

# NiO - TiO<sub>2</sub> 纳米复合薄膜的阻变特性

李建昌, 李润霞, 郑辰平

( 东北大学 机械工程与自动化学院, 辽宁 沈阳 110819 )

**摘 要:** 利用溶胶凝胶法制备了不同  $n(\text{Ni})/n(\text{Ti})$  比的 NiO - TiO<sub>2</sub> 复合薄膜, 电学测试表明薄膜具有可重复双极阻变特性, 且开关比与 NiO 薄膜相比有显著提升. 400 °C 退火  $n(\text{Ni})/n(\text{Ti})$  为 7:1 的样品阻变阈值电压低、开关比高且稳定性好, 原因是 NiO - TiO<sub>2</sub> 薄膜可形成 P - N 结纳米结构. 焦耳热分析表明薄膜荷电输运属于热激发, 高阻态符合由氧空位缺陷俘获电荷所致空间电荷限制导电机制, 低阻态为欧姆特性, 阻变机理为电荷俘获及再释放.

**关 键 词:** 溶胶凝胶法; 金属氧化物复合薄膜; 阻变特性; 氧空位

中图分类号: TQ 630. 1      文献标志码: A      文章编号: 1005 - 3026( 2016 )05 - 0688 - 04

## Resistance Switching of NiO-TiO<sub>2</sub> Nano-Composite Thin Films

LI Jian-chang, LI Run-xia, ZHENG Chen-ping

( School of Mechanical Engineering & Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China.

Corresponding author: LI Jian-chang, professor, E-mail: jcli@mail.neu.edu.cn )

**Abstract:** The NiO-TiO<sub>2</sub>( NTO ) nanocomposite thin films with different  $n(\text{Ni})/n(\text{Ti})$  ratios were fabricated through sol-gel method. The current-voltage measurements indicated that the NTO films exhibit bipolar resistance switching behavior with low threshold voltage, high on/off ratio and long retention time. The low resistance state was governed by the Ohmic mechanism, while the high resistance state can be described with the oxygen-vacancy-related space charge limited conduction. The switching mechanism is related to the charge trapping/detrapping process.

**Key words:** sol-gel method; metal-oxide composite thin film; resistance switching; oxygen vacancy

传统 Flash 存储因操作电压高、读写速度低、电路复杂且易受电磁干扰而应用受限. 金属氧化物薄膜阻变存储<sup>[1-2]</sup>结构简单, 与 CMOS 工艺兼容, 前景广阔. 其研究重点之一是阻变介质优化, 前期主要包括工艺流程、掺杂及电极材料等, 近来则集中在复合薄膜的阻变特性研究方面. Singh 等<sup>[3]</sup>用溶胶凝胶法制备研究了 BiFeO<sub>3</sub> - BiCrO<sub>3</sub> 薄膜, 发现其开关比较 BiFeO<sub>3</sub> 提高 4 倍. Sarkar 等<sup>[4]</sup>则用溶胶凝胶法制备了 Ag - SnO<sub>2</sub> 薄膜, 其开关比较 SnO<sub>2</sub> 提升 7 倍. Senthilkumar 等<sup>[5]</sup>制备了 TiO<sub>2</sub> - 氧化石墨烯复合薄膜, 发现其开关比及稳定性比 TiO<sub>2</sub> 薄膜更好. NiO 是典型 P 型半导体, 掺杂与否均具有阻变特性, 文献报道 N 型/P 型异质结如 GaO/NiO 和 MgO/NiO 均具有

优异阻变特性. TiO<sub>2</sub> 是 N 型材料, 具有良好的热稳定性及化学稳定性, 常用于光催化及光电载体等, 亦是一种热门阻变存储材料<sup>[6]</sup>. P 型 NiO 与 N 型 TiO<sub>2</sub> 复合所得薄膜是否具有更好阻变特性还未见报道. 鉴于此, 本文用溶胶凝胶法制备了不同  $n(\text{Ni})/n(\text{Ti})$  比的 NiO - TiO<sub>2</sub> 复合薄膜, 以期探究并优化其阻变存储特性.

## 1 实验部分

溶胶凝胶法制备 NiO - TiO<sub>2</sub> 复合溶胶: 初始原料为四水合醋酸镍( Ni( CH<sub>3</sub>COOH )<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O ) 和四异丙醇钛( Ti( C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O )<sub>4</sub> ), 按化学计量比分别配置成 0. 167 mol/L 钛溶胶和 0. 2 mol/L 镍溶

胶. 将 2 种溶胶按  $n(\text{Ni})/n(\text{Ti})$  比 3:1, 5:1, 7:1, 9:1, 11:1 依次混合并命名为 NTO3, NTO5, NTO7, NTO9, NTO11. 用旋涂法在 ITO 玻璃上制备 NTO 薄膜. 匀胶后在加热台上干燥去除膜中有机成分, 得到溶胶薄膜, 重复上述操作可制备所需厚度薄膜, 最后将样品置于箱式炉中进行退火处理, 以得到最后 NTO 薄膜. 通过 XRD 和 SEM 对薄膜晶态结构及表面形貌进行表征, 利用电化学工作站在室温下对薄膜进行  $I-V$  特性测试.

## 2 结果与讨论

电学测试发现 NTO 薄膜具双极阻变特性. 图 1 为典型  $I-V$  曲线, 偏压由 0 V 扫到 -4 V 时, 在 -1.1 V 开电压处, 从高阻态( HRS )转变为低阻态( LRS ); 当电压扫过 +1.5 V 后, 样品又由 LRS 转到 HRS, 开关比为 230. 为进一步探究 NTO 薄膜阻变特性, 测试了  $n(\text{Ni})/n(\text{Ti})$  比例对开关比和阈值电压的影响, 发现 NTO 薄膜的开关比和阈值电压均高于本征 NiO 的( 见图 2 ). 原因可能是 Ti 元素的引入, 使得 NTO 中正离子增多并与部分阴离子结合, 薄膜中氧空位减少, 导电性变差而导致阈值电压升高. NTO 薄膜开关比随  $n(\text{Ni})/n(\text{Ti})$  比增大并无明显提升表明 Ti 元素引入对开关比影响较小, 总体分析 NTO7 不仅阻变特性稳定、开关比较高, 而且阈值电压比其他 NTO 低, 故本文选取 NTO7 样品进行后续研究.

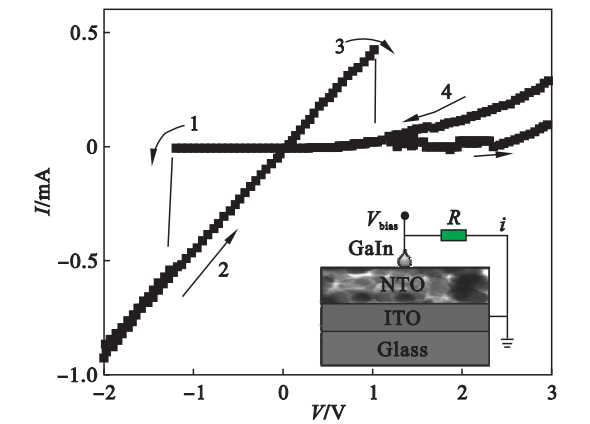


图 1 400 °C 退火 ITO/NTO7/GaIn 器件典型  $I-V$  曲线 ( 插图为测试原理图 )  
Fig. 1 Resistive switching of the NTO7 film annealed at 400 °C, in which the numbers denote the chronological sequence of the  $I-V$  scans ( plate is test principle diagram )

薄膜退火温度会影响薄膜的氧空位缺陷密度进而改变其阻变特性. 本组早前研究发现 NiO 薄

膜阈值电压与退火温度呈反比, 原因是低温样品氧空位浓度低、晶粒大、晶界少、载流子迁移率低使薄膜阈值电压升高<sup>[7]</sup>. 为探究 TiO<sub>2</sub> 的引入能否产生类似现象, 本文研究了退火温度对 NTO7 微观结构及阻变特性的影响. 图 3 XRD 表明除 20° 至 30° 间出现玻璃漫散射非晶衍射包外, 并无明显衍射峰, 直至 600 °C 其退火样品峰仍平缓, 显然低温下并无 NiO 晶相存在. 虽然 TiO<sub>2</sub> 在 400 °C 左右为锐钛矿相, 升至 600 °C 时几乎全变为金红石相, 但在图谱中没有观察到 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰. 同样, Chen 等<sup>[6]</sup>在研究 P-N 结对其光催化性能的影响时, 制备了质量分数为 0.1%, 0.51%, 1.51% 和 2.5 % 的 NiO/TiO<sub>2</sub> 薄膜, 发现 Ni 均匀分散在 TiO<sub>2</sub> 中, 但因含量较少而不能观察到其晶相.

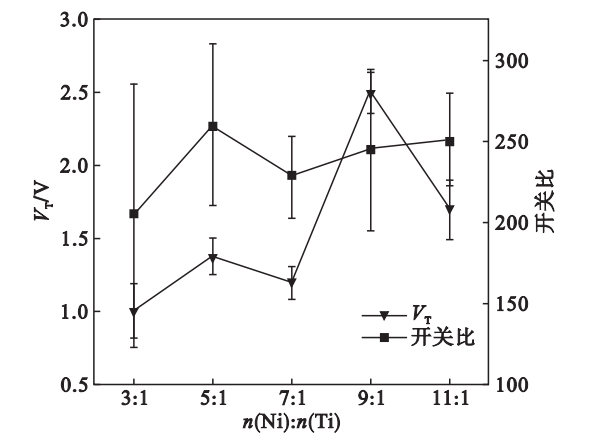


图 2  $n(\text{Ni})/n(\text{Ti})$  对薄膜开关比和阈值电压的影响  
Fig. 2 Effect of  $n(\text{Ni})/n(\text{Ti})$  ratio on the threshold voltage and on/off ratio of the sol-gel films

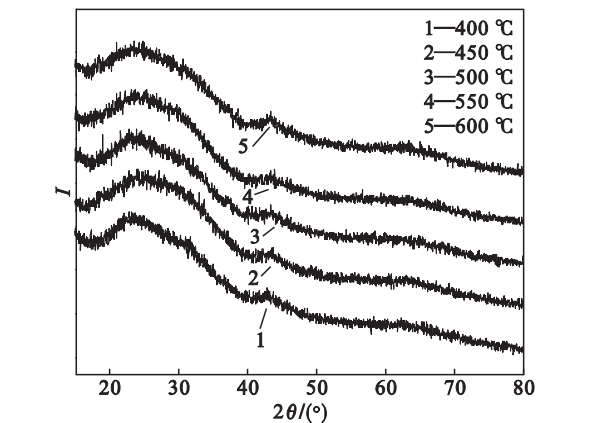


图 3 不同退火温度下 NTO7 复合薄膜 XRD 谱  
Fig. 3 XRD patterns of the NTO7 films annealed at different temperatures

SEM 观察发现( 见图 4 ), 不同退火温度下 NTO7 样品形貌较平缓, 但存在少许颗粒凸起. 400 °C 升温至 550 °C 薄膜表面渐趋光滑致密, 原

因是随退火温度升高,薄膜内粒子获得了更多的迁移能量,改善了薄膜表面粗糙度.而 600 ℃ 时出现许多裂痕和孔洞,为薄膜内热应力所致.为进一步探究退火温度对阻变特性的影响,研究了不同温度下 NTO7 薄膜阈值电压及开关比变化.如图

5 所示,退火温度升高,阈值电压增大,是因退火温度升高 TiO<sub>2</sub> 金红石相增多,薄膜内氧空位减少,导电性变差所致,但退火温度对开关比和阈值电压影响不大,侧面表现出开关机理未有根本性变化.

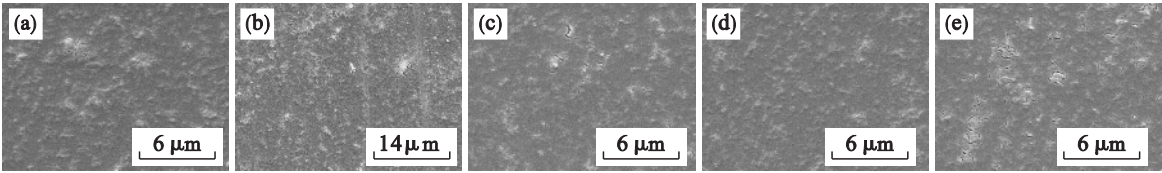


图 4 不同退火温度下 NTO7 复合薄膜表面 SEM 图  
Fig. 4 SEM images of the NTO7 films annealed at different temperatures  
( a )—400 ℃ ; ( b )—450 ℃ ; ( c )—500 ℃ ; ( d )—550 ℃ ; ( e )—600 ℃ .

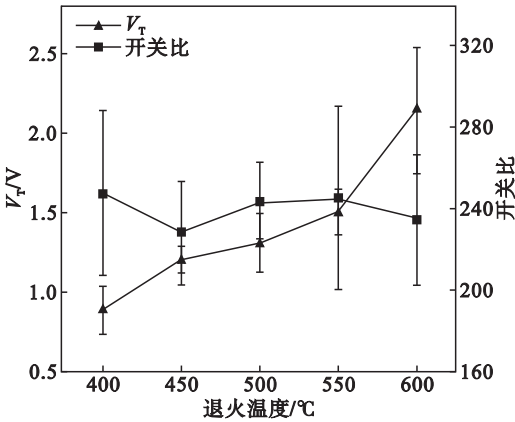


图 5 退火温度对 NTO7 薄膜开关比及阈值电压的影响  
Fig. 5 Threshold voltage and on/off ratio of the NTO7 films annealed at different temperatures

由图 6 可见( 插图为阈值电压随扫描次数关系的变化 ),多次连续偏压扫描下 NTO7 薄膜阻变重复性好、开关稳定、阈值电压随扫描次数增加而增大,且类似现象也存在于其他样品,原因可能是局部焦耳热引起退火效应,使薄膜与空气中的氧反应填充了结晶度低产生的氧空位缺陷,导电细丝形成,进而影响薄膜阻变特性. NiO 基薄膜阻变器开关机理多为导电细丝形成与断裂,为探究局部焦耳热所致退火效应对导电细丝机制的影响,利用局部焦耳热计算公式<sup>[ 8 ]</sup>作近似拟合. 图 7 为所得局部焦耳热和扫描偏压的函数关系,表明随扫描次数增加局部焦耳热亦增大,研究发现在 -0.5 V 处的开、关电流均呈增大趋势,这与文献[ 9 ]相符,属于热激发输运. 综上所述,本文 NTO 薄膜阻变机理可初步判定为氧空位导电细丝的形成与断裂.

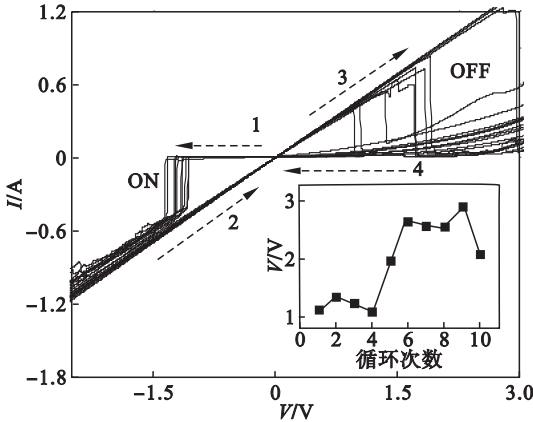


图 6 NTO7 薄膜同点连续扫描 10 次的 I - V 曲线.  
Fig. 6 I - V curves of 10 successive scanning cycles at the same point

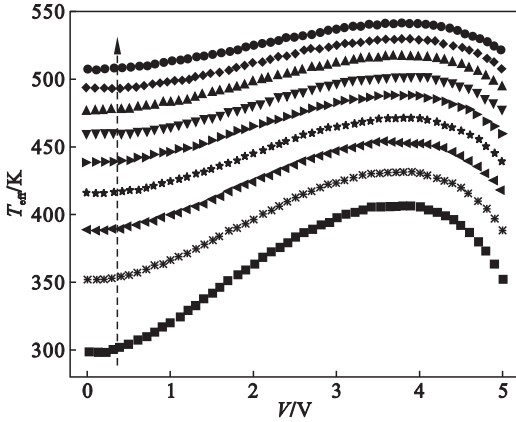


图 7 多次循环局部退火效应 T<sub>eff</sub> 的数值模拟结果  
Fig. 7 The effective local temperature T<sub>eff</sub> as a function of bias simulated for different cycle numbers

为了进一步分析其阻变机理,对薄膜 I - V 曲线进行了系统的全对数拟合分析.发现其 LRS 斜率均近似于 1,遵循欧姆特性;而 HRS 转换电压

及斜率均随 Ni 含量增大而降低,见图 8(插图为斜率和转换电压随  $n(\text{Ni})/n(\text{Ti})$  比的变化趋势图)。当 Ni 含量增至一定程度后,转换电压与斜率反而愈加稳定,其原因是随 Ni 含量增大,Ti 元素对阻变特性影响变小。斜率变化同时表明 NTO 导电输运机制由填充限制型( $\rho$  为 3.6 左右)转变为空间限制类( $\rho$  为 2 左右)。Li 等<sup>[10]</sup>用磁控溅射制备了 HfO<sub>2</sub> 薄膜,发现其导电过程符合氧空位相关的空间电荷限制电流模型。史自鸿等<sup>[11]</sup>发现 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜中氧空位的运输符合空间限制电流(SCLC)机制,其薄膜阻变特性的产生与载流子的俘获及释放有关,上述文献从不同层面上认定了氧空位与 SCLC 的共同作用是薄膜产生阻变特性的原因,这与上文提出的热激发输运引起的氧空位导电细丝理论相吻合,故本文对 NTO 薄膜阻变机理做出以下推测,薄膜阻变特性的产生有两个原因:1) 在高阻态时,氧空位处于空能级状态且在外电压的作用下进行迁移扩散,而由阻变层注入的( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  等)自由电子则被这些陷阱捕获形成空间电荷限制电流;2) 游离的氧离子被带正电氧空位( $\text{Vo}^+$ )捕获,此时氧空位不带电,在介电层( $\text{NiO}/\text{TiO}_2$ )中形成氧空位细丝,电子在氧空位中转移,形成氧空位导电细丝,此时 NTO 复合薄膜由高阻态转变为低阻态,完成写入过程。

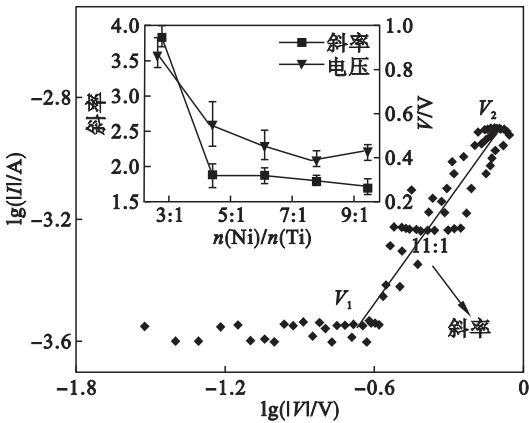


图 8 不同  $n(\text{Ni})/n(\text{Ti})$  比例复合薄膜典型  $\lg(I)-\lg(V)$  曲线

Fig. 8  $\lg(I)-\lg(V)$  curves of the NiO-TiO<sub>2</sub> Ni thin films with different ratio between and Ti

3 结 论

1) 电学测试表明,不同比例 NiO - TiO<sub>2</sub> 复合薄膜均具有可重复双极阻变特性,与 NiO 薄膜相比阻变特性有明显提升。

2) 退火温度对开关比和阈值电压影响不大,

400 ℃退火下  $n(\text{Ni})/n(\text{Ti})$  为 7:1 的 NTO 薄膜电学性能最好。

3) 薄膜高阻态符合由氧空位缺陷俘获电荷所致空间电荷限制输运导电机理,低阻态为欧姆特性,其阻变机理为电荷俘获及再释放。

参考文献：

[ 1 ] Wong H S P, Lee H Y, Yu S, et al. Metal-oxide RRAM[ J ]. *Proceedings of the IEEE* 2012, 100( 6 ) :1951 - 1970.

[ 2 ] Akinaga H, Shima H. Resistive random access memory ( ReRAM ) based on metal oxides[ J ]. *Proceedings of the IEEE* 2011, 98( 12 ) :2237 - 2251.

[ 3 ] Singh S K, Shanthy S, Ishiwara H. Reduced leakage current in BiFeO<sub>3</sub>-BiCrO<sub>3</sub> nanocomposite films formed by chemical solution deposition[ J ]. *Journal of Applied Physics* 2010, 108 ( 5 ) :054102 - 5.

[ 4 ] Sarkar D K, Cloutier F, Khakania M A. Electrical switching in sol-gel derived Ag-SiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films[ J ]. *Journal of Applied Physics* 2005, 97( 8 ) :084302 .

[ 5 ] Senthilkumar V, Kathalingam A, Valanarasu S, et al. Bipolar resistive switching of solution processed TiO<sub>2</sub>-graphene oxide nanocomposite for nonvolatile memory applications[ J ]. *Physics Letters A* 2013, 377( 31 ) :2432 - 2435.

[ 6 ] Chen C J, Liao C H, Hsu K C, et al. P-N junction mechanism on improved NiO/TiO<sub>2</sub> photocatalyst [ J ]. *Catalysis Communications* 2011, 12( 14 ) :1307 - 1310.

[ 7 ] 李建昌, 王玉磊, 徐彬, 等. Eu - Ru 共掺 NiO - SnO<sub>2</sub> 复合纳米粒子薄膜的阻变特性[ J ]. *东北大学学报( 自然科学版 )* 2013, 34( 10 ) :1469 - 1472.

( Li Jian-chang, Wang Yu-lei, Xu Bin, et al. Resistive switching of Eu-Ru co-doped NiO-SnO<sub>2</sub> composite nanoparticle thin films [ J ]. *Journal of Northeastern University( Natural Science )* 2013, 34( 10 ) :1469 - 1472. )

[ 8 ] Yan X B, Yin J, Liu Z G, et al. Studies on the reset power needed for the unipolar resistive switching in amorphous SrTiO<sub>3</sub>- $\delta$  films induced by electrical pulse[ J ]. *Physics Letters A* 2011, 375( 41 ) :3599 - 3603.

[ 9 ] Yu C Y, Feng P, Fei Z. Bipolar resistance switching in high-performance Cu/ZnO :Mn/Pt nonvolatile memories :active region and influence of Joule heating[ J ]. *New Journal of Physics* 2010, 12( 6 ) :769 - 778.

[ 10 ] Li Y, Liu Z, Tan T. Resistive switching behavior of hafnium oxide thin film grown by magnetron sputtering[ J ]. *Rare Metal Materials & Engineering* 2014, 43( 1 ) :24 - 27.

[ 11 ] 史自鸿, 孙献文, 丁玲红, 等. Au/STO/Pt 三明治结构阻变存储器性质研究[ J ]. *电子元件与材料* 2012( 8 ) :25 - 28.

( Shi Zi-hong, Sun Xian-wen, Ding Ling-hong, et al. Study on the properties of Au/STO/Pt resistance random access memory with a sandwich structure [ J ]. *Electronic Components and Materials* 2012( 8 ) :25 - 28. )