

ĐẠI HỌC QUỐC GIA THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH

TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

KHOA KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU

BỘ MÔN VẬT LIỆU NANO & MÀNG MỎNG

TRẦN NGỌC HIẾU

MSSV: 1419097

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

ĐỀ TÀI:

**“CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH
CHẤT ĐẠO ĐIỆN TRỞ CỦA VẬT LIỆU
CYSTAMINE (CSH)”**

Người hướng dẫn khoa học: TS. PHẠM KIM NGỌC

TP. HỒ CHÍ MINH, 07.2018

ĐẠI HỌC QUỐC GIA THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN
KHOA KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU
BỘ MÔN VẬT LIỆU NANO & MÀNG MỎNG



TRẦN NGỌC HIẾU

MSSV: 1419097

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

ĐỀ TÀI:

**“CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT
ĐẠO ĐIỆN TRỞ CỦA VẬT LIỆU
CYSTAMINE (CSH)”**

Người hướng dẫn khoa học: TS. PHẠM KIM NGỌC

TP. HỒ CHÍ MINH, 07.2018

LỜI CẢM ƠN

Con cảm ơn bố mẹ đã sinh ra con, luôn dõi theo từng bước con đi, động viên và giúp đỡ con vượt qua mọi khó khăn trong cuộc sống. Anh cũng cảm ơn em gái đã cùng anh vượt qua mọi khó khăn mà trong thời gian qua. Em cảm ơn các anh chị trong gia đình đã cho em những lời khuyên đáng trân trọng khi em gặp những vấn đề khó giải quyết.

Em chân thành cảm ơn cô TS. Phạm Kim Ngọc đã giúp đỡ em trong vấn đề học tập, tận tình hướng dẫn, tạo điều kiện và định hướng cho em thực hiện khóa luận tốt nghiệp này. Em cũng xin trân trọng cảm ơn các thầy cô khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu đã truyền đạt cho em những bài học quý báu, dìu dắt em trong thời gian em đang ngồi trên ghế nhà trường. Em cũng xin chân thành cảm ơn Trung tâm nghiên cứu vật liệu cấu trúc Nano và phân tử (INOMAR) đã hỗ trợ em thực hiện các phép đo trong suốt thời gian làm khóa luận vừa qua.

Cảm ơn em Mai Minh Giao đã cùng anh vượt qua trong thời gian 4 năm học vừa qua, cùng chia sẻ những khó khăn mà anh đã gặp phải khi phải sống cuộc sống xa nhà.

Anh cảm ơn các em trong phòng thí nghiệm Tổng hợp vật liệu Màng mỏng đã luôn bên cạnh, giúp đỡ anh trong thời gian anh làm khóa luận tại phòng thí nghiệm vừa qua.

Cuối cùng, em xin cảm ơn tất cả những người đã luôn động viên em cố gắng, cùng em đi hết chặng đường 4 năm đại học để làm hành trang cho tương lai và vững chắc bước tiếp trên con đường mình đã chọn.

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	i
MỤC LỤC.....	ii
DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT.....	iv
DANH MỤC BẢNG BIỂU	v
DANH MỤC HÌNH ẢNH	v
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	2
1.1. Tổng quan về trở nhớ RRAM	2
1.1.1. Khái niệm bộ nhớ đảo điện trở RRAM	2
1.1.2. Quá trình đảo điện trở thuận nghịch của bộ nhớ RRAM	3
1.1.3. Cơ chế truyền dẫn điện tích.....	5
1.2. Vật liệu ứng dụng trong bộ nhớ đảo điện trở RRAM	8
1.3. Tổng quan về Cystamine.....	9
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ PHÂN TÍCH.....	11
1.4. Hóa chất và thiết bị.....	11
1.5. Các phương pháp phân tích.....	12
1.6. Quy trình chế tạo điện cực và linh kiện	14
1.6.1. Quy trình chế tạo điện cực	14
1.6.2. Quy trình chế tạo linh kiện	15
1.7. Kết quả phân tích bề mặt.....	16

1.7.1.	Kết quả phân tích XRD màng Ag sau khi lắng đọng trên đế thủy tinh.	16
1.7.2.	Kết quả phân tích bề mặt (SEM)	18
1.7.3.	Kết quả phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR	19
1.7.4.	Kết quả phân tích Raman	21
1.8.	Kết quả khảo sát đặc trưng dòng thế (I-V).....	24
1.8.1.	Các khoảng thế được phân tích	25
1.8.2.	Cơ chế đảo điện trở ứng với khoảng thế $-0,2 \div 0,2V$	28
KẾT LUẬN, HẠN CHẾ VÀ HƯỚNG PHÁT TRIỂN		39
TÀI LIỆU THAM KHẢO		41

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tên tiếng Anh	Tên tiếng Việt
RRAM	Resistive random-access memory [1]	Bộ nhớ đảo điện trở
CSH	Cystamine Dihydrochloride	Cystamine Dihydrochloride
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
SEM	Scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét
SERS	Surface-enhanced Raman scattering	Phương pháp phổ Raman tăng cường bề mặt
HRS	High-resistance State	Trạng thái điện trở cao
LRS	Low-resistance State	Trạng thái điện trở thấp
a.u.	arbitrary unit	Đơn vị tùy ý

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 2.1 Danh mục dụng cụ và thiết bị.....	11
Bảng 2.2 Các hóa chất.....	12
Bảng 2.3 Bảng thống kê kết quả tính toán với phần mềm X'pert Highscore Plus.	17
Bảng 2.4 Bảng vị trí số sóng và kiểu dao động đặc trưng trong phổ FTIR.	19
Bảng 2.5 Bảng vị trí số sóng và kiểu dao động đặc trưng trong phổ Raman.	21

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1 Cấu trúc cơ bản của một tế bào RRAM.	2
Hình 1.2 Sự đảo điện trở trong bộ nhớ đảo điện trở (a) Biến đổi đơn cực, (b) Biến đổi lưỡng cực.....	3
Hình 1.3 Các cơ chế dẫn điện đối với linh kiện RRAM.	6
Hình 1.4 Ôxít các nguyên tố (được tô màu) ứng dụng trong việc chế tạo linh kiện trở nhớ RRAM.	8
Hình 1.5 Mô hình phân tử CSH (theo Acros Organic).	9
Hình 2.1 Hình (a) Mô hình màng Ag và hình (b) là hình ảnh thực tế màng Ag/Thủy tinh được tổng hợp bằng phương pháp phún xạ magnetron DC.	14
Hình 2.2 Quy trình chế tạo linh kiện có cấu trúc Al/CSH/Ag/Thủy tinh.	15
Hình 2.3 Hình ảnh giản đồ nhiễu xạ tia X của màng Ag trên đế thủy tinh.....	16
Hình 2.4 Hình chụp SEM bề mặt (a) màng Ag/Thủy tinh và (b) sau khi màng Ag/Thủy tinh được phủ CSH.	18
Hình 2.5 Phổ FTIR của (a) CSH dạng bột và (b) màng CSH trên Ag.....	19

Hình 2.6 Phổ Raman của (a) CSH bột và (b) khi phủ CSH trên màng Ag.....	21
Hình 2.7 Cấu hình liên kết của CSH và màng Ag.	23
Hình 2.8 Sơ đồ bố trí hệ đo với điện cực đáy là Ag, điện cực đỉnh là Al.	24
Hình 2.9 Đồ thị đường đặc trưng I-V với các khoảng thế khác nhau.	25
Hình 2.10 Đồ thị khảo sát trạng thái HRS và LRS ở chế độ vòng lặp (100 cycles) với các khoảng thế (a) $-0,2 \div 0,2V$, (b) $-0,5 \div 0,5V$, (c) $-1 \div 1V$, (d) $-2 \div 2V$	26
Hình 2.11 Thể hiện phân bố vị trí thế set và reset của RRAM trong khoảng thế $-0,2 \div 0,2V$	27
Hình 2.12 Đồ thị biểu quá trình đảo điện trở ứng với khoảng thế $-0,2 \div 0,2V$	28
Hình 2.13 Đồ thị quá trình set, dòng dẫn tăng đột ngột, đạt ngưỡng $IC = 10 - 3A$	29
Hình 2.14 Đồ thị mô tả sự tương quan của $J \sim E$ theo các mô hình toán ở khoảng thế $0,2V \rightarrow 0V$	30
Hình 2.15 Đồ thị mối tương quan $J \sim E$ trong quá trình áp thế $0V \rightarrow -0,2V$	31
Hình 2.16 Đồ thị mô tả sự tương quan của J và E ở khoảng thế $0V \rightarrow -0,05V$	32
Hình 2.17 Đồ thị mô tả sự tương quan của J và E ở khoảng thế $-0,07V \rightarrow -0,2V$	33
Hình 2.18 Đồ thị tương quan $J \sim E$ ở khoảng thế $-0,2V \rightarrow 0V$	34
Hình 2.19 Cơ chế truyền dẫn điện tử trong protein dựa trên mô hình xuyên ngầm (a) cơ chế super-exchange (multi-step tunneling), (b) cơ chế dao động cộng hưởng Flickering, (c) cơ chế nhảy (hopping).	35
Hình 2.20 Mô hình quá trình set và hình thành dòng dẫn.	37
Hình 2.21 Quá trình reset và dòng dẫn trong vật liệu RRAM.	38

MỞ ĐẦU

Trong hiện tại và tương lai sự kết hợp giữa điện tử và sinh học ngày càng chặt chẽ cho các ứng dụng trên công nghệ điện tử đến quy mô nguyên tử và tiến bộ nhanh chóng trong hệ thống, tế bào và sinh học phân tử. Trong những thập kỷ tới, các công nghệ điện tử có thể giúp phục hồi thị lực hoặc đảo ngược tác dụng của chấn thương tủy sống hoặc bệnh tật; cho thiết bị tích hợp (lab-on-a-chip) để cho phép chẩn đoán y tế mà không cần phòng khám hoặc phát hiện tác nhân sinh học tức thời [2].

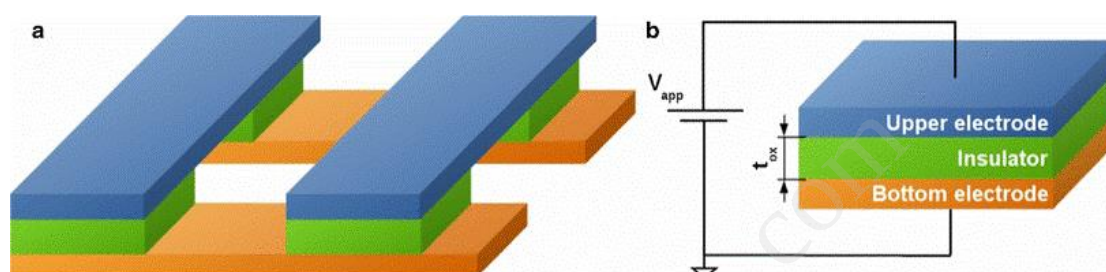
Thêm vào đó là tương lai của các thiết bị điện tử hướng tới khả năng uốn dẻo (flexible devices). Các nghiên cứu về khả năng chế tạo linh kiện nhớ dựa trên nền các loại vật liệu polymer hay các vật liệu sinh học như ADN đang được tiến hành qua một số nghiên cứu [3]–[6] và tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong tương lai với những ưu điểm vượt trội của cấu trúc protein. Ví dụ như các nhà khoa học thuộc viện Công nghệ và Khoa học tại Birla – BITS, Pilani, Ấn Độ đã công bố khả năng lưu trữ 102 tetrabytes dữ liệu vào 1 gram vật liệu DNA ở trạng thái khô (dry DNA) năm 2013 trong khi đó theo tính toán lý thuyết thì có thể lưu trữ được 455 exabytes trên 1 gram DNA [7].

Trong thời gian gần đây vật liệu cystamine (CSH) đang được tiến hành nghiên cứu và sử dụng như một loại đầu thu sinh học để ứng dụng trong cảm biến sinh học nhằm phát hiện ra ung thư [8]–[11]. Tuy nhiên phương pháp nghiên cứu trên tiếp cận theo hướng đánh dấu sinh học hay sử dụng phương pháp đo điện áp xung vi sai (differential pulse voltammetry – DPV) rất phức tạp [10], [12], [13]. Để tiếp cận theo một hướng dễ dàng hơn để ứng dụng trong cảm biến sinh học, trong khóa luận này chúng tôi thực hiện đề tài **“Chế tạo và khảo sát tính chất đảo điện trở của vật liệu Cystamine (CSH)”** để hướng tới ứng dụng trong cảm biến sinh học trở nhớ một cách đơn giản và dễ dàng hơn.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về trở nhớ RRAM

1.1.1. Khái niệm bộ nhớ đảo điện trở RRAM



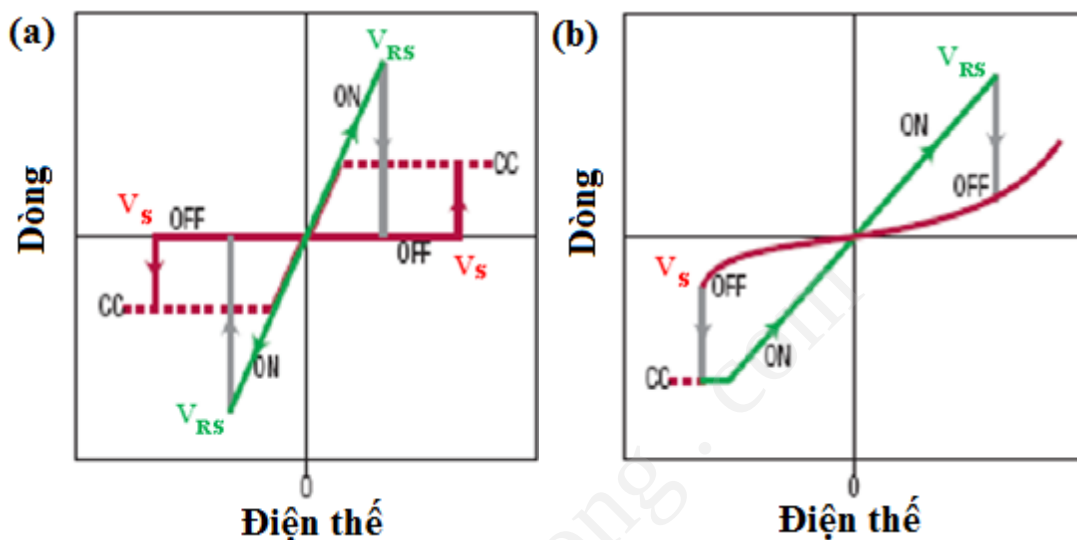
Hình 1.1 Cấu trúc cơ bản của một tế bào RRAM.

Resistance Random Access Memory (RRAM) là một loại bộ nhớ không khả biến bên cạnh những loại bộ nhớ tiềm năng phát triển khác như bộ nhớ thay đổi pha (Phase-change random-access memory – PRAM), bộ nhớ điện sắt (Ferroelectric random-access memory – FeRAM), bộ nhớ từ trở (Magnetic random-access memory – MRAM) với nhiều những ưu điểm hơn so với những loại bộ nhớ đang phổ biến hiện tại như Flash (NOR-Flash, NAND-Flash) về thời gian ghi xóa và kích thước ô nhớ mà độ bền tương tự như đối với bộ nhớ Flash.

Bộ nhớ RRAM được cấu tạo giống như một tụ điện, bao gồm một lớp màng mỏng điện môi (Insulator) được chế tạo kẹp giữa hai điện cực (điện cực đỉnh và đáy) bằng kim loại (Metal) tạo thành cấu trúc Kim loại-Chất cách điện-Kim loại – MIM (Metal – Insulator – Metal) được mô tả như hình 1.1 [14].

Những ưu điểm nổi bật hơn so với các loại bộ nhớ khác: cấu tạo đơn giản, dễ chế tạo, khả năng xếp chặt rất cao (kích thước ô nhớ nhỏ), điện thế hoạt động thấp và khả năng chuyển trạng thái nhanh (~ 10 ns) [14]–[17].

1.1.2. Quá trình đảo điện trở thuận nghịch của bộ nhớ RRAM



Hình 1.2 Sự đảo điện trở trong bộ nhớ đảo điện trở (a) Biến đổi đơn cực, (b) Biến đổi lưỡng cực.

Hoạt động của RRAM xảy ra đơn giản, khi áp điện thế vào cấu trúc kim loại/điện môi (hoặc bán dẫn)/kim loại, điện trở của lớp điện môi thay đổi từ trạng thái điện trở cao (HRS) hay còn gọi là trạng thái đóng (OFF) sang trạng thái điện trở thấp (LRS) hay còn gọi là trạng thái mở (ON) và ngược lại (ứng với hai trạng thái “0” và “1” hay “True” hay “False” của 1bit bộ nhớ) [14], [16].

Sự chênh lệch giữa hai trạng thái điện trở (HRS/LRS) có thể đạt đến hơn 10^3 lần, quá trình đảo điện trở thuận nghịch (tốc độ ghi và xóa) rất nhanh (có thể đạt đến vài nano giây), tuổi thọ cao... mở ra hướng phát triển thế hệ bộ nhớ có kích thước rất nhỏ và dung lượng lớn, có thể thay thế bộ nhớ Flash trong tương lai. Do có sự khác nhau về các loại vật liệu nên sự đảo điện trở thường diễn ra theo hai dạng: biến đổi đơn cực (unipolar) và biến đổi lưỡng cực (bipolar).

a. 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 phân cực của điện thế (Hình 1.2a). Bao gồm hai quá trình:

- **Khi áp thế từ 0 $\rightarrow$ +V:** Cấu trúc đang ở trạng thái điện trở cao (HRS, trạng thái OFF), khi tăng điện thế áp vào cấu trúc từ “0V” đến một giá trị nào đó “ V_S ” (điện thế SET), dòng tăng đột biến tương ứng với điện trở của cấu trúc đột ngột chuyển từ trạng thái điện trở cao sang trạng thái điện trở thấp (LRS, trạng thái ON). Kết thúc quá trình này, cấu trúc đã chuyển sang trạng thái điện trở thấp.
- **Khi áp thế từ 0 $\rightarrow$ +V:** Trong quá trình tiếp theo, cấu trúc đang ở trạng thái điện trở thấp, khi tăng điện thế từ “0V” đến một giá trị nào đó “ V_{RS} ” (điện thế RESET), dòng giảm đột ngột, cấu trúc lại trở về trạng thái điện trở cao (HRS, trạng thái OFF).

Quá trình đảo điện trở diễn ra thuận nghịch tương ứng với sự chuyển đổi giữa hai trạng thái ON và OFF của 1bit bộ nhớ. Trong dạng biến đổi này, 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 thế. Sự đảo trạng thái điện trở như vậy, được gọi là sự đảo điện trở đơn cực.

b. Đảo điện trở lưỡng cực (bipolar)

Điện thế V_S và điện thế V_{RS} là các điện áp ngược chiều nhau. Sự thay đổi giữa hai trạng thái điện trở không chỉ phụ thuộc vào độ lớn của điện thế áp vào mà còn phụ thuộc vào chiều phân cực của điện thế (Hình 1.2b). Bao gồm bốn quá trình:

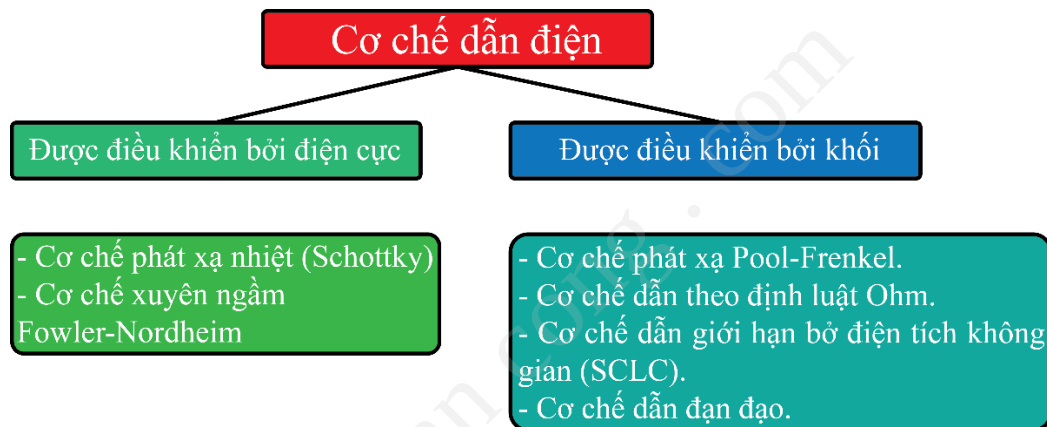
- **Khi áp thế từ 0 $\rightarrow$ -V:** cấu trúc đang ở trạng thái điện trở cao (HRS), áp vào cấu trúc điện thế âm tăng dần từ “0V”, đến một giá trị nào đó “ V_S ” (điện thế SET), cấu trúc chuyển từ trạng thái điện trở cao sang trạng thái điện trở thấp (LRS). Tiếp tục tăng điện thế cao hơn nữa cũng không làm cho điện trở của cấu trúc chuyển về trạng thái điện trở cao.
- **Khi áp thế từ -V $\rightarrow$ 0:** điện thế âm được giảm dần trở về “0V”. Sau quá trình này, cấu trúc vẫn giữ được trạng thái điện trở thấp.
- **Khi áp thế từ 0 $\rightarrow$ +V:** áp điện thế dương tăng dần từ “0V”, cấu trúc đang ở trạng thái điện trở thấp, đến một giá trị nào đó “ V_{RS} ” (điện thế RESET), cấu trúc lại chuyển từ trạng thái điện trở thấp sang trạng thái điện trở cao. Tiếp tục tăng điện thế cao hơn nữa cũng không làm cho điện trở của cấu trúc chuyển về trạng thái điện trở thấp.
- **Khi áp thế từ +V $\rightarrow$ 0:** Khi điện thế dương được giảm về “0V”, cấu trúc ở trạng thái điện trở cao.

Khi bốn quá trình trên được lặp lại liên tục, điện trở của cấu trúc sẽ đảo thuận nghịch. Trong trường hợp này, điện thế V_S và điện thế V_{RS} được áp ngược chiều nhau. Có nghĩa là sự thay đổi giữa hai trạng thái không chỉ phụ thuộc vào độ lớn của điện thế áp vào mà còn phụ thuộc vào chiều áp điện thế.

1.1.3. Cơ chế truyền dẫn điện tích

Cơ chế truyền dẫn điện tích trong phân tử nhớ có thể được điều khiển bởi mặt phân giới điện cực/điện môi (hoặc bán dẫn) hoặc bởi khối - lớp điện môi (hoặc bán dẫn).

- ✓ Cơ chế dẫn được điều khiển bởi mật phân giới điện cực/điện môi phụ thuộc hàng rào năng lượng tại mặt phân giới, khả năng trao đổi điện tích tại mặt phân giới, trạng thái điện tích tại mặt phân giới cũng như phản ứng hóa lý tại mặt phân giới...
- ✓ Cơ chế dẫn được điều khiển bởi khối phụ thuộc vào độ kết tinh, các loại khuyết tật, nồng độ tạp chất... tồn tại trong vật liệu điện môi/bán dẫn.



Hình 1.3 Các cơ chế dẫn điện đối với linh kiện RRAM.

Các mô hình toán cho từng cơ chế [1]:

- **Cơ chế phát xạ nhiệt Schottky:**

$$J = A^* T^2 \exp \left(\frac{-q \left(\phi_b - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \right)}{k_B T} \right)$$

Đồ thị biểu diễn mối quan hệ của $\ln \left(\frac{J}{T^2} \right)$ theo $E^{1/2}$ có dạng đường thẳng.

- **Cơ chế xuyên ngầm Fowler-Nordheim:**

Xảy ra khi rào thế đủ mỏng và điện trường đủ lớn, hàm sóng có thể xuyên qua rào thế.

$$J = \frac{q^3 E^2}{8\pi h \phi_B} \exp \left(\frac{-8\pi(2qm_T^*)^{1/2}}{3hE} \phi^{3/2} \right)$$

Đồ thị biểu diễn mối quan hệ của $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)$ theo E^{-1} có dạng đường thẳng với hệ số góc âm.

- **Cơ chế phát xạ Pool-Frenkel:**

Xảy ra khi điện tử nhận được kích thích nhiệt và có thể thoát ra khỏi bẫy đi vào vùng dẫn của chất điện môi.

$$J = q\mu N_c \exp\left(\frac{-q\left(\varphi_b - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}}\right)}{k_B T}\right)$$

Đồ thị đường biểu diễn mối quan hệ của $\ln(J)$ theo T^{-1} hay $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)$ theo $E^{1/2}$ có dạng đường thẳng với hệ số góc âm.

- **Cơ chế dẫn theo định luật Ohm:**

Thường xuất hiện ở mức thế thấp trong đặc trưng I-V của màng mỏng điện môi.

$$J = \sigma E = q\mu N_c \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)$$

Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa J theo E là một đường thẳng tuyến tính có hệ số góc Slope = 1.

- **Cơ chế dẫn giới hạn bởi điện tích không gian:**

Với vật liệu chứa nhiều sai hỏng trong cấu trúc, cơ chế truyền dẫn điện tích gồm ba cơ chế ứng với ba đặc trưng I-V: Cơ chế Ohmic $I \sim V$, dòng dẫn giới hạn đầy bẫy (TFL), $I \sim V^m$ với $m > 2$, dòng giới hạn không có bẫy, $I \sim V^2$, Child's law.

- **Cơ chế dẫn hạn chế:**

$$J_B = \frac{4\epsilon}{9L^2} \sqrt{\frac{2q}{m^*}} V^{3/2}$$

Đồ thị mật độ dòng J phụ thuộc vào thế áp vào cấu trúc với hệ số lũy thừa 1,5. Hay đồ thị biểu diễn mối quan hệ J_B theo $V^{3/2}$ là một đường thẳng tuyến tính.

1.2. Vật liệu ứng dụng trong bộ nhớ đảo điện trở RRAM

Tính cấp bách của việc tìm kiếm sự thay thế của bộ nhớ Flash làm tăng khả năng tìm kiếm các hiện tượng đảo điện trở (RS) trong các vật liệu khác, đặc biệt là trong vài thập kỷ qua. Nhiều loại vật liệu đã được tìm thấy thể hiện hành vi RS, có thể được phân loại thành các oxit hai nguyên tố, ba nguyên tố và phức tạp hơn như vật liệu perovskite, vật liệu chalcogen, nitrit, silic vô định hình carbon và một số vật liệu hữu cơ với ứng dụng cụ thể trong các thiết bị điện tử linh hoạt [18].

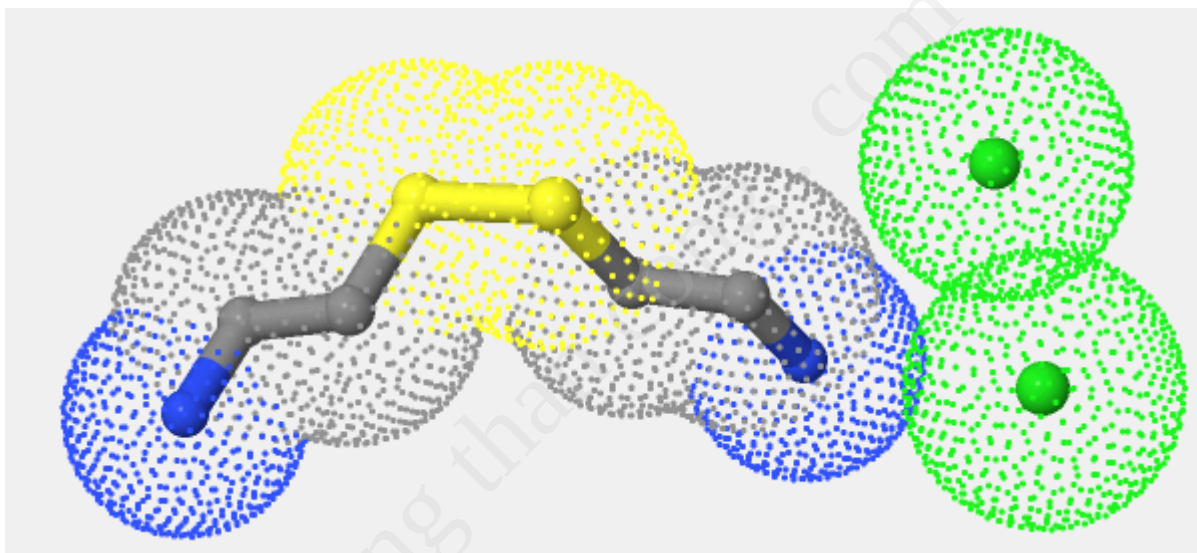
IA		host metallic-element										nominal valence state						0													
1 H	IIA		The microstructures of the oxides										electrodes are involved in						2 He												
3 Li	4 Be		(C: crystalline or A: amorphous)										RS or not						5 B 6 C 7 N 8 O 9 F 10 Ne												
11 Na	12 Mg +2 C N	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIIB				IB	IIB	13 Al +3 C N	14 Si +4 A Y	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar													
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti +4 C/A N	23 V +3/4/5 A N	24 Cr +3 C N	25 Mn +2/3/4 C N	26 Fe +3 C N	27 Co +2/3 C N	28 Ni +2 C N	29 Cu +1/2 C N	30 Zn +2 C N	31 Ga +3 A N	32 Ge +4 C Y	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y +3 A N	40 Zr +4 C/A N	41 Nb +3/4/5 C N	42 Mo +6 C Y	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn +4 C N	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La +3 C N	58 Ce +3/4 C N	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd +3 A N	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb +3 C N	71 Lu +3 C N	72 Hf +4 C/A N	73 Ta +3/4/5 C/A N	74 W +6 C Y	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub																				

58 Ce +3/4 C N	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd +3 A N	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb +3 C N	71 Lu +3 C N
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Hình 1.4 Ôxít các nguyên tố (được tô màu) ứng dụng trong việc chế tạo linh kiện trở nhớ RRAM.

1.3. Tổng quan về Cystamine

Cystamine với công thức hóa học $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ được ứng dụng rất nhiều trong sinh học [19], [20] do thể hiện những tính chất đặc biệt của nhóm disulfide (-S-S-) và nhóm amine (-NH₂) cho việc sử dụng như một tác nhân liên kết với các phân tử sinh học và đang được nghiên cứu trong lĩnh vực cảm biến sinh học.



Hình 1.5 Mô hình phân tử CSH (theo Acros Organic).

Cấu tạo phân tử CSH:

- Một liên kết S-S có thể hình thành liên kết lên bề mặt màng kim loại (liên kết M-S) như Ag, Au, Pt...
- Hai nhóm chức -NH₂ có khả năng tương tác và bắt giữ đối với các đối tượng sinh học qua liên kết amide (-NH-OC-), tiềm năng ứng dụng trong cảm biến sinh học.

Các nghiên cứu với cystamine đã được thực hiện rất nhiều trong thời gian qua với các ứng dụng sinh học như dùng làm các đầu liên kết sinh học (bioconjugate) trong nghiên cứu với DNA, enzymes, etc [21]–[23].

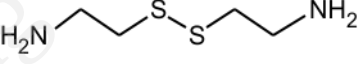
Trong thời gian gần đây vật liệu cystamine (CSH) đang được tiến hành nghiên cứu và sử dụng như một loại đầu thu sinh học để ứng dụng trong cảm biến sinh học nhằm phát hiện ra ung thư [8]–[11]. Và đối tượng được sử dụng cho cảm biến sinh học là các phân tử CSH hình thành một lớp SAM lên trên bề mặt điện cực vàng (Au) với liên kết Au-S thông qua nhóm disulfide xuất hiện trong cấu trúc phân tử CSH, đầu còn lại chứa gốc amine ($-NH_2$) hướng ra ngoài giống như một cánh tay dùng để bắt giữ các đối tượng sinh học.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ PHÂN TÍCH**1.4. Hóa chất và thiết bị**

Bảng 2.1 Danh mục dụng cụ và thiết bị.

STT	Tên thiết bị	Mục đích sử dụng	Ghi chú
1	Máy phun xạ magnetron DC SH-450	Chế tạo màng kim loại để làm điện cực đáy.	
2	Máy bốc bay	Thực hiện bốc bay nhôm (Al) để tạo điện cực đỉnh.	
3	Máy phủ quay	Tạo màng bằng phương pháp phủ quay.	Phòng Thí nghiệm Tổng hợp
4	Máy đánh siêu âm	Rửa để trước quá trình tổng hợp màng.	Vật liệu màng mỏng – F18, trường Đại học KHTN TPHCM
5	Máy khuấy từ	Pha loãng CSH trong nước DI.	
6	Máy đo pH (metter toledo – SevenEasy Plus)	Xác định pH của dung dịch.	
7	Máy Keithley 4200	Khảo sát đặc trưng dòng thế (I-V) của vật liệu.	
8	Hệ đo 4 mũi dò	Kiểm tra điện trở của điện cực Ag sau khi tổng hợp.	Phòng Vật liệu kỹ thuật cao – F15, trường Đại học KHTN TPHCM

Bảng 2.2 Các hóa chất.

STT	Hóa chất	Công thức hóa học	Mục đích sử dụng	Xuất xứ
1	Natri hidroxit	NaOH	Hóa chất sử dụng trong quá trình xử lý để	Trung Quốc
2	Acetone	CH ₃ COCH ₃		Merck, Đức
3	Ethanol	C ₂ H ₅ OH		Merck, Đức
4	Nước được khử Ion (DI water)	H ₂ O được khử ion		
5	Protein (CSH)		Vật liệu trở nhớ được dùng trong cấu trúc RRAM	Acros Organic

1.5. Các phương pháp phân tích

• Kính hiển vi quét (SEM)

Kính hiển vi điện tử quét (SEM, Scanning Electron Microscope) tạo ảnh độ phân giải cao của bề mặt mẫu vật bằng cách dùng một chùm electron hẹp quét trên bề mặt mẫu bằng cách ghi nhận và phân tích các bức xạ thứ cấp phát xạ ra. Từ đó, ảnh SEM cho thông tin về hình thái học bề mặt của màng vật liệu. Trong khóa luận này, kết quả SEM đo bằng máy SEM/EDX S-4800.

- **Phương pháp đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)**

Phương pháp đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR) hoạt động dựa trên sự hấp thụ bức xạ hồng ngoại của vật chất cần nghiên cứu. Phương pháp ghi nhận các dao động đặc trưng của liên kết hóa học các nguyên tử trong màng tương ứng với đỉnh phổ hấp thụ, cung cấp các thông tin về cấu trúc, định tính, định lượng dựa trên hiệu ứng khả năng hấp thụ chọn lọc các bức xạ hồng ngoại. Trong khóa luận này chúng tôi sử dụng hệ máy đo FTIR Bruker Tensor để kiểm tra các liên kết trong mẫu sau khi chế tạo.

- **Phương pháp chụp ảnh nhiễu xạ tia X (XRD)**

Nhiễu xạ tia X (X-ray Diffraction – XRD) là một kỹ thuật phân tích không phá mẫu, được ứng dụng cho phân tích định tính và định lượng của vật liệu tinh thể. Kỹ thuật thực nghiệm này được sử dụng để xác định cấu trúc toàn phần của vật liệu, bao gồm hằng số mạng hướng của đơn tinh thể, hướng của đa tinh thể. Trong khóa luận này chúng tôi sử dụng ảnh nhiễu xạ được thực hiện trên máy nhiễu xạ tia X đa tinh thể Bruker D8 Discover XRD.

- **Phương pháp phân tích phổ tán xạ Raman (SERS)**

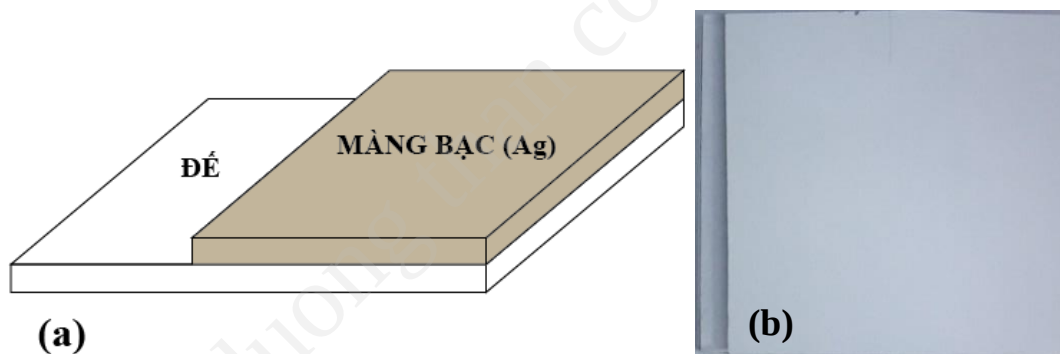
Tán xạ Raman là một quá trình tán xạ không đàn hồi giữa photon (lượng tử ánh sáng) và một lượng tử dao động của vật chất hay mạng tinh thể. Sau quá trình va chạm, năng lượng của photon giảm đi (hoặc tăng lên) một lượng bằng năng lượng giữa hai mức dao động của nguyên tử (hoặc mạng tinh thể) cùng với sự tạo thành (hoặc hủy) một hạt lượng tử dao động. Dựa vào phổ năng lượng thu được có thể có những thông tin về mức năng lượng dao động của nguyên tử, phân tử. Các mức năng lượng dao động này là đại lượng đặc trưng có thể dùng để phân biệt nguyên tử này với nguyên tử khác. Kết quả đo phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt sử dụng máy Dongwoo DM500i spectrometer.

1.6. Quy trình chế tạo điện cực và linh kiện

1.6.1. Quy trình chế tạo điện cực

Sau khi xử lý bề mặt để loại bỏ các lớp vật liệu hữu cơ tạp chất, tôi tiến hành tổng hợp màng bằng phương pháp phún xạ magnetron DC để tạo điện cực Ag. Màng Ag được thực hiện phún xạ trên đế thủy tinh với các thông số :

- Áp suất phún xạ : 3 mtorr.
- Công suất phún xạ : 35,0 W.
- Thời gian phún xạ: 2 phút.
- Khoảng cách bia đế: 10 cm.



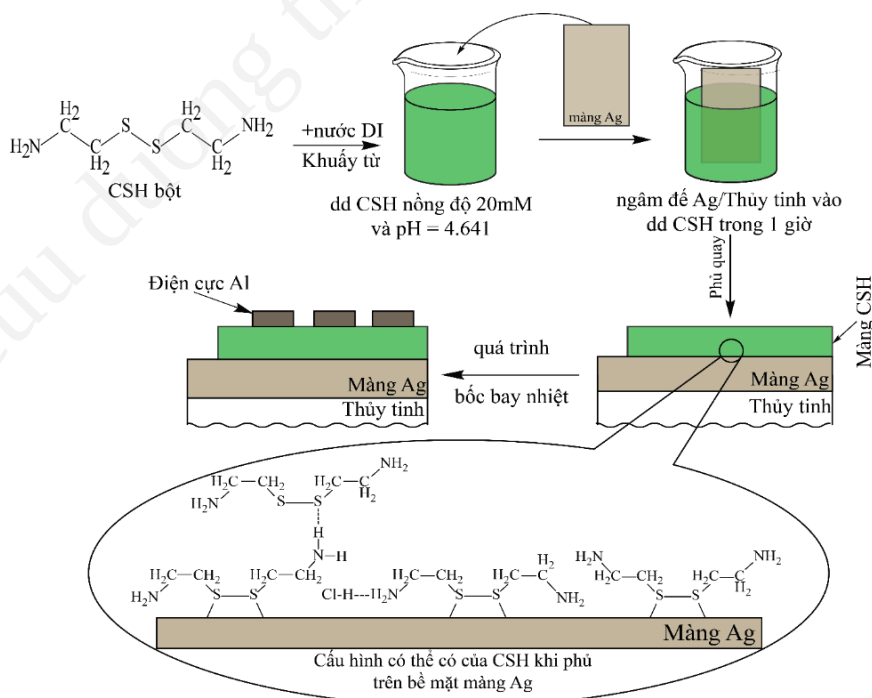
Hình 2.1 Hình (a) Mô hình màng Ag và hình (b) là hình ảnh thực tế màng Ag/Thủy tinh được tổng hợp bằng phương pháp phún xạ magnetron DC.

Màng Ag được chế tạo ra bám dính tốt trên bề mặt đế thủy tinh không bị bong tróc với cho độ dày ~ 200 nm và điện trở khoảng $0,3 \Omega/\square$ khi được đo điện trở bằng phương pháp bốn mũi dò. Cho thấy rằng màng Ag chế tạo ra có điện trở rất nhỏ, thỏa mãn cho yêu cầu làm điện cực.

1.6.2. Quy trình chế tạo linh kiện

CSH dạng bột (97%, Acros Organic) được pha loãng với nước DI và khuấy từ trong khoảng thời gian 15 phút để làm tan hoàn toàn CSH trong nước DI, dung dịch CSH thu được có nồng độ 20mM. Sau đó dung dịch được đo pH, kết quả nhận được với pH = 4,6. Chứng tỏ dung dịch thu được có môi trường axit.

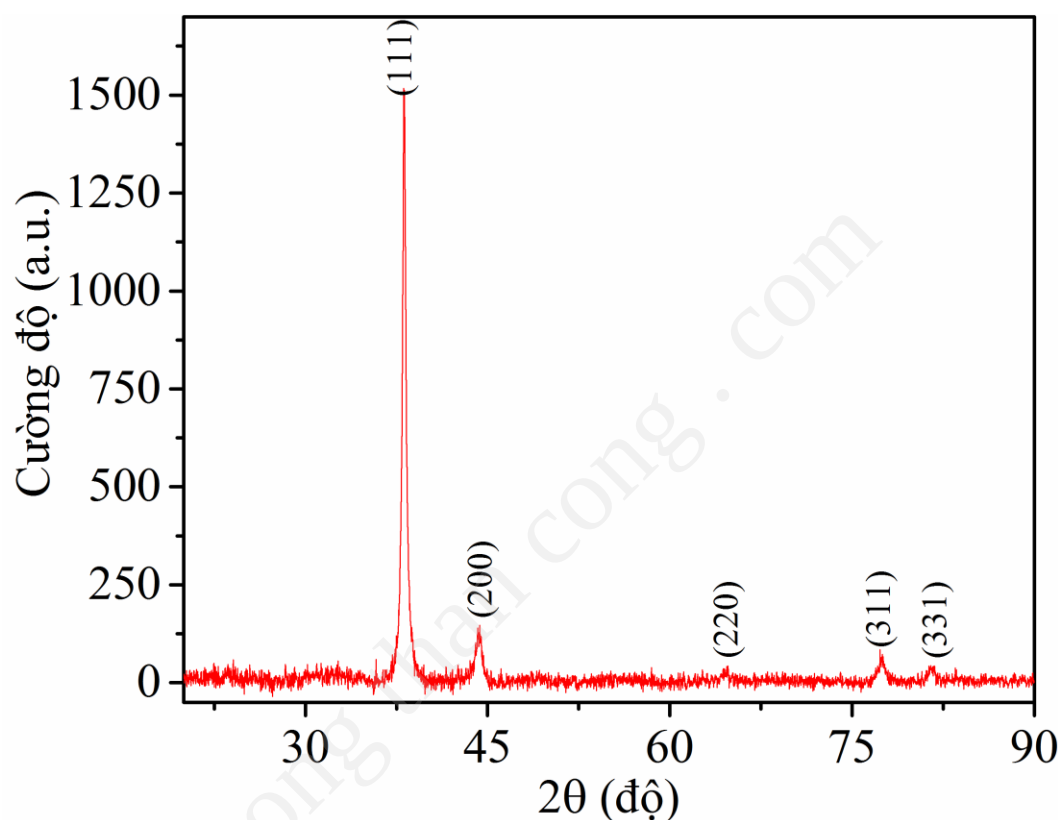
Các điện cực Ag sau khi được lắng đọng trên đế thủy tinh được ngâm trong dung dịch CSH có nồng độ 20mM trong vòng một giờ để làm xảy ra các phản ứng giữa bề mặt kim loại Ag và các phân tử CSH. Mẫu sau khi ngâm được lấy ra khỏi dung dịch và thực hiện phủ quay để màng được đồng đều. Kết thúc quá trình, màng mỏng CSH đã được hình thành trên bề mặt đế Ag. Để hoàn thiện cấu trúc linh kiện, điện cực đỉnh nhôm (Al) được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt. Quy trình chế tạo cấu trúc RRAM hoàn chỉnh được mô tả qua sơ đồ hình 2.2:



Hình 2.2 Quy trình chế tạo linh kiện có cấu trúc Al/CSH/Ag/Thủy tinh.

1.7. Kết quả phân tích bề mặt

1.7.1. Kết quả phân tích XRD màng Ag sau khi lắng đọng trên đế thủy tinh.



Hình 2.3 Hình ảnh giản đồ nhiễu xạ tia X của màng Ag trên đế thủy tinh.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng Ag được mô tả ở hình 2.3 xuất hiện đỉnh nhiễu xạ ở góc $2\theta = 38,3^\circ$ có cường độ mạnh tương ứng với mặt mạng (111) và ở góc $2\theta = 44,33^\circ$, $64,53^\circ$, $77,45^\circ$ và $81,55^\circ$ có cường độ yếu lần lượt ứng với các mặt mạng (200), (220), (311) và (331) lần lượt tương ứng với hằng số mạng $d = 2,36$; $2,04$; $1,44$; $1,23$; $1,18$. Các thông số này đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt (Face-centered cubic – FCC) của tinh thể Ag.

Từ giản đồ nhiễu xạ XRD nhận thấy sau khi được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron DC ở điều kiện nhiệt độ phòng màng Ag có định hướng tinh thể chủ yếu theo hướng mặt mạng (111), điều này được giải thích do làm giảm ứng suất của màng sau khi chế tạo [24].

Bảng 2.3 Bảng thống kê kết quả tính toán với phần mềm X'pert Highscore Plus.

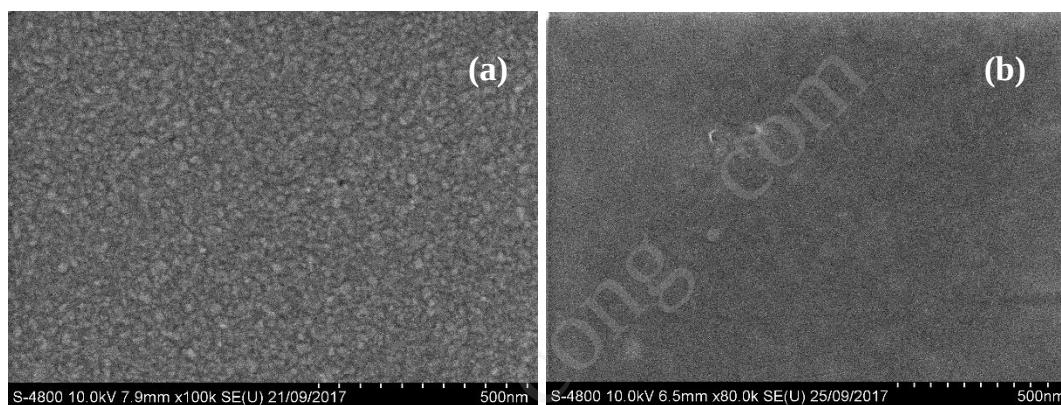
Mô tả \ Mặt mạng	(111)	(200)	(221)	(311)	(331)
Vị trí [$^{\circ}2\theta$]	38,12	44,33	64,53	77,49	81,55
FWHM [$^{\circ}2\theta$]	0,09	0,31	0,62	0,42	0,42
Hằng số mạng d	2,36	2,04	1,44	1,23	1,18
Micro Strain [%]	0,13	0,56	0,77	0,39	0,36
Kích thước tinh thể [Å]	936,08	182,96	93,82	159,17	164,46

Từ bảng 2.3 nhận thấy ứng suất (micro strain) ứng với mặt mạng (111) có giá trị nhỏ nhất so với các mặt mạng khác, điều này phù hợp với giải thích đã được nêu ở trên.

Sau khi kiểm tra nhiễu xạ tia X đối với bề mặt màng Ag/Thủy tinh, để Ag/Thủy tinh được phủ CSH với quy trình hình 2.2. Tiếp đó mẫu được phân tích bề mặt với các phương pháp: SEM, FTIR, Raman (SERS) để kiểm tra sự thay đổi hình thái bề mặt cũng như sự xuất hiện các liên kết có thể có của CSH với Ag. Các kết quả được phân tích rõ hơn ở các mục 2.4.2; 2.4.3; 2.4.4.

1.7.2. Kết quả phân tích bề mặt (SEM)

Sau khi thực hiện quá trình phủ màng CSH trên bề mặt Ag, chúng tôi thực hiện phân tích bề mặt bằng phương pháp SEM để xem xét sự biến đổi về hình thái bề mặt đế Ag. Hình ảnh SEM được thể hiện ở hình 2.4.

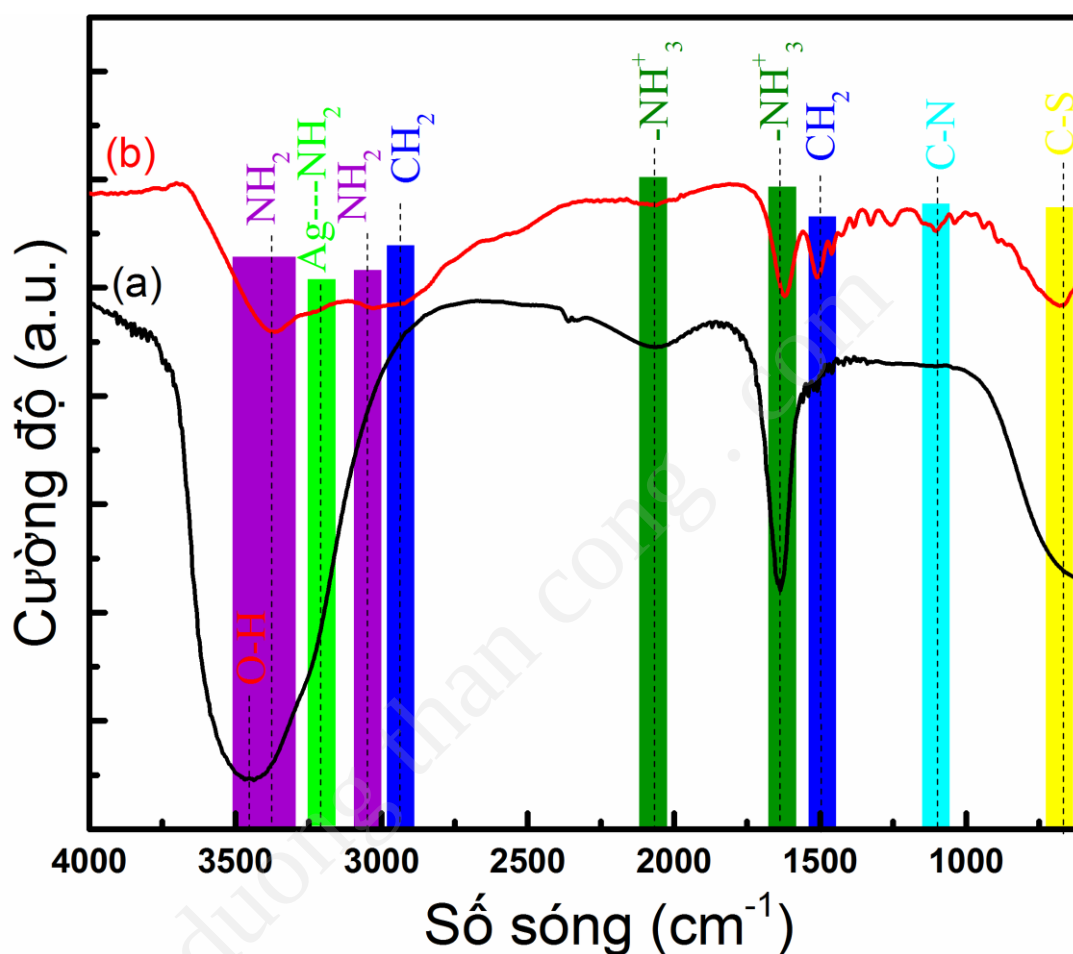


Hình 2.4 Hình chụp SEM bề mặt (a) màng Ag/Thủy tinh và (b) sau khi màng Ag/Thủy tinh được phủ CSH.

Qua hình ảnh chụp SEM thu được chúng tôi nhận thấy có sự thay đổi rõ rệt về hình thái bề mặt của màng Ag/Thủy tinh trước và sau khi phủ CSH.

Hình 2.4b chúng ta có thể nhận thấy bề mặt màng bị mờ đi rõ rệt so với hình 2.4a là màng Ag/Thủy tinh sau khi chế tạo, có thể cho thấy đã hình thành một lớp màng CSH trên bề mặt đế Ag/Thủy tinh. Điều này bước đầu có thể kết luận rằng chúng tôi đã phủ được màng CSH lên trên bề mặt màng Ag/Thủy tinh.

1.7.3. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR



Hình 2.5 Phổ FTIR của (a) CSH dạng bột và (b) màng CSH trên Ag.

Bảng 2.4 Bảng vị trí số sóng và kiểu dao động đặc trưng trong phổ FTIR.

Số sóng (cm ⁻¹)	Nhóm dao động	Kiểu dao động	Tham khảo
3442	-OH	$\nu(\text{O-H})$	3500-3300
3043	-NH ₂	$\nu(\text{NH}_2)$ đối xứng	3035 [25][26]
3380	-NH ₂	$\nu(\text{NH}_2)$ bất đối xứng	3360 [25][26]

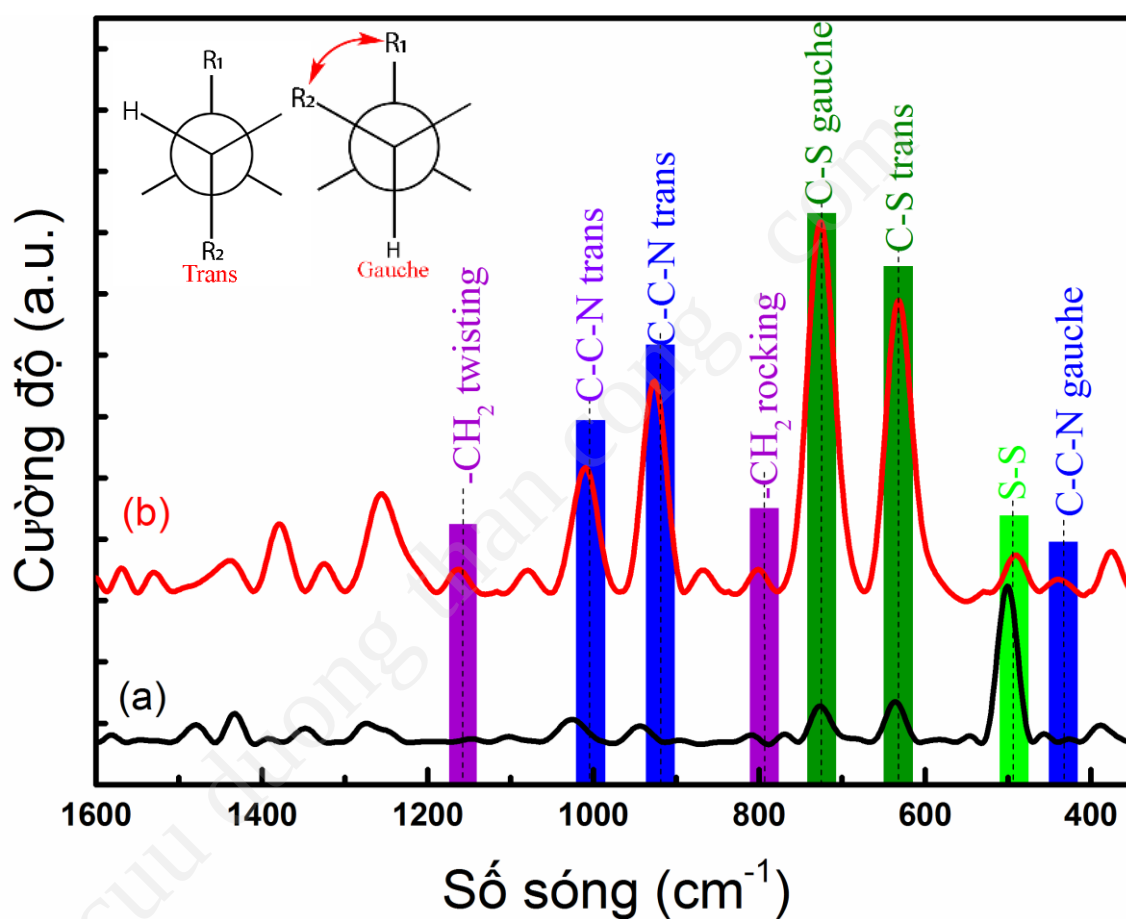
3205	$\text{Ag} \cdots \text{NH}_2$		3250 [25]
1631 và 2065	$-\text{NH}_3^+$		1630 và 2000 [27]
1500	$-\text{CH}_2$	$\delta(\text{CH}_2)$ kéo dãn	1500 [26]
2937	$-\text{CH}_2$	$\nu(\text{CH}_2)$ uốn cong	2950 [26]
1097	$\text{C} - \text{N}$	$\nu(\text{C-N})$	1100 [26]
661	$\text{C} - \text{S}$	$\nu(\text{C-S})$	670-570 [26]

Từ phổ FTIR của CSH của màng CSH/Ag và CSH dạng bột cho thấy:

- Vùng phổ ở vị trí số sóng 3500-3000 cm^{-1} là dao động đặc trưng của nhóm -OH trong nước (H_2O) và liên kết -N-H trong amin bậc 1 ($-\text{NH}_2$) [25]. Với mẫu CSH bột, dao động của nhóm -OH rất mạnh và rộng do sự xuất hiện của nước (H_2O) trong mẫu đã che lấp đi sự xuất hiện phổ dao động được cho là dao động kéo dãn đối xứng và bất đối xứng của liên kết -N-H ở số sóng khoảng 3035 và 3360 cm^{-1} [26]. Tuy nhiên khi thực hiện phủ CSH trên màng Ag, sự xuất hiện mũi hấp thu tương ứng với liên kết -N-H được thể hiện rõ ràng hơn (Hình 2.4b).
- Đỉnh hấp thu xuất hiện ở vị trí số sóng 3250 cm^{-1} (Hình 2.4b) được cho là do có xuất hiện sự tương tác của nhóm $-\text{NH}_2$ với bề mặt Ag và được thể hiện rõ ở mẫu màng CSH trên màng Ag [25].
- Dao động tại vị trí có số sóng khoảng 2000 và 1630 cm^{-1} cũng được xác định đó là dao động của $-\text{NH}_3^+$ trong muối được hình thành bởi CSH và HCl [27].
- Vùng phổ 670-570 cm^{-1} được cho là dao động kéo dãn của liên kết C-S trong phân tử CSH. Thêm vào đó ở vị trí số sóng khoảng 1100 cm^{-1} thể hiện cho sự xuất hiện dao động kéo dãn của liên kết C-N [26].
- Dao động tại vị trí có số sóng 1500 và 2950 cm^{-1} lần lượt là dao động kéo dãn và uốn cong đặc trưng của nhóm $-\text{CH}_2$ [26].

1.7.4. Kết quả phân tích Raman

Dưới đây là kết quả phổ Raman được thực hiện so sánh giữa CSH bột và CSH đã được thực hiện phủ lên màng kim loại Ag.



Hình 2.6 Phổ Raman của (a) CSH bột và (b) khi phủ CSH trên màng Ag.

Bảng 2.5 Bảng vị trí số sóng và kiểu dao động đặc trưng trong phổ Raman.

Số sóng (cm ⁻¹)	Nhóm dao động	Kiểu dao động	Tham khảo
437	C – N	v(CCN) cấu hình Gauche	

494	S – S	$\nu(\text{S-S})$	510 [28]
633	S – C	$\nu(\text{C-S})$ cấu hình Trans	632 [28][29]
725	S – C	$\nu(\text{C-S})$ cấu hình Gauche	725 [28][29]
805	$-\text{CH}_2$	CH_2 rocking	800 [29]
928	C – C	$\nu(\text{CCN})$ cấu hình Trans	926 [28]
1011	C – C	$\nu(\text{CCN})$ cấu hình Trans	1011 [28]
1167	$-\text{CH}_2$	CH_2 twisting	1160 [29]
	$\text{Ag} \cdots \text{NH}_2$		100-400 [29]

Ở vùng phổ có số sóng trong khoảng từ $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ được cho là dao động đặc trưng ứng với liên kết S-C-C của nhóm thiol. Trong đó, đỉnh hấp thụ có vị trí số sóng ở khoảng 632 cm^{-1} thể hiện cấu hình gauche (Gauche conformation) và đỉnh hấp thụ có số sóng khoảng 725 cm^{-1} thể hiện cho cấu hình trans (Trans conformation) của liên kết C-S [28][29].

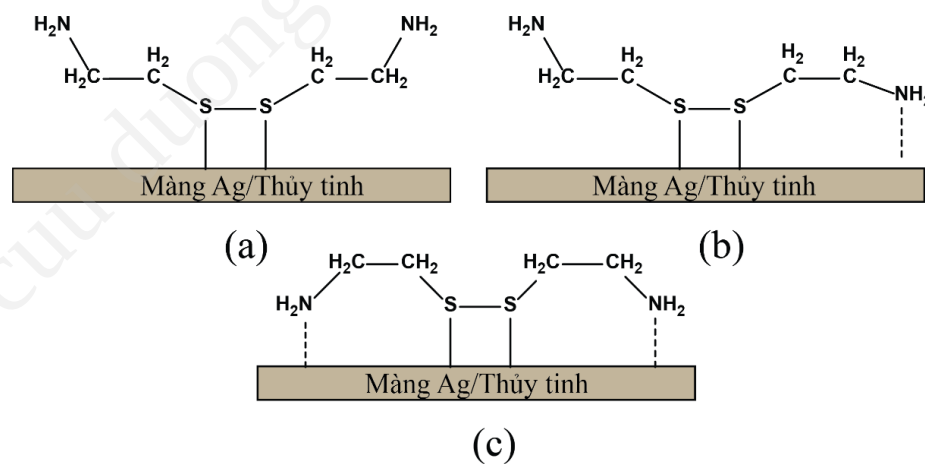
Tương tác của nhóm $-\text{NH}_2$ với màng Ag được thể hiện tương ứng sự xuất hiện đỉnh hấp thụ tại vùng có tần số thấp trong khoảng $100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ [29], tuy nhiên thì điều này rất khó để chứng minh một cách chính xác. Nhóm $-\text{CH}_2$ rocking và twisting cũng được được thể hiện ứng với các đỉnh hấp thụ lần lượt ở vị trí số sóng 800 và 1160 cm^{-1} [29].

Hai đỉnh hấp thụ ở vị trí số sóng 926 và 1011 cm^{-1} được cho là của dao động kéo dãn của liên kết C-C có sự ảnh hưởng của liên kết C-N [28]. Tuy nhiên so với mẫu CSH ở dạng bột (hình 2.5a), ở mẫu màng CSH/Ag (hình 2.5b) tại hai vị trí đỉnh hấp thụ 926 và 1011 cm^{-1} cho cường độ mạnh hơn. Điều này có thể lý giải là do có sự ảnh hưởng của tương tác giữa nhóm $-\text{NH}_2$ và màng Ag (hình 2.6b, c) gây ra sự kéo dãn mạnh hơn lên liên kết C-C-N. Trong khi đó cường độ của liên kết C-C ở mẫu CSH bột rất yếu.

Trong mẫu CSH bột nhận thấy mũi có cường độ mạnh nhất ở vị trí có số sóng khoảng 510 cm^{-1} là dao động kéo dãn đặc trưng của liên kết S-S [28]. Tuy nhiên khi CSH được phủ lên bề mặt màng Ag thì cường độ mũi bị giảm xuống. Điều này có thể được giải thích rằng nhóm S-S (disulfur) đã hình thành liên kết hóa học 2(S-Ag) với màng Ag khi thực hiện quá trình hình thành màng CSH trên bề mặt màng Ag, dẫn tới làm ổn định liên kết S-S làm cho dao động kéo dãn của liên kết S-S bị giảm mạnh so với trong mẫu CSH bột.

⇒ Từ các kết quả phân tích FTIR, Raman nhận được phù hợp với các nghiên cứu trước đó [28]–[34], chúng tôi kết luận rằng khi phủ màng CSH lên trên bề mặt màng kim loại Ag, CSH đã hình thành liên kết dạng hóa học với bề mặt màng Ag qua cầu nối liên kết Ag-S giữa màng Ag và nhóm chức disulfide của phân tử CSH.

Từ đó chúng tôi đưa ra giả thiết sự xuất hiện các cấu hình liên kết có thể có của CSH với màng Ag khi được phủ lên bề mặt màng Ag với các dạng liên kết như sau:



Hình 2.7 Cấu hình liên kết của CSH và màng Ag.

Các cấu hình thể hiện sự khác nhau cơ bản về sự tương tác và hình thành liên kết của phân tử CSH và màng Ag. Trong đó hình 2.6a chỉ thể hiện tương tác giữa gốc disulfide

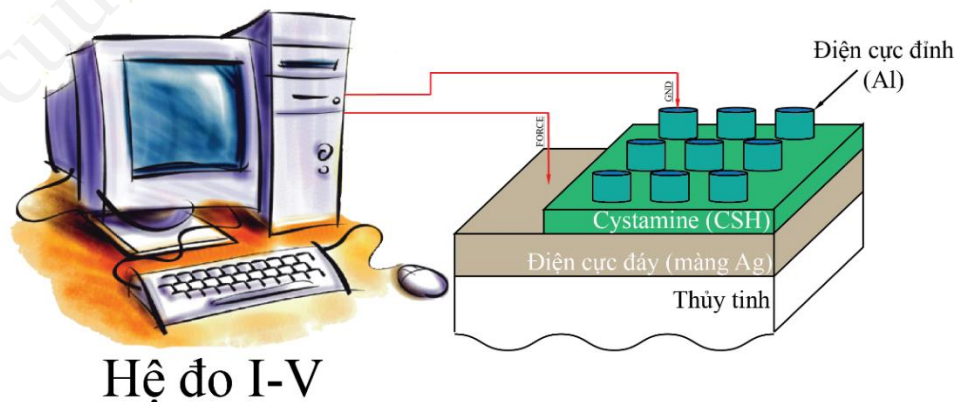
và màng Ag hình thành liên kết Ag-S, tuy nhiên ở hình 2.6b và hình 2.6c có thêm sự tương tác của nhóm amine ($-\text{NH}_2$) với màng Ag đã được mô tả ở những bài nghiên cứu trước đó [25] [29] [35], tuy nhiên những tương tác này không hình thành liên kết cộng hóa trị rõ ràng mà chỉ là tương tác tĩnh điện với Ag được cho là nguyên tố nhận proton (proton acceptor). Và tương tác này làm kéo giãn độ dài liên kết C-N [35] và được giải thích trong kết quả phân tích phổ FTIR.

Tuy nhiên trong các cấu hình liên kết ở trên thì chưa có kết quả chứng minh để có thể chắc chắn được cấu hình liên kết nào chiếm ưu thế.

Cuối cùng, linh kiện được thực hiện khảo sát đặc trưng dòng thế (I-V) với cấu trúc hoàn chỉnh Al/CSH/Ag/Thủy tinh để kiểm tra sự đảo điện trở của linh kiện RRAM dựa trên nền vật liệu hữu cơ CSH.

1.8. Kết quả khảo sát đặc trưng dòng thế (I-V)

Bố trí phép đo I-V được mô tả theo hình 2.8. Quá trình áp thế được thực hiện với điện cực nối đất (GND) được kết nối với điện cực Al, còn lại điện cực nguồn (Force) được kết nối với điện cực Ag.

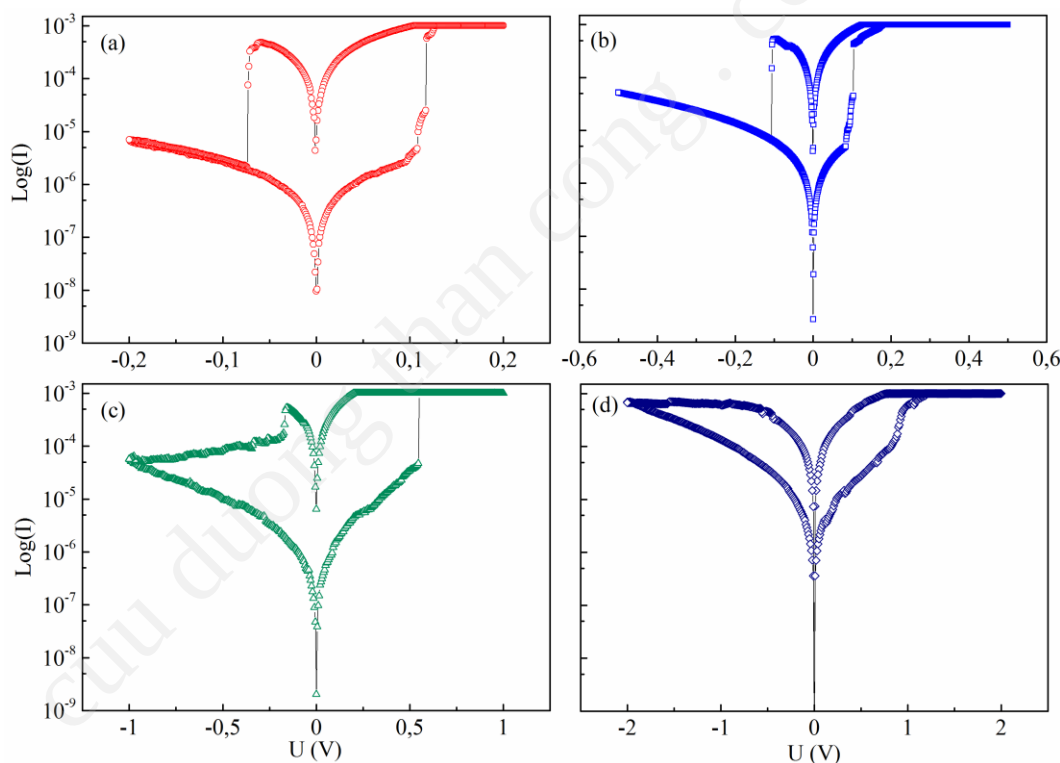


Hình 2.8 Sơ đồ bố trí hệ đo với điện cực đáy là Ag, điện cực đỉnh là Al.

Các kết quả được thực hiện trên hệ máy Keithley 4200S với việc thiết lập các khoảng thế khác nhau cho việc khảo sát quá trình đảo điện trở của vật liệu CSH/Ag, cụ thể là với khoảng thế $-0,2 \div 0,2V$; $-0,5 \div 0,5V$; $-1 \div 1V$ và $-2 \div 2V$.

1.8.1. Các khoảng thế được phân tích

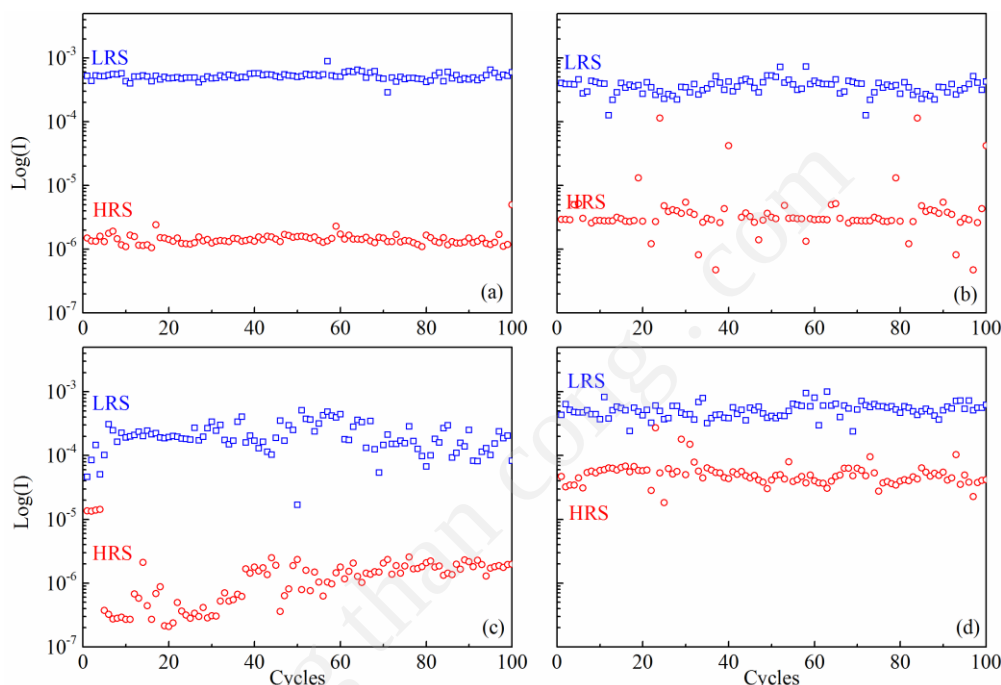
Quá trình đo đặc trưng I-V, dòng ngưỡng $I_C = 10^{-3}A$ được sử dụng để ngăn chặn sự phá hỏng tính chất vật liệu khi dòng dẫn tăng lên quá cao một cách đột ngột.



Hình 2.9 Đồ thị đường đặc trưng I-V với các khoảng thế khác nhau.

Từ các đường đồ thị đặc trưng I-V với các khoảng thế khác nhau được đưa ra trên hình 2.9 thấy rằng khi áp thế cho cấu trúc với khoảng thế là $-0,2 \div 0,2V$ (hình 2.9a) và $-0,5 \div 0,5V$ (hình 2.9b) quá trình chuyển trạng thái của vật liệu từ HRS sang LRS và từ LRS về HRS một cách đột ngột.

Trong khi đó ở khoảng thế $-1 \div 1V$ (hình 2.9c) và $-2 \div 2V$ (hình 2.9d) thì quá trình chuyển trạng thái dần trở thành thực hiện một cách từ từ, không còn dứt khoát và có dạng đặc trưng của đường trễ (đối với khoảng thế $-2 \div 2V$).

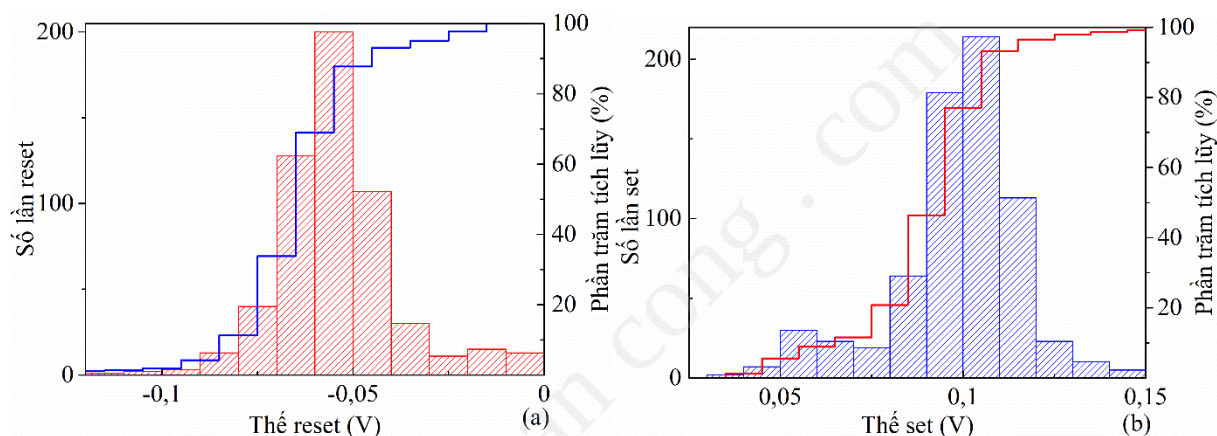


Hình 2.10 Đồ thị khảo sát trạng thái HRS và LRS ở chế độ vòng lặp (100 cycles) với các khoảng thế (a) $-0,2 \div 0,2V$, (b) $-0,5 \div 0,5V$, (c) $-1 \div 1V$, (d) $-2 \div 2V$.

Ở hình 2.10 thể hiện quá trình đảo điện trở từ trạng thái HRS sang LRS (quá trình set) và LRS về HRS (quá trình reset) khi khảo sát ở chế độ vòng lặp. Từ đồ thị khảo sát cho thấy sự ổn định cũng như độ rộng cửa sổ chuyển trạng thái (chênh lệch giữa trạng thái HRS và LRS) của quá trình set và reset.

Chúng tôi nhận thấy rằng khi áp thế ở khoảng $-0,2 \div 0,2V$ cho những ưu điểm nổi bật hơn so với các khoảng thế đang xét như:

- Sử dụng thế hoạt động nhỏ, điều này mang lại lợi ích về việc sử dụng năng lượng trong các thiết bị điện tử,
- Quá trình set và reset diễn ra một cách dứt khoát và ổn định,
- Sự ổn định giữa trạng thái HRS và LRS là tốt nhất so với các khoảng thế khác được khảo sát.

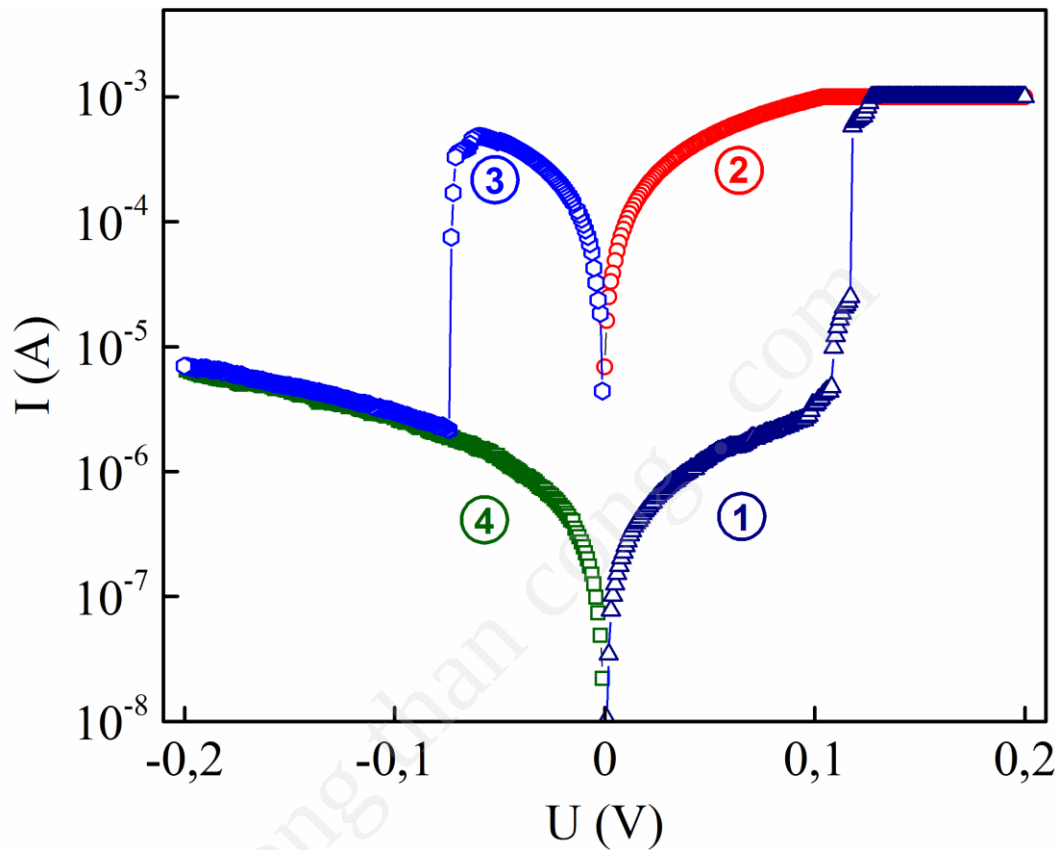


Hình 2.11 Thể hiện phân bố vị trí thế set và reset của RRAM trong khoảng thế $-0,2 \div 0,2V$.

Qua đồ thị hình 2.11 chúng tôi nhận thấy vị trí thế set và reset của linh kiện RRAM dựa trên nền vật liệu CSH phân bố chủ yếu lần lượt trong khoảng $-0,075V \div -0,035V$ và $0,08V \div 0,12V$. Chứng tỏ linh kiện RRAM dựa trên nền vật liệu CSH cho khoảng thế hoạt động rất nhỏ, nhỏ hơn rất nhiều so với cấu trúc RRAM dựa trên nền vật liệu Ôxít kim loại đã đạt được từ những nghiên cứu trước đó [16], [17].

Trong mục tới chúng tôi sẽ chọn phân tích cơ chế đảo điện trở của vật liệu ứng với khoảng thế $-0,2 \div 0,2V$.

1.8.2. Cơ chế đảo điện trở ứng với khoảng thế $-0,2 \div 0,2V$



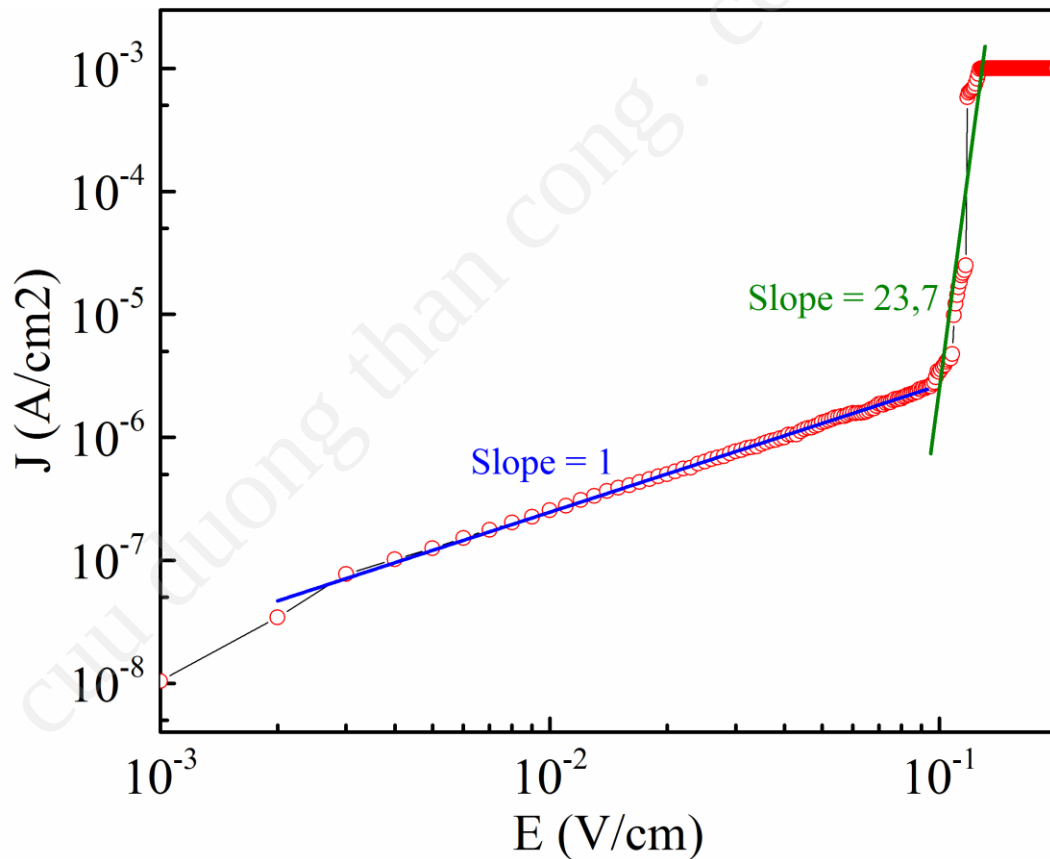
Hình 2.12 Đồ thị biểu quá trình đảo điện trở ứng với khoảng thế $-0,2 \div 0,2V$.

Quá trình 1: Khi được áp thế từ $0V \rightarrow 0,2V$

Trong giai đoạn này, vật liệu xảy ra quá trình chuyển trạng thái từ trạng thái điện trở cao (HRS) lên trạng thái điện trở thấp (LRS) hay được gọi là quá trình set – nhánh (1) hình 2.12(a).

Ngay trong bản thân quá trình set, chúng ta có thể chia quá trình này ra thành ba giai đoạn với hai cơ chế truyền dẫn điện tích khác nhau. Ở giai đoạn được cho là giai đoạn truyền dẫn điện tích theo cơ chế SCLC khi chúng ta có thể quan sát thấy đường đặc trưng

I-V ở vùng thế thấp $0V \rightarrow 0,1V$ có dạng là một đường thẳng tuyến tính $J \sim E$ có hệ số góc hay độ dốc (slope) bằng 1 (hình 2.13). Kết quả này cho thấy trong khoảng thế $0V \rightarrow 0,1V$ dòng dẫn xảy ra theo định luật Ohm xảy ra ở vùng thế thấp đối với vật liệu cách điện. Sau đó dòng dẫn tăng một cách đột ngột trong khoảng thế $\sim 0,1V$ và đạt dòng ngưỡng $I_C = 10^{-3}A$ thể hiện ở hình 2.13. Trong giai đoạn này các đường thẳng thể hiện tương quan của $J \sim E$ có hệ số góc (slope = 34,7) > 2, đây là giai đoạn truyền dẫn điện tích bên trong vật liệu CSH theo cơ chế SCLC như đã được nêu trong mục 1.1.3.

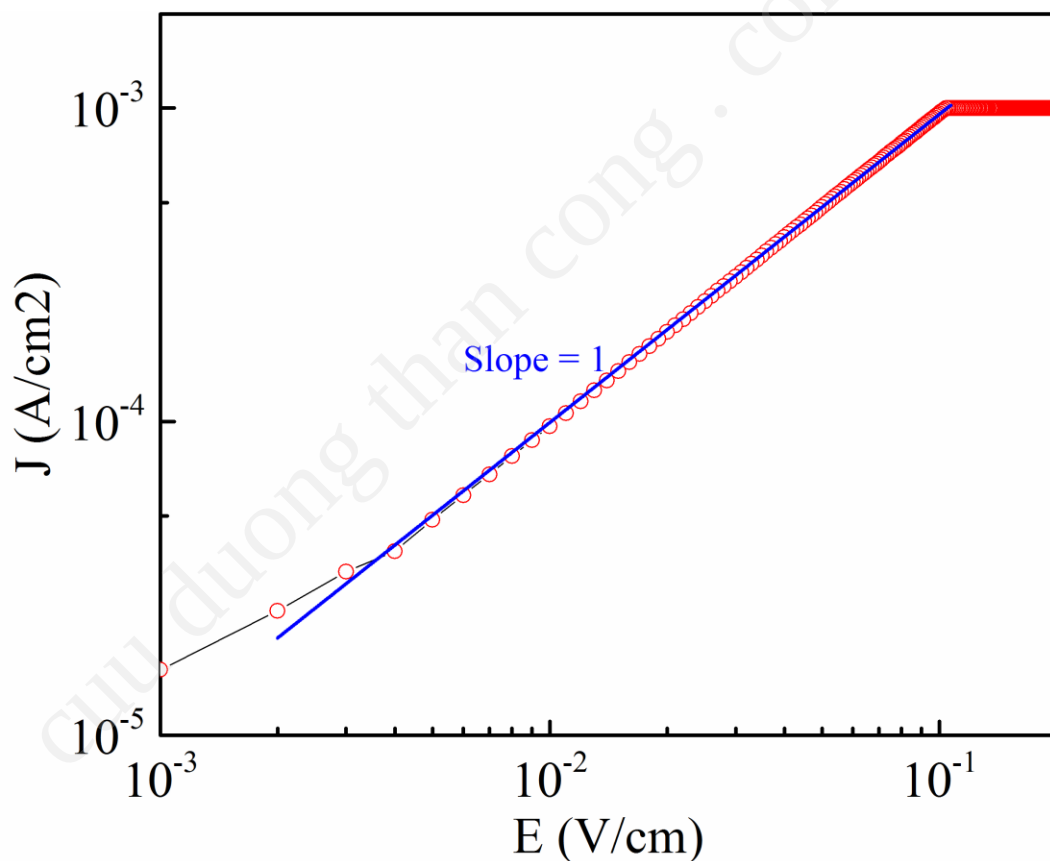


Hình 2.13 Đồ thị quá trình set, dòng dẫn tăng đột ngột, đạt ngưỡng $I_C = 10^{-3}A$.

Sau khi dòng dẫn đạt tới dòng ngưỡng $I_C = 10^{-3}A$, quá trình áp thế vẫn tiếp tục với quá trình 2 từ $0,2V \rightarrow 0V$.

Quá trình 2: Khi được áp thế từ 0,2V→0V

Đến quá trình này vật liệu đang ở trạng thái dẫn điện (trạng thái điện trở thấp – LRS). Đường đặc trưng I-V của quá trình này cũng là một đường thẳng tuyến tính (hình 2.14) có hệ số góc (slope) bằng 1 khi được mô tả bằng biểu thức toán mối quan hệ giữa $J \sim E$, điều này chứng tỏ cơ chế truyền dẫn điện tích trong quá trình này được tuân theo định luật Ohm.

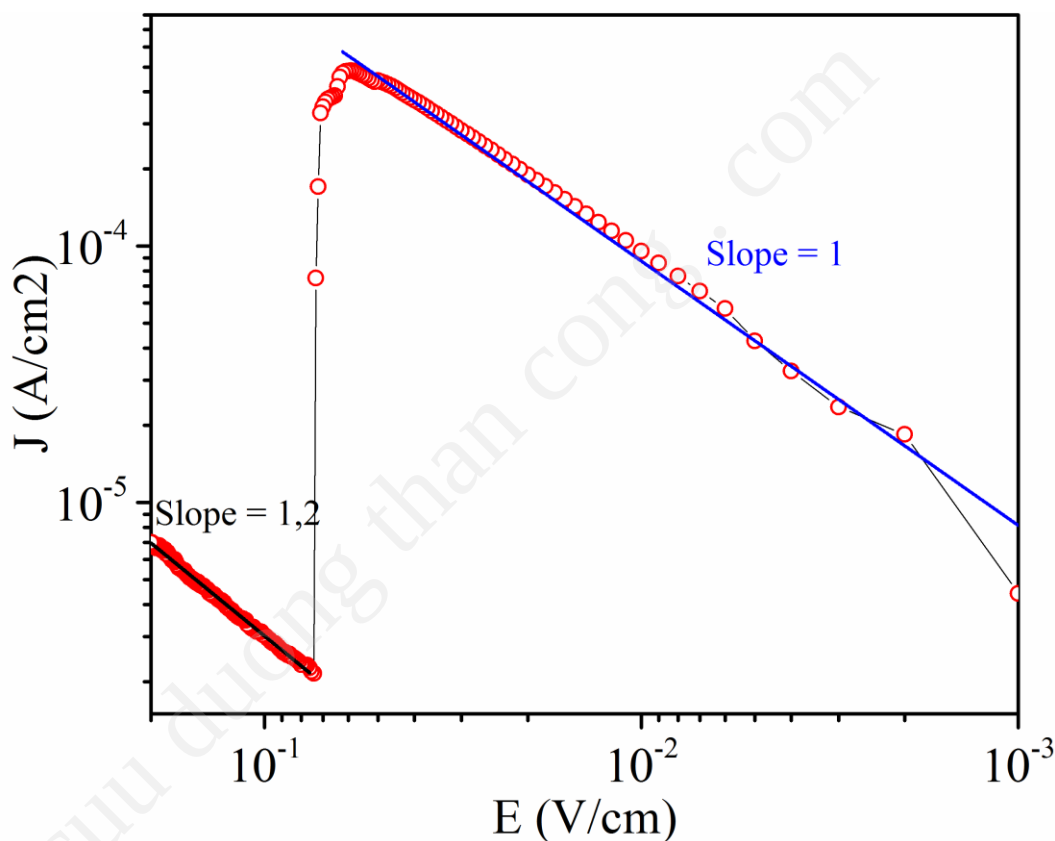


Hình 2.14 Đồ thị mô tả sự tương quan của $J \sim E$ theo các mô hình toán ở khoảng thế 0,2V→0V.

Qua hai quá trình áp thế theo chiều dương từ 0 sang 0,2V (quá trình 1) và 0,2V về 0 (quá trình 2) vật liệu đã thực hiện quá trình đảo trạng thái điện trở từ trạng thái điện trở

cao lên trạng thái điện trở thấp. Sự thay đổi về dòng dẫn tương đối lớn $\sim 10^3$ giữa hai trạng thái cho thấy có sự khác biệt rất lớn giữa độ dẫn của vật liệu ở hai trạng thái.

Quá trình 3: Quá trình áp thế từ $0V \rightarrow -0,2V$ được thực hiện tiếp ngay sau khi vật liệu đã đạt trạng thái điện trở thấp LRS.

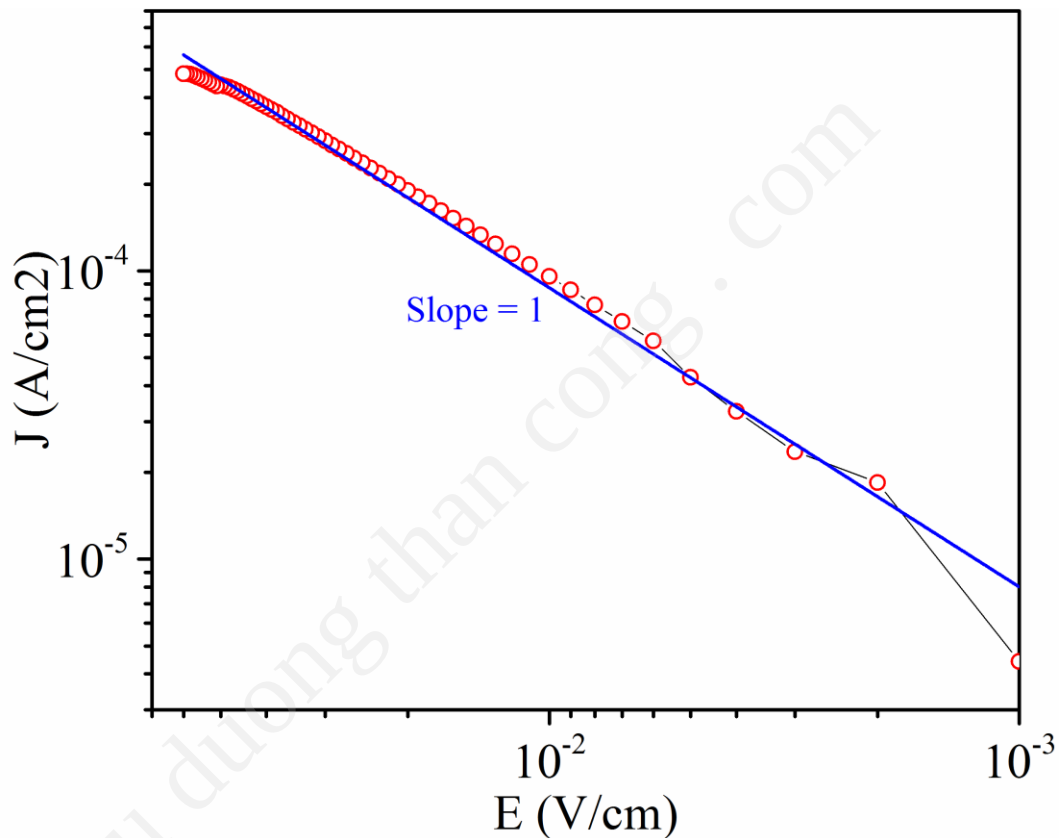


Hình 2.15 Đồ thị mối tương quan $J \sim E$ trong quá trình áp thế $0V \rightarrow -0,2V$.

Ở giai đoạn này chúng ta có thể thấy có các quá trình truyền dẫn điện tích có sự khác biệt hoàn toàn giữa các khoảng thế được xác định là: $0V \rightarrow -0,05V$; $-0,05V \rightarrow -0,071V$ và $-0,074V \rightarrow -0,2V$ và sự chuyển trạng thái một cách đột ngột trong khoảng thế $\sim 0,073V$ từ trạng thái LRS về trạng thái HRS thể hiện sự reset (hay quá trình xóa) của linh kiện RRAM.

Tuy nhiên ở đây chúng tôi sẽ chỉ xét quá trình truyền dẫn điện ứng với hai quá trình tổng quát nhất là $0V \rightarrow -0,05V$ và $-0,05V \rightarrow -0,2V$:

- $0V \rightarrow -0,05V$



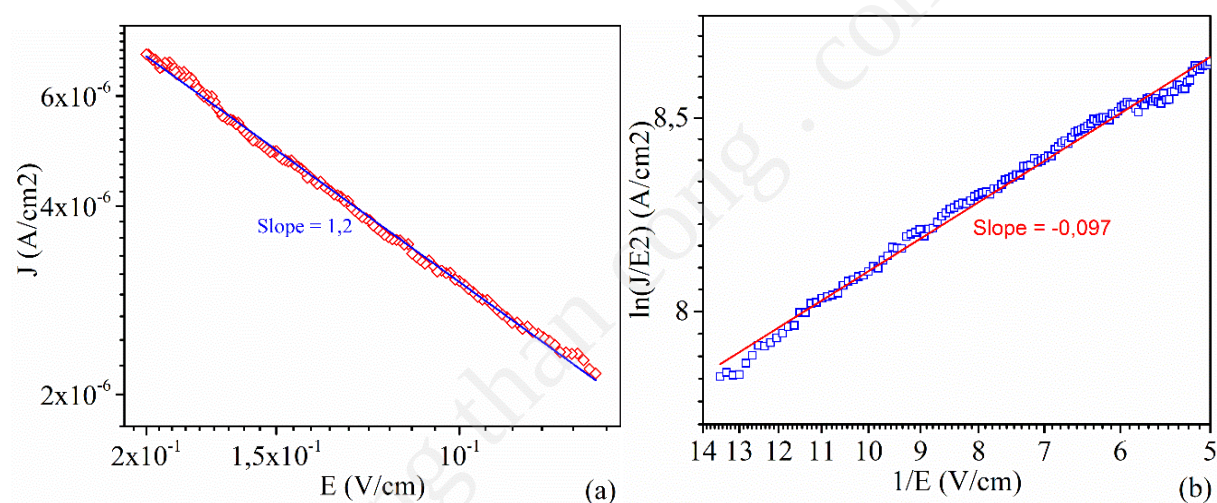
Hình 2.16 Đồ thị mô tả sự tương quan của J và E ở khoảng thế $0V \rightarrow -0,05V$.

Ở giai đoạn này vật liệu trở nhớ vẫn ở trạng thái LRS. Chứng tỏ khi đảo chiều điện trường chúng ta vẫn giữ được trạng thái điện của vật liệu, điều này chứng tỏ vật liệu có khả năng ứng dụng vào linh kiện trở nhớ. Khi ở trạng thái LRS như vậy, quá trình dẫn điện vẫn xảy ra theo đúng định luật Ohm và được thể hiện trên hình 2.16 với đồ thị là một đường thẳng tuyến tính có hệ số góc (slope) bằng 1.

• **-0,05V→-0,2V:**

Ở giai đoạn này trong vật liệu xảy ra quá trình reset ở khoảng thế $\sim -0,07\text{V}$ đưa vật liệu về trạng thái điện trở cao (HRS) như trạng thái ban đầu của vật liệu. Quá trình reset xảy ra một cách dứt khoát.

Sau khi xảy ra quá trình reset về trạng thái điện trở cao, quá trình áp thế thực hiện từ $-0,07\text{V} \rightarrow -0,2\text{V}$ được phân tích qua đồ thị biểu diễn phương trình toán được mô tả qua mục 1.1.3.



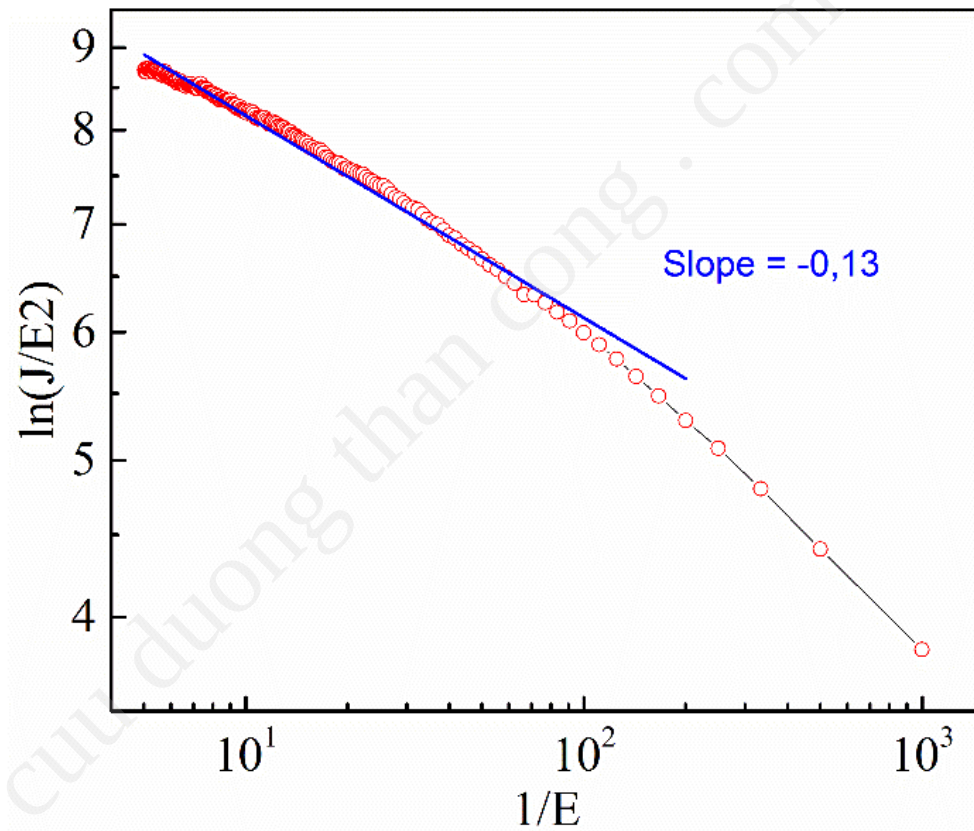
Hình 2.17 Đồ thị mô tả sự tương quan của J và E ở khoảng thế $-0,07\text{V} \rightarrow -0,2\text{V}$.

Khi xét mối tương quan của $J \sim E$ (hình 2.17a) thì đồ thị mối tương quan là một đường thẳng tuyến tính tuy nhiên đường thẳng tuyến tính đó có hệ số góc (slope) bằng 1,2. Điều này cho thấy quá trình dẫn điện tích trong vật liệu bây giờ không phải là quá trình dẫn điện theo định luật Ohm như đã nêu trong mục 1.1.3.

Khi xét theo mô hình toán cơ chế xuyên ngầm Fowler-Nordheim (hình 2.17b) ta có thể nhận thấy đồ thị mô tả là một đường thẳng tuyến tính có hệ số góc bằng -0,097 (< 0), thỏa mãn với giả thiết cơ chế xuyên ngầm Fowler-Nordheim.

⇒ Kết luận: ở quá trình này cơ chế truyền dẫn điện tích được thực hiện theo cơ chế xuyên ngầm Fowler-Nordheim.

Quá trình 4: Sau khi vật liệu xảy ra quá trình reset và tiếp tục áp thế từ $-0,2V \rightarrow 0V$, vật liệu vẫn giữ trạng thái điện trở cao (HRS). Có thể nhận thấy trạng thái của vật liệu lúc này trở về trạng thái tương tự như trạng thái ban đầu.

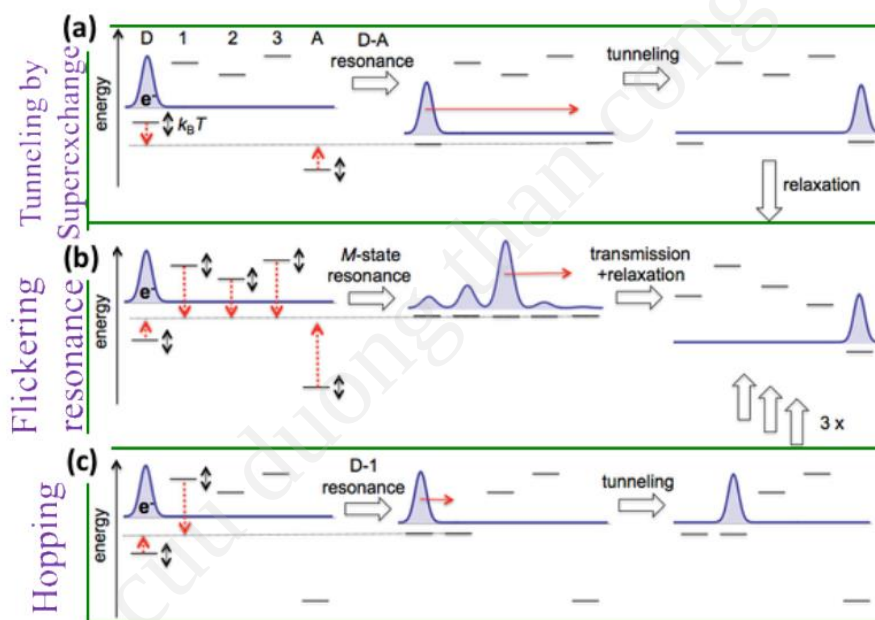


Hình 2.18 Đồ thị tương quan $J \sim E$ ở khoảng thế $-0,2V \rightarrow 0V$.

Ở trạng thái này nhận thấy quá trình dẫn điện tích được xảy ra theo cơ chế xuyên ngầm Fowler-Nordheim khi đồ thị mối tương quan $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) \sim \frac{1}{E}$ được biểu diễn là một đường thẳng tuyến tính có hệ số góc (slope = -0,13) < 0.

Qua các quá trình được phân tích ở trên chúng tôi rút ra kết luận rằng cấu trúc RRAM dựa trên vật liệu CSH cho sự đảo điện trở lưỡng cực, sự thay đổi trạng thái từ trạng thái điện trở cao (HRS) lên trạng thái điện trở thấp (LRS) diễn ra một cách ổn định khi được áp khoảng thế từ $-0,2V \div 0,2V$.

Qua các phân tích ở trên về sự truyền dẫn điện tích trong vật liệu qua đường đặc trưng I-V cùng với tham khảo các nghiên cứu trước đó [36], có thể giải thích cơ chế truyền dẫn điện tử trong CSH được hình thành do dòng xuyên ngầm với các cơ chế được giải thích như sau:



Ký hiệu

D: electron donor
A: acceptor
—: các mức năng lượng của electron.

Hình 2.19 Cơ chế truyền dẫn điện tử trong protein dựa trên mô hình xuyên ngầm (a) cơ chế super-exchange (multi-step tunneling), (b) cơ chế dao động cộng hưởng Flickering, (c) cơ chế nhảy (hopping).

- Mô hình xuyên ngầm super-exchange: Khi hàm sóng mức năng lượng của vùng donor và acceptor (theo cơ học lượng tử) xảy ra sự cộng hưởng được gây ra bởi sự thay đổi nhiệt độ $k_B T$. Nghĩa là mức năng lượng của chúng bằng nhau tại một giá trị nhiệt độ

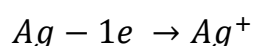
nào đó thì xảy ra sự xuyên ngầm một cách trực tiếp của electron từ vùng donor sang vùng acceptor (hình 2.19a) mà năng lượng của electron có thể nhỏ hơn rào thế các mức năng lượng trung gian [36].

- Mô hình dao động cộng hưởng Flickering: tương tự như mô hình xuyên ngầm super-exchange, xảy ra khi hàm sóng của tất cả các mức năng lượng của vùng donor, acceptor và mức trung gian cùng cộng hưởng (hình 2.19b). Khi đó electron dễ dàng vượt qua các rào thế trung gian do có năng lượng tương đương các mức trung gian và đi từ vùng donor sang acceptor [36].
- Mô hình nhảy hopping: Xảy ra khi từng mức năng lượng của mức trung gian xảy ra cộng hưởng với mức năng lượng của electron của vùng donor (hình 2.19c), khi đó electron sẽ nhảy qua từng mức năng lượng của trung gian và dần di chuyển về vùng acceptor [36]. Mô hình này có thể phù hợp với sự di chuyển của electron ở khoảng cách xa.

Cơ chế đảo điện trở:

Qua kết quả đạt được từ phép đo đặc trưng dòng thế I-V của linh kiện RRAM và các phép phân tích đồ thị đặc trưng dòng thế chúng tôi đưa ra cơ chế đảo điện trở của linh kiện RRAM được mô tả kỹ dưới đây:

- Ban đầu, khi thực hiện áp thế theo chiều dương, nghĩa là điện cực Ag (Force) được cấp một thế dương, ở đây xảy ra quá trình oxi hóa Ag thành Ag^+ theo phương trình phản ứng:

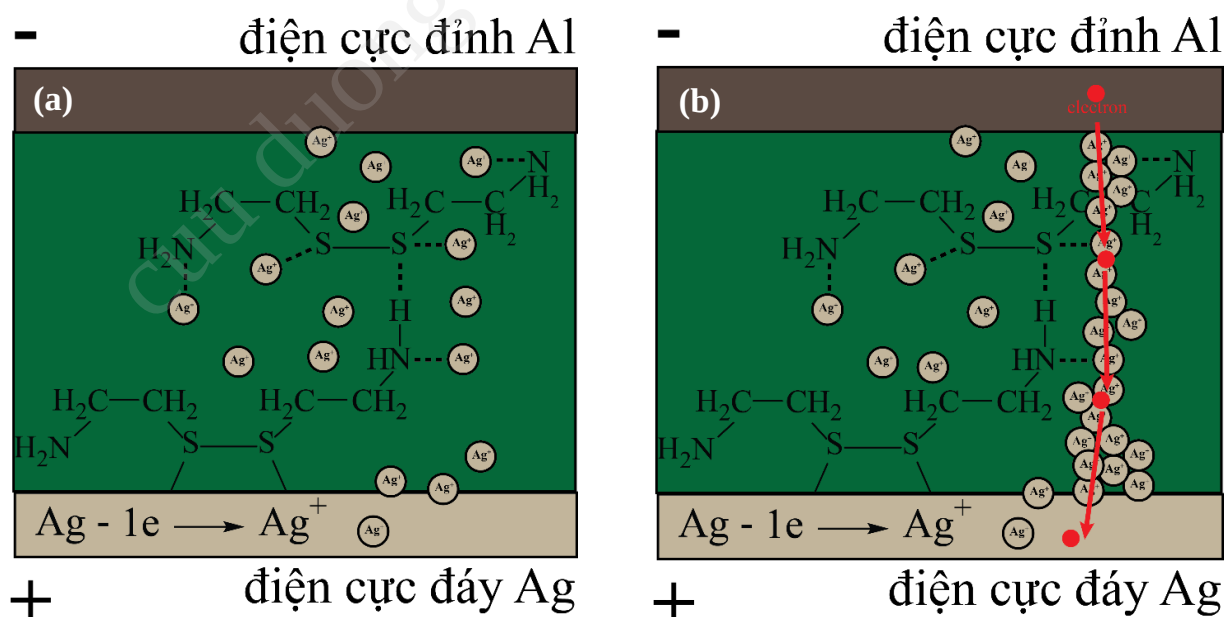


Lúc này tại điện cực Ag xuất hiện các ion Ag^+ tự do, theo chiều điện trường thoát ra khỏi điện cực Ag và đi vào trong khối vật liệu CSH. Do vật liệu CSH là vật liệu hữu cơ nên cấu trúc vật liệu là cấu trúc xốp và có rất nhiều lỗ hổng. Ở đây các ion Ag^+ dễ dàng di chuyển trong cấu trúc theo chiều điện trường, tuy nhiên sự xuất hiện của

các nhóm disulfide (-S-S-) và nhóm amine (-NH₂) tự do trong cấu trúc đóng vai trò là các tâm bẫy ion, tại đó các ion Ag⁺ bị giữ lại (hình 2.20a).

Khi điện trường tiếp tục được tăng lên, số lượng Ag bị oxi hóa thành ion Ag⁺ tăng lên và di chuyển vào trong cấu trúc càng nhiều, lúc này các tâm bẫy ion dần bị lấp đầy. Khi các tâm bẫy bị lấp đầy, lúc này lượng ion Ag⁺ vẫn tiếp tục tăng lên, di chuyển vào trong cấu trúc CSH tới điện cực đỉnh Al và hình thành các sợi filament Ag, lúc này dòng dẫn tăng đột ngột và xảy ra quá trình set, vật liệu CSH lúc này chuyển trạng thái từ HRS sang LRS (hình 2.20b). Quá trình này tương ứng với giai đoạn truyền dẫn điện tích theo cơ chế SCLC được thể hiện trên đồ thị đường đặc trưng I-V đã được giải thích ở trên.

Khi tiếp tục vẫn giữ quá trình áp thế dương ở trên thì các điện tử (electron) dễ dàng di chuyển qua các sợi filament từ điện cực đỉnh Al xuống điện cực đáy Ag và hình thành dòng dẫn theo định luật Ohm.

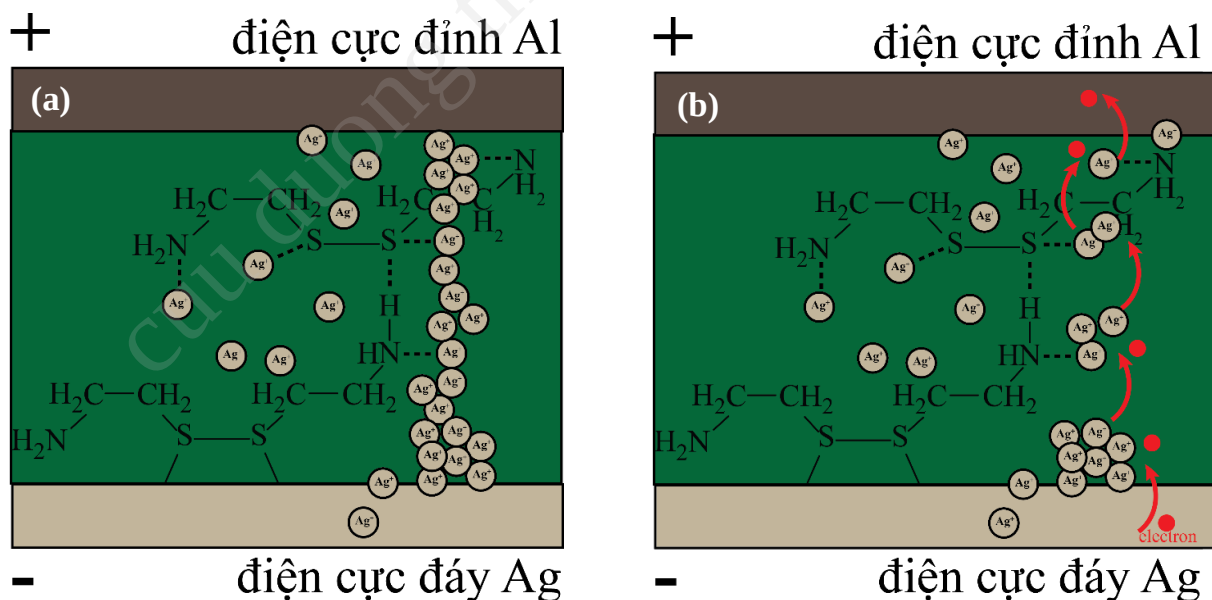


Hình 2.20 Mô hình quá trình set và hình thành dòng dẫn.

- Khi ta đảo chiều điện trường (hay áp thế âm), nghĩa là điện cực Ag (Force) được cấp thế âm. Ban đầu, điện trường thấp chưa đủ khả năng để bẻ gãy các sợi filament, quá trình dẫn điện qua các sợi filament vẫn xảy ra theo đúng định luật Ohm (hình 2.21a).

Tuy nhiên, khi điện trường âm đủ lớn, các sợi filament bị đứt gãy và làm cho dòng dẫn giảm đột ngột, quá trình reset xảy ra chuyển trạng thái của vật liệu CSH từ LRS về HRS.

Tuy xảy ra sự đứt gãy với các sợi filament nhưng tại các vị trí có sự xuất hiện của nhóm disulfide (-S-S-) và nhóm amine (-NH₂) thì vẫn tồn tại các ion Ag⁺ đóng vai trò làm tâm bẫy điện tử. Do độ dài của phân tử CSH chỉ khoảng 10Å, trong trường hợp này các electron có thể dễ dàng xuyên ngầm qua cấu trúc bằng cách di chuyển qua các tâm bẫy điện tử và đi từ điện cực đáy Ag (mang điện tích âm) lên điện cực đỉnh Al (mang điện tích dương), hình thành dòng xuyên ngầm (hình 2.21b).



Hình 2.21 Quá trình reset và dòng dẫn trong vật liệu RRAM.

KẾT LUẬN, HẠN CHẾ VÀ HƯỚNG PHÁT TRIỂN**KẾT LUẬN**

- Chúng tôi đã thực hiện thành công việc chế tạo linh kiện RRAM sử dụng vật liệu CSH như là một vật liệu đảo điện trở. CSH khi được phủ lên màng Ag đã hình thành liên kết hóa học Ag-S thông qua nhóm disulfide xuất hiện trong phân tử CSH cùng với sự tương tác của nhóm amine ($-NH_2$) với màng Ag. Tuy nhiên, sự tương tác của nhóm amine ($-NH_2$) trong phân tử CSH và màng Ag vẫn chưa được kiểm chứng một cách rõ ràng và chắc chắn.
- Bước đầu vật liệu CSH cho những hiệu ứng đảo điện trở trong cấu trúc RRAM tương đối ổn định. Quá trình đảo điện trở là một quá trình lưỡng cực, xảy ra một cách đột ngột và sự thay đổi trạng thái giữa trạng thái LRS và HRS rất rõ ràng ($\sim 10^3$ lần). Thế hoạt động của linh kiện RRAM nhỏ hơn rất nhiều so với RRAM dựa trên nền vật liệu Ôxít kim loại.
- Chúng tôi đã đưa ra một số lý giải cho cơ chế truyền dẫn điện tích trong cấu trúc thông qua việc dựa trên kết quả đường đặc trưng I-V bao gồm những quá trình sau: Quá trình truyền dẫn điện tích theo cơ chế SCLC, quá trình truyền dẫn điện tích theo định luật Ohm đối với chất cách điện và quá trình truyền dẫn điện tích theo cơ chế xuyên ngầm Fowler-Nordheim.

HẠN CHẾ:

- Chưa phủ được màng CSH một cách đồng đều trên bề mặt Ag.
- Chưa xây dựng được mô hình truyền dẫn điện tích cho vật liệu CSH cũng như trong cấu trúc.
- Chưa đưa được giải thích chính xác cho cơ chế đảo điện trở của linh kiện RRAM dựa trên nền vật liệu CSH.

HƯỚNG PHÁT TRIỂN ĐỀ TÀI:

- Chế tạo cấu trúc CSH/Ag với sự hình thành chỉ một lớp CSH trên bề mặt màng Ag (mono layer – SAM).
- Thay thế sử dụng các loại điện cực khác nhau và khảo sát sự ảnh hưởng của các loại điện cực khác nhau lên quá trình đảo điện trở của linh kiện RRAM.
- Dùng tính toán và mô phỏng kết hợp với các phương pháp thực nghiệm để định chính và hoàn thiện cơ chế đảo điện trở của linh kiện RRAM dựa trên nền vật liệu CSH.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt:

- [1] TS. Phạm Kim Ngọc, 2017, “*Chế tạo và khảo sát cơ chế truyền dẫn điện tích và đảo điện trở thuận nghịch tương ứng của màng mỏng ôxit crôm hướng đến ứng dụng trong bộ nhớ điện tử*”, Luận án Tiến sĩ, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên TpHCM.

Tiếng Anh:

- [2] G. M. Walker, J. M. Ramsey, R. K. C. III, D. J. . Herr, C. I. Merzbacher, and V. Zhirnov, “A Framework for BIOELECTRONICS Discovery and Innovation,” *Natl. Inst. Stand. Technol.*, no. February, 2009.
- [3] S. M. Hossein Tabatabaei Yazdi, H. Mao Kiah, E. Garcia-Ruiz, J. Ma, H. Zhao, and O. Milenkovic, “DNA-Based Storage: Trends and Methods,” *IEEE Trans. Mol. Biol. Multi-Scale Commun.*, vol. 1, no. 3, pp. 230–248, 2015.
- [4] P. Y. De Silva and G. U. Ganegoda, “New Trends of Digital Data Storage in DNA,” *Biomed Res. Int.*, vol. 2016, 2016.
- [5] L. Organick *et al.*, “Random access in large-scale DNA data storage,” *Nat. Biotechnol.*, vol. 36, no. 3, 2018.
- [6] S.-T. Han, Y. Zhou, and V. A. L. Roy, “Towards the Development of Flexible Non-Volatile Memories,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 38, pp. 5425–5449, 2013.
- [7] S. Shrivastava and R. Badlani, “Data Storage in DNA,” *Int. J. Electr. Energy*, vol. 2, no. 2, pp. 119–124, 2014.

- [8] S. Ahmad *et al.*, “Synthesis, theoretical calculations and antimicrobial studies of copper(I) complexes of cysteamine, cysteine and 2-mercaptosuccinic acid,” *Polyhedron*, vol. 85, pp. 239–245, 2015.
- [9] L. Ma *et al.*, “A new Cu–cysteamine complex: structure and optical properties,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 21, pp. 4239–4246, 2014.
- [10] B. Wang, U. Akiba, and J. I. Anzai, “Recent progress in nanomaterial-based electrochemical biosensors for cancer biomarkers: A review,” *Molecules*, vol. 22, no. 7, 2017.
- [11] W. X. Cheng, D. Y. Peng, C. H. Lu, and C. W. Fang, “Direct electrochemical behavior of the Cysteamine/DNA/SWNTs-film-modified Au electrode and its interaction with taxol,” *Russ. J. Electrochem.*, vol. 44, no. 9, pp. 1052–1057, 2008.
- [12] R. Güzel, H. Ekşi, Z. Üstündağ, and A. O. Solak, “Synthesis, characterization, and application of silver nanoparticle-thiophenol nanocomposite film on the glassy carbon surface,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 45, no. 13, pp. 1821–1829, 2013.
- [13] M. S. Murib *et al.*, “Heat-transfer based characterization of DNA on synthetic sapphire chips,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 230, pp. 260–271, 2016.
- [14] Y. Li, S. Long, Q. Liu, H. Lü, S. Liu, and M. Liu, “An overview of resistive random access memory devices,” *Chinese Sci. Bull.*, vol. 56, no. 28–29, pp. 3072–3078, 2011.
- [15] “Resistive Switching in Transition Metal Oxides for Integrated Non-volatile Memory,” no. March, 2017.
- [16] S. G. Hu *et al.*, “Review of Nanostructured Resistive Switching Memristor and Its

- Applications,” *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, vol. 6, no. 9, pp. 729–757, 2014.
- [17] H. Akinaga and H. Shima, “Resistive Random Access Memory (ReRAM) Based on Metal Oxides,” *Proc. IEEE*, vol. 98, no. 12, pp. 2237–2251, 2010.
- [18] L. Zhu, J. Zhou, Z. Guo, and Z. Sun, “An overview of materials issues in resistive random access memory,” *J. Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 285–295, 2015.
- [19] M. Sharon, “Surface Orchestration of Gold Nanoparticles Using Cysteamine as Linker and Folate as Navigating Molecule for Synaptic Delivery of Doxorubicin,” *J. Nanomedicine Res.*, vol. 1, no. 1, 2014.
- [20] D. Han, R. Chand, I.-S. Shin, and Y.-S. Kim, “Screening and electrochemical detection of an antibiotic producing gene in bacteria on an integrated microchip,” *Anal. Methods*, vol. 5, no. 23, p. 6814, 2013.
- [21] A. Modification, *Antibody Modification and Conjugation*. 2005.
- [22] G. T. Hermanson, “Nucleic Acid and Oligonucleotide Modification and Conjugation,” *Bioconjugate Tech.*, no. 1, pp. 959–987, 2013.
- [23] G. T. Hermanson, *Functional Targets for Bioconjugation*. 2013.
- [24] S. Chen and D. L. Carroll, “Synthesis and Characterization of Truncated Triangular Silver Nanoplates,” *Nano Lett.*, vol. 2, no. 9, pp. 1003–1007, 2002.
- [25] Y. Cai, G. Du, G. Gao, J. Chen, and J. Fu, “Colour-tunable quantum dots/poly(NIPAM-co-AAc) hybrid microgels based on electrostatic interactions,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 100, pp. 98147–98152, 2016.
- [26] Y. Cui, S. Tan, Z. Luo, and L. Dong, “Synthesis of cysteamine hydrochloride by

- high pressure acidolysis of 2-mercaptothiazoline,” *Asian J. Chem.*, vol. 22, no. 4, pp. 3221–3227, 2010.
- [27] Y.-M. Wang *et al.*, “Poly(acrylic acid) brushes pattern as a 3D functional biosensor surface for microchips,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 266, pp. 313–318, Feb. 2013.
- [28] A. Kudelski and W. Hill, “Raman study on the structure of cysteamine monolayers on silver,” *Langmuir*, vol. 15, no. 9, pp. 3162–3168, 1999.
- [29] A. Michota, A. Kudelski, and J. Bukowska, “Chemisorption of cysteamine on silver studied by surface-enhanced Raman scattering,” *Langmuir*, vol. 16, no. 26, pp. 10236–10242, 2000.
- [30] K. B. Biggs, J. P. Camden, J. N. Anker, and R. P. V. Duyne, “Surface-enhanced raman spectroscopy of benzenethiol adsorbed from the gas phase onto silver film over nanosphere surfaces: Determination of the sticking probability and detection limit time,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 16, pp. 4581–4586, 2009.
- [31] A. Kudelski, “Structures of monolayers formed from different HS-(CH₂)₂-X thiols on gold, silver and copper: Comparative studies by surface-enhanced Raman scattering,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 34, no. 11, pp. 853–862, 2003.
- [32] E. López-Tobar, B. Hernández, M. Ghomi, and S. Sanchez-Cortes, “Stability of the disulfide bond in cystine adsorbed on silver and gold nanoparticles as evidenced by SERS data,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 3, pp. 1531–1537, 2013.
- [33] L. Riauba, “The study of the vibrational Raman spectra modeling of solvated cysteamine,” vol. 18, no. 3, pp. 1–6, 2007.

- [34] L. Riauba, G. Niaura, O. Eicher-Lorka, and E. Butkus, “A study of cysteamine ionization in solution by Raman spectroscopy and theoretical modeling,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, no. 50, pp. 13394–13404, 2006.
- [35] a H. Pakiari and Z. Jamshidi, “Interaction of amino acids with gold and silver clusters,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, pp. 4391–4396, 2007.
- [36] C. D. Bostick, S. Mukhopadhyay, M. Sheves, D. Cahen, and D. Lederman, “Protein bioelectronics: a review of what we do and do not know,” *Iopscience.Iop.Org*, pp. 1–158, 2017.