup>[24, 25]</sup>。通过改变铁电薄膜的BFO厚度，可以得到不同的压缩或拉伸的应力状态<sup>[26]</sup>。一些文献报道了随着BFO铁电薄膜厚度的增加，磁化强度减小<sup>[27, 28]</sup>。BFO薄膜磁性和厚度的依赖关系归因于大的晶格失配<sup>[50, 51]</sup>，表面积和体积之比，以及界面层相关因素<sup>[28]</sup>。但是，BFO薄膜厚度的影响不一致的实验结果也有相关报道<sup>[29, 30]</sup>。例如，在用第一性原理计算(111)取向的BFO薄膜时，发现电极化强度和薄膜厚度之间没有依赖关系<sup>[31]</sup>。但是，Jang等人却在高质量的(111)取向的BFO薄膜中发现，剩余极化强度和薄膜厚度之间有非常强的关联性<sup>[26]</sup>。所以，对BFO薄膜厚度对体系性质的影响的进一步研究是非常必要的。

我们小组最近研究了不同BFO薄膜厚度(分别为150 nm, 300 nm, 450 nm和600 nm)的BFO/LSMO异质结构的电磁性质，并考虑到外延应力和界面层的影响，解释了其中的机制。

我们施加与膜面相平行的外加磁场，利用综合物性测量仪(PPMS-9)测量了不同BFO薄膜层厚度的BFO/LSMO/SrTiO<sub>3</sub>(STO)异质结构的热磁( $M-T$ )曲线和磁滞( $M-H$ )回线，其中LSMO薄膜层为120 nm。如图7(a)和(b)所示，BFO薄膜层的厚度会对 $M-T$ 和 $M-H$ 曲线产生很大影响。图7(c)为居里温度转变点 $T_c$ 和磁矫顽场 $H_c$ 与BFO薄膜层厚度的依赖关系，其中 $T_c$ 值是根据居里-外斯定律( $\chi = \frac{C}{T-T_c}$ ，其中 $\chi$ 为磁化率， $C$ 为材料的居里常数， $T$ 为绝对温度， $T_c$ 为居里温度)计算得出的。从图7(c)可以看出，BFO/LSMO/STO的 $T_c$ 和 $H_c$ 的值均大于没有BFO薄膜层的LSMO/STO异质结构，这一结果与此前的研究报道相一致<sup>[32, 33]</sup>。我们认为，这很有可能是由于BFO/LSMO(反铁磁/铁磁)界面处的交换耦合作用引起的。由于这

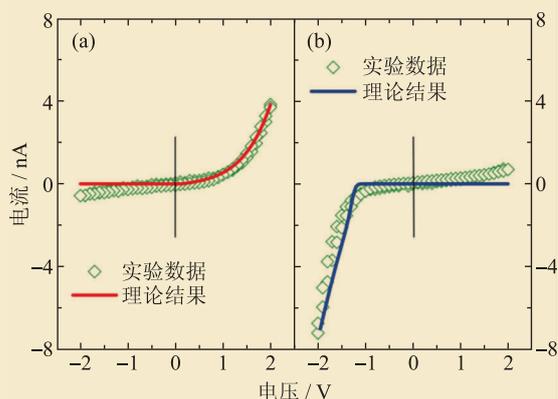


图6 SRO/BFO/Pt铁电二极管在(a)向右极化和(b)向左极化时理论结果和实验数据对比图

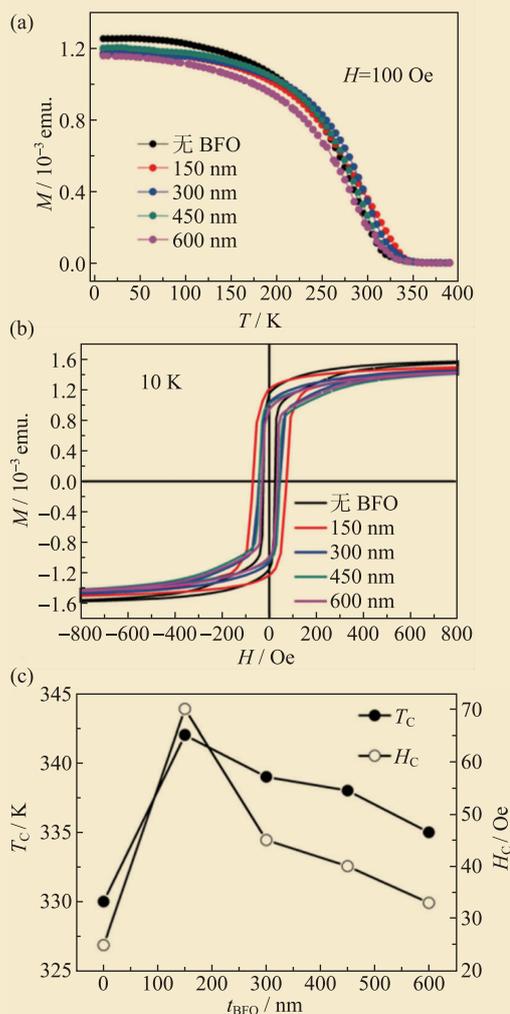


图7 具有不同BFO薄膜层厚度的异质结构BFO/LSMO/STO异质结的(a) $M-T$ 曲线；(b)10 K温度下的 $M-H$ 曲线；(c) $T_c$ 和 $H_c$ 与BFO薄膜层厚度的依赖关系

种双交换作用, 铁磁序能够维持在比单独的LSMO薄膜更高的温度(单独的LSMO薄膜的 $T_c$ 为325 K)。这导致了BFO/LSMO/STO异质结构具有更高的转变温度和更大的磁矫顽场。另外,  $T_c$ 和 $H_c$ 的值随着反铁磁层BFO薄膜厚度的增加而减小, 表明界面的交换耦合作用可能与反铁磁层的厚度相关, 这还需要开展进一步的研究工作来证明。

图8(a)为不同BFO薄膜厚度的Au/BFO/LSMO/STO异质结构的铁电电滞回线, 可以看出, 所有的样品都具有较好的 $P-E$ 回线。图8(b)为BFO薄膜厚度与铁电矫顽场 $E_c^*$  ( $E_c^* = (+E_c - (-E_c))/2$ )和剩余极化 $P_r^*$  ( $P_r^* = (+P_r - (-P_r))/2$ )之间的依赖关系。从图8可以看出,  $E_c^*$ 随BFO薄膜厚度的增加而减小。在一般情况下, 对于较厚的薄膜结构, 外延应力和界面层相应的减小以及畴壁的钉扎都会引起 $E_c^*$ 的减小<sup>[34, 35]</sup>。另一方面, 随着铁电薄膜厚度从150 nm, 300 nm, 450 nm, 增加到600 nm, Au/BFO/LSMO/

STO异质结构的剩余极化 $P_r^*$ 值从 $57 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $98 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 增加到 $101 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。剩余极化 $P_r^*$ 的值具有较大的增加, 有可能和应力的释放有关, 这与文献[30]报道的结果是一致的。

此外, 我们还研究了Au/BFO/LSMO/STO异质结构的电学性质。图9(a)和(b)为不同厚度的BFO薄膜的Au/BFO/LSMO/STO异质结在线性坐标和半对数坐标下的 $I-V$ 曲线。实验结果表明, 所有的样品都具有明显的电致电阻效应, 并且随着BFO薄膜层厚度的增加,  $I-V$ 滞回性越来越明显, 从图9(b)可以看出, 高低电阻比( $R_{\text{high}}/R_{\text{low}}$ , 其中 $R_{\text{high}}$ 为体系高阻态,  $R_{\text{low}}$ 为体系低阻态)随BFO厚度增加也明显增加。图9(c)是在BFO薄膜层为600 nm的Au/BFO/LSMO/STO异质结上反复施加 $\pm 18 \text{ V}$ 脉冲电压得到的高、低阻值变化。在异质结构上施加 $+18 \text{ V}$ 脉冲极化电压后, 体系处于高阻态, 反之, 当施加 $-18 \text{ V}$ 的脉冲极化电压后, 体系处于低阻态。并且, 这种正、负极化电压使体系处于高、低阻态的特性具有非常好的重复性和稳定性。图9(d)为高、低阻态随时间的演变, 在 $2 \times 10^4 \text{ s}$ 的时间范围内, 没有观察到电阻值的明显变化, 说明该异质结体系的电致电阻效应在室温下具有非常好的稳定性。在Au/BFO/LSMO/STO异质结体系中的电致电阻效应, 也可以用上面第2.2节提到的极化调制界面肖特基势垒机制的理论模型来解释: 在金属电极和BFO之间形成的肖特基势垒性质会在不同极化电压下发生改变, 即相反方向的极化电压会使铁电极化反转, 势垒高度发生变化, 对应形成两个不同的电阻态。

### 3.2 对 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜电致电阻效应的电光双调制研究

如前所述, 铁电材料的阻变效应在新一代的铁电电阻随机存储器中具有非常大的应用潜力, 从而得到广泛关注。此外, 由于铁电材料的畴结构受到外部电场控制, 所以铁电材料在光照作用下的光输出电压可以调控, 并且不受材料带隙的限制, 因此很多研究人员展开了很多关于铁电光

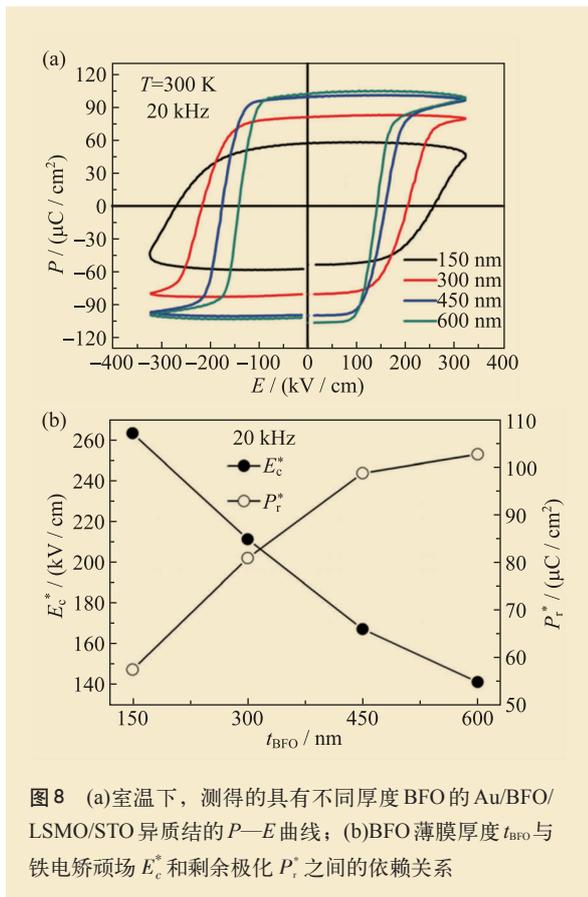


图8 (a)室温下, 测得的具有不同厚度BFO的Au/BFO/LSMO/STO异质结的 $P-E$ 曲线; (b)BFO薄膜厚度 $t_{\text{BFO}}$ 与铁电矫顽场 $E_c^*$ 和剩余极化 $P_r^*$ 之间的依赖关系

诱导效应的工作，期待将铁电材料应用到太阳能薄膜电池中<sup>[36, 37]</sup>。更值得关注的是，铁电光诱导效应又可以和其他特性相耦合，将产生更多的新特性。我们小组最近在Au/BFO/LSMO/STO异质结构中，在光、电双场耦合条件下，研究该异质结构的物理性质。

首先，我们用压电原子力显微镜对BFO薄膜进行铁电性的测试。图10(a)和(b)分别为在施加+9.8 V和-9.8 V极化电压后所得到的面外相位图和振幅图。从图中可以看出，铁电畴为180°畴，即施加方向相反的极化电压会产生极化方向相反的畴区，这为接下来研究BFO薄膜与极化相依赖的电阻特性和光电效应提供了基础。

为了研究在光、电场双调制作用下的铁电材料阻变效应，我们在Au/BFO/LSMO/STO异质结构上反复施加正、反向脉冲电压，目的是使其极化反转，然后，在两个不同的极化状态下施加光照，研究整个体系在电场和光照双重作用下的电阻变化。测试结果如图11(a)所示，在体系上施加+9 V和-9 V的电压后，体系电阻出现高、低不同阻态，当施加光照后，两种极化状态下的电阻又出现高、低之分，即在此异质结构中，通过光、电双调制作用，我们观察到了4种不同的电阻态。图11(b)为体系高、低阻态与外加反转电压次数关系，显示出该异质结构阻变效应的稳定性。

从图12(a)中的 $I-V$ 曲线也可以看出，光照情况下体系的电致电阻效应更为明显，特别是在反向一侧，产生了明显的光致电阻特性。另外，我们测量了在 $\pm 9$  V脉冲电压极化后，有无光照情况下体系的 $I-V$ 曲线，如图12(b)所示，从图中我们可以观察到明显的可反转光电效应。在无光照

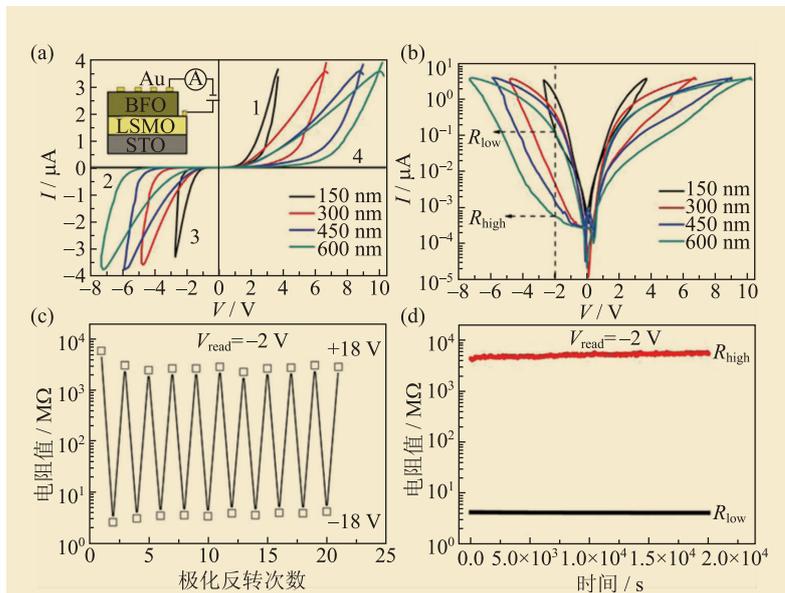


图9 (a)室温下，不同BFO薄膜厚度的Au/BFO/LSMO/STO异质结的 $I-V$ 曲线；(b)半对数坐标下的 $I-V$ 曲线；(c)BFO薄膜厚度为600 nm时，Au/BFO/LSMO/STO异质结的高、低阻态随极化反转次数的变化关系；(d)BFO薄膜厚度为600 nm时，Au/BFO/LSMO/STO异质结高、低阻态随时间的变化关系

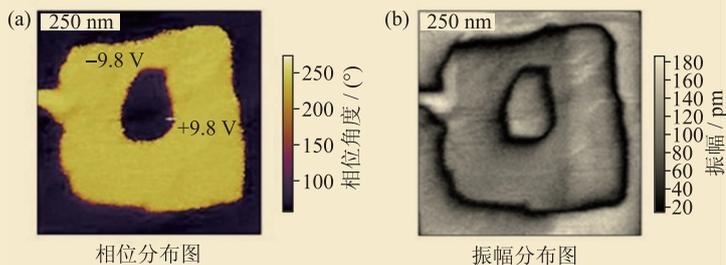


图10 (a)面外铁电畴相位分布图，中间暗色区域为外加+9.8 V电压刻写后的结果，黄色区域部分为外加-9.8 V电压刻写后的结果；(b)面外铁电畴振幅分布图

情况下，当极化方向不同时， $I-V$ 曲线呈现出不同方向的二极管整流特性，即可以通过施加不同方向的极化电压来控制二极管的导通方向。当施加光照后，我们观察到了明显的可反转光电效应，其中短路电流 $I_{sc}$ 的方向与二极管导通方向总是相反，在-9 V脉冲极化后， $I_{sc}$ 为+170 nA，开路电压 $V_{oc}$ 为-0.75 V，大于+9 V脉冲极化后的 $I_{sc}$ (-14 nA)和 $V_{oc}$ (0.35 V)。在-9 V极化的情况下，我们计算了样品的转换效率 $\eta$ 约为 $5.7 \times 10^{-2} \%$ ，与文献[38]报道的BFO/SrNbTiO<sub>3</sub>异质结的值( $\sim 3 \times 10^{-2} \%$ )具有可比性，高于文献[39]中报道的(001)

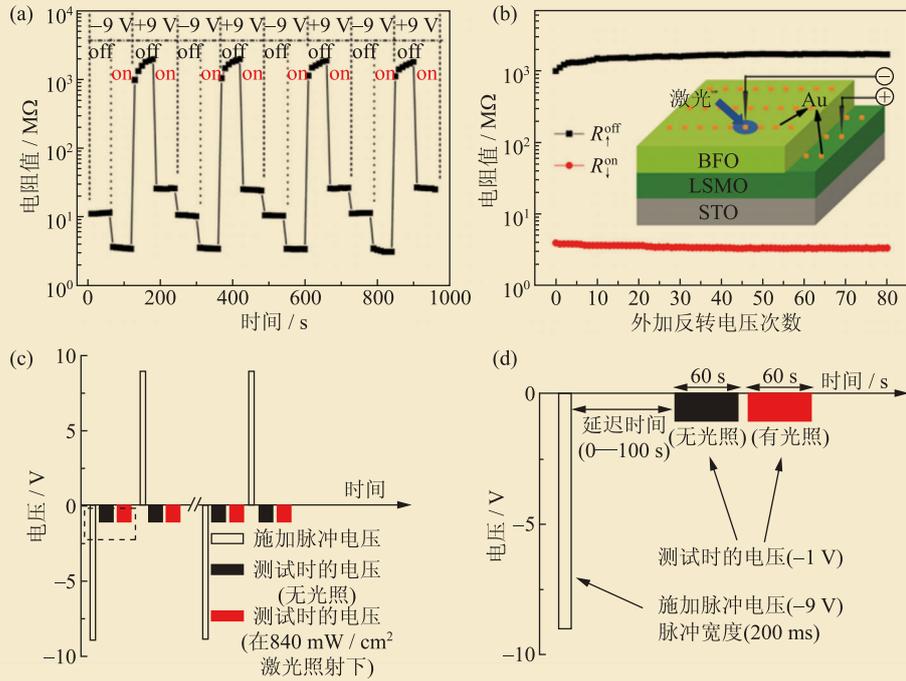


图 11 (a)在±9 V 的电场和有外加光照情况下体系电阻随时间的变化；(b)体系高、低阻态随外加反转电压次数关系；(c)施加脉冲电压和测试时的电压与时间的关系；(d)为(c)中区域的放大

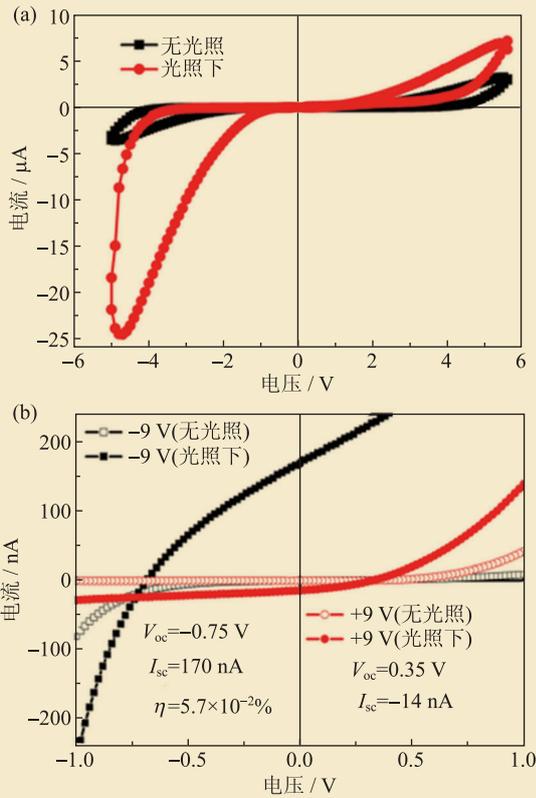


图 12 Au/BFO/LSMO/STO 异质结构在(a)有无光照情况下的  $I-V$  曲线；(b)在±9 V 极化状态下，有无光照时的  $I-V$  曲线

晶向的 BFO 薄膜的相应值( $1.2 \times 10^{-5} \%$ )。

因为上下电极 Au 和 LSMO 的功函数分别为 5.1 eV 和 4.8 eV, BFO 的亲能约为 3.3 eV<sup>[40]</sup>, 所以在 Au/BFO 和 BFO/LSMO 界面会形成肖特基势垒。根据上面 2.2 节中提到的理论模型, 可以解释 Au/BFO/LSMO 异质结构可反转二极管效应。因为在不同的极化方向状态下, 两个界面存在符号相反的极化电荷, 对导电性质起主要作用的界面不同, 所以形成两个不同的导通状态, 即高、低阻态, 从而产生了阻变效应。当外加 375 nm 波长的紫外激光照射时, 由于激光光子能量大于 BFO 带隙(约 2.1—2.7 eV), 则会产生电子—空穴对。电子—空穴对在内建电场和退极化场的作用下被分离, 产生光生电流, 导致结电阻减小, 即出现了另外的两个电阻态。极化方向的反转使 Au/BFO/LSMO 的内建电场方向也发生反转, 所以对于两种不同的极化状态,  $I_{sc}$  和  $V_{oc}$  的符号也是相反的。另外, Au/BFO 界面处的肖特基势垒高度要比 BFO/LSMO 界面处的肖特基势垒高度更大, 所以提供了一个更大的内建电场, 能更有效地将光生电子—空穴对分开, 所以在向下极化状态下观察到了较大的  $I_{sc}$  和  $V_{oc}$  值。

## 4 结束语

综上所述, 我们研究发现, 在BFO铁电薄膜异质结构中, 存在铁电极化控制的可反转二极管和电致电阻效应。并且我们还提出了理论模型, 通过自洽计算, 得到了与实验符合很好的结果, 成功地解释了铁电极化可以调控金属/铁电界面势

垒高度, 从而对铁电二极管的输运性质进行调制, 导致了可反转二极管效应和电致电阻效应。我们还进一步研究了BFO薄膜的厚度在BFO/LSMO这种铁电/铁磁异质结构中对阻变效应的影响, 以及界面交换耦合作用对体系电学和磁学性质的影响; 并且实现了通过光、电场双调控来研究体系阻变特性, 从而为研究多参量耦合在器件存储性能上的影响提供了基础。

## 参考文献

- [1] Scott J F. Ferroelectric memories. Springer, 2000
- [2] Dawber M, Rabe K, J. Scott Rev. Mod. Phys., 2005, 77: 1083
- [3] Rana D S, Kawayama I, Mavani K *et al.* Adv. Mater., 2009, 21: 2881
- [4] Auciello O, Scott J F, Ramesh R. Phys. Today, 1998, 51: 22
- [5] Garcia V, Fusil S, Bouzouane K *et al.* Nature, 2009, 460: 81
- [6] Blom P W M, Wolf R M, Cillessen J F M *et al.* Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 2107
- [7] Choi T, Lee S, Choi Y J *et al.* Science, 2009, 324: 63
- [8] Liu G Z, Jin K J, Qiu J *et al.* Appl. Phys. Lett., 2007, 91: 252110
- [9] Yang S Y, Martin L W, Byrnes S J *et al.* Appl. Phys. Lett., 2009, 95: 062909
- [10] Asadi K, de Leeuw D M, de Boer B *et al.* Nat. Mater., 2008, 7: 547
- [11] Asadi K, de Boer T G, Blom P W M *et al.* Adv. Funct. Mater., 2009, 19: 3173
- [12] Wu W, Guest J R, Horibe Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 104: 217601
- [13] Ge C, Jin K J, Wang C *et al.* J. Appl. Phys., 2012, 111: 054104
- [14] Ge C, Jin K J, Wang C *et al.* Appl. Phys. Lett., 2011, 99: 063509
- [15] Wang C, Jin K J, Xu Z T *et al.* Appl. Phys. Lett., 2011, 98: 192901
- [16] Jiang A Q, Wang C, Jin K J *et al.* Adv. Mater., 2011, 23: 1277
- [17] Wang L, Wang Z, Jin K J *et al.* Appl. Phys. Lett., 2013, 102: 242902
- [18] Wang L, Jin K J, Ge C *et al.* Appl. Phys. Lett., 2013, 102: 252907
- [19] Yang C H, Seidel J, Kim S Y *et al.* Nat. Mater., 2009, 8: 485
- [20] Ashcroft N W, Mermin N D. Solid State Physics. Saunders College, 1976
- [21] Neumann F, Genenko Y A, Melzer C *et al.* J. Appl. Phys., 2006, 100: 084511
- [22] Schroeder D. Modelling of Interface Carrier Transport for Semiconductor Device Simulation, Springer-Verlag, 1994
- [23] Nelson C T, Gao P, Jokisaari J R *et al.* Science, 2011, 334: 968
- [24] Wang J, Neaton J B, Zheng H *et al.* Science, 2003, 299: 1719
- [25] Adamo C, Ke X, Wang H Q *et al.* Appl. Phys. Lett., 2009, 95: 112504
- [26] Jang H W, Baek S H, Ortiz D *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 107602
- [27] Wang Y, Lin Y, Nan C W. J. Appl. Phys., 2008, 104: 123912
- [28] Huang F, Lu X, Lin W *et al.* Appl. Phys. Lett., 2010, 97: 222901
- [29] Lee H N, Nakhmanson S M, Chisholm M F *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 98: 217602
- [30] Liu H, Yao K, Yang P *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 82: 064108
- [31] Ederer C, Spaldin N A. Phys. Rev. Lett., 2005, 95: 257601
- [32] You L, Lu C, Yang P *et al.* Adv. Mater., 2010, 22: 4964
- [33] Habouti S, Shiva R K, Solterbeck C H *et al.* J. Appl. Phys., 2007, 102: 044113
- [34] Tagantsev A K, Stolichnov I A. Appl. Phys. Lett., 1999, 74: 1326
- [35] Biegalski M D, Kim D H, Choudhury S *et al.* Appl. Phys. Lett., 2011, 98: 142902
- [36] Yi H T, Choi T, Choi S G *et al.* Adv. Mater., 2011, 23: 3403
- [37] Kreisel J, Alexe M, Thomas P A. Nat. Mater., 2012, 11: 260
- [38] Li J, Wang J, Wuttig M *et al.* Appl. Phys. Lett., 2004, 84: 5261
- [39] Sun H J, Choi E S, Kweon S Y *et al.* Jpn. J. Appl. Phys., 2004, 43: L624
- [40] Nelson C T, Gao P, Jokisaari J R *et al.* Science, 2011, 334: 968