

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP.HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN
KHOA KHOA HỌC VẬT LIỆU
BỘ MÔN VẬT LIỆU NANO & MÀNG MỎNG

----------

TRẦN CÔNG CHÍNH

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

CHẾ TẠO LINH KIỆN CẤU TRÚC NGANG
W/Cr-WO_x-Ag VÀ KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG
CỦA QUÁ TRÌNH FORMING LÊN ĐẶC TRƯNG
DÒNG-THỂ

NGƯỜI HƯỚNG DẪN: ThS. Tạ Thị Kiều Hạnh
PGS.TS Phan Bách Thắng

TP HỒ CHÍ MINH – 2017

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP.HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN
KHOA KHOA HỌC VẬT LIỆU
BỘ MÔN VẬT LIỆU NANO & MÀNG MỎNG



TRẦN CÔNG CHÍNH
KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

CHẾ TẠO LINH KIỆN CẤU TRÚC NGANG
W/Cr-WO_x-Ag VÀ KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG
CỦA QUÁ TRÌNH FORMING LÊN ĐẶC TRƯNG
DÒNG-THỂ

NGƯỜI HƯỚNG DẪN: ThS. Tạ Thị Kiều Hạnh
PGS.TS Phan Bách Thắng

TP HỒ CHÍ MINH – 2017

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên em xin chân thành cảm ơn Cô ThS. Tạ Thị Kiều Hạnh và thầy PGS. TS. Phan Bách Thắng đã hướng dẫn và truyền đạt những kiến thức, kinh nghiệm quý báu trong suốt quá trình học tập và thực hiện khóa luận này. Em cũng xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới Cô TS. Phạm Kim Ngọc đã luôn dõi theo, cho em nhiều lời khuyên hữu ích và chỉ dẫn tận tình em trong suốt quá trình thực hiện.

Tiếp đến, em xin cảm ơn ThS. Trần Quang Minh Nhật đã luôn hướng dẫn, hỗ trợ, giúp đỡ em rất nhiều trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu. Em cũng xin gửi lời cảm ơn đến các bạn ở Lab Tổng hợp vật liệu màng mỏng đã cùng em đồng hành, hỗ trợ và chia sẻ những thuận lợi, khó khăn trong thời gian qua.

Và em cũng xin cảm ơn các Thầy, Cô giáo của Khoa Khoa học vật liệu, trường Đại học Khoa học Tự nhiên TP.HCM đã tạo điều kiện cho em trong suốt quá trình học tập. Cảm ơn các bạn thuộc bộ môn Vật liệu Nano và màng mỏng thuộc Khoa Khoa học vật liệu đã luôn đồng hành cùng với em trong những tháng ngày đại học.

Cuối cùng, con xin bày tỏ lòng biết ơn đối với cha, mẹ đã luôn đứng sau ủng hộ con trong suốt quá trình con học tập và trưởng thành.

Tp. Hồ Chí Minh, ngày 29 tháng 7 năm 2017

Sinh viên

Trần Công Chính

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN.....	i
DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT	iv
DANH MỤC CÁC BẢNG	v
DANH MỤC HÌNH ẢNH.....	vi
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ TRỞ NHỚ	2
1.1. Tổng quan về trở nhớ	2
1.1.1. Khái niệm về RRAM	2
1.1.2. Các dạng đảo điện trở của RRAM.....	2
1.2. Giới thiệu về vật liệu WO_x	4
1.2.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu khối WO_3	4
1.2.2. Các nghiên cứu về WO_x ứng dụng trong RRAM	6
CHƯƠNG 2. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM	11
2.1. Các kết quả phân tích cấu trúc tinh thể và hình thái học bề mặt màng WO_x ...	11
2.1.1. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD)	11
2.1.2. Kết quả FTIR	12
2.2. Chế tạo linh kiện cấu trúc ngang W/Cr- WO_x -Ag và khảo sát đặc trưng dòng-thế (I-V) của linh kiện.....	15
2.2.1. Chế tạo mặt nạ	15
2.2.2. Quy trình chế tạo linh kiện	17
2.2.3. Khảo sát đặc trưng dòng-thế (I-V) của linh kiện.....	22
2.3. Khảo sát sự ảnh hưởng của quá trình forming lên đặc trưng dòng-thế (I-V) của linh kiện	23

2.3.1. Quy trình forming	23
2.3.2. Forming với thể âm.....	24
2.3.3. Forming với thể dương	29
2.3.4. So sánh giữa forming linh kiện theo thể âm và thể dương	34
KẾT LUẬN	36
NHỮNG HẠN CHẾ VÀ HƯỚNG PHÁT TRIỂN	37
TÀI LIỆU THAM KHẢO	38

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

FESEM: Field Emission Scanning Electron Microscopy

HRS: High Resistance State

LRS: Low Resistance State

MIM: Metal-Oxide-Metal

R_{LRS} : Resistive of Low Resistance State

R_{HRS} : Resistive of High Resistance State

RR: Resistive switch

RRAM: Resistance Random Access Memory

XRD: X-ray diffraction

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1: Các pha của WO_3^{11}	5
Bảng 2.1: Thông số chế tạo màng WO_x 300 nm.	11
Bảng 2.2: Các loại dao động đặc trưng và ý nghĩa các dao động đặc trưng của màng mỏng WO_x	14
Bảng 2.3: Thông số chế tạo các thanh của cấu trúc ngang W/Cr- WO_x -Ag.	18
Bảng 2.4: Thông số forming linh kiện.	23
Bảng 2.5: So sánh giữa forming với thể âm và thể dương.....	35

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1. 1: Cấu trúc cơ bản của một tế bào RRAM ⁸	2
Hình 1. 2: Các dạng đảo điện trở của RRAM.	3
Hình 1. 3: Mạng tinh thể WO ₃ được tạo bởi các khối bát diện chung đỉnh.	4
Hình 1.4: Cấu trúc ngang W/Cr-WO _x -Ag được chế tạo.	7
Hình 1.5: Sơ đồ khảo sát đặc trưng dòng-thế của cấu trúc.	8
Hình 1.6: Đặc trưng dòng thế của cấu trúc	8
Hình 2.1: Màng WO _x 300 nm trên đế thủy tinh.	11
Hình 2.2: Giản đồ XRD của màng WO _x /Thủy tinh.	12
Hình 2.3: Màng WO _x 300 nm trên đế Silic.	13
Hình 2.4: Phổ FTIR của màng mỏng WO _x 300nm trên đế Silic.	13
Hình 2.5: Hình ảnh của mặt nạ với kích thước 25x25 mm	16
Hình 2.6: Hình ảnh thực tế của mặt nạ.....	17
Hình 2.7: Quy trình chế tạo linh kiện cấu trúc ngang W/Cr-WO _x -Ag bằng cách sử dụng mặt nạ.	18
Hình 2.8: Hình ảnh thực tế của mẫu sau khi chế tạo.....	19
Hình 2.9: Mô hình linh kiện cấu trúc ngang W/Cr-WO _x -Ag được chế tạo.	20
Hình 2.10: Hình ảnh thực tế của linh kiện W/Cr-WO _x -Ag.....	20
Hình 2.11: Thông số độ dày các thành phần của linh kiện W/Cr-WO _x -Ag.....	21
(Hình 2.12: Đặc trưng I-V của linh kiện W/Cr-WO _x -Ag.....	22
(a) Đặc trưng I-V; (b) Đặc trưng dạng LogI-V; (c) Giá trị V tại I _{min}	22
Hình 2.13: Sơ đồ quy trình khảo sát forming linh kiện.	24
Hình 2.14: Sơ đồ cấu hình áp điện.	25
Hình 2.15: So sánh đặc trưng I-V và độ lệch thế tại giá trị I _{min} của linh kiện 1 trước và sau khi forming.	26
Hình 2.16: So sánh đặc trưng I-V và độ lệch thế tại giá trị I _{min} của linh kiện 2 trước và sau khi forming.	27
Hình 2.17: So sánh đặc trưng I-V và độ lệch thế tại giá trị I _{min} của linh kiện 3 trước và sau khi forming.	28
Hình 2.18: Sơ đồ cấu hình áp điện.	29

Hình 2.19: So sánh đặc trưng I-V và độ lệch thế của linh kiện 4 trước và sau khi forming theo thể dương.....	30
Hình 2.20: So sánh đặc trưng I-V và độ lệch thế của linh kiện 5 trước và sau khi forming theo chiều dương.	31
Hình 2.21: So sánh đặc trưng I-V và độ lệch thế của linh kiện 6 trước và sau khi forming theo chiều dương.	32
Hình 2.22: Chu trình áp điện trường của linh kiện W/Cr-WO _x -Ag.	33

MỞ ĐẦU

Hiện nay, nhiều oxit của kim loại chuyển tiếp có khả năng chuyển đổi điện trở thuận nghịch như ZnO, TiO₂, Cr₂O₃, WO₃,... được nghiên cứu rộng rãi trong ứng dụng vào lĩnh vực liên quan đến RRAM¹⁻³. Trong đó vật liệu WO₃ là loại bán dẫn có độ rộng vùng cấm lớn (2,57 ÷ 3,25 eV), trong những năm gần đây được nghiên cứu để làm vật liệu điện môi trong cấu trúc kim loại - điện môi - kim loại của RRAM. Các thông số chuyển đổi điện trở quan trọng như thế đảo điện trở (V_{set} và V_{reset}), cửa sổ điện trở hay tỉ số đảo điện trở phụ thuộc rất lớn vào vật liệu điện môi, điện cực⁴, điều kiện chế tạo^{5,6}, cấu trúc.

Kế thừa những kết quả nghiên cứu trước của đơn vị nghiên cứu chúng chúng tôi trong khảo sát khả năng đảo điện trở của màng WO_x với cấu trúc dọc dạng màng mỏng như Pt/WO_x/Ag, FTO/WO_x/Ag, W/WO_x/Ag đã cho hiệu ứng đảo điện trở ổn định và có độ lặp lại cao. Trong nội dung khóa luận này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu chế tạo linh kiện trở nhớ cấu trúc ngang W/Cr-WO_x-Ag, khảo sát đặc trưng dòng-thế của linh kiện và mong muốn cải thiện đặc trưng dòng-thế với quy trình forming nhằm hướng đến ứng dụng linh kiện vào cảm biến sinh học trở nhớ⁷.

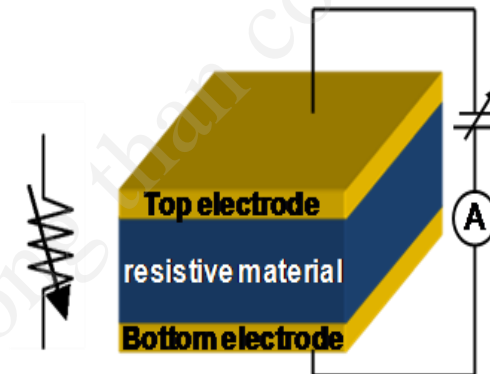
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ TRỞ NHỚ

1.1. Tổng quan về trở nhớ

1.1.1. Khái niệm về RRAM

RRAM (Resistance Random Access Memory) là một loại bộ nhớ không khả biến có cấu tạo giống như một tụ điện, bao gồm một vật liệu cách điện (Insulator) kẹp giữa hai điện cực kim loại (Metal) tạo thành cấu trúc kim loại - cách điện - kim loại (MIM).

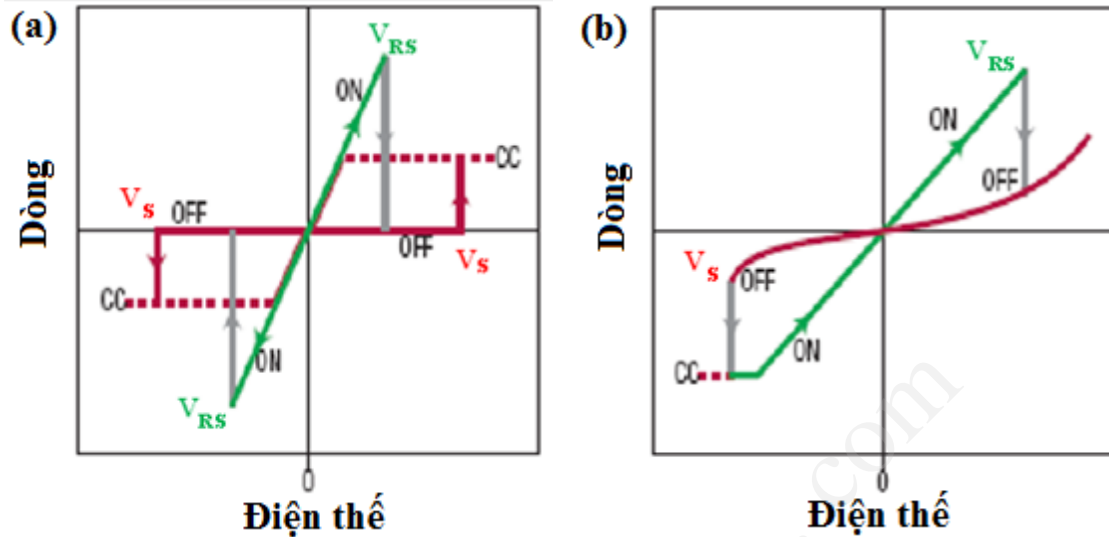
Dưới tác dụng của điện trường ngoài, điện trở của cấu trúc MIM có thể thay đổi thuận nghịch giữa trạng thái điện trở cao (OFF) và trạng thái điện trở thấp (ON). Hai trạng thái này tương ứng với các giá trị logic 0 và 1^{8,9}.



Hình 1. 1: Cấu trúc cơ bản của một tế bào RRAM⁸.

1.1.2. Các dạng đảo điện trở của RRAM

Sự đảo điện trở thuận nghịch giữa hai trạng thái, trạng thái điện trở cao (HRS) và trạng thái điện trở thấp (LRS), xảy ra khi có sự thay đổi về điện thế áp vào cấu trúc và được chia làm hai dạng biến đổi chính: biến đổi đơn cực (unipolar) và biến đổi lưỡng cực (bipolar)⁸.



Hình 1. 2: Các dạng đảo điện trở của RRAM.

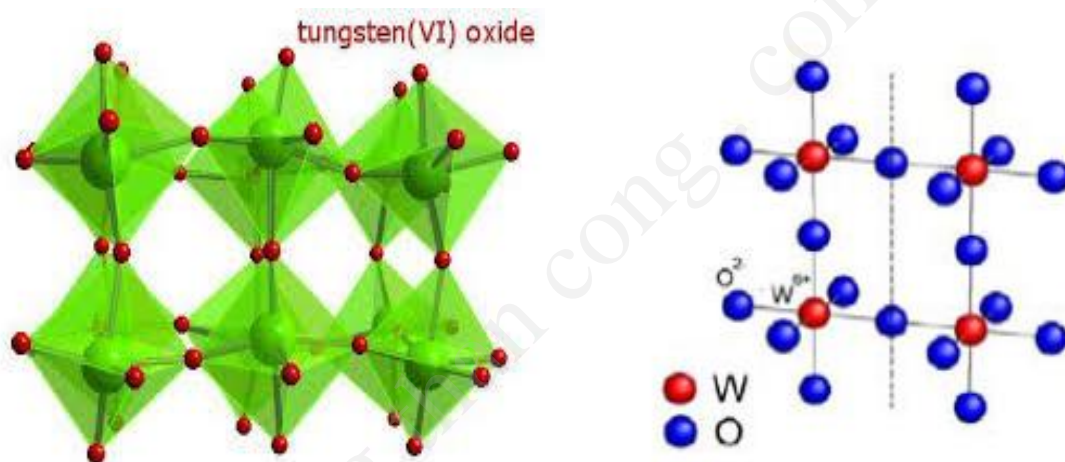
(a) Đơn cực; (b) Lưỡng cực.

- ❖ Sự đảo điện trở đơn cực (unipolar): Điện thế V_S (chuyển đổi từ trạng thái OFF sang trạng thái ON) cùng chiều với điện thế V_{RS} (chuyển đổi từ trạng thái ON sang trạng thái OFF). Hai điện thế V_S và V_{RS} có thể có độ lớn bằng nhau hoặc khác nhau. Có nghĩa là sự chuyển đổi giữa hai trạng thái điện trở chỉ phụ thuộc vào độ lớn của điện thế áp vào cấu trúc, không phụ thuộc vào chiều áp điện thế⁸.
- ❖ Sự đảo điện trở lưỡng cực (bipolar): Điện thế V_S và điện thế V_{RS} được áp ngược chiều nhau: một chiều phân cực được áp vào để đảo trạng thái HRS thành LRS, và chiều phân cực ngược lại được áp vào để đảo trạng thái ngược lại thành HRS⁸. Tức là sự thay đổi giữa 2 trạng thái điện trở không chỉ phụ thuộc vào độ lớn của điện thế áp vào mà còn phụ thuộc vào chiều áp điện thế¹⁰.

1.2. Giới thiệu về vật liệu WO_x

1.2.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu khối WO_3

Tungsten (W) hay còn được gọi là Vonfram là nguyên tố thuộc nhóm kim loại chuyển tiếp nên nó có nhiều trạng thái oxy hóa khác nhau, liên tiếp từ +2 đến +6, do đó có rất nhiều dạng oxit của kim loại này. Trong đó, WO_3 là dạng oxit phổ biến nhất với trạng thái hóa trị cao nhất của W (+6).



Hình 1. 3: Mạng tinh thể WO_3 được tạo bởi các khối bát diện chung đỉnh.

Tất cả các dạng oxit của kim loại này đều được dựa vào ô đơn vị octahedron $[WO_6]$ gồm có một nguyên tử Vonfram W^{6+} có vị trí ở tâm và sáu nguyên tử oxy O^{2-} nằm ở các đỉnh làm cầu nối giữa các ô đơn vị octahedron¹¹. Nếu tất cả các ô đơn vị này liên kết với nhau bởi các nguyên tử O^{2-} nằm ở đỉnh sẽ tạo thành hợp chất WO_3 . Các pha tinh thể của WO_3 được thể hiện ở **bảng 1.1** bên dưới.

Bảng 1.1: Các pha của WO₃¹¹.

Dạng cấu trúc tinh thể	Ký hiệu	Vùng nhiệt độ tồn tại(°C)	Nhóm điểm	Các thông số mạng
Đơn tà (Monoclinic)	ϵ	< -40	Pc	a = 5.278 Å, b = 5.156 Å, c = 7.664 Å, $\beta = 91.762^\circ$
Tam tà (Triclinic)	δ	-40 \rightarrow 17	P1 ⁻	a = 7.310 Å, b = 7.524 Å, c = 7.685 Å, $\alpha = 88.850^\circ$, $\beta = 90.913^\circ$, $\gamma = 90.935^\circ$
Đơn tà (Monoclinic)	Γ	17 \rightarrow 320	P2 _{1/n}	a = 7.301 Å, b = 7.538 Å, c = 7.689 Å, $\beta = 90.893^\circ$
Trực thoi (Orthorhombic)	β	320 \rightarrow 720	Pmnb	a = 7.341 Å, b = 7.570 Å, c = 7.754 Å
Tứ phương (Tetragonal)	α	720 \rightarrow 900	P4/nmm	a = 5.250 Å, c = 3.915 Å
Lập phương (Cubic)	C	Giả bền	I	a = 7.521 Å
Lục giác (Hexagonal)	H	Giả bền	P6/mmm	a = 7.298 Å, c = 7.798 Å (Loại 1) a = 7.234 Å, c = 7.662 Å (Loại 2)

Trong trường hợp màng oxit vonfram được chế tạo bằng phương pháp phún xạ, vật liệu tạo thành chưa đạt độ hợp thức tốt, cả hai pha WO_3 và WO_2 của oxit vonfram đều tồn tại, hợp thức của mẫu có thể được biểu diễn dưới dạng WO_{3-y} và trong màng có thể xuất hiện các vị trí nứt khuyết oxy. Khi đó, trong vật liệu sẽ hình thành thêm các cấu trúc bất diện chung cạnh. Do đó, trong thực tế, màng mỏng oxit vonfram sẽ bao gồm các bất diện chung cạnh và các bất diện chung đỉnh¹².

1.2.2. Các nghiên cứu về WO_x ứng dụng trong RRAM

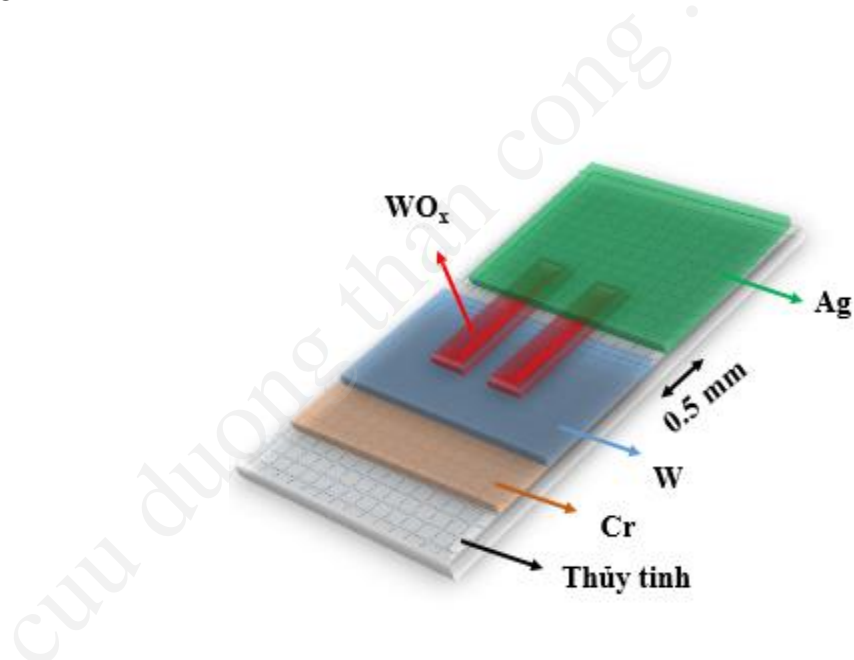
Từ lâu, vật liệu WO_3 đã được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu ứng dụng rộng rãi vì tính chất điện sắc, tính quang sắc, tính nhiệt sắc, tính khí sắc, cảm biến khí, lưu trữ ion... Những tính chất này cho thấy WO_3 là vật liệu có thể chế tạo ra các linh kiện có ứng dụng thiết thực trong bộ nhớ đảo điện trở, màn hình hiển thị, cửa sổ thông minh, đầu dò khí... và đây là những sản phẩm mang tính thương mại đầy hứa hẹn trong tương lai.

Từ năm 2010, vật liệu WO_3 ở dạng màng mỏng đã được nghiên cứu rộng rãi cho ứng dụng liên quan đến khả năng lưu trữ dữ liệu dưới tác dụng của điện trường. Hầu hết các công bố khoa học trên thế giới liên quan đến nội dung trên đều tập trung khai thác sự đảo điện trở thuận nghịch của màng mỏng oxit vonfram trong cấu trúc điện cực kim loại/ WO_3 / điện cực kim loại theo các nội dung như sau:

- ❖ Vai trò của điện cực phản ứng M (Ag, Al, Cu): quá trình oxy hóa/ khử các ion M^+ tại mặt phân giới điện cực trơ (Au, Pt, W)/ WO_3 dưới tác dụng của điện trường phân cực điều khiển sự đảo điện trở bằng cách hình thành hoặc làm đứt gãy đường dẫn kim loại M trong cấu trúc WO_3 ¹³⁻¹⁵.
- ❖ Vai trò của ion W trong cấu trúc WO_3 : các ion này là tâm bẫy điện tử điều khiển sự đảo điện trở bằng cách bẫy hoặc giải bẫy điện tử dưới tác dụng của điện trường^{16,17}.

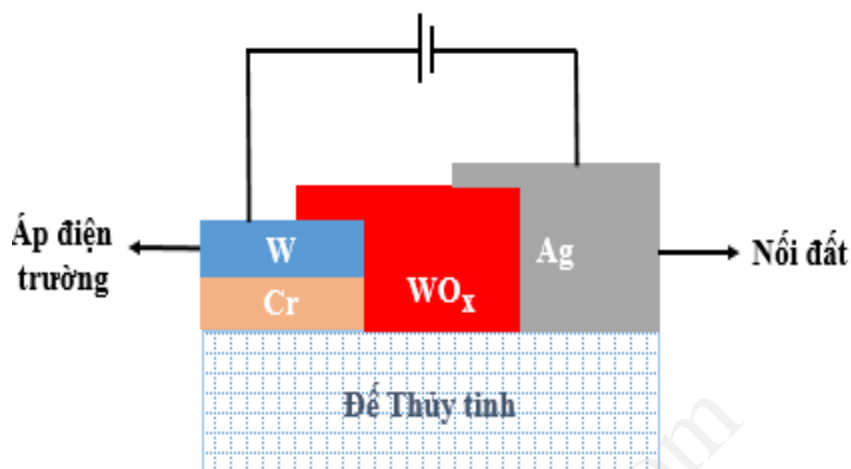
- ❖ Vai trò của nút khuyết oxy của WO_3 : Sự thay đổi nồng độ nút khuyết oxy tại mặt phân giới sẽ ảnh hưởng đến độ cao rào thế. Sự đảo điện trở được điều khiển bởi điện trường phân cực tác dụng lên độ cao của rào thế. Ngoài ra, sự hình thành và đứt gãy của đường dẫn được tạo thành từ các nút khuyết oxy cũng có thể điều khiển sự đảo điện trở^{10,17}.

Vào năm 2016, với đề tài khóa luận “Chế tạo và khảo sát khả năng đảo điện trở của vật liệu WO_x ở cấu hình màng và thanh trong cấu trúc $\text{Ag}/\text{WO}_x/\text{W}$ ”, sinh viên Phạm Thị Tuyết Mơ đã chế tạo và khảo sát đặc trưng dòng thế của linh kiện $\text{W}/\text{Cr}-\text{WO}_x-\text{Ag}$ với cấu trúc như sau:



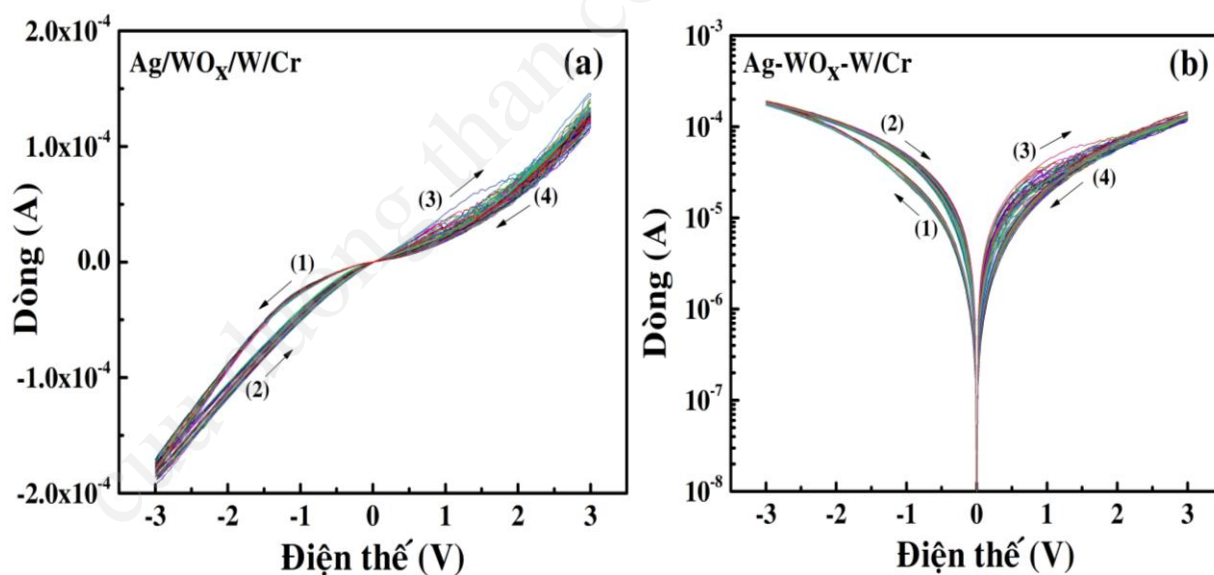
Hình 1.4: Cấu trúc ngang $\text{W}/\text{Cr}-\text{WO}_x-\text{Ag}$ được chế tạo.

Để khảo sát đặc trưng dòng-thế (I-V), cấu trúc ngang $\text{W}/\text{Cr}-\text{WO}_x-\text{Ag}$ được áp điện trường với chu trình quét thế: $0 \rightarrow V_{\text{max}} \rightarrow 0 \rightarrow +V_{\text{max}} \rightarrow 0$ theo mô hình như hình 1.5.



Hình 1.5: Sơ đồ khảo sát đặc trưng dòng-thế của cấu trúc.

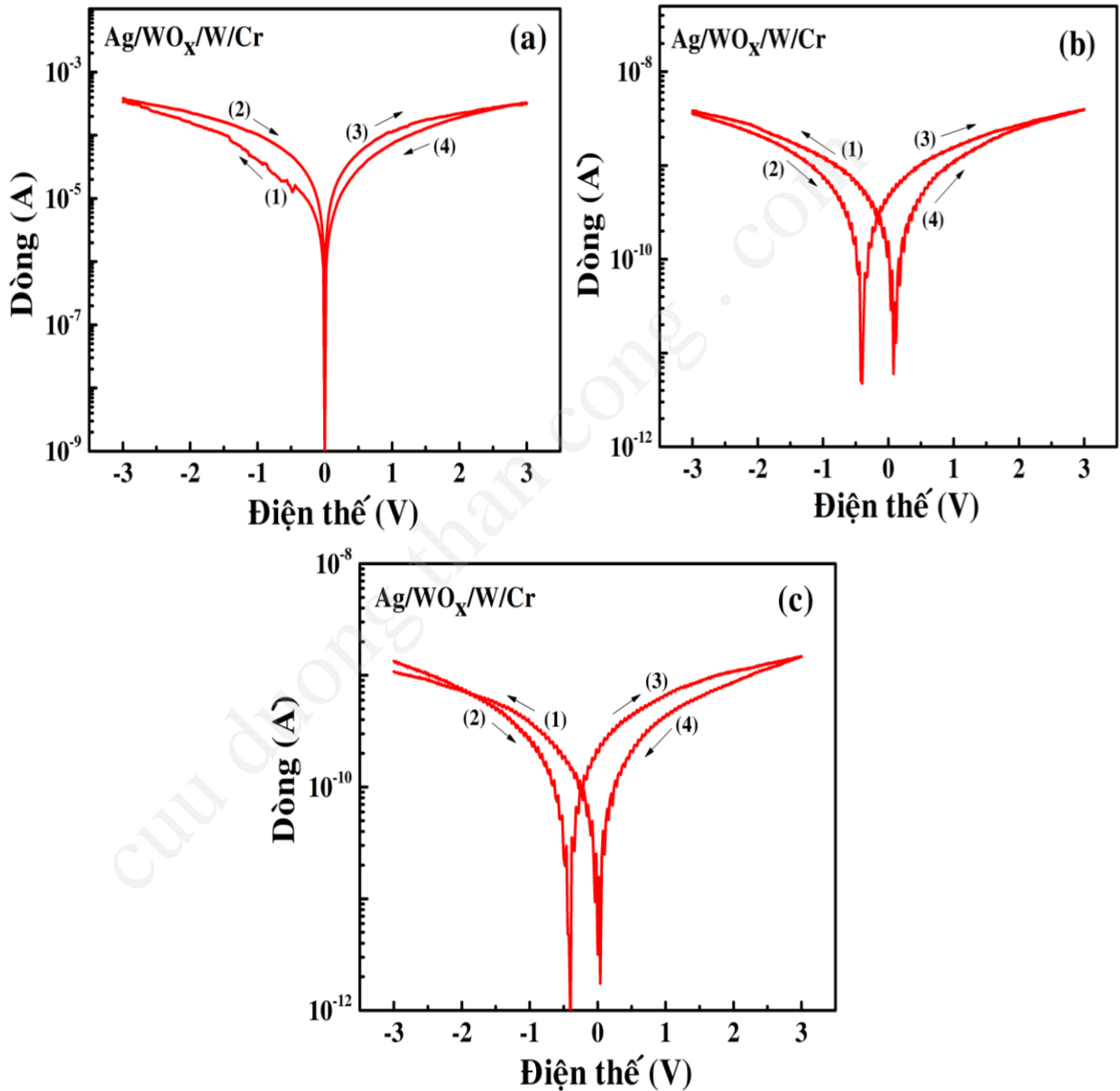
Kết quả đặc trưng dòng-thế thu được của cấu trúc được thể hiện như sau:



Hình 1.6: Đặc trưng dòng thế của cấu trúc

a) Đặc trưng I-V; b) Đặc trưng dạng logI-V.

Kết quả đặc trưng I-V của mẫu cấu trúc WO_x dạng thanh $\text{W/Cr-WO}_x\text{-Ag}$ cho hiệu ứng đảo điện trở lưỡng cực thuận với của số rất bé, dòng dẫn nhỏ 10^{-4} A tại giá trị $V = \pm 3$. Các mẫu này có độ lệch thế $\Delta V = 0$ tại giá trị dòng nhỏ nhất I_{\min} .



Hình 1.7: Đặc trưng Dòng – Thế (I-V) của mẫu cấu trúc ngang $\text{W/Cr-WO}_x\text{-Ag}$

(a): Sau khi mẫu chế tạo; (b): Sau 3 ngày; (c): Sau 30 ngày.

Dựa vào Hình 1.7, so sánh đặc trưng I-V của mẫu cấu trúc ngang qua 3 mốc thời gian (sau chế tạo, sau 3 ngày và 30 ngày) cho thấy sự thay đổi rõ rệt đặc trưng I-V của mẫu theo thời gian. Ban đầu Hình 1.7(a) mẫu có hiệu ứng đảo điện trở phân cực thuận với của sổ nhỏ, dòng dẫn khoảng 10^{-4} A ở $V = \pm 3$ V, và không có lệch thế $\Delta V = 0$ ở giá trị dòng nhỏ nhất I_{\min} . Nhưng sau 3 ngày tiến hành đo lại đặc trưng I-V thì quan sát thấy cấu trúc không còn duy trì hiệu ứng đảo điện trở ban đầu, dòng khoảng 5.10^{-8} A ở thế ± 3 V (Hình 1.7(b)). Sau 30 ngày chế tạo, dòng dẫn xu hướng giảm thấp hơn so với mẫu sau 3 ngày chế tạo, khoảng 10^{-9} A ở ± 3 V (Hình 1.7(c)). Ở giá trị dòng nhỏ nhất I_{\min} mẫu sau 3 ngày và 30 ngày có xuất hiện lệch thế $\Delta V \sim 0.65$ V.

Với những kết quả bất thường này, chúng tôi sẽ tiếp tục khảo sát về sự lặp lại và tin cậy của đặc trưng I-V, đồng thời thu nhỏ cấu trúc ngang để tăng độ tích hợp tạo điều kiện thuận lợi trong việc ứng dụng.

CHƯƠNG 2. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

2.1. Các kết quả phân tích cấu trúc tinh thể và hình thái học bề mặt màng WO_x

2.1.1. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD)

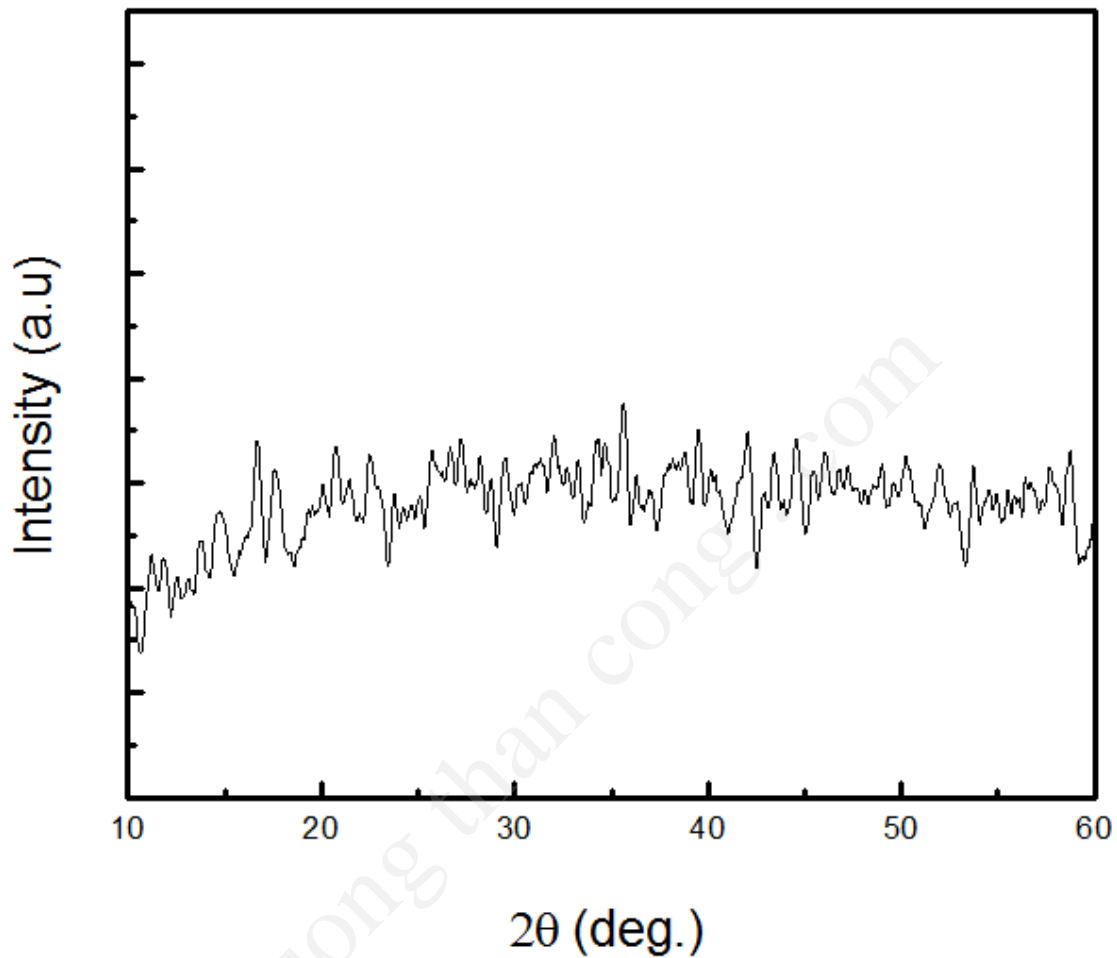
Để khảo sát cấu trúc tinh thể của màng mỏng WO_x bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, chúng tôi lắng đọng màng WO_x trên đế thủy tinh bằng phương pháp phún xạ magnetron DC với độ dày khoảng 300 nm, thông số phún xạ như ở bảng 2.1.



Hình 2.1: Màng WO_x 300 nm trên đế thủy tinh.

Bảng 2.1: Thông số chế tạo màng WO_x 300 nm.

Màng mỏng	Áp suất phún (mTorr)	Khoảng cách bìa – đế (cm)	Công suất phún xạ (W)	Độ dày màng (nm)
WO_x	4	7	16	300



Hình 2.2: *Giản đồ XRD của màng WO_x /Thủy tinh.*

Hình 2.2 thể hiện giản đồ nhiễu xạ XRD của màng mỏng WO_x lắng đọng trên đế thủy tinh ở nhiệt độ phòng. Màng WO_x hầu như không có đỉnh nhiễu xạ chứng tỏ màng thuộc pha vô định hình.

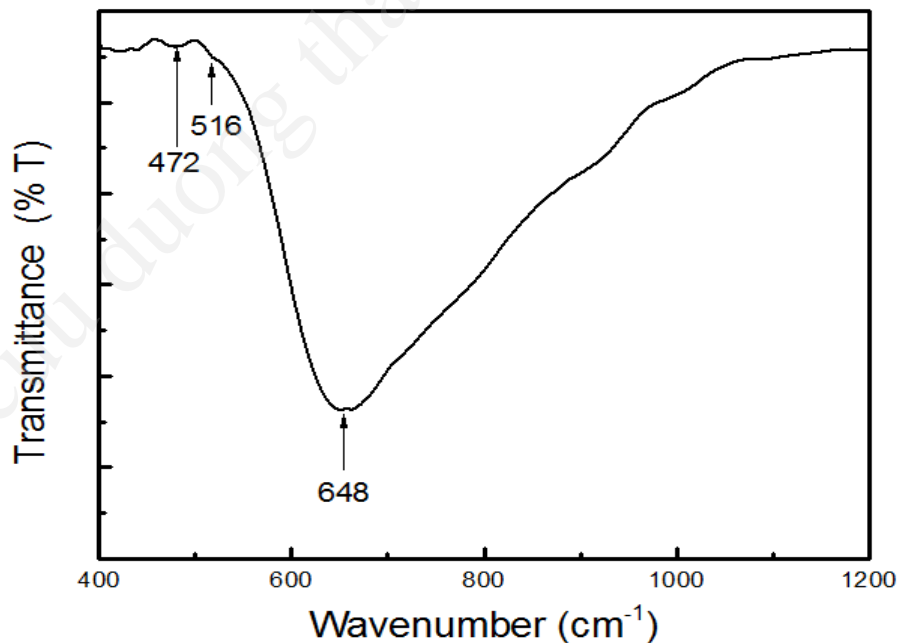
2.1.2. Kết quả FTIR

Để khảo sát các dao động của màng mỏng WO_x trong vùng hồng ngoại, chúng tôi lắng đọng màng trên đế Silic (100) để tránh sự hấp thụ của đế trong vùng hồng ngoại, thông số phún xạ như ở bảng 2.1.



Hình 2.3: *Màng WO_x 300 nm trên đế Silic.*

Do các hợp chất vô cơ có các vùng dao động chủ yếu dưới $1200\text{ (cm}^{-1}\text{)}$, nên vùng khảo sát màng WO_x/Si của chúng tôi được thực hiện trong vùng có số sóng khoảng từ $400\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ đến $1200\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ¹⁸. Hình 2.4 thể hiện dao động của màng mỏng WO_x trong vùng hồng ngoại theo điều kiện chế tạo ở bảng 2.1. Các loại dao động của màng WO_x được thống kê theo bảng 2.3 bên dưới.



Hình 2.4: *Phổ FTIR của màng mỏng WO_x 300nm trên đế Silic.*

Phổ FT-IR trong hình 2.4 cho thấy màng WO_x tạo thành có các nhóm dao động chủ yếu là W - O, W - O - W và có vùng phổ hấp thụ mở rộng từ số sóng 600 cm^{-1} đến 800 cm^{-1} . Có thể chia các dao động này làm hai kiểu dao động sau: dao động căng (stretching vibration (ν)) và dao động lên xuống (out-of plane wagging (γ) modes). Dao động của oxy trong mạng tinh thể được đặc trưng bởi dao động tại số sóng 516 cm^{-1} . Phổ FT-IR cũng cho thấy dao động tồn tại trong màng WO_x/Si vị trí 472 cm^{-1} tương ứng với dao động $\nu W-O-W$ ¹⁹ đặc trưng của cấu trúc tinh thể pha đơn tà trong tinh thể WO_3 ($m-WO_3$)²⁰, tuy nhiên các dao động này khá yếu. Bên cạnh đó, phổ FT-IR còn có vùng dao động khá rộng, bất đối xứng tại vị trí 648 cm^{-1} , cho thấy sự chồng chập của các mũi dao động nằm trong phạm vi vùng số sóng 600 cm^{-1} đến 800 cm^{-1} đặc trưng cho kiểu dao động $\gamma W-O-W$ ²⁰ trong tinh thể đơn tà $m-WO_3$. Phân tích cho thấy kết quả FT-IR phù hợp với khảo sát XRD cho thấy màng có độ kết tinh kém. Các loại dao động đặc trưng và ý nghĩa của dao động ứng với số sóng được thống kê ở bảng 2.2.

Bảng 2.2: Các loại dao động đặc trưng và ý nghĩa các dao động đặc trưng của màng mỏng WO_x .

Số sóng (cm^{-1})	Nhóm dao động	Kiểu dao động	Ý nghĩa	Tham khảo
472	W - O - W	$\nu W - O - W$	Dao động hoá trị $\nu W - O - W$ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể $m-WO_3$.	470 ¹⁹
516	Dao động mạng Ôxy		Dao động của Ôxy trong mạng tinh thể	518 ¹⁸

648	W-O-W	γ_{W-O-W}	Dao động γ_{W-O-W} đặc trưng cho cấu trúc tinh thể m-WO ₃	639 ^{18,20}
-----	-------	------------------	---	----------------------

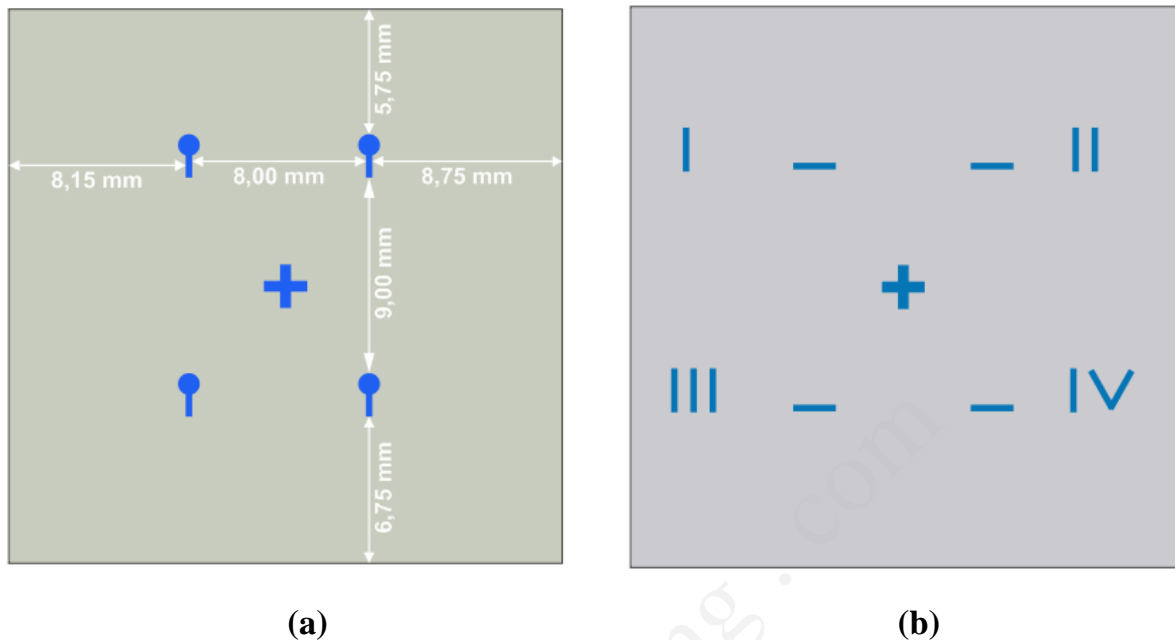
2.2. Chế tạo linh kiện cấu trúc ngang W/Cr-WO_x-Ag và khảo sát đặc trưng dòng-thế (I-V) của linh kiện

2.2.1. Chế tạo mặt nạ

Cấu trúc ngang W/Cr-WO_x-Ag có cấu tạo gồm hai thanh điện cực W/Cr và Ag song song được nối với nhau bởi thanh WO_x bắt ngang qua. Các thanh này ở dạng màng mỏng được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron DC. Để tạo ra linh kiện có thông số tốt nhất về kích thước và độ lặp lại, trước tiên chúng tôi tiến hành thiết kế và chế tạo các mặt nạ để tạo hình các thanh. Mặt nạ được sử dụng để chế tạo linh kiện phải đáp ứng được các yêu cầu sau:

- Hình dạng của các thanh cần phải phù hợp để tối ưu hóa cấu trúc được chế tạo.
- Các thanh W/Cr, Ag và WO_x phải có kích thước nhỏ nhất có thể để thu nhỏ kích thước của linh kiện nhằm tăng khả năng tích hợp của linh kiện.
- Khoảng cách giữa hai thanh điện cực phải ngắn và không bị biến đổi, chênh lệch nhiều để tăng khả năng chế tạo lặp lại của linh kiện.
- Mặt nạ phải có kích thước và hình dạng thích hợp để có thể dễ dàng sử dụng.

Để đáp ứng những điều kiện trên, chúng tôi tiến hành thiết kế một mặt nạ để chế tạo hai thanh điện cực W/Cr và Ag, một mặt nạ để chế tạo thanh WO_x với hình dạng như hình 2.5.



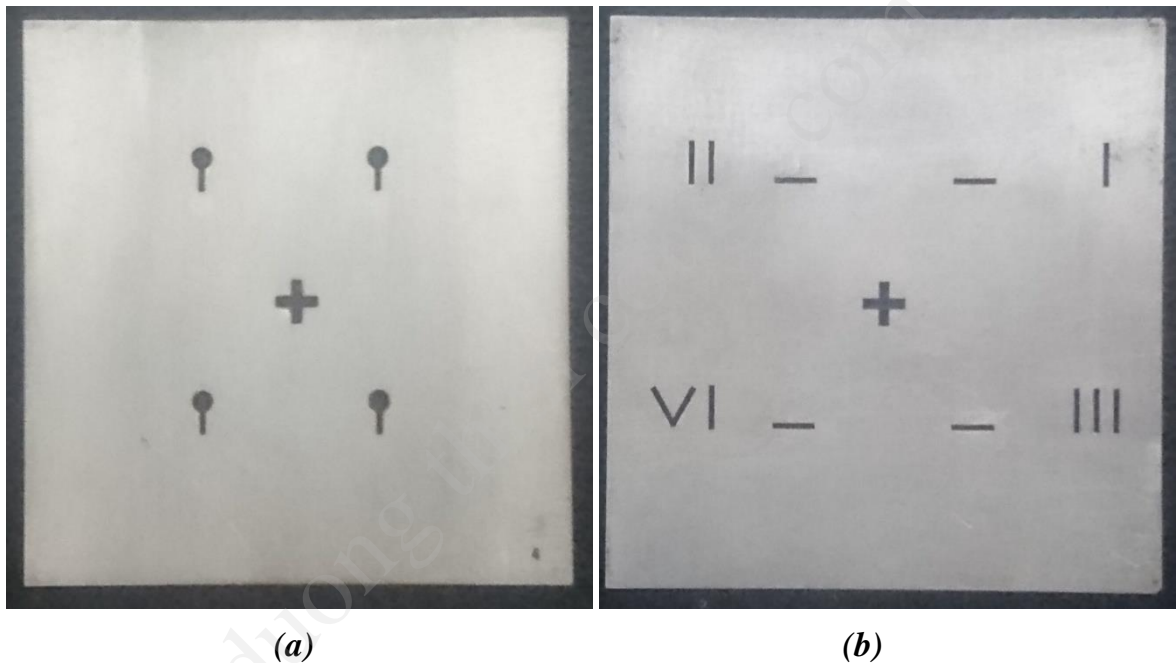
Hình 2.5: Hình ảnh của mặt nạ với kích thước 25x25 mm

(a) mặt nạ điện cực; (b) mặt nạ thanh WO_x .

Mô hình mặt nạ điện cực ở hình 2.5 (a) có bốn thanh dài 2 mm, cấu tạo gồm hai phần: phần đầu hình tròn có đường kính là 1 mm và phần thân có dạng thanh với chiều rộng là 0,3 mm, chiều dài là 1 mm. Trong quá trình khảo sát đặc trưng dòng-thế, phần đầu hình tròn sẽ là nơi cắm đầu kim của máy đo, vì hình tròn sẽ khiến điện tích phân bố đều. Trong vật dẫn, điện tích sẽ tập trung ở phần mũi nhọn, vì vậy phần thân dạng thanh sẽ là nơi có điện trường lớn hơn, thuận lợi cho việc tiêm vào hoặc rút bớt điện tích của linh kiện trong quá trình khảo sát I-V. Các thanh điện cực được thiết kế so le với khoảng cách không đều như ở hình 2.5 (a), để khi quay mặt nạ 180° , ta sẽ tạo được bốn cặp điện cực cách đều nhau một khoảng là 0,3 mm, điều này khiến việc chế tạo linh kiện trở nên dễ dàng và giảm thiểu tối đa sai số do việc canh chỉnh mặt nạ của người thao tác. Mô hình mặt nạ WO_x ở hình 2.5 (b) gồm có bốn thanh, tương ứng với bốn thanh WO_x của bốn linh kiện với kích thước 0,3x1,5 mm, các thanh này sau khi chế tạo sẽ nằm ở giữa phần thân của các thanh điện cực. Đồng thời, bên cạnh các thanh này có các thanh với hình dạng I, II, III, IV để đánh dấu và phân biệt các linh kiện với

nhau trên cùng một mẫu. Kích thước của hai mặt nạ này bằng với chiều rộng của một đế bằng lam thủy tinh có kích thước chiều rộng là 25 mm, kết hợp với chữ thập (+) ở giữa mỗi mặt nạ sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho việc “so mask” với sai số rất thấp.

Mặt nạ sau khi thiết kế được chế tạo bằng máy khắc Laser trên vật liệu nhôm có độ dày 0,2 mm. Hình ảnh của mặt nạ sau khi được chế tạo như sau:



Hình 2.6: Hình ảnh thực tế của mặt nạ.

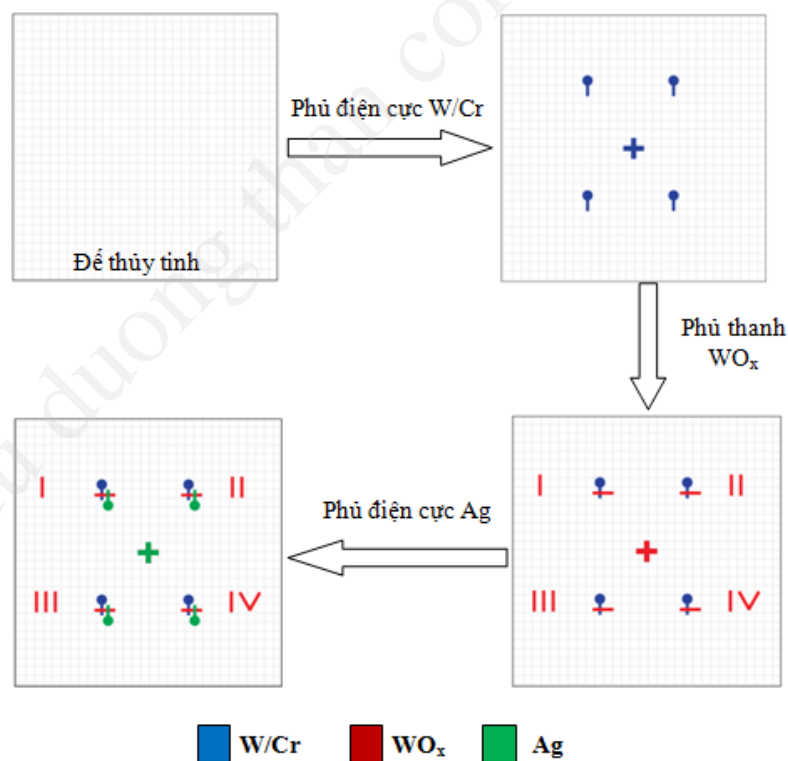
(a) mặt nạ điện cực; (b) mặt nạ WO_x .

2.2.2. Quy trình chế tạo linh kiện

Linh kiện cấu trúc ngang W/Cr- WO_x -Ag được chế tạo với thông số có tính chất kế thừa như ở bảng 2.2. Quy trình chế tạo được thực hiện như ở hình 2.7.

Bảng 2.3: Thông số chế tạo các thanh của cấu trúc ngang W/Cr-WO_x-Ag.

Màng mỏng	Khoảng cách bia đế(cm)	Áp suất phún xạ (mTorr)	Công suất phún xạ (W)	Thời gian phún xạ (phút)	Độ dày màng (nm)
Cr	7	3	130	2	180
W	7	3	150	2	
WO _x	7	4	16	35	300
Ag	7	3	32	2	100

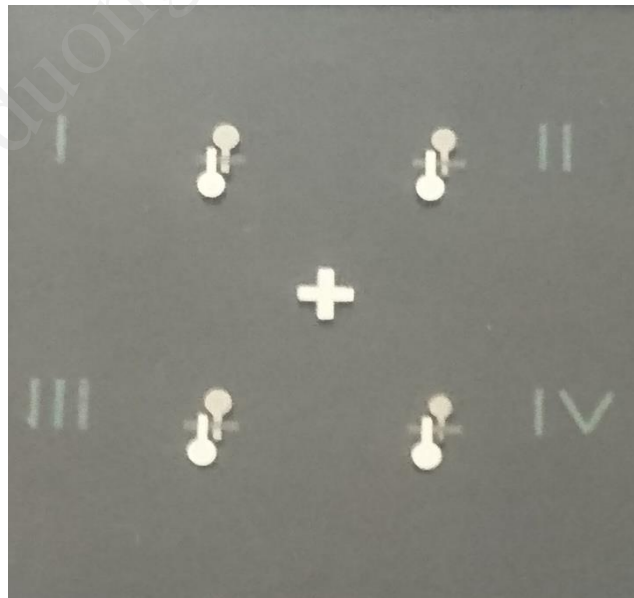


Hình 2.7: Quy trình chế tạo linh kiện cấu trúc ngang W/Cr-WO_x-Ag bằng cách sử dụng mặt nạ.

Quy trình chế tạo linh kiện cấu trúc ngang W/Cr-WO_x-Ag bằng cách sử dụng mặt nạ gồm các bước:

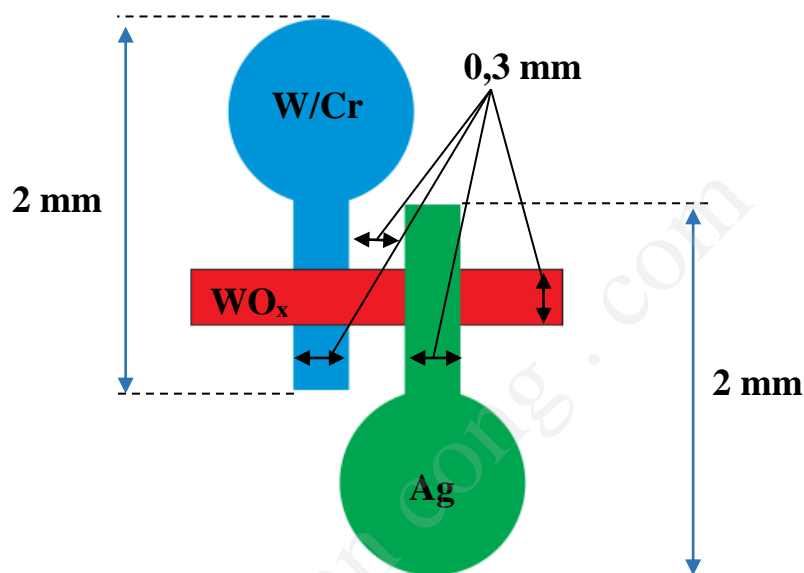
- **Bước 1:** Sử dụng mặt nạ điện cực để phủ thanh điện cực W/Cr bằng phương pháp phún xạ magnetron DC lên lam thủy tinh, thông số chế tạo như bảng 2.2.
- **Bước 2:** Căn chỉnh hình chữ thập của mặt nạ WO_x trùng khớp với hình chữ thập của W/Cr đã phủ ở bước 1 sau đó cố định mặt nạ với đế. Phủ thanh WO_x với phương pháp phún xạ magnetron DC, thông số như bảng 2.2.
- **Bước 3:** Sau khi đã phủ thanh WO_x, quay mặt nạ điện cực 180° và căn chỉnh hình chữ thập của mặt nạ trùng khớp với hình chữ thập trên lam thủy tinh, sau đó cố định mặt nạ với đế. Phủ thanh điện cực Ag bằng phương pháp phún xạ magnetron DC với thông số như bảng 2.2.

Sau khi chế tạo với quy trình như trên, hình ảnh thực tế của mẫu được thể hiện ở hình 2.8:

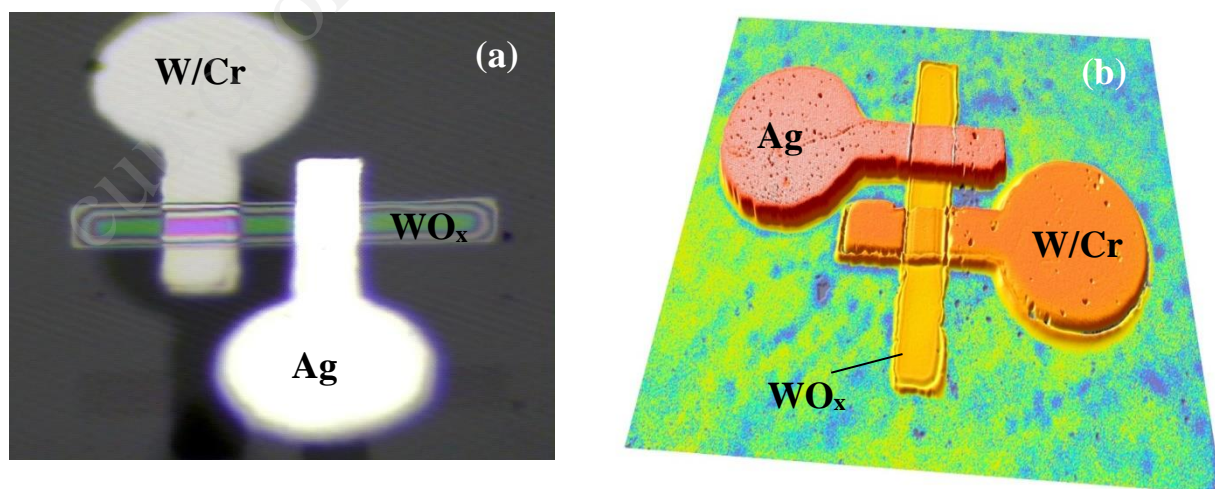


Hình 2.8: Hình ảnh thực tế của mẫu sau khi chế tạo.

Sau khi chế tạo, khoảng cách giữa hai thanh điện cực vào khoảng 0,3 mm, cấu trúc hoàn chỉnh của một linh kiện W/Cr-WO_x-Ag như sau:



Hình 2.9: Mô hình linh kiện cấu trúc ngang W/Cr-WO_x-Ag được chế tạo.

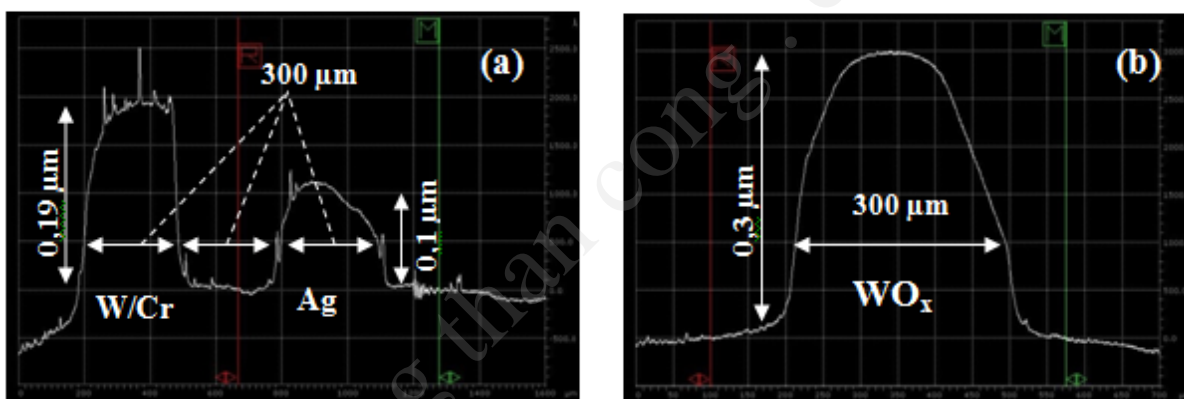


Hình 2.10: Hình ảnh thực tế của linh kiện W/Cr-WO_x-Ag

(a) Hình ảnh của kính hiển vi quang học; (b) Hình ảnh của kính hiển vi 3D.

Hình 2.10 thể hiện hình ảnh thực tế của linh kiện cấu trúc ngang W/Cr-WO_x-Ag được chế tạo bằng mặt nạ như ở quy trình 2.5. Hình 2.10 (a) được chụp bằng kính hiển vi của máy stylus Profiler Dektak 6M của bộ môn Vật liệu Nano và màng mỏng. Hình 2.10 (b) được chụp bằng kính hiển vi 3D của trung tâm INORMAR. Các hình trên cho thấy rằng, linh kiện W/Cr-WO_x-Ag đã được chế tạo thành công.

Các linh kiện sau khi chế tạo sẽ được đưa đi khảo sát về độ dày của và khoảng cách giữa hai thanh điện cực W/Cr-Ag bằng máy stylus Profiler Dektak 6M của bộ môn Vật liệu Nano và màng mỏng.



Hình 2.11: Thông số độ dày các thành phần của linh kiện W/Cr-WO_x-Ag

(a) Thông số độ dày của hai điện cực; (b) Thông số độ dày của thanh WO_x.

Hình 2.11 thể hiện thông số độ dày của linh kiện W/Cr-WO_x-Ag được đo bằng máy stylus Dektak 6M, độ dày các màng W/Cr, Ag, WO_x phù hợp với thông số chế tạo bằng máy phun xạ Magnetron DC. Kích thước của các thanh rộng khoảng 300 μm, khoảng cách giữa hai điện cực W/Cr-Ag là 300 μm, phù hợp với hình dạng của mặt nạ.

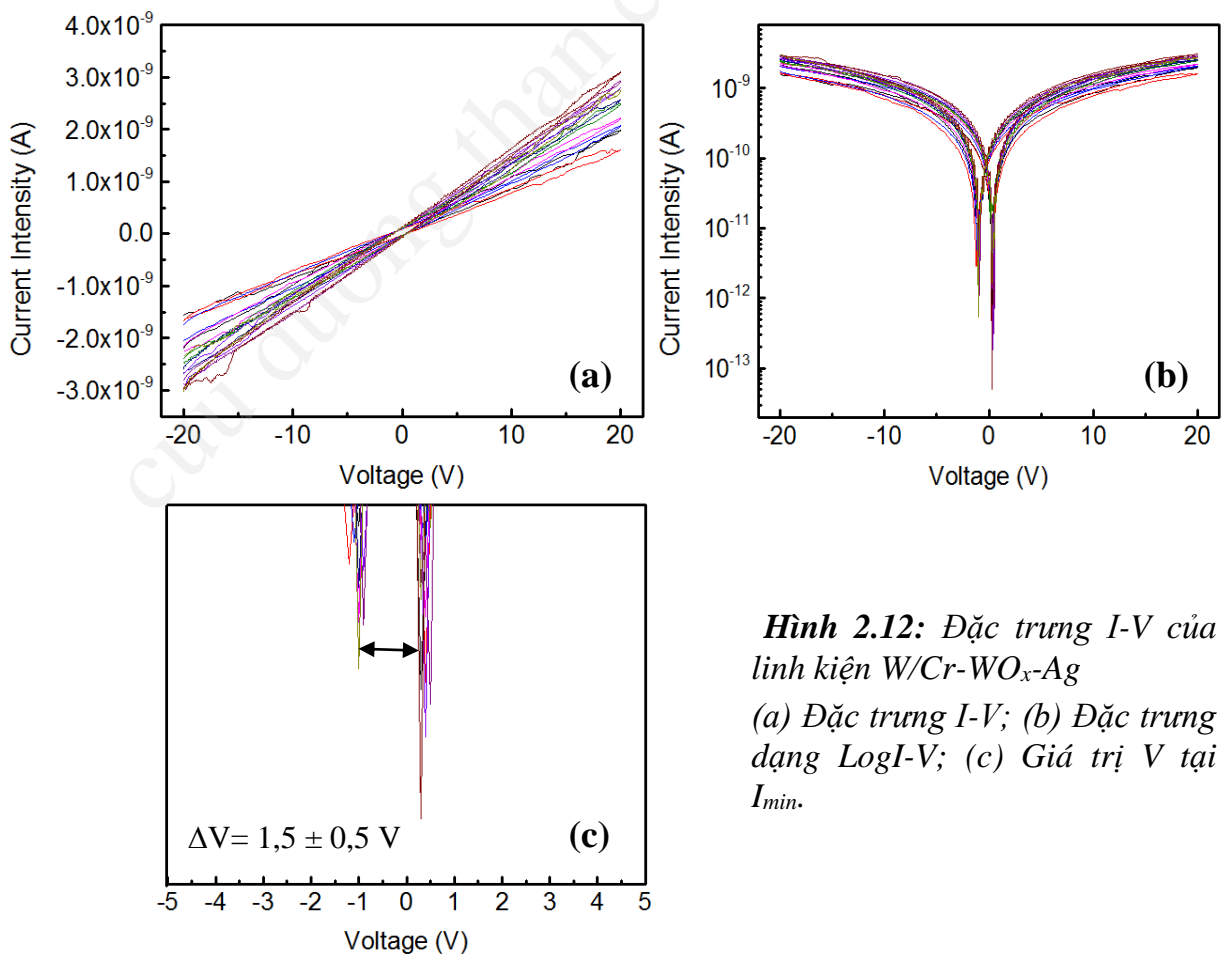
Những kết quả này cho thấy, linh kiện cấu trúc ngang W/Cr-WO_x-Ag chế tạo bằng cách sử dụng mặt nạ đạt được các yêu cầu đề ra. Bên cạnh đó, nhờ việc chế tạo bằng mặt nạ, các linh kiện W/Cr-WO_x-Ag có độ lặp lại ổn định.

2.2.3. Khảo sát đặc trưng dòng-thế (I - V) của linh kiện

Đặc trưng dòng-thế được khảo sát bằng máy Keithley 4200 SCS (nhiệt độ phòng) thuộc bộ môn Vật liệu Từ Y sinh. Máy gồm hai đầu dò A và B tiếp xúc với điện cực, một đầu nối đất, một đầu áp điện trường, máy sẽ đo dòng điện I chạy qua mẫu. Sau khi chế tạo linh kiện, chúng tôi tiến hành khảo sát đặc trưng dòng-thế của linh kiện như sơ đồ khảo sát ở hình 1.5 với chu trình quét thế $0 \rightarrow V_{\max} \rightarrow 0 \rightarrow +V_{\max} \rightarrow 0$. Trong đó:

- Thanh điện cực W/Cr được áp điện: $0 \rightarrow -20 \text{ V} \rightarrow 0 \rightarrow +20 \text{ V} \rightarrow 0$.
- Thanh điện cực Ag được nối đất.

Đặc trưng I - V của linh kiện cấu trúc ngang W/Cr- WO_x -Ag được thể hiện ở hình 2.12:



Hình 2.12: Đặc trưng I - V của linh kiện W/Cr- WO_x -Ag
(a) Đặc trưng I - V ; (b) Đặc trưng dạng $\text{Log}I$ - V ; (c) Giá trị V tại I_{\min} .

Đặc trưng dòng-thế của linh kiện W/Cr-WO_x-Ag được thể hiện trong hình 2.12. Linh kiện có dòng dẫn khoảng 2×10^{-9} A tại ± 20 V và có độ lệch thế tại dòng dẫn nhỏ nhất I_{\min} : $\Delta V = 1,5 \pm 0,5$ V. Đặc trưng dòng-thế này có độ lặp lại tương đối ổn định giữa các linh kiện khác nhau với dòng dẫn của linh kiện khoảng $C \times 10^{-9}$ A ($1 \leq C \leq 9$) ở ± 20 V, và độ lệch thế $\Delta V = 1,6 \pm 0,8$ V.

Dựa vào những kết quả trên, linh kiện cấu trúc ngang W/Cr-WO_x-Ag có dòng dẫn rất thấp, khoảng $C \times 10^{-9}$ A ($1 \leq C \leq 9$) ở ± 20 V, điều này gây khó khăn trong việc khảo sát đặc trưng dòng-thế vì máy đo rất khó xác định chính xác được dòng dẫn nhỏ. Đồng thời, độ lệch thế ΔV tại dòng dẫn thấp nhất I_{\min} cũng dao động trong một khoảng rộng ($\pm 0,8$ V), điều này không thuận lợi cho việc ứng dụng làm cảm biến sinh học trở nhớ của linh kiện. Nhằm mục đích cải thiện dòng dẫn và ΔV của linh kiện, chúng tôi tiến hành áp thế forming linh kiện, được trình bày ở mục 2.3 bên dưới.

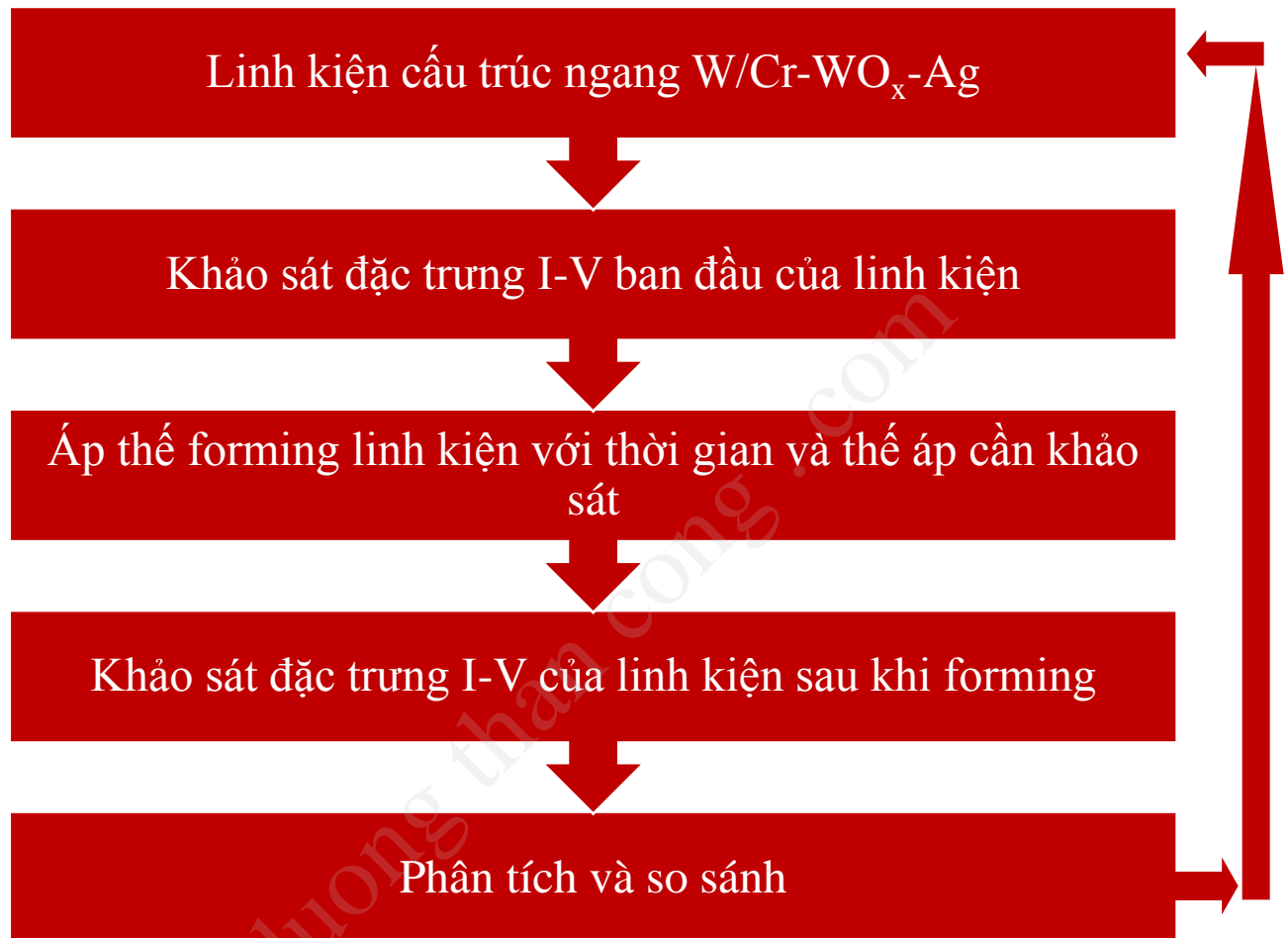
2.3. Khảo sát sự ảnh hưởng của quá trình forming lên đặc trưng dòng-thế (I-V) của linh kiện

2.3.1. Quy trình forming

Forming là quá trình áp một giá trị thế V không đổi và liên tục vào linh kiện trong một khoảng thời gian t, nhằm mục đích định hướng các điện tích bên trong vật liệu. Để khảo sát quá trình áp thế forming, các cấu trúc ngang W/Cr-WO_x-Ag được áp điện trường V không thay đổi ở điện cực W/Cr, điện cực Ag được nối đất. Quy trình forming được thể hiện như sơ đồ ở hình 2.13 với thông số như bảng 2.3 bên dưới:

Bảng 2.4: Thông số forming linh kiện.

Thông số forming	Forming với thế dương	Forming với thế âm
Điện thế áp vào	25 V	-25 V
Thời gian	1 giờ	1 giờ
Số lượng linh kiện	3	3

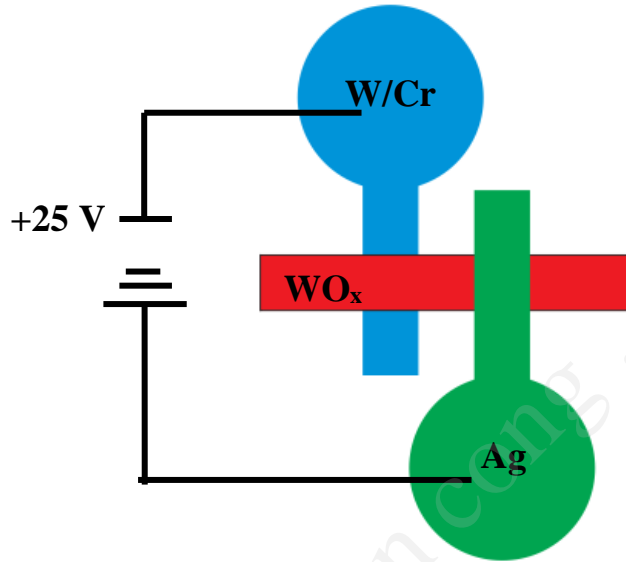


Hình 2.13: Sơ đồ quy trình khảo sát forming linh kiện.

2.3.2. Forming với thế âm

Với cấu trúc của linh kiện W/Cr-WO_x-Ag gồm một điện cực trơ W/Cr và một điện cực phản ứng Ag được nối với nhau bằng thanh WO_x, chúng tôi tiến hành forming với việc áp thế âm vào điện cực W/Cr nhằm mục đích tăng quá trình oxy hóa/ khử các ion Ag⁺ tại mặt phân giới điện cực W/ WO₃ dưới tác dụng của điện trường. Quá trình này sẽ tạo thành đường dẫn kim loại Ag bên trong cấu trúc WO₃ làm tăng dòng dẫn của linh kiện.

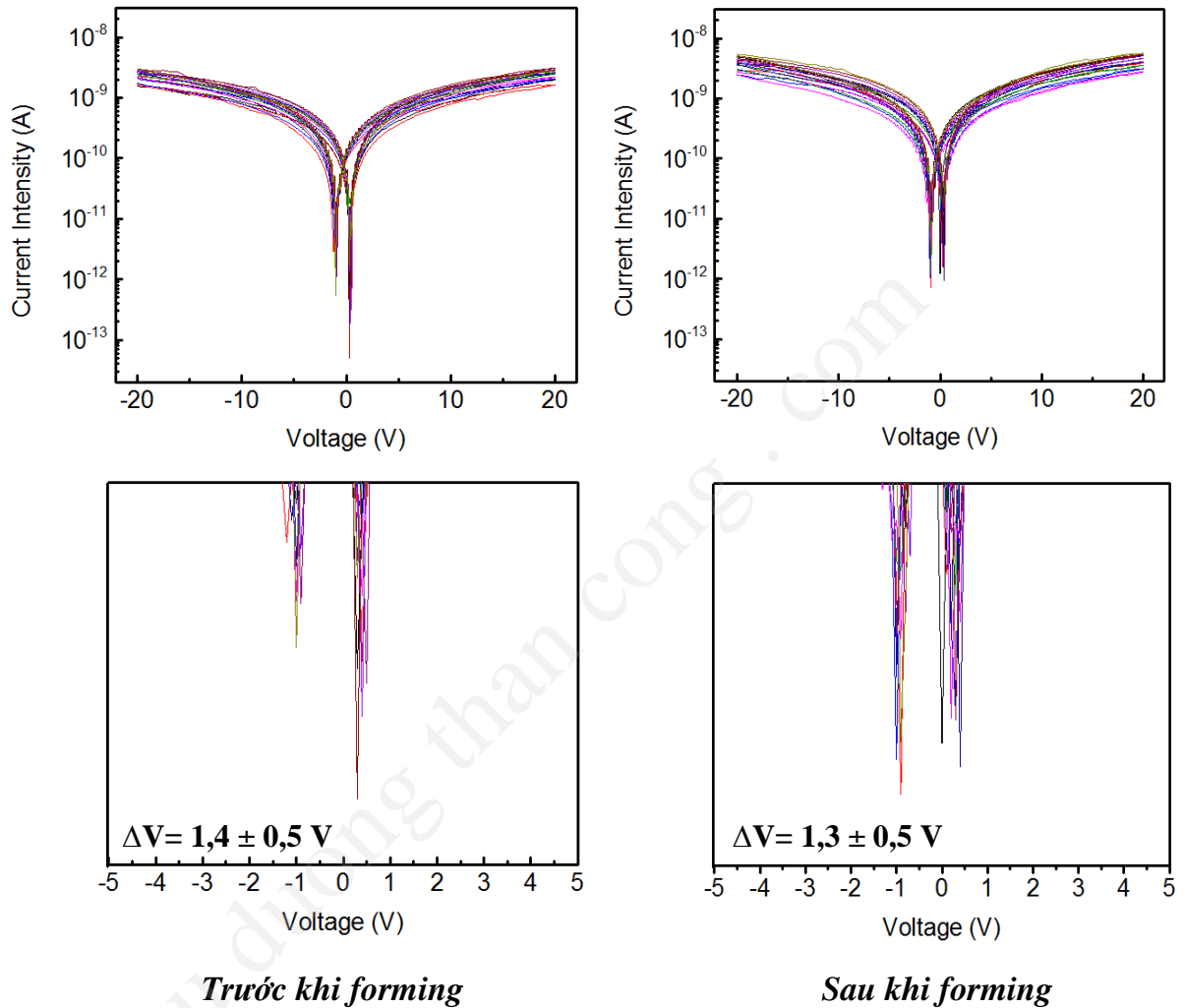
Chúng tôi tiến hành forming linh kiện theo sơ đồ hình 2.14 với thế áp là -30V trong khoảng thời gian là 1 giờ. Kết quả được thể hiện như sau:



Hình 2.14: Sơ đồ cấu hình áp điện.

Với sơ đồ áp điện ở hình 2.14, chúng tôi tiến hành thực hiện forming ba linh kiện cấu trúc ngang W/Cr-WO_x-Ag nằm ở các mẫu khác nhau như quy trình ở hình 2.13. Đặc trưng dòng dẫn và độ lệch thế ΔV tại dòng dẫn nhỏ nhất I_{\min} là những thông số quan trọng cần khảo sát. Kết quả sau khi forming được thể hiện như sau:

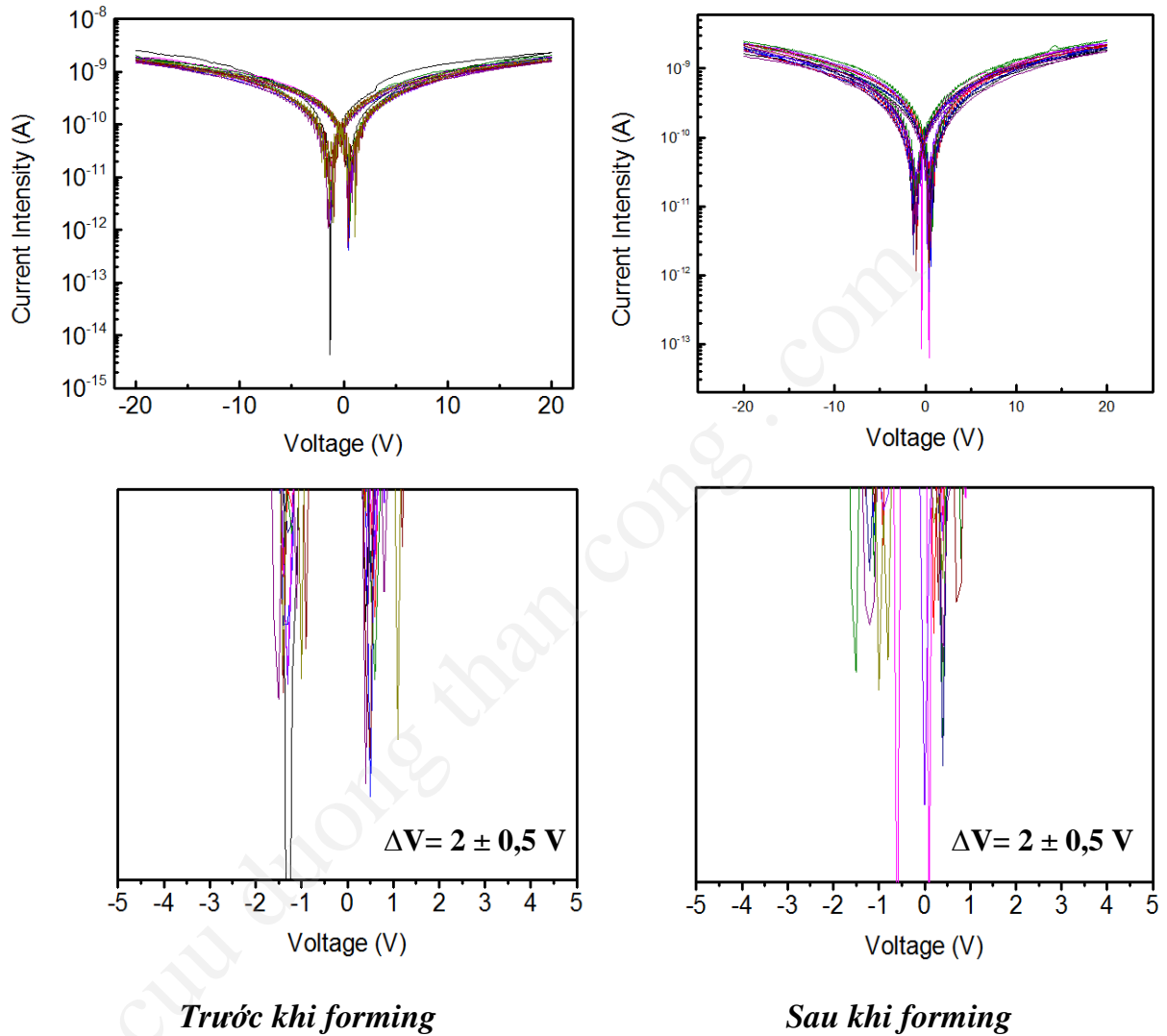
❖ Đặc trưng I-V của linh kiện thứ nhất trước và sau quá trình forming:



Hình 2.15: So sánh đặc trưng I-V và độ lệch thế tại giá trị I_{min} của linh kiện 1 trước và sau khi forming.

Kết quả đặc trưng dòng-thế ở hình 2.15 cho thấy trước khi forming dòng dẫn của linh kiện vào khoảng 2×10^{-9} A ở ± 20 V, độ lệch thế tại giá trị dòng nhỏ nhất $\Delta V = 1,4 \pm 0,5$ V. Sau khi forming, dòng dẫn tăng lên khoảng 4×10^{-9} A ở ± 20 V đồng thời độ lệch thế $\Delta V = 1,3 \pm 0,5$ V.

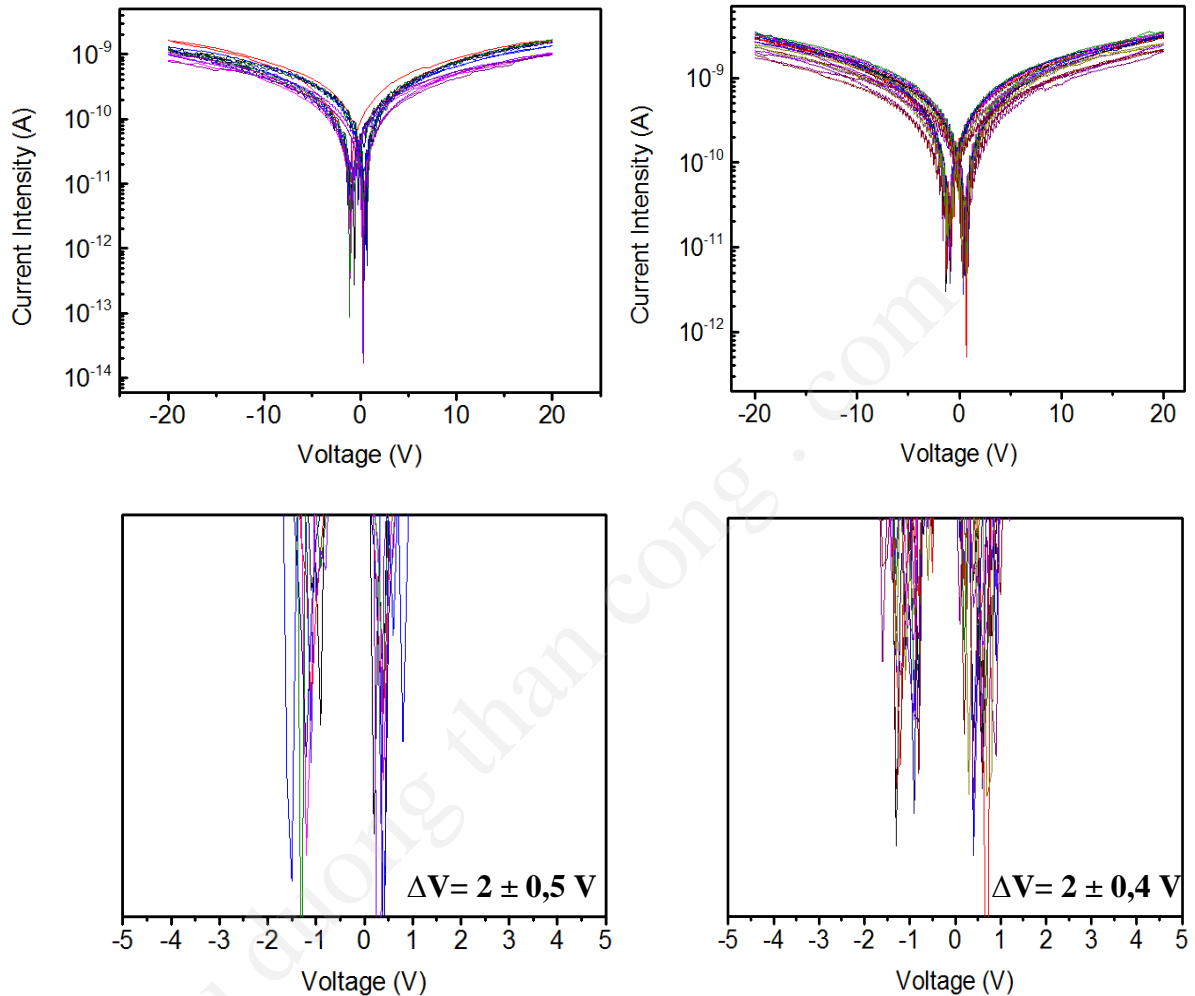
❖ Đặc trưng I-V của linh kiện thứ hai trước và sau khi forming:



Hình 2.16: So sánh đặc trưng I-V và độ lệch thế tại giá trị I_{\min} của linh kiện 2 trước và sau khi forming.

Hình 2.16 cho thấy trước và sau khi forming, dòng dẫn của cấu trúc vẫn vào khoảng 1×10^{-9} A và độ lệch thế tại dòng dẫn I_{\min} $\Delta V = 2 \pm 0,5$ V.

❖ Đặc trưng I-V của linh kiện thứ ba trước và sau khi forming:



Trước khi forming

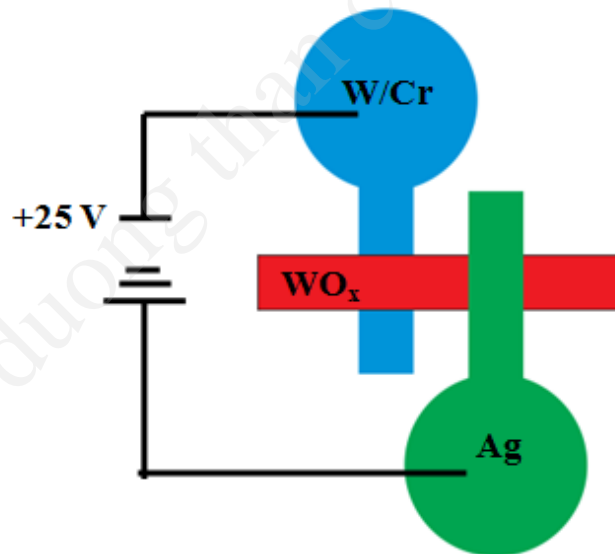
Sau khi forming

Hình 2.17: So sánh đặc trưng I-V và độ lệch thế tại giá trị I_{min} của linh kiện 3 trước và sau khi forming.

Trước khi forming, dòng dẫn của linh kiện khoảng $1 \times 10^{-9} \text{ A}$ tại $\pm 20 \text{ V}$, độ lệch thế $\Delta V = 2 \pm 0,4 \text{ V}$. Sau khi forming, dòng dẫn của linh kiện khoảng $2 \times 10^{-9} \text{ A}$ tại $\pm 20 \text{ V}$, độ lệch thế $\Delta V = 2 \pm 0,5 \text{ V}$.

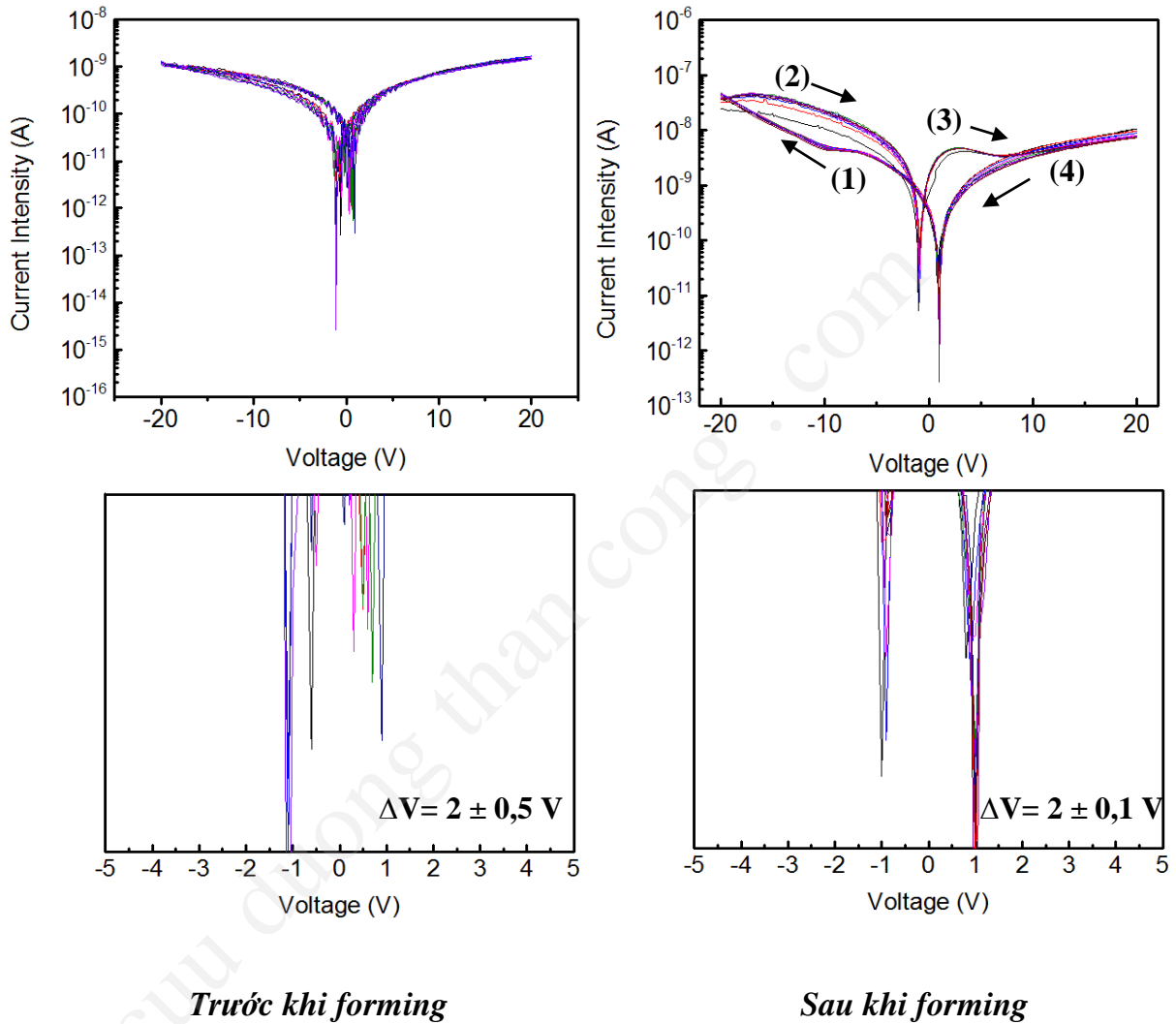
2.3.3. Forming với thể dương

Với việc hình thành đường dẫn kim loại điện cực phản ứng Ag qua cấu trúc WO_x trong linh kiện cấu trúc ngang W/Cr- WO_x -Ag là không khả thi, dẫn đến khi forming với thể âm, dòng dẫn của linh kiện không tăng. Vì dòng dẫn đi qua một cấu trúc điện môi phụ thuộc rất nhiều vào số lượng ion và nứt khuyết nội tại của cấu trúc, do đó chúng tôi tiến hành khảo sát forming linh kiện với thể dương áp vào điện cực W/Cr. Chúng tôi tiến hành áp thế 25V vào ba linh kiện W/Cr- WO_x -Ag như cấu hình hình 2.18 trong khoảng thời gian là 1 giờ, kết quả đặc trưng dòng-thế của linh kiện được thể hiện như sau:



Hình 2.18: Sơ đồ cấu hình áp điện.

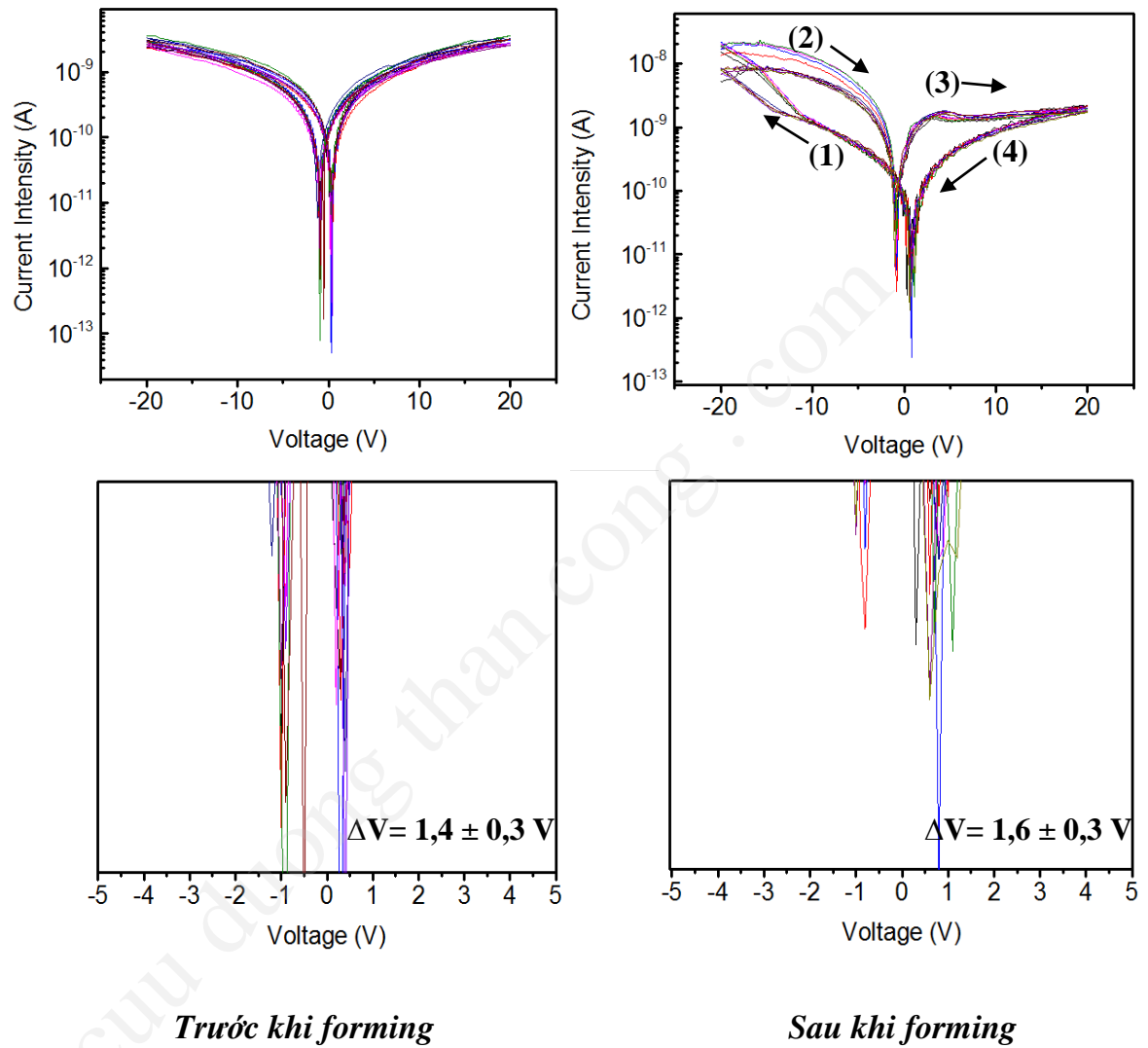
❖ Đặc trưng của linh kiện thứ tư trước và sau khi forming:



Hình 2.19: So sánh đặc trưng I-V và độ lệch thế của linh kiện 4 trước và sau khi forming theo thể dương.

Hình 2.19 cho thấy sau khi forming đặc trưng I-V của linh kiện thay đổi rõ rệt, dòng dẫn của linh kiện tăng lên, ổn định và có hiệu ứng đảo điện trở. Dòng dẫn của linh kiện trước khi forming là khoảng 10^{-9} A tại $\pm 20 \text{ V}$, sau khi forming, dòng dẫn của linh kiện đạt khoảng 10^{-8} A tại $+20 \text{ V}$ và $5 \times 10^{-8} \text{ A}$ tại -20 V . Độ lệch thế ΔV tại dòng dẫn nhỏ nhất I_{\min} cũng ổn định hơn, ban đầu $\Delta V = 2 \pm 0,5 \text{ V}$, sau khi forming $\Delta V = 2 \pm 0,1 \text{ A}$.

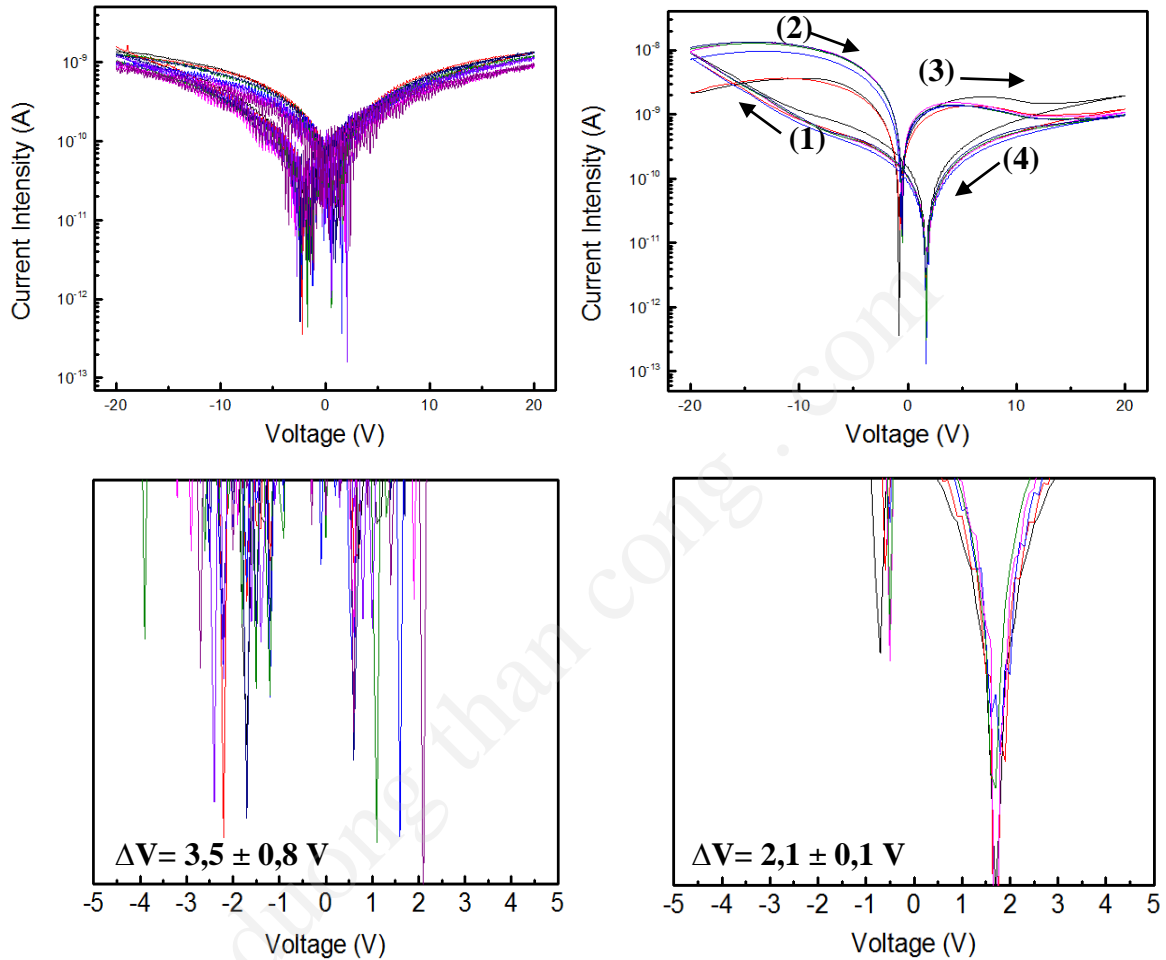
❖ Đặc trưng của linh kiện thứ năm trước và sau khi forming:



Hình 2.20: So sánh đặc trưng I-V và độ lệch thế của linh kiện 5 trước và sau khi forming theo chiều dương.

Sau khi forming, dòng dẫn của linh kiện tăng lên, có hiệu ứng đảo điện trở và ổn định. Dòng dẫn của linh kiện đạt khoảng 10^{-8} A tại -20V và 5×10^{-9} A tại +20V, độ lệch thế ΔV tăng lên nhưng vẫn ổn định.

❖ Đặc trưng I-V của linh kiện thứ sáu trước và sau khi forming:



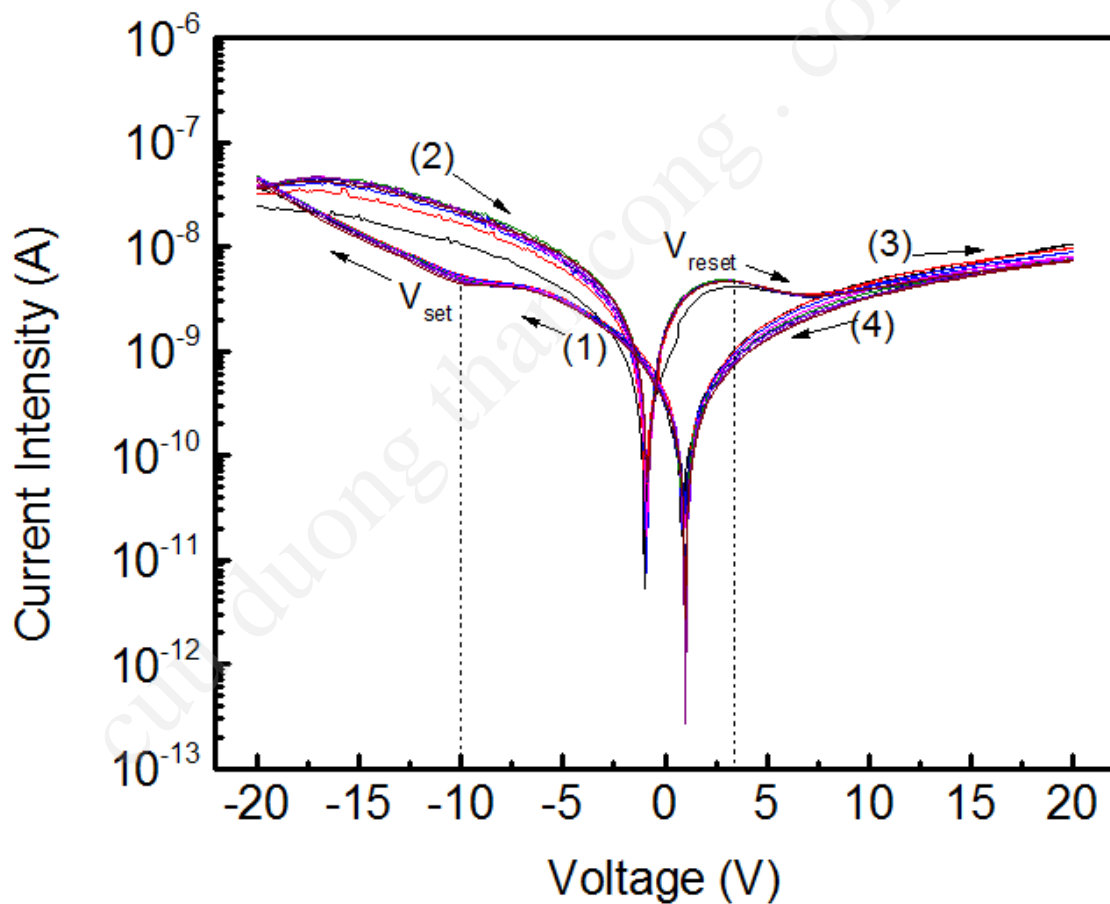
Trước khi forming

Sau khi forming

Hình 2.21: So sánh đặc trưng I-V và độ lệch thế của linh kiện 6 trước và sau khi forming theo chiều dương.

Trước khi forming, linh kiện có dòng dẫn khoảng $1 \times 10^{-9} \text{ A}$ ở $\pm 20 \text{ V}$, độ lệch thế tại dòng I_{\min} lớn $\Delta V = 3,5 \pm 0,8 \text{ V}$. Sau khi forming, dòng dẫn trở nên ổn định, có hiệu ứng đảo điện trở, dòng dẫn có giá trị khoảng $1 \times 10^{-8} \text{ A}$ tại -20 V và $2 \times 10^{-9} \text{ A}$ tại $+20 \text{ V}$. Độ lệch thế ΔV tại dòng dẫn thấp nhất I_{\min} sau khi forming cũng giảm và ổn định hơn $\Delta V = 2,1 \pm 0,1 \text{ V}$.

Sau khi forming với thế dương, dòng dẫn của các linh kiện biến đổi giống nhau, đều có hiệu ứng đảo điện trở lưỡng cực, dòng dẫn biến đổi ở hai chiều áp điện rõ rệt, set ở chiều âm và reset ở chiều dương. Độ lệch thế tại dòng dẫn thấp nhất I_{\min} sau khi forming cũng ổn định hơn. Vì đặc trưng I-V của các linh kiện sau khi forming với thế dương tương đối giống nhau, nên chúng tôi chọn đặc trưng I-V của linh kiện có đặc trưng rõ ràng nhất để phân tích. Một chu trình quét thế được chia làm bốn giai đoạn như sau:



Hình 2.22: Chu trình áp điện trường của linh kiện W/Cr-WO_x-Ag.

Giai đoạn 1: 0 → -20V (HRS → LRS)

- Khi thế áp vào có giá trị nhỏ hơn -10 V , cầu trúc đang ở trạng thái điện trở cao (HRS), cường độ dòng dẫn thấp.
- Khi giá trị thế lớn hơn $V_{\text{set}} \approx -10\text{ V}$, dòng dẫn của cầu trúc tăng tuyến tính theo thế áp vào, cầu trúc chuyển sang trạng thái điện trở thấp (LRS).

Giai đoạn 2: $-20\text{ V} \rightarrow 0$ (LRS)

- Cầu trúc vẫn duy trì ở trạng thái LRS, dòng và thế gần như tuyến tính với nhau.
- Dòng dẫn nhỏ nhất I_{min} của cầu trúc bị lệch về thế âm, $V_{\text{Imin}} \approx -1\text{ V}$.

Giai đoạn 3: $0 \rightarrow 20\text{ V}$ (LRS \rightarrow HRS)

- Khi thế áp vào có giá trị nhỏ hơn thế tái thiết lập ($V < V_{\text{reset}}$; $V = 0 \div 3,4\text{ V}$), dòng trong cầu trúc vẫn duy trì ở trạng thái LRS. Khi giá trị thế tăng dần đến giá trị $V \approx V_{\text{reset}}$ ($V_{\text{reset}} \sim 3,4 \div 6,5\text{ V}$), dòng dẫn trong cầu trúc bắt đầu giảm, cầu trúc dần chuyển sang trạng thái điện trở cao (HRS). Khi $V > V_{\text{reset}}$, cầu trúc duy trì ở trạng thái điện trở cao (HRS), dòng dẫn tăng chậm so với thế áp vào.

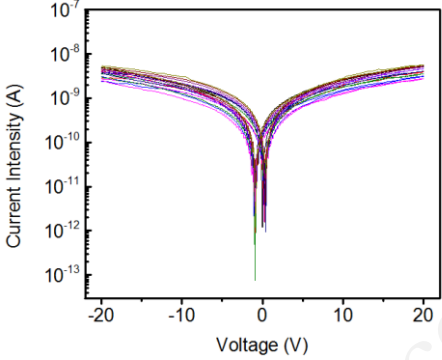
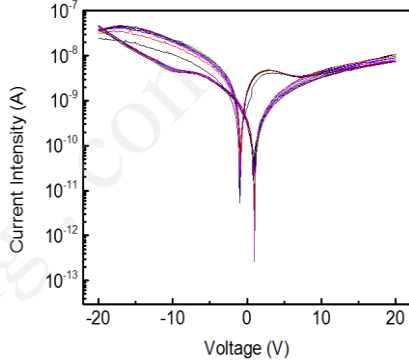
Giai đoạn 4: $20\text{ V} \rightarrow 0$ (HRS)

- Cầu trúc vẫn duy trì ở trạng thái HRS, dòng giảm chậm so với thế áp.
- Dòng dẫn thấp nhất I_{min} bị lệch về thế dương, $V_{\text{Imin}} \approx 1\text{ V}$.

2.3.4. So sánh giữa forming linh kiện theo thế âm và thế dương

Quá trình forming theo thế âm và thế dương ở hai mục 2.3.2 và 2.3.3 cho thấy rằng: đặc trưng I-V của các linh kiện có tính chất đặc trưng riêng theo mỗi chiều áp thế. Forming theo thế âm dòng dẫn có dạng gần như tuyến tính. Trong khi đó, forming theo thế dương thì dòng dẫn có dạng đảo điện trở lưỡng cực. Điều này được kiểm chứng với 6 linh kiện được chia đều forming theo mỗi chiều, chứng tỏ các đặc trưng

riêng biệt này có độ lặp lại. Những sự khác nhau theo hai chiều forming được thể hiện ở bảng 2.5.

	Forming với thế âm	Forming với thế dương
Đặc trưng I-V của linh kiện		
Giá trị của dòng dẫn ở thế cao nhất	Khoảng 4×10^{-9} A ở ± 20 V.	Khoảng 5×10^{-8} A ở -20V Khoảng 1×10^{-8} A ở +20V
Độ lệch thế ΔV ở dòng dẫn thấp nhất	ΔV vẫn chưa ổn định, độ chênh lệch khoảng $\pm 0,3 \div 0,5$ V.	ΔV ổn định hơn, độ chênh lệch khoảng $\pm 0,1 \div 0,3$ V.

Bảng 2.5: So sánh giữa forming với thế âm và thế dương

Bảng 2.5 cho thấy, forming với thế âm đặc trưng I-V của linh kiện có dạng gần như tuyến tính giống như đặc trưng trước khi forming. Giá trị dòng dẫn vào khoảng 4×10^{-9} A ở ± 20 V, độ lệch thế tại dòng dẫn nhỏ nhất tương đối không ổn định. Sau khi forming với thế dương, dòng dẫn biến đổi thành dạng đảo điện trở lưỡng cực, set bên chiều quét thế âm và reset ở chiều quét thế dương. Đồng thời độ lệch thế tại dòng dẫn nhỏ nhất ổn định hơn.

KẾT LUẬN

Từ các kết quả thực nghiệm trên, chúng tôi đưa ra một số kết luận sau:

Nhóm nghiên cứu đã chế tạo được màng mỏng WO_x bằng phương pháp phun xạ magnetron DC trong môi trường hỗn hợp khí 50% Ar - 50% O_2 ở nhiệt độ phòng. Sau đó khảo sát cấu trúc tinh thể của màng WO_x , kết quả màng WO_x chế tạo theo điều kiện trên có pha vô định hình.

Nhóm cũng đã lắng đọng thành công các màng mỏng màng mỏng điện cực Ag và màng mỏng điện cực W với đệm Cr trên lam thủy tinh.

Nhóm nghiên cứu đã thiết kế và chế tạo mặt nạ bằng nhôm để phục vụ cho việc tạo linh kiện.

Trên những cơ sở đó, nhóm đã chế tạo thành công linh kiện cấu trúc ngang W/Cr- WO_x -Ag với kích thước nhỏ và độ ổn định cao.

Khảo sát đặc trưng I-V của linh kiện W/Cr- WO_x -Ag cho thấy dòng dẫn đi qua linh kiện rất thấp, khoảng $C \times 10^{-9}$ ($1 \leq C \leq 9$) A ở $\pm 20V$ và có độ lệch thế ΔV tại dòng dẫn nhỏ nhất I_{min} vào khoảng $2 \pm 0,8$ V.

Với mong muốn tăng dòng dẫn của linh kiện và tăng độ ổn định của độ lệch thế ΔV tại dòng dẫn nhỏ nhất, nhóm nghiên cứu tiến hành khảo sát forming linh kiện với hai chiều áp thế âm và dương

Khảo sát forming linh kiện với thế âm cho kết quả không khả quan: dòng dẫn không cải thiện và ΔV cũng không ổn định.

Khảo sát forming linh kiện với thế dương: dòng dẫn của linh kiện sau khi forming tăng lên đáng kể, đặc trưng I-V của linh kiện có hiệu ứng đảo điện trở. Độ lệch thế ΔV tại dòng dẫn nhỏ nhất I_{min} cũng ổn định hơn.

NHỮNG HẠN CHẾ VÀ HƯỚNG PHÁT TRIỂN

Sau khi kết thúc nội dung khóa luận chúng tôi nhận thấy có những hạn chế như sau:

Dòng dẫn của linh kiện tương đối thấp dù đã trải qua quá trình forming, điều này gây hạn chế trong việc khảo sát đặc trưng dòng thế của mẫu.

Độ lệch thế ΔV tại dòng dẫn nhỏ nhất I_{\min} sau khi forming tuy ổn định nhưng vẫn còn khá rộng, cần thu hẹp độ lệch thế này.

Hướng phát triển:

Tiếp tục khảo sát sự ảnh hưởng của quá trình forming linh kiện với thế dương: sự ảnh hưởng của thế áp và thời gian áp thế linh kiện.

Sau khi đạt được dòng dẫn cao và độ lệch thế ΔV tại dòng dẫn nhỏ nhất ổn định, chúng tôi sẽ đưa linh kiện vào khảo sát khả năng ứng dụng làm cảm biến sinh học trở nhớ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1 Chen, A. *et al.* Switching characteristics of Cu₂O metal-insulator-metal resistive memory. *Applied Physics Letters* **91**, (2007).
- 2 Pham, N. K. *et al.* Different Directions of Switching of Chromium Oxide Thin Films. *Journal of Electronic Materials* **43**, 2747-2753, (2014).
- 3 Pham, K. N. *et al.* An influence of bottom electrode material on electrical conduction and resistance switching of TiO_x thin films. *The European Physical Journal Applied Physics* **64**, 30102, (2013).
- 4 Biju, K. P. *et al.* Resistive switching characteristics and mechanism of thermally grown WO_x thin films. *Journal of Applied Physics* **110**, (2011).
- 5 S. R. Lee, K. C., D. C. Kim. Resistive memory switching in epitaxially grown NiO. (2007).
- 6 Jung, K. *et al.* Temperature dependence of high- and low-resistance bistable states in polycrystalline NiO films. *Applied Physics Letters* **90**, 052104, (2007).
- 7 Carrara, S. *et al.* Memristive-biosensors: A new detection method by using nanofabricated memristors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **171-172**, 449-457, (2012).
- 8 Li Yingtao, L. S. An overview of resistive random access memory devices (2011).
- 9 Hu, S. G. *et al.* Review of Nanostructured Resistive Switching Memristor and Its Applications. *Nanoscience and Nanotechnology Letters* **6**, 729-757, (2014).
- 10 Raghavan, N. *et al.* Evidence for compliance controlled oxygen vacancy and metal filament based resistive switching mechanisms in RRAM. *Microelectronic Engineering* **88**, 1124-1128, (2011).
- 11 Wang, L. Tailored synthesis and characterization of selective metabolite - detecting nanoprobe for handheld breath analysis. *State University of New York at Stony Brook* (2008).
- 12 Kaneko, H., Nagao, F. & Miyake, K. Preparation and properties of the dc reactively sputtered tungsten oxide films. *Journal of Applied Physics* **63**, 510-517, (1988).
- 13 Dao, T. B. T., Pham, K. N., Cheng, Y.-L., Kim, S. S. & Phan, B. T. Correlation between crystallinity and resistive switching behavior of sputtered WO₃ thin films. *Current Applied Physics* **14**, 1707-1712, (2014).
- 14 Bathe, S. & Patil, P. Titanium doping effects in electrochromic pulsed spray pyrolysed WO₃ thin films. *Solid State Ionics* **179**, 314-323, (2008).

- 15 Dong, C. Y. *et al.* Roles of silver oxide in the bipolar resistance switching devices with silver electrode. *Applied Physics Letters* **98**, 072107, (2011).
- 16 Phan, B. T., Choi, T., Romanenko, A. & Lee, J. Hopping and trap controlled conduction in Cr-doped SrTiO₃ thin films. *Solid-State Electronics* **75**, 43-47, (2012).
- 17 Le, H. M., Vu, N. H. & Phan, B.-T. Migrations of oxygen vacancy in tungsten oxide (WO₃): A density functional theory study. *Computational Materials Science* **90**, 171-176, (2014).
- 18 J. Díaz-Reyes¹, V. D. G., A. Pérez-Benítez³, J. A. Balderas-López⁴. Obtaining of films of tungsten trioxide (WO₃) by resistive heating of a tungsten filament. *Superf. vacío vol.21 no.2 México* (jun. 2008).
- 19 Miao, Z., Zhao, H., Song, H. & Chou, L. Ordered mesoporous zirconium oxophosphate supported tungsten oxide solid acid catalysts: the improved Brønsted acidity for benzylation of anisole. *RSC Adv.* **4**, 22509-22519, (2014).
- 20 Cremonesi, A., Bersani, D., Lottici, P. P., Djaoued, Y. & Ashrit, P. V. WO₃ thin films by sol-gel for electrochromic applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* **345-346**, 500-504, (2004).