



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110970554 B

(45) 授权公告日 2021.03.19

(21) 申请号 201911257017.4

(22) 申请日 2019.12.10

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110970554 A

(43) 申请公布日 2020.04.07

(73) 专利权人 河南大学  
地址 475001 河南省开封市明伦街85号

(72) 发明人 贾彩虹 杨光红 李沁轩 张伟风

(74) 专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙) 41104

代理人 张丽

(51) Int. Cl.

H01L 43/12 (2006.01)

H01L 43/10 (2006.01)

H01L 43/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 109346599 A, 2019.02.15

US 2019131384 A1, 2019.05.02

US 7102858 B2, 2006.09.05

US 9178131 B2, 2015.11.03

Razi P M , Gangineni R B. Compliance current and film thickness influence upon multi-level threshold resistive switching

of amorphous BaTiO<sub>3</sub> (am-BTO) films in Ag/am-BTO/Ag cross point structures.《Thin Solid Films》.2019,第685卷全文.

Jia C , Li J , Yang G , et al.Ferroelectric Field Effect Induced Asymmetric Resistive Switching Effect in BaTiO<sub>3</sub>/Nb:SrTiO<sub>3</sub> Epitaxial Heterojunctions.《Nanoscale Research Letters》.2018,第13卷全文.

Yin Y W , Burton J D , Kim Y M.Enhanced tunnelling electroresistance effect due to a ferroelectrically induced phase transition at a magnetic complex oxide interface.《Enhanced tunnelling electroresistance effect due to a ferroelectrically induced phase transition at a magnetic complex oxide interface》.2013,第12卷(第5期),全文.

蒋真正.铁电忆阻器在神经形态应用的研究.《中国硕士论文全文库工程科技II辑》.2019,全文.

贾梅秀.钛酸钡/镍酸钆异质结的阻变机理研究.《中国硕士论文全文库基础科学辑》.2019,全文.

审查员 李梦培

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

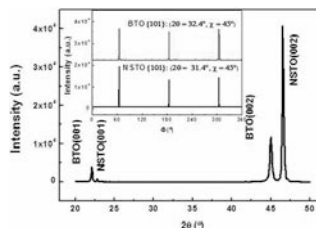
(54) 发明名称

一种钛酸钡单晶外延薄膜阈值开关器件及其制备方法

(57) 摘要

本申请公开一种钛酸钡单晶外延薄膜阈值开关器件及其制备方法,属于物理化学合成和电子信息技术领域,所述制备方法包括如下步骤:(1)以NSTO为基片,将清洗好的NSTO基片放入脉冲激光沉积系统,以钛酸钡陶瓷为靶材,进行钛酸钡薄膜生长,生长完毕进行原位退火,在氧气氛保护下降温至室温,取出样品;(2)钛酸钡薄膜表面盖上掩膜版,蒸镀铬薄膜;(3)再在铬薄膜上

热蒸镀金属Au薄膜;(4)在基底背面压金属钢丝或钨粒,作为下电极,即得到单晶外延钛酸钡薄膜阈值开关器件,所述器件的结构为Au/Cr/BTO/NSTO/In。



CN 110970554 B

1. 一种钛酸钡单晶外延薄膜阈值开关器件的制备方法,包括如下步骤:

(1) 以NSTO为基片,将清洗好的NSTO基片放入脉冲激光沉积系统,以钛酸钡陶瓷为靶材,进行钛酸钡薄膜生长,生长完毕进行原位退火,在氧气氛保护下降温至室温,取出样品;

(2) 在钛酸钡薄膜表面盖上掩膜版,蒸镀Cr薄膜;

(3) 再在Cr薄膜上热蒸镀金属Au薄膜;

(4) 在基底背面压金属钢丝或钢粒,作为下电极,即得到单晶外延钛酸钡薄膜阈值开关器件,所述器件的结构为Au/Cr/BTO/NSTO/In。

2. 根据权利要求1所述钛酸钡单晶外延薄膜阈值开关器件的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述NSTO基片选用(100)晶面,掺铌量为0.7wt%的商用基片。

3. 根据权利要求1所述钛酸钡单晶外延薄膜阈值开关器件的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的生长条件为:靶材与基板间距为5 cm,  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa本底真空度;1 Pa氧压;基片温度700℃;激光能量300 mJ;激光重复频率:5 Hz;生长时间15分钟;原位退火10分钟。

4. 根据权利要求1所述钛酸钡单晶外延薄膜阈值开关器件的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,将钛酸钡薄膜的NSTO基片放入蒸镀仪,对蒸镀系统抽至本底真空 $6 \times 10^{-4}$  Pa,将电子枪阴极灯丝电流设置为0.6 A,预热除气,然后打开坩埚挡板,进行金属Cr薄膜电子束蒸镀,使用石英晶振在位观测膜厚。

5. 权利要求1至4任一所述的制备方法制得的钛酸钡单晶外延薄膜阈值开关器件,其特征在于,所述钛酸钡薄膜的厚度为50 nm,Cr薄膜厚度为5 nm,Au薄膜厚度为50 nm。

## 一种钛酸钡单晶外延薄膜阈值开关器件及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及物理化学合成和电子信息技术领域,具体涉及一种钛酸钡单晶外延薄膜阈值开关器件及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 很多氧化物材料具有双稳阻态,开关速度高达纳秒量级,功耗低达微瓦,从而可以用于非挥发性阻变存储器(RRAM)。然而,RRAM器件受到漏电流引起潜在电流通道的影 响,限制了其发展。使用阈值阻变器件与RRAM串联可以减小漏电流,从而解决潜在电流通 道问题。所以,阈值阻变器件对于实现RRAM存储器应用很关键。另外,阈值阻变效应还 可以用于神经网络计算的突触器件。

[0003] 钛酸钡 $BaTiO_3$ (BTO)作为著名的铁电和压电材料,早在1942年就已经为美、苏学者所发现。除了铁电效应,钛酸钡薄膜还具有双极性和单极性阻变特性。现有的掺铌钛酸锶 $Nb:SrTiO_3$ (NSTO)为基片的忆阻器大多为常规金属(Pt、Au)/BTO/NSTO/结构,有稳定的双极性或单极性阻变现象。近来有报道称 $BaTiO_3$ 非晶薄膜具有阈值阻变效应。本发明通过实验研究,在真空条件下,在 $BaTiO_3$ /NSTO外延异质结上蒸镀一层金属铬和金薄膜电极,金属铟作为下电极,通过改变器件结构来获得新的电学特性,制备得到了一种具有Au/Cr/BTO/NSTO/In结构的阈值开关器件;从常规金属(Pt、Au)/BTO/NSTO/In到Au/Cr/BTO/NSTO/In的变化改变了阻变特性,得到稳定的阈值开关特性。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种钛酸钡单晶外延薄膜阈值开关器件及其制备方法。

[0005] 为实现发明目的,本发明采用的技术方案如下:

[0006] 本发明提供了一种钛酸钡单晶外延薄膜阈值开关器件的制备方法,所述器件结构为Au/Cr/BTO/NSTO/In。包括以下步骤:

[0007] (1)将掺铌钛酸锶单晶(NSTO)基片,分别依次用丙酮,无水乙醇和去离子水超声清洗5分钟;

[0008] (2)将清洗好的NSTO基片放入脉冲激光沉积系统(Pulsed Laser Deposition),调节靶材与基板间距,将脉冲激光沉积系统密封并抽至本底真空,然后充入高纯氧气至指定气压,将衬底温度升至设定的温度,选择合适的BTO生长条件,进行 $BaTiO_3$ 薄膜生长,生长完毕进行原位退火,在氧气氛保护下降温至室温,取出样品;

[0009] (3)在钛酸钡薄膜表面盖上掩膜版,蒸镀铬(Cr)薄膜;

[0010] (4)在铬薄膜上热蒸镀金属Au;

[0011] (5)在基底背面压金属铟丝或铟粒,使之与NSTO衬底形成欧姆接触,作为下电极,即得到单晶外延钛酸钡薄膜阈值开关器件,所述器件的结构为Au/Cr/BTO/NSTO/In。

[0012] 根据上述的制备方法,优选地,步骤(1)中所述掺铌钛酸锶单晶基片选用(100)晶面,掺铌量为0.7wt%的商用基片。

[0013] 根据上述的制备方法,优选地,步骤(2)中所述的生长条件为:靶材与基板间距为5 cm,  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa本底真空度;1 Pa氧压;衬底温度700°C;激光能量300 mJ;激光重复频率:5 Hz;生长时间15分钟;原位退火10 min。

[0014] 根据上述的制备方法,优选地,步骤(3)和步骤(4)中,将BaTiO<sub>3</sub>/NSTO异质结放入电子束蒸发与电阻蒸发复合镀膜系统TEMD500蒸镀仪,对蒸镀系统抽至本底真空 $6 \times 10^{-4}$  Pa,将电子枪阴极灯丝电流设置为0.6 A,预热2 min除气,然后打开坩埚挡板,进行金属Cr薄膜电子束蒸镀和Au薄膜热蒸镀,使用石英晶振在位观测膜厚。

[0015] 前述制备方法制得的钛酸钡单晶外延薄膜阈值开关器件,所述铬薄膜厚度为5 nm,所述Au膜厚度为50 nm,所述金属电极厚度为0.2 mm。

[0016] 本发明取得的积极有益效果:

[0017] (1)本发明首次在真空条件下制备得到了一种多层结构的钛酸钡单晶外延薄膜的阈值开关器件,该器件中将常见的BT0薄膜结构多加了一层金属Cr薄膜,由于金属Cr薄膜的出现,器件从双极性阻变特性变为稳定的负向电压阈值开关特性,因此,与传统常规金属(Pt、Au)/BT0/NSTO/In相比,本发明的单晶钛酸钡薄膜器件具有良好和稳定的阈值开关特性。而且,本发明的单晶钛酸钡外延薄膜阈值开关器件有稳定的 $V_{th}$ 和 $V_{hold}$ 分布,在纳秒级别的开关时间,有望广泛运用到RRAM的选择器和新型神经突触仿生电子器件领域。

[0018] (2)现有的多晶BT0薄膜阈值开关器件的阈值电压和保持电压重复性较差。本发明钛酸钡单晶外延薄膜阈值开关器件的制备方法可以高重复率的得到电压阈值开关特性,步骤简单,易操作,而且本发明的电压阈值开关现象稳定,因此,本发明钛酸钡单晶外延薄膜阈值开关器件制备成功率高,具有明显并稳定的阈值开关特性,易于实现稳定阈值特性的开关器件。

## 附图说明

[0019] 图1为本发明钛酸钡单晶薄膜的XRD图谱;

[0020] 图2为本发明钛酸钡单晶薄膜器件的阈值开关电流-电压图谱;

[0021] 图3为本发明钛酸钡单晶薄膜器件的阈值开关循环稳定性图谱;

[0022] 图4为本发明钛酸钡单晶薄膜器件的开关响应时间图谱。

## 具体实施方式

[0023] 以下通过具体的实施例对本发明做进一步详细说明,但并非是对本发明保护范围的限定,实施例中所涉及的工艺方法,如无特别说明,则为常规方法或步骤。

[0024] 实施例1

[0025] 一种钛酸钡单晶外延薄膜阈值开关器件的制备方法,所述掺铌钛酸锶的器件结构为Au/Cr/BT0/NSTO/In,包括以下步骤:

[0026] (1)将掺铌钛酸锶单晶(NSTO)基片,分别依次进行丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗5分钟,所述掺铌钛酸锶单晶基片选用(100)晶面,掺铌量为0.7wt%的商用基片;

[0027] (2)将清洗好的尺寸为5 mm×3 mm的NSTO基片放入脉冲激光沉积系统(Pulsed Laser Deposition),采用北京中金研新材料科技有限公司购买的纯度为99.99%的BaTiO<sub>3</sub>陶瓷靶材,调节靶材与基板间距为5 cm,将脉冲激光衬底系统密封并抽至本底真空 $2.0 \times$

$10^{-4}$  Pa, 然后充入纯度为99.999%的高纯氧气至氧压(氧气的分压)1 Pa, 将衬底温度升至700℃, 激光能量300 mJ; 激光重复频率:5 Hz, 进行BaTiO<sub>3</sub>(BTO)薄膜生长, 生长时间15分钟, 生长完毕进行原位退火10 min, 在氧气氛保护下降温至室温, 取出BTO薄膜样品, BTO薄膜厚度约为50 nm;

[0028] (3) 生长BTO薄膜的NSTO样品上盖上具有正方形孔状的掩膜版, 方孔尺寸为0.2 mm × 0.2 mm, 放入电子束蒸发与电阻蒸发复合镀膜系统TEMD500蒸镀仪, 对蒸镀系统抽至本底真空 $6 \times 10^{-4}$  Pa, 将电子枪阴极灯丝电流设置0.6 A, 灯丝电压设置为140 V, 预热2 min除气, 然后打开高压, 将电子束聚焦在坩埚内的靶材上, 缓慢调节蒸发调节旋钮使靶材融化, 打开靶材挡板, 进行金属Cr薄膜电子束蒸镀, 使用石英晶振在位观测膜厚, 控制Cr膜厚度为5 nm;

[0029] (4) 将TEMD500蒸镀仪的电子枪电源关闭, 打开热蒸发控制电源, 将电压设置为100 V, 等待Au融化, 直到膜厚检测仪上的成膜速率达到所需值, 打开坩埚挡板, 开始热蒸镀金属电极Au, 使用石英晶振在位观测膜厚, 控制Au膜厚为50 nm;

[0030] (5) 将经过步骤(4)处理后, 在衬底背面压直径1mm、长度2mm的金属钨丝, 厚度约为0.2 mm, 使之与NSTO衬底形成欧姆接触, 作为下电极, 即得到单晶外延钛酸钡薄膜阈值开关器件, 所述器件的结构为Au/Cr/BTO/NSTO/In。

[0031] 步骤(2)中制得的钛酸钡薄膜的X射线衍射图谱如图1所示, 图1显示其为单晶外延薄膜。

[0032] 单晶外延钛酸钡薄膜阈值开关器件的电学特性测试, 均在大气环境下进行, 以探针接触器件的上电极Au和下电极In, 使用Keithley2400源表, 进行电流-电压扫描, 只施加负向偏置电压, 设定合适的限制电流防止器件损坏, 得到稳定的负向阈值开关, 结果如图2所示。从图2可以看出, 从0 V向-9 V扫描时, 器件在-5 V左右从高阻态跃迁到低阻态, 此转变电压称为阈值电压 $V_{th}$ ; 而从-9 V向0 V扫描时, 器件在-3 V左右从低阻态跃迁回到高阻态, 此转变电压称为保持电压 $V_{hold}$ 。

[0033] 在大气环境下, 经过1000周测试, 阈值和保持电压的统计结果如图3所示。从图3可看出, 阈值电压稳定在 $-5.07 \pm 0.12$  V, 而保持电压稳定在 $-3.12 \pm 0.08$  V, 从而阈值电压和保持电压可稳定1000周。

[0034] 钛酸钡单晶外延膜阈值开关器件的开关时间测试, 以探针接触器件的上电极Au和下电极In, 接入一个阻值为100  $\Omega$  的电阻负载 $R_0$ , 使用信号发生器Keysight 33600和示波器Keysight DSOX3024T分别与器件上下电极连接, 信号发生器施加脉冲, 示波器分别测量信号发生器输出电压和串联电阻上分得电压, 进而得到器件开关时间的数据, 连接电路如图4(a)所示。图4(b)中黑色线对应信号发生器输出信号, 而红色线对应阻变器件串联电阻上电压信号, 这两条线之间的时间差就对应了器件的响应时间。其中, 左侧的时间差对应开启时间, 右侧的时间差对应器件关闭时间。由于受到示波器本身带宽的限制, 器件开启时间不大于25.6 ns, 关闭时间不大于23.2 ns, 结果如图4(b)所示。

[0035] 以上所述, 仅是本发明的较佳实施示例而已, 并非对本发明作任何形式上的限制。任何熟悉本领域的技术人员, 在不脱离本发明技术方案范围情况下, 都可利用上述揭示的方法和技术内容对本发明技术方案做出许多可能的变动和修饰, 或修改为等同变化的等效实施示例。因此, 凡是未脱离本发明技术方案的内容, 依据本发明的技术实质对以上实施示

例所做的任何简单修改、等同变化及修饰,均仍属于本发明技术方案保护的范围内。

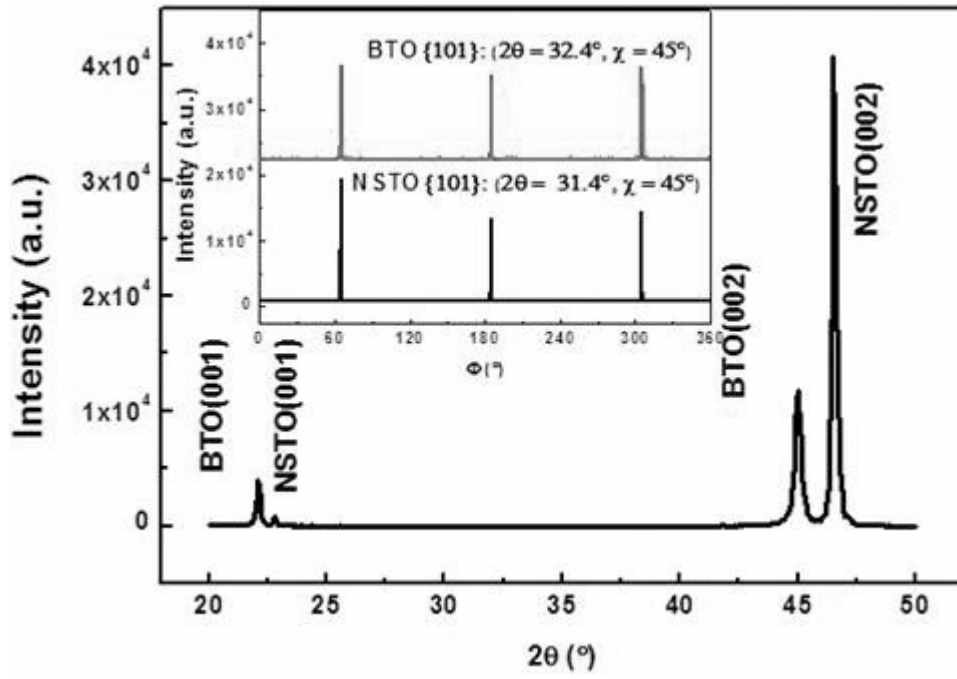


图 1

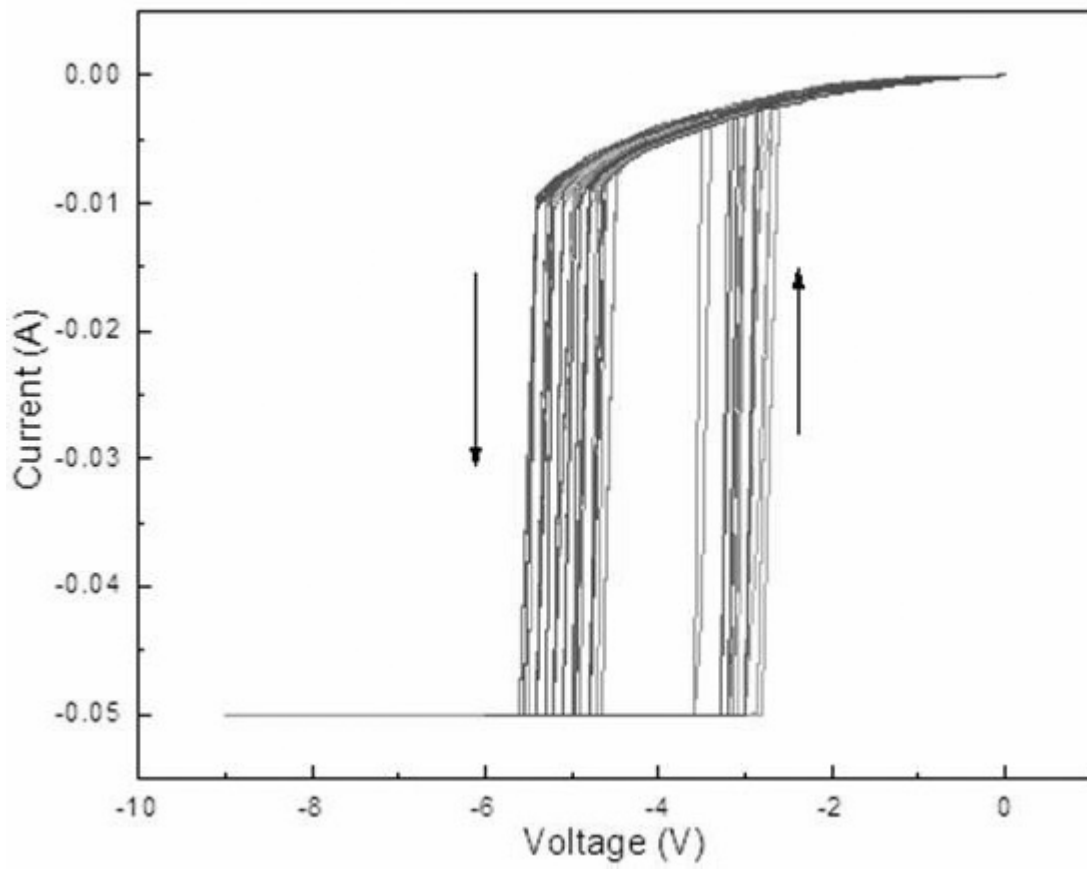


图 2

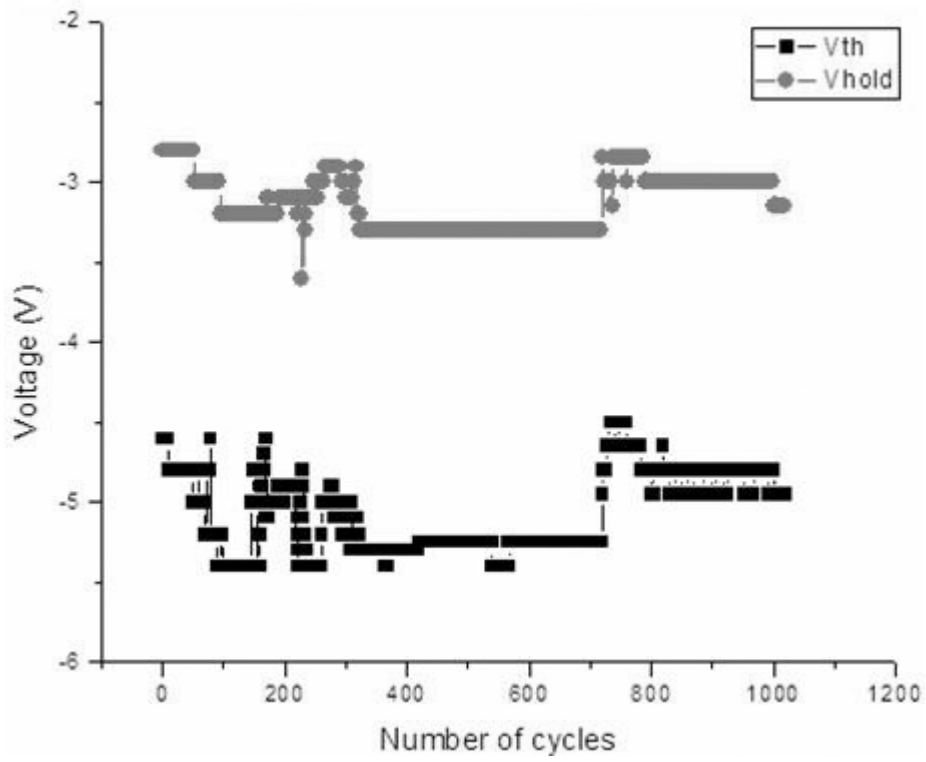


图 3



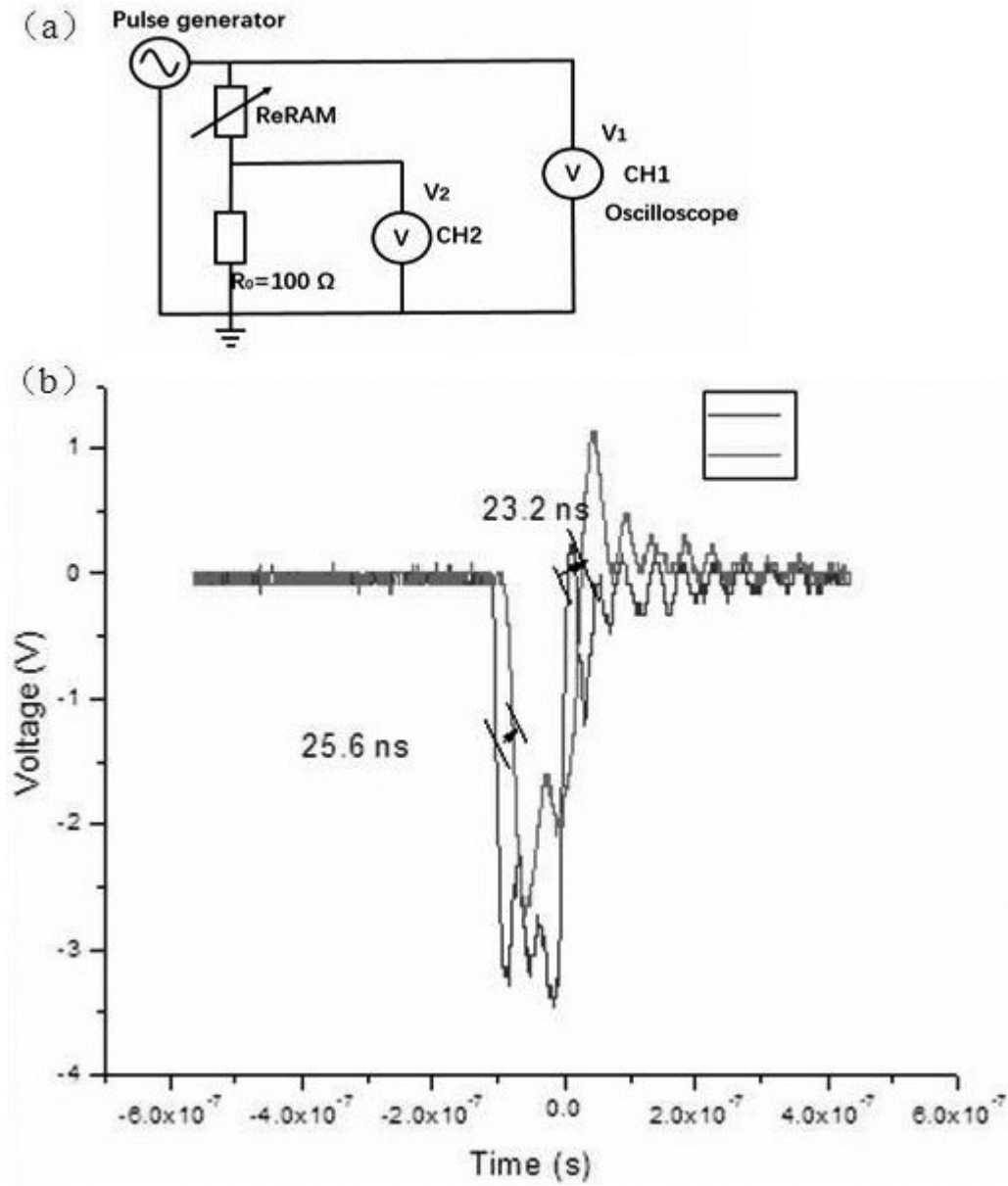


图 4