

# 光子诱导多铁性薄膜非接触式信息读取新方法\*

顾俊星 金奎娟<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 光物理重点实验室 北京 100190)

2015-04-29收到

<sup>†</sup> email:kjjin@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20150803

## Photo-assisted non-destructive readout of thin-film ferroelectric memories

GU Jun-Xing JIN Kui-Juan<sup>†</sup>

(Key Laboratory of Optical Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**摘要** 作为一种显著的多铁性材料,由于BiFeO<sub>3</sub>的禁带宽度位于可见光波段,近年来它独特的光学性质(例如,可翻转的光伏效应、不同于传统材料的大于禁带宽度的光生电压、光致伸缩效应等)格外引人关注。作者将一束能量大于材料禁带宽度的激光引入原子力显微镜中,利用开尔文力显微技术,测量到不同电畴结构的表面电势差长时间衰减后的光致恢复效应。这种光致电势恢复可以理解为被拉到表面的光生载流子导致的表面电荷重新分布的结果。这一结果展现了一种新的铁电性材料的光学特性,并提供了一种把光学性质应用于非破坏性读取铁电存储信号的新思路。

**关键词** 光电铁电耦合,非破坏性读取,光致电势恢复,自洽数值计算

**Abstract** By combining piezoelectric force microscopy with scanning surface potential microscopy and introducing a laser beam, we have demonstrated that the surface potential contrast of BiFeO<sub>3</sub> films can be recovered by light illumination. The recovering mechanism is understood based on the redistribution of the photo-induced charges driven by the internal electric field. Furthermore, we have created a 12-cell memory pattern based on a BiFeO<sub>3</sub> film to show the feasibility of such photo-assisted non-volatile and non-destructive readout of the ferroelectric memory.

**Keywords** photoelectricity coupled with ferroelectricity, non-destructive information readout, photo-recovered surface potential contrast, self-consistent numerical calculation

## 1 引言

由于具有多重可调控的物理性质以及潜在的应用价值,多功能性氧化物材料不管是在材料科学,还是在凝聚态物理等相关领域中都是一个重要的研究方向。铁磁序和铁电序是氧化物材料中

的两个重要的可调节物理序参量。同时具有铁磁序和铁电序的氧化物材料被称为多铁性氧化物材料。一方面,这两种序参量在信息存储、能量转化等设备上已经被广泛应用;另一方面,这两种序参量之间,或是它们同其他外场(磁场、电场、光场等)之间的不同耦合机制,以及在不同材料中的不同表现形式和产生机制,还不十分清楚。因而,对这种材料的研究,不管是对基础物理性质理解还是对功能性器件的应用,都具有十分重要

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2014CB921000,2012CB921403)、国家自然科学基金(批准号:11134012,11174355)、中国科学院先导专项(B)(批准号:XDB07030200)资助项目

的意义。BiFeO<sub>3</sub>(BFO)材料是一种被广泛研究的在室温下同时具有铁电和反铁磁性的多铁性材料。由于其具有位于可见光能量范围的禁带宽度,以及材料自身具有的来自于铁电退极化场提供的内建电场,近年来BiFeO<sub>3</sub>材料的光学性质及其同铁电序、铁磁序之间的耦合研究,越来越受到人们的重视。

2010年, Yang S Y 等人在BFO材料中观察到了完全不同于传统光伏材料的光伏现象,其沿着表面方向的光生电压非常大,甚至可以超过材料自身禁带宽度<sup>[1]</sup>。自此之后, BFO材料不仅是一种典型的多铁性材料,还被认为有可能成为一种新型的光伏材料。此外, Kundys B 等人还观察到了BFO材料沿着铁电极化方向有大的光致伸缩效应<sup>[2]</sup>; Takahashi 等人在该材料中观测到了可见光激发的太赫兹辐射<sup>[3]</sup>。因而对BFO材料的光学性质研究,已经成为了一门重要的被称之为光铁电材料的材料科学研究分支<sup>[4]</sup>。我们小组利用激光脉冲沉积法外延生长了BFO单晶薄膜,并实现了电场和光

场对材料电致电阻效应的双场调控,看到了可翻转的光伏效应<sup>[5]</sup>。最近我们又利用BFO材料在不同畴区,不同的光生电荷会被拉向表面的特点,实现了表面电势分布长时间衰减后的光致恢复,从而实现了光辅助下多铁性BFO材料的极化信号读取<sup>[6]</sup>。

## 2 样品制备和表征

厚度为18 nm和50 nm的BFO薄膜外延生长于(001)方向的SrTiO<sub>3</sub>(STO)衬底上。35 nm厚的SrRuO<sub>3</sub>(SRO)导电薄膜作为中间缓冲层在BFO外延生长之前事先覆盖于STO衬底上。图1(a), (b)为高分辨率的高角环形暗场透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像。具有原子尺度分辨率的图像直观地展示了高质量的BFO/SRO/STO异质外延结构,以及清晰的RuO<sub>2</sub>/BiO界面。图1(c)为利用压电力显微镜测得的相应的局域压电—相位回滞曲线,它可以说明我们生长的薄膜结构具有良好的铁电性,且矫顽电场分别为 $E_c(+)=4.5$  V,  $E_c(-)=-6$  V。利用

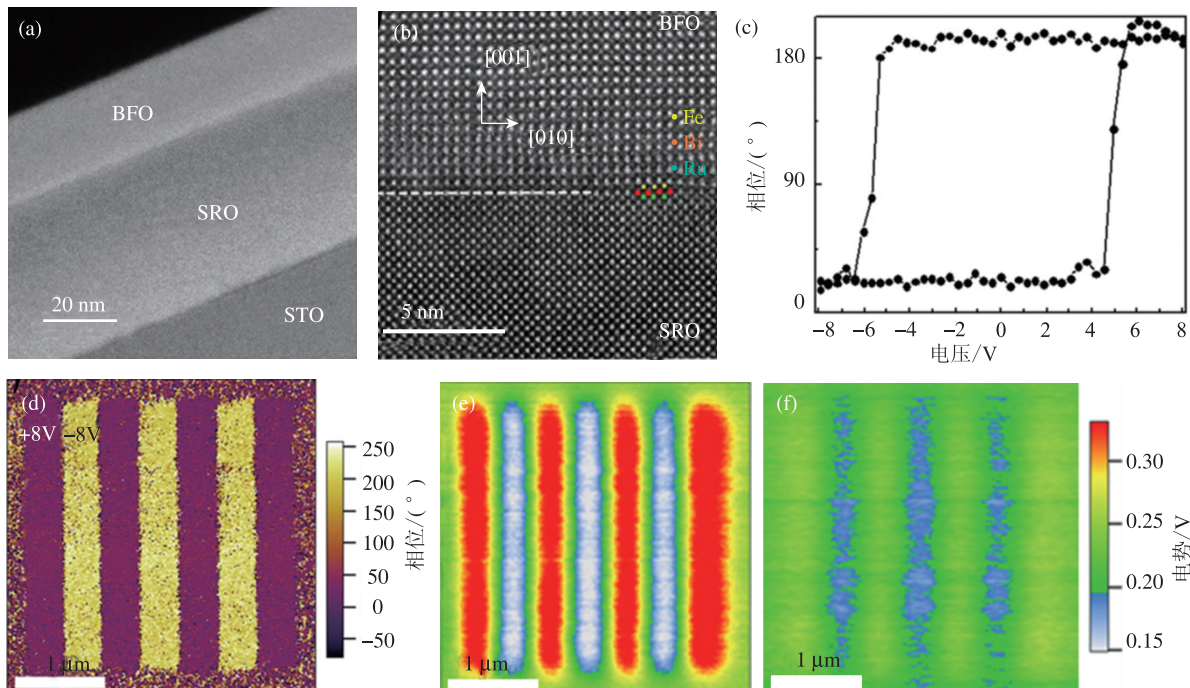


图1 (a)BFO/SRO/STO异质结构的HAADF-STEM图像(BFO和SRO的厚度分别为18 nm和35 nm); (b) BFO/SRO界面的放大截面HAADF-STEM图像; (c) 在18 nm厚样品上测得的局域PFM回滞曲线; (d) 压电力显微镜相位图。在测试位置,事先利用探针分别在条形畴区加过+8 V和-8 V偏压,写入条形畴结构; (e)和(f)为同一区域测得的KPFM电势分布图,其中(e)为刚写完电畴时的测试结果, (f)为写完电畴14 h后的测试结果

压电力显微镜(PFM)针尖分别加正负8 V直流偏压于材料表面,从而在材料表面写入了电极化相反的条形电畴结构(见图1(d)).图中红色区域代表电极化方向向下,黄色区域代表电极化方向向上.图1(e)为加偏压写完畴结构之后,利用开尔文探针力显微(KPFM)技术非接触地读取表面电势分布(SP)的信息,从图中可以很容易分辨出不同极化电畴区域.由于写入过程中探针针尖注入了过量的屏蔽电荷,可以看到,极化向下的区域表面电势高,极化向上的区域表面电势低<sup>[7]</sup>.在磁性材料存储设备中,我们依靠不同磁极化区域表面磁场的不同,非破坏性地读取磁极化信号.类似地,我们也可以依靠表面电势的不同,非破坏性地读取电极化信号.不幸的是,由于过量的屏蔽电荷受到自身库仑力的作用,会扩散、复合,从而和极化束缚电荷达到平衡,不同电畴区域的表面电势分布差( $\Delta SP$ )会因此而随着时间不断衰减<sup>[8]</sup>.图1(f)为经过14 h弛豫后同一区域的表面电势分布图.相比图1(e),可以明显看到,长时间弛豫后,不同电极化区域的表面电势差大幅度减小,变得难以区分.

### 3 光致表面电势差恢复

上述电势衰减过程,可以通过提取样品表面电势数值,画出不同极化区域表面电势差随时间的变化曲线来进行定量的理解.图2(a)和2(b)分别是厚度为18 nm和50 nm的两个薄膜表面电势在不同时间点的横向数值分布,其中黑色实线为压电力显微镜刚在样品上写完条形电畴的电势分布,点划线为14 h弛豫后的表面电势横向数值分布.可以看到,两种厚度的薄膜在长时间弛豫后,表面电

势都有大幅度的衰减.此时,我们引入一束能量大于BFO材料禁带宽度的375 nm波长的连续激光.蓝色实线为光照后两种厚度的BFO材料的表面电势横向数值分布.可以清楚地看到,在经过长时间弛豫后,光照导致不同区域电势之差迅速恢复(即原本电势高的区域变得更高,原本电势低的区域变得更低).由于电势为标量,我们侧重于关注不同区域的电势差 $\Delta SP$ 而非电势数值本身.为了在衰减与恢复过程中得到更加量化的信息,我们以光照前后 $\Delta SP$ 随着时间的变化作图.(见图2(c)),图中黑色实线为无光照时 $\Delta SP$ 的衰减过程.可以看到,从写入极化后开始, $\Delta SP$ 就随着时间以指数形式不断衰减.拟合结果显示,18 nm样品和50 nm样品衰减长度分别为6.56 h和6.85 h.当引入激光照射样品表面时, $\Delta SP$ 马上回升(见图2(c)中蓝色实心点).特别是,在50 nm厚的样品表面, $\Delta SP$ 几乎恢复到初始大小,而在18 nm厚的样品表面, $\Delta SP$ 也大约恢复到初始值的80%以上.最后,我们还可以发现,只要光照持续,这一恢复

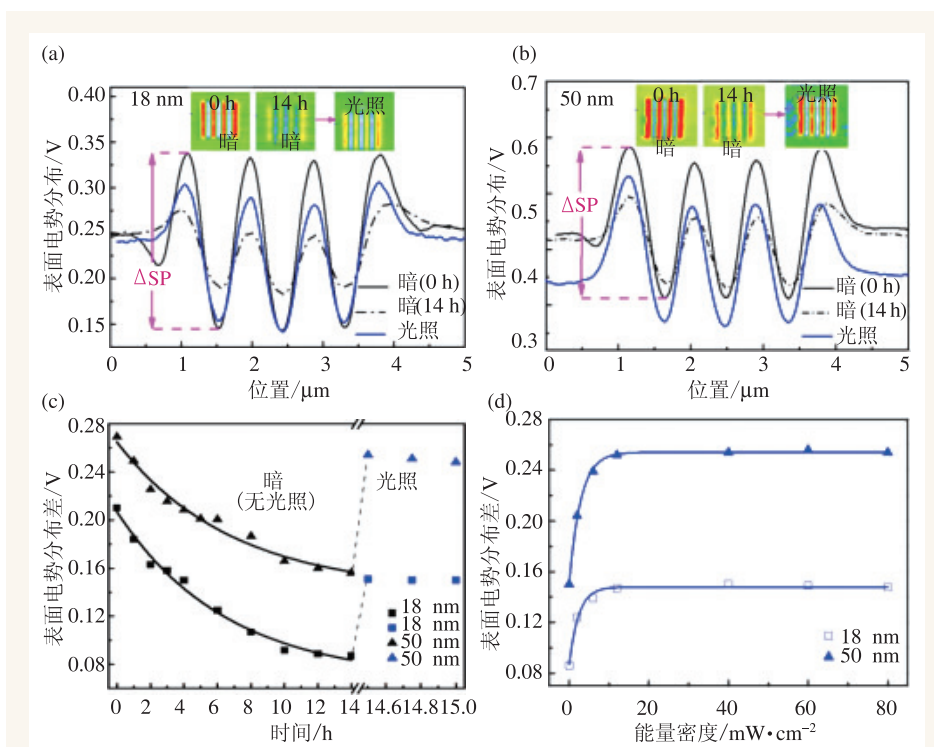


图2 (a) 18 nm厚BFO薄膜表面,无光照(暗)和光照后的电势横向数值分布;(b) 50 nm厚BFO薄膜表面,无光照(暗)和光照后的电势横向数值分布;(c)  $\Delta SP$ 随着时间的变化(其中黑点为衰减过程,蓝点为光照后的恢复过程);(d)  $\Delta SP$ 随着光照能量密度的升高和饱和过程(以上各图中的实线为利用指数函数的拟合结果)



值是可以维持稳定的。

图 2(d) 为  $\Delta SP$  随光照功率密度变化的曲线, 从图中可以看到, 两种厚度的薄膜, 其  $\Delta SP$  值都随着光照功率密度的增加而增加, 当增加到  $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  以上时,  $\Delta SP$  不再增加, 达到饱和。这一现象和铁电开路光电压的变化一致<sup>[9, 10]</sup>。以上现象表明, 是光生电子-空穴对在 BFO 薄膜中的分离, 导致表面电荷重新分布, 从而使  $\Delta SP$  得到恢复。值得一提的是, 我们使用能量小于 BFO 禁带宽度的  $632.8 \text{ nm}$  波长激光, 没有看到上述电势的恢复现象。这更进一步证实了  $\Delta SP$  的变化是由于光生载流子产生的效果, 而非热效应。此外, 虽然光照导致  $\Delta SP$  发生了变化, 但是铁电畴结构在测试中没有任何明显的变化, 显示了光照并没有使畴结构发生改变或转向。所以我们认为, 上述通过读取表面电势, 从而实现光辅助下对铁电极化信号的读取, 为铁电随机存储器件的研制提供了新的思路。

为了进一步展示利用光辅助电势读取的方法

来进行非破坏性地读取高密度铁电随机存储单元的数据。我们在材料表面写入方块形矩阵元来研究这种方法的扩展性, 并读取 SP 信号。图 3(a) 展示了在  $50 \text{ nm}$  厚 BFO 上, 含有  $3 \times 4$  矩阵元, 尺寸为  $1.1 \mu\text{m} \times 1.1 \mu\text{m}$  写入单元的面外方向压电响应相图。图 3(b) 和 3(c) 分别为矩阵写入后  $0 \text{ h}$  和  $12 \text{ h}$  的 SP 读取结果。从图中可以看到明显的  $\Delta SP$  衰减。而在图 3(d) 中, 当光照表面后,  $\Delta SP$  几乎完全恢复到了初始值大小。图 3(e) 为电势的横向数值分布。图 3(f) 为  $\Delta SP$  随时间的变化过程, 清晰地展示了  $\Delta SP$  随时间的衰减过程以及光照后的恢复过程。以指数函数拟合得到的衰减长度为  $2.98 \text{ h}$ 。进一步, 我们通过反复开关光源, 可以看到上述光致恢复过程具有良好的可重复性。这更进一步说明, 铁电光伏效应在其中起着重要的作用。以上结果展示了通过非接触的 SP 读取, 实现非破坏性铁电极化信号读取的可行性。

为了更深入地理解上述光诱导的  $\Delta SP$  增加和恢复过程, 我们做了理论计算。界面能带示意图

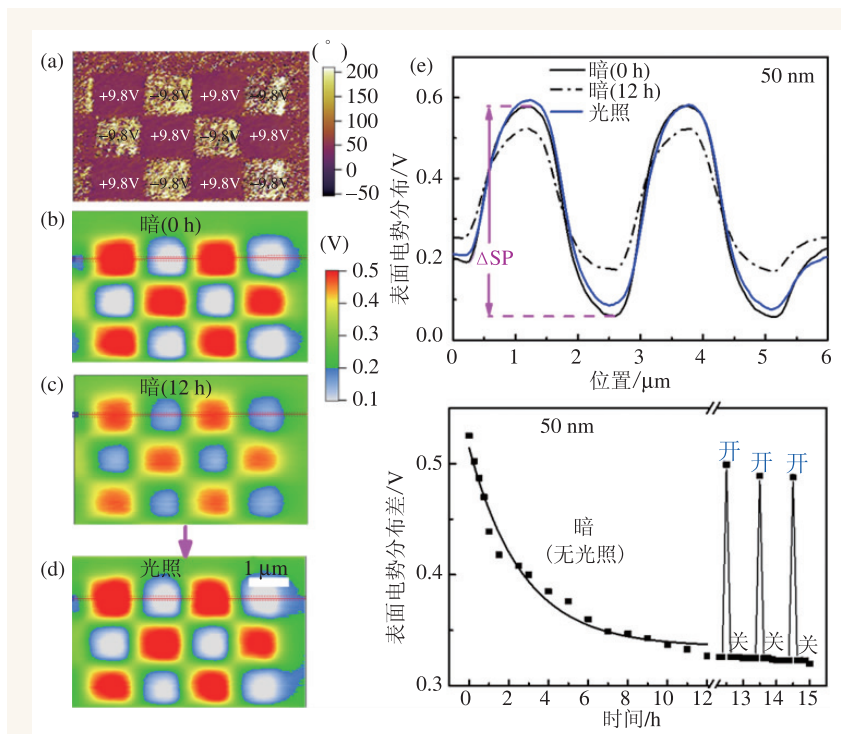


图 3 (a) 对  $50 \text{ nm}$  厚的 BFO 薄膜写入极化图形后的压电相应相图; (b), (c), (d) 分别为无光照(暗)和有光照时的表面电势分布图; (e) 为从图(b), (c), (d) 中获得的表面电势横向数值分布图; (f)  $\Delta SP$  随时间的变化图, 其中实线为用指数函数拟合数据得到的曲线

见图 4(a), (b), (c)。依据底电极 SRO 的功函数(约  $5.2 \text{ eV}$ )和 BFO 体材料电子亲和能( $3.3 \text{ eV}$ ), 可得到初始态的 BFO/SRO 界面的肖特基势垒约  $1.9 \text{ eV}$ 。BFO 薄膜的电极化方向可以在写入过程中被外加不同方向的偏压翻转。电极化不同方向的翻转会导致两个能带呈弯曲状态(如图 4(b) 和 4(c) 所示), 并产生相应的两个反向的内建电场。由于在加电压过程中, 注入过量的屏蔽电荷, 导致加正电压极化的区域电势高, 加负电压极化的区域电势低。进而不同极化区域产生不同的表面电势或电势差  $\Delta SP$ 。然而, 如前所述, 由于表面屏蔽电荷的扩散,  $\Delta SP$  并不稳定, 会随着表面屏蔽电荷的扩散而逐渐衰

减。当能量大于 BFO 禁带宽度的光照射到样品后, 激发电子-空穴对。在电极化向下的区域(图 4(b)), 空穴被内建电场拉向表面, 反之, 在极化向上的区域(图 4(c)), 电子被内建电场拉向表面。从而导致表面电荷重新分布, 原来高电势区域电势更高, 原来低电势区域电势更低。我们基于一维含时漂移扩散过程<sup>[11]</sup>, 利用数值计算和实验结果的对比来验证上述解释。计算得到的不同极化畴区表面屏蔽电荷分布以及相应的 SP 分布如图 4(d)和 4(e)所示。在图 4(f)中, 理论计算的表面电势衰减过程和实验符合很好。以上理论模拟结果表明, 在写入过程中, 针尖注入的过屏蔽电荷扩散, 是表面电势衰减的主要原因。而被光照射

后, 处于不同极化畴区的光生载流子感受到相反的内建电场, 从而被拉向相反的两端, 使表面电荷重新分布, 是光致电势恢复的主要原因。

## 4 结束语

综上所述, 我们基于铁电材料特殊的光学效应, 通过引入光照, 实现了材料表面电势长时间衰减后的恢复。从而获得了一种非接触读

## 参考文献

[1] Yang S Y, Seidel J, Byrnes S J *et al.* Nat. Nanotechnol., 2010, 5 (2): 143  
 [2] Kundys B, Viret M, Colson D *et al.* Nat. Mater., 2010, 9(10): 803  
 [3] Takahashi K, Kida N, Tonouchi M. Phys. Rev. Lett., 2006, 96 (11): 117402  
 [4] Kreisel J, Alexe M, Thomas P A. Nat. Mater., 2012, 11(4): 260  
 [5] Wang L, Jin K J, Ge C *et al.* Appl. Phys. Lett., 2013, 102 (25): 2907

取铁电记忆元信息的新方法。我们利用自洽计算的方法, 进一步研究了材料表面的电荷扩散、电势差衰减以及光致恢复的过程, 与实验结果符合良好。使我们对 BFO 材料的表面电荷动力学, 以及光生载流子对不同极化区域的能带变化的不同响应有了更深入的认识。不仅让人们们对多铁性 BFO 材料独特的光学性质有了更深入的了解, 还拓展了对于多铁性 BFO 材料光学性质的应用途径。

[6] Wang L, Jin K J, Gu J X *et al.* Sci. Rep., 2014, 4: 6980  
 [7] Kalinin S V, Bonnell D A. Nano Letters, 2004, 4(4): 555  
 [8] Chen X Q, Yamada H, Horiuchi T *et al.* Journal of Vacuum Science & Technology B, 1999, 17(5): 1930  
 [9] Guo R, You L, Zhou Y *et al.* Nature Communications, 2013, 4: 1990  
 [10] Ji W, Yao K, Liang Y C. Adv. Mater., 2010, 22(15): 1763  
 [11] He X, Jin K J, Ge C *et al.* Europhys. Lett., 2013, 102: 370007

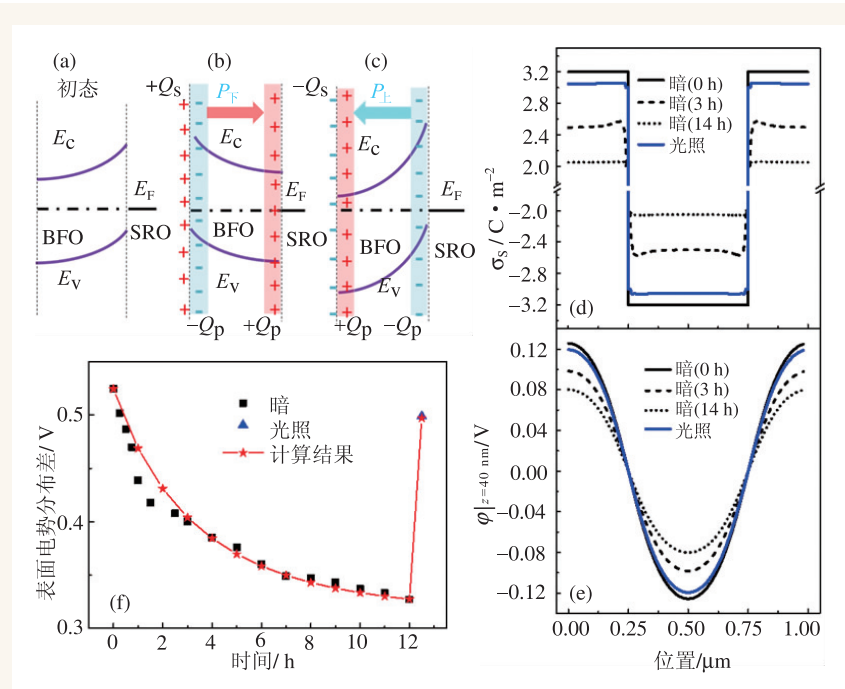


图 4 (a), (b), (c) 为能带示意图, 其中(a)为初始态, (b)为极化向下态( $P_D$ ), (c)为极化向上态( $P_U$ ), 图中  $E_c$ ,  $E_v$  和  $E_f$  分别表示导带底能级、价带顶能级以及氧化物费米能级,  $Q_p$  和  $Q_s$  分别表示极化束缚电荷和表面屏蔽电荷; (d) 计算得到的屏蔽电荷密度  $\sigma_s$  的截面图; (e) 计算得到的表面电势分布; (f) 数值计算得到的  $\Delta SP$  随着时间的衰减与光照恢复过程, 并同实验结果进行比较