

Chế tạo và khảo sát tính chất của linh kiện trở nhớ trên đế dẻo (PET)

- **Phạm Kim Ngọc**
- **Lê Văn Hiếu**
- **Trần Cao Vinh**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

- **Đào Thanh Toàn**

Trường Đại học Giao thông Vận tải, Hà Nội

(Bài nhận ngày 18 tháng 08 năm 2015, nhận đăng ngày 14 tháng 04 năm 2016)

TÓM TẮT

Trong công trình này, chúng tôi đã chế tạo thành công linh kiện trở nhớ trên nền vật liệu oxide kim loại chuyển tiếp TiO_2 trên đế thương phẩm ITO/PET. Với độ dày lớp màng mỏng TiO_2 là 100 nm, kết quả khảo sát độ truyền qua cho thấy linh kiện có độ truyền qua trung bình lớn hơn 80 % trong vùng ánh sáng khả kiến, đạt 85 % ở bước sóng 550 nm. Đặc biệt, cấu trúc $Ag/TiO_2/ITO$ thể hiện tính chất đảo điện trở

Từ khóa: bộ nhớ, đảo điện trở, đế PET, đàn hồi, màng mỏng TiO_2 , trong suốt

thuận nghịch theo dạng lưỡng cực dưới sự phân cực của điện trường trong khoảng từ -2 V đến +2 V ở trạng thái ban đầu (phẳng) và sau khi bị tác động ngoại lực (uốn cong) đến 500 lần. Các kết quả từ nghiên cứu này đã mở ra một tiềm năng ứng dụng mới cho bộ nhớ đảo điện trở có tính chất đàn hồi và trong suốt (TFRRAM) trên các loại đế chịu nhiệt kém.

MỞ ĐẦU

Bộ nhớ thay đổi điện trở truy cập ngẫu nhiên (RRAM), dựa trên hiệu ứng thay đổi điện trở của vật liệu oxide, có những ưu điểm vượt trội so với các bộ nhớ khác vì có tốc độ truy cập nhanh, thể hoạt động thấp, mật độ tích hợp cao và cấu trúc đơn giản [1]. Trong những năm gần đây bộ nhớ RRAM được chế tạo trên các loại đế có tính trong suốt (Transparent) và đàn hồi (Flexible) đang là một lĩnh vực hấp dẫn, thu hút sự chú ý của cộng đồng các nhà khoa học cũng như doanh nghiệp sản xuất [2-5]. Một bộ nhớ RRAM trong suốt không nhạy với ánh sáng mặt trời (ổn định nhiệt tốt hơn) đã giúp mở rộng cho các ứng dụng điện tử hoạt động trong điều kiện môi trường khắc nghiệt [6]. Hơn nữa, các RRAM trên đế đàn hồi lại thể hiện các ưu điểm như giá thành rẻ, nhẹ, linh động cao, gần gũi với người sử dụng

hơn bộ nhớ trên đế silicon truyền thống và đặc biệt vẫn hoạt động tốt khi chịu tác dụng của ngoại lực [7].

Tuy nhiên, việc chế tạo bộ nhớ đảo điện trở vừa trong suốt vừa đàn hồi (TFRRAM) vẫn còn gặp nhiều khó khăn. Thách thức lớn nhất là hoạt động của các linh kiện này kém ổn định vì quá trình chế tạo được thực hiện ở nhiệt độ thấp do các đế đàn hồi (như PET, PEN, PES...) chịu nhiệt kém. Hơn nữa, yêu cầu cần thiết là phải duy trì được tính chất đảo điện trở thuận nghịch dưới tác dụng cơ học của ngoại lực và điện trường áp vào cấu trúc [8-9]. Gần đây, một số bộ nhớ TFRRAM đã được công bố như màng mỏng oxide graphene (GO) [10], HfO_2 [11], NiO [12], polymer đơn thành phần [13]... Tuy nhiên, thông số hoạt động của các bộ nhớ này vẫn còn phân

tán lớn, thiếu ổn định và cơ chế hoạt động vẫn chưa được giải thích rõ ràng.

Để mở rộng hướng nghiên cứu về bộ nhớ TFRRAM, trong phạm vi nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo các linh kiện trở nhớ với lớp màng mỏng TiO_2 được lắng đọng bằng phương pháp phun xạ magnetron DC trên đế ITO/PET thương phẩm. Cấu trúc $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ lần lượt được khảo sát độ truyền qua, hình thái bề mặt và tính chất đảo điện trở tương ứng bằng phổ UV – Vis, ảnh FESEM và đặc trưng I – V. Các kết quả cho thấy linh kiện trở nhớ có độ truyền qua cao và duy trì hoạt động ổn định ngay cả khi bị tác động của ngoại lực.

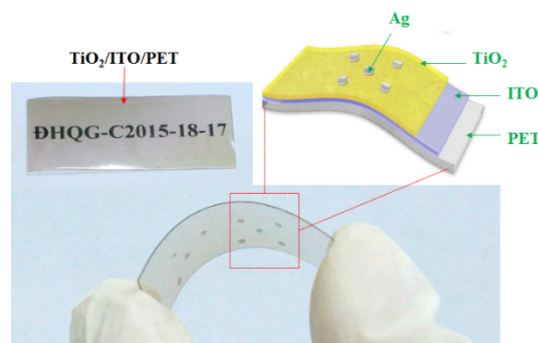
VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Màng mỏng TiO_x được lắng đọng trên đế ITO/PET bằng phương pháp phun xạ phản ứng magnetron DC từ bia kim loại Ti trong hỗn hợp khí 6 % O_2 và 94 % Ar. Dòng phun xạ là 0.4 A với áp suất làm việc là 7 mTorr. Để giảm ảnh hưởng của nhiệt độ trong quá trình phun xạ lên đế PET, chúng tôi sử dụng khoảng cách bia đế là 10 cm. Độ dày lớp TiO_2 đạt được là 100 nm, được kiểm tra bằng máy đo Profler Dektak 6M. Lớp màng mỏng điện cực kim loại Ag được tạo thông qua một mặt nạ bằng Al có đường kính lỗ tròn là 1 mm. Phổ truyền qua được đo trong vùng ánh sáng khả kiến với hệ Jasco V530. Hình thái bề mặt của đế ITO và của màng mỏng TiO_2 được khảo sát bằng ảnh FESEM với hệ S4800 Hitachi. Các quá trình đảo điện trở được khảo sát thông qua đặc trưng dòng – thế (I – V) và bằng máy đo Keithley 4200 SCS trong vùng điện trường từ -2 V đến 2 V. Điện áp điều khiển được áp vào điện cực đáy ITO, điện cực đỉnh Ag được nối đất trong suốt quá trình đo. Cấu trúc được uốn cong bằng hệ tác dụng ngoại lực với các bán kính cong khác nhau theo chu kỳ uốn cong 4 lần/ phút.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

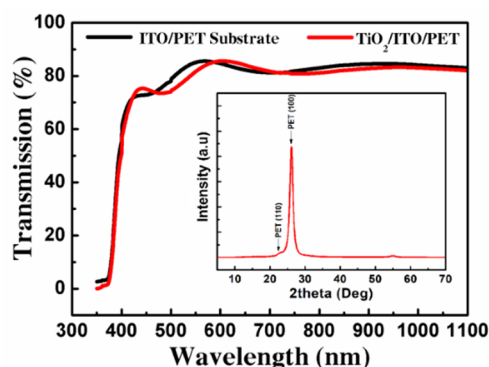
Kết quả độ truyền qua

Hình 1 trình bày hình ảnh của cấu trúc $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ITO}/\text{PET}$ sau khi chế tạo. Các vị trí chấm tròn trên mẫu màu bạc, có đường kính 1 mm là vị trí điện cực đỉnh (Ag). Có thể thấy màng mỏng TiO_2 trên đế ITO/PET có độ truyền qua khá cao (hình chèn góc bên trái). Cấu trúc các lớp vật liệu trên đế PET của cấu trúc RRAM được mô tả như ở hình góc bên phải.



Hình 1. Linh kiện trở nhớ cấu trúc $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ITO}/\text{PET}$.

Để khảo sát độ truyền qua của lớp màng mỏng TiO_2 , chúng tôi đo độ truyền qua của cấu trúc trong vùng ánh sáng khả kiến, kết quả được thể hiện trong Hình 2. Hình 2 cho thấy đế ITO/PET có độ truyền qua trung bình đạt khoảng 82 % trong vùng ánh sáng khả kiến và hồng ngoại gần, giá trị cao nhất đạt 85 % ở bước sóng 550 nm. Bờ hấp thụ của đế ở khoảng bước sóng 380 nm. Khi phủ màng mỏng 100 nm TiO_2 lên đế ITO/PET, giá trị độ truyền qua cũng như bờ hấp thụ hoàn toàn tương tự như đế. Kết quả này cho thấy với độ dày 100 nm, lớp màng mỏng oxide TiO_2 có độ truyền qua cao và không làm thay đổi độ truyền qua của đế. Vì vậy, màng mỏng TiO_2 có thể được lựa chọn để chế tạo trong các linh kiện trở nhớ trong suốt TFRRAM ($T > 80\%$).



Hình 2. Độ truyền qua của màng mỏng TiO_2 trên đế ITO/PET. (Hình chèn vào là giản đồ nhiễu xạ tia X của đế ITO/PET)

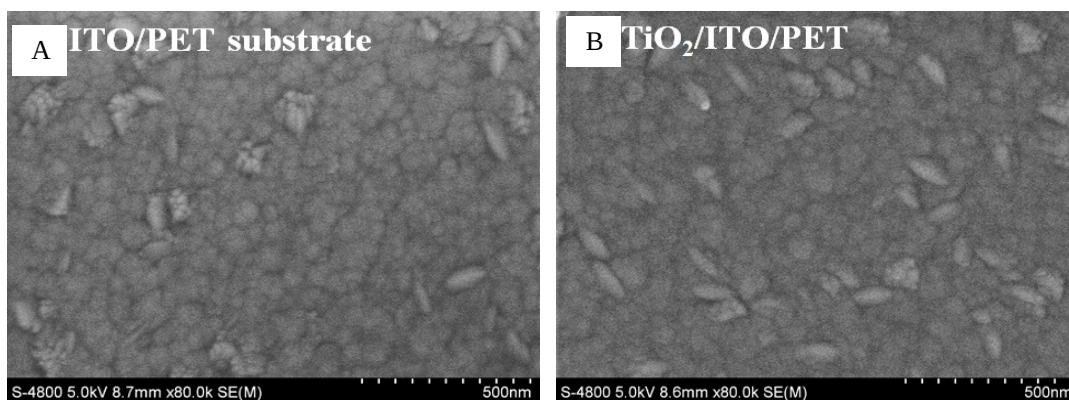
Hình thái học trên bề mặt

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được trình bày ở Hình 2 của đế ITO/PET cho thấy có xuất hiện một số đỉnh nhiễu xạ ở khoảng $2\theta = 20 \div 30$. Tiến hành so sánh với các mặt tinh thể của màng mỏng ITO và của PET thì các đỉnh nhiễu xạ này hoàn toàn phù hợp với các mặt mạng của PET và không có đỉnh nhiễu xạ nào liên quan đến màng

mỏng ITO. Điều đó chứng tỏ màng mỏng ITO có cấu trúc vô định hình. Theo các công trình của các nhóm tác giả khác đã công bố cho thấy: nhiệt độ kết tinh của màng mỏng ITO phải lớn hơn 200°C , trong khi khả năng chịu nhiệt của PET khá thấp ($T_g \sim 85^\circ\text{C}$). Do đó, màng mỏng ITO chế tạo trên đế PET rất khó đạt được cấu trúc tinh thể mà thường là có cấu trúc vô định hình [15].

Hình 3 thể hiện hình thái học trên bề mặt của đế ITO/PET (Hình 3A) và của màng mỏng TiO_2 trên đế ITO/PET (Hình 3B). Ở Hình 3A, có thể quan sát rõ các hạt trên bề mặt có kích thước khoảng 100 – 200 nm. Đây có thể là các hạt tinh thể của PET (vì màng mỏng ITO vô định hình).

Ở Hình 3B, khi màng mỏng TiO_2 được lắng đọng trên đế ITO/PET, hình thái bề mặt tương tự như của đế, vẫn còn quan sát được các hạt tinh thể của đế PET. Tuy nhiên, lúc này, các vị trí biên hạt không còn rõ ràng như ở Hình 3A, do bề mặt đã có thêm một lớp vật liệu mới là TiO_2 .



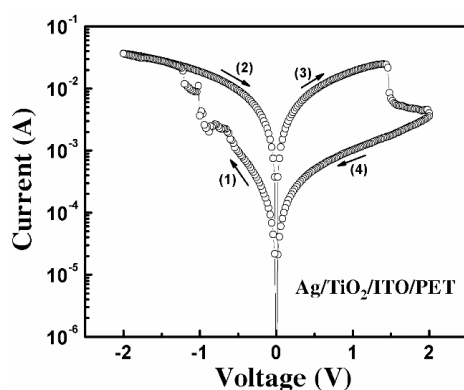
Hình 3. Ảnh FESEM của đế ITO/PET (A) và màng mỏng TiO_2 /ITO/PET (B)

Đặc trưng đảo điện trở

Để xác định tính chất đảo điện trở thuận nghịch của màng mỏng TiO_2 , chúng tôi tiến hành khảo sát đặc trưng $I - V$ trong khoảng điện trường từ - 2 V đến 2 V. Kết quả từ Hình 4 cho thấy cấu trúc Ag/ TiO_2 /ITO trên đế PET thể hiện tính đảo điện trở thuận nghịch với thể chuyển đổi

từ trạng thái điện trở cao (HRS) sang trạng thái điện trở thấp (LRS) $V_s \sim -1$ V và chuyển ngược lại từ LRS $\rightarrow$ HRS ở $V_{rs} \sim 1,5$ V. Cửa sổ điện trở của cấu trúc lớn hơn 10 lần. Trong các nghiên cứu trước đây về vật liệu đảo điện trở như TiO_2 , WO_3 , CrO_x , chúng tôi đã chế tạo và khảo sát các linh kiện trở nhớ trên đế rắn như Pt, FTO, thủy

tính... và đều thu được quá trình đảo điện trở thuận nghịch [16-18]. Trong công trình này, mặc dù linh kiện trở nhớ cấu trúc của TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp phun xạ trên đế PET, chúng tôi vẫn thu được kết quả đảo điện trở tương tự như các cấu trúc trên đế rắn. Kết quả này cho thấy các cấu trúc RRAM có thể được mở rộng chế tạo ứng dụng trên nhiều loại đế khác nhau, đặc biệt là đế polymer.



Hình 4. Đặc trưng I – V của cấu trúc Ag/TiO₂/ITO

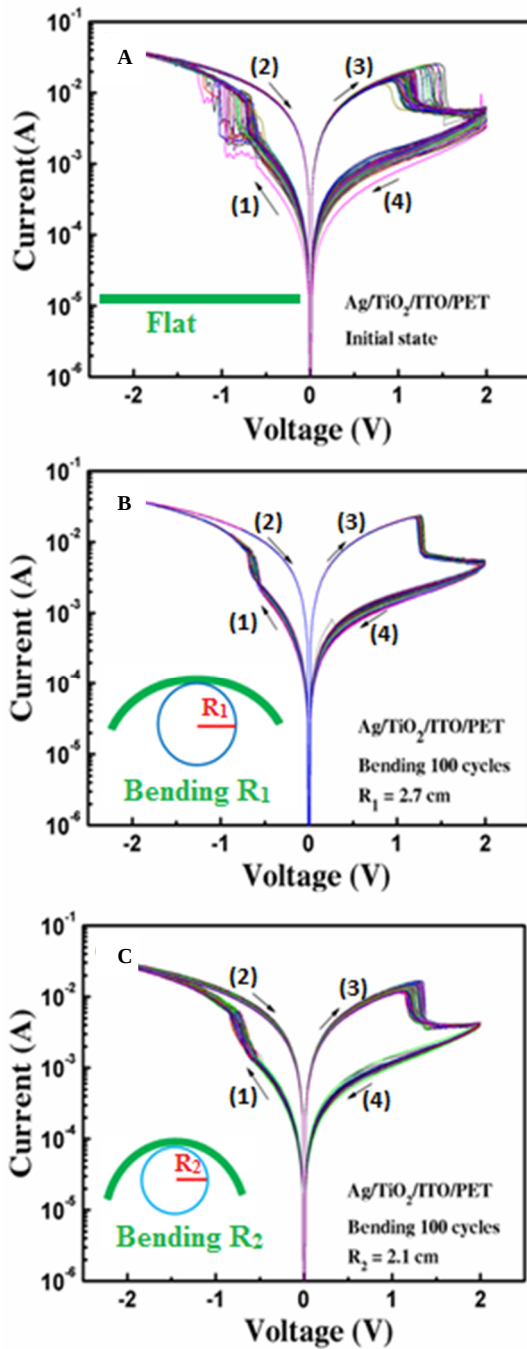
Để khảo sát tính ổn định của cấu trúc Ag/TiO₂/ITO trên đế PET, chúng tôi tiến hành quét thế 100 lần liên tục với kết quả thu được trình bày ở Hình 5A. Ở trạng thái ban đầu (phẳng), giá trị dòng cao (trạng thái LRS) khá ổn định, trong khi giá trị dòng thấp (trạng thái HRS) bị phân tán khá lớn. Đặc biệt, các giá trị thế thiết lập/ tái thiết lập đều biến đổi trong một khoảng giá trị khá rộng, $V_s = -0.5 \rightarrow -1$ V và $V_{rs} = 1.5 \rightarrow 2$ V.

Đối với các bộ nhớ RRAM trên đế dẻo, thách thức lớn nhất là cấu trúc dễ bị biến đổi tính chất khi bị tác động của ngoại lực (kéo căng, uốn cong, nén, xoắn...). Chính vì thế, để kiểm tra tính ổn định của cấu trúc, sau khi được khảo sát I – V ở trạng thái phẳng, tiếp theo chúng tôi lần lượt uốn cong cấu trúc với các mức độ uốn cong khác nhau: bán kính cong $R_1 = 2,7$ cm và $R_2 = 2,1$ cm (tương ứng với cấu trúc bị biến dạng 5 % và 10 % so với trạng thái phẳng). Sau 100 lần uốn cong, cấu trúc được khảo sát lại đặc trưng I – V

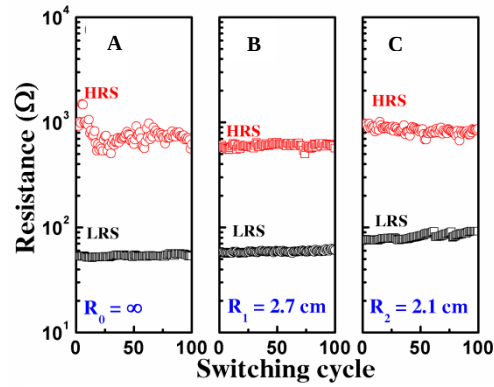
với quy trình áp thế giống như ban đầu. Kết quả ở Hình 5B và 5C cho thấy sau khi bị uốn cong ở bán kính cong R_1 và R_2 , cấu trúc vẫn thể hiện tốt quá trình đảo điện trở thuận nghịch. Với 100 lần quét thế liên tục, quá trình đảo điện trở có độ lặp lại rất tốt, ổn định hơn so với trạng thái ban đầu. Các giá trị dòng ở HRS, LRS và các giá trị thế V_s , V_{rs} gần như không đổi, biến thiên trong một khoảng rất nhỏ. Đây là một đặc điểm khá lý thú mà chúng tôi cần phải tìm hiểu và nghiên cứu thêm. Qua kết quả khảo sát ở Hình 5 cho thấy cấu trúc Ag/TiO₂/ITO trên đế PET không chỉ thể hiện tính chất đảo điện trở ở trạng thái phẳng mà còn duy trì được tính chất này ổn định khi cấu trúc bị biến dạng nhiều lần ở các bán kính cong R_1 và R_2 .

Hình 6 trình bày sự phân bố của giá trị điện trở ở HRS và LRS ở trạng thái phẳng và các trạng thái uốn cong tương ứng với bán kính cong R_1 và R_2 . Giá trị điện trở LRS khá ổn định ở tất cả các trạng thái. Giá trị điện trở HRS biến thiên lớn ở trạng thái ban đầu (Hình 6A), ổn định sau khi uốn cong ở R_1 (Hình 6B) và biến thiên ít sau khi uốn cong R_2 (Hình 6C). Ngoài ra, giá trị điện trở LRS và HRS ở trạng thái uốn cong R_2 cao hơn so với trạng thái phẳng và uốn cong R_1 . Điều này có thể được giải thích như sau: khi cấu trúc bị uốn cong ở một bán kính cong lớn và lặp lại nhiều lần thì độ bám dính và vị cấu trúc của các lớp màng mỏng bị biến đổi theo xu hướng làm tăng sai hỏng, tăng ứng suất, gây đứt gãy/gián đoạn trong cấu trúc. Chính sự biến đổi này sẽ làm tăng giá trị điện trở ở cả hai trạng thái HRS và LRS.

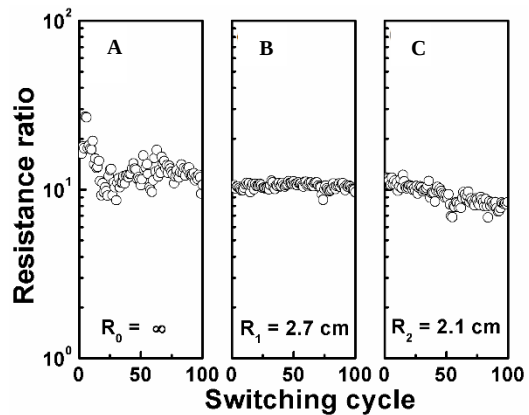
Từ các giá trị điện trở HRS, LRS ở Hình 6, chúng tôi xác định độ lớn và sự biến thiên của tỷ số đảo điện trở (RR) của cấu trúc Ag/TiO₂/ITO trên đế PET và kết quả được thể hiện trong Hình 7. Tỷ số đảo điện trở của cấu trúc đạt ~ 15 lần ở trạng thái phẳng, ~ 10 lần ở trạng thái uốn cong R_1 và R_2 . Với giá trị RR này thì cấu trúc Ag/TiO₂/ITO đạt được yêu cầu về $RR \geq 10$ lần có thể được ứng dụng trong bộ nhớ RRAM.



Hình 5. Đặc trưng I – V của cấu trúc Ag/TiO₂/ITO ở trạng thái ban đầu (A), sau khi uốn cong R₁ = 2.7 cm (B) và sau khi uốn cong R₂ = 2.1 cm (C)

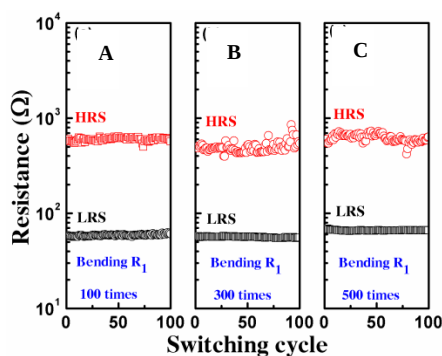


Hình 6. Giá trị điện trở ở HRS và LRS của cấu trúc Ag/TiO₂/ITO ở trạng thái ban đầu (A) và các trạng thái uốn cong khác nhau (B-C)



Hình 7. Tỷ số đảo điện trở của cấu trúc Ag/TiO₂/ITO ở trạng thái ban đầu (A) và các trạng thái uốn cong R₁ và R₂ (B-C)

Chúng tôi cũng khảo sát tính ổn định của linh kiện trở nhớ cấu trúc trên đế PET với bán kính cong R₁ sau nhiều lần uốn cong liên tục. Kết quả giá trị điện trở HRS, LRS thể hiện trong Hình 8 được ghi nhận sau 100, 300 và 500 lần uốn cong. Mặc dù với số lần uốn cong khá lớn (500 lần) nhưng cấu trúc vẫn giữ được tính chất ổn định, chưa có dấu hiệu suy giảm hay biến đổi các giá trị điện trở. Kết quả này một lần nữa khẳng định rằng với một lực tác dụng vừa phải (bán kính cong tương đối nhỏ) thì không ảnh hưởng đến hoạt động hay tính chất nhớ của linh kiện trên đế dẻo.



Hình 8. Giá trị điện trở ở HRS và LRS của cấu trúc Ag/TiO₂/ITO sau khi uốn cong 100 lần (A), 300 lần (B) và 500 lần (C) ở bán kính cong $R_1 = 2.7$ cm

KẾT LUẬN

Trong công trình này, màng mỏng TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron trên đế đàn hồi trong suốt (PET). Linh

kiện trở nhớ cấu trúc Ag/TiO₂/ITO có độ truyền qua cao (>80 %) trong vùng ánh sáng khả kiến, có thể được ứng dụng trong các linh kiện có tính trong suốt. Chúng tôi cũng đã khảo sát tính đảo điện trở của cấu trúc ở trạng thái ban đầu và sau khi uốn cong mẫu nhiều lần với độ biến dạng lên đến 10 % so với trạng thái phẳng, kết quả cho thấy các giá trị về điện trở ở HRS và LRS, tỷ số đảo điện trở vẫn duy trì ổn định. Kết quả này đã mở ra một tiềm năng ứng dụng mới cho bộ nhớ RRAM không chỉ trên đế rắn, mà còn có thể được chế tạo trên các loại đế polymer chịu nhiệt kém, hướng tới các ứng dụng trong suốt và đàn hồi trong thiết bị điện tử.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được sự hỗ trợ của Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài Mã số C2015 – 18 – 17.

Fabricating and investigating properties of memristors on flexible substrate (PET)

• **Pham Kim Ngoc**

• **Le Van Hieu**

• **Tran Cao Vinh**

University of Science, VNU-HCM

• **Dao Thanh Toan**

University of Communications and Transport, Hanoi

ABSTRACT

In this study, we have fabricated resistive switching memory device based on TiO₂ thin films on ITO/PET commercial substrate. The study on the transmittance spectra showed that with the 100 nm-TiO₂/ITO/PET device, the transmission is more than 80 % in the visible region and approximately of 85 % at wavelength of 550 nm. Ag/TiO₂/ITO devices exhibit excellent

Key words: flexible, memory, PET, substrate, resistive switching, TiO₂ thin film, transparent

stable bipolar resistive switching characteristics under electrical field bias of -2 V → 2 V range on the flat state and even after reproductive physical stresses of 500 cycles. Our study on TiO₂ based memristors suggests that resistive switching memories are suitable for flexible transparent application in the future.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. G. Bersuker, D.C. Gilmer, D. Veksler, P. Kirsch, L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, K. McKenna, A. Shluger, V.

Iglesias, M. Porti, M. Nafria, Metal oxide resistive memory switching mechanism

- based on conductive filament properties, *J. Appl. Phys.*, 110, 124518 (2011).
- [2]. K.C. Liu, W.H. Tzeng, K.M. Chang, Y.C. Chan, C.C. Kuo, Bipolar resistive switching effect in Gd_2O_3 films for transparent memory application, *Microelectron. Eng.*, 88, 1586–1589 (2011).
 - [3]. Y. Meng, P.J. Zhang, Z.Y. Liu, Z.L. Liao, X.Y. Pan, X.J. Liang, H.W. Zhao, D.M. Chen, Enhanced resistance switching stability of transparent ITO/ TiO_2 /ITO sandwiches, *Chin. Phys. B.*, 19, 037304 (2010).
 - [4]. Y.S. Wang, Resistive-switching mechanism of transparent nonvolatile memory device based on gallium zinc oxide, *Phys. Status Solidi A*, 209, 364 – 368 (2012)
 - [5]. K. Zheng, X.W. Sun, J.L. Zhao, Y. Wang, H.Y. Yu, H.V. Demir, K.L. Teo, Highly transparent nonvolatile resistive memory devices from silicon oxide and graphene, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, 32, 797–799, (2011).
 - [6]. A. Facchetti, T.J. Marks, Transparent Electronics: From Synthesis to Applications, *John Wiley & Sons Ltd*, West Sussex, UK (2010).
 - [7]. S. Kim, H.Y. Jeong, S.K. Kim, S.Y. Choi, K.J. Lee, Flexible memristive memory array on plastic substrates, *Nano Lett.*, 11, 5438–5442 (2011).
 - [8]. S Kim, Y.K. Choi, Resistive switching of aluminum oxide for flexible memory. *Appl. Phys. Lett.*, 92, 223508 (2008).
 - [9]. S. Kim, H. Moon, D. Gupta, S. Choi, Y.K. Choi, Resistive switching characteristics of sol–gel zinc oxide films for flexible memory applications, *IEEE Trans. Electron Devices*, 56, 696–699 (2009).
 - [10]. S.K. Hong, J.E. Kim, S.O. Kim, S.Y. Choi, B.J. Cho, Flexible resistive switching memory device based on graphene oxide, *IEEE Electron Device Lett.*, 31, 1005–1007 (2010).
 - [11]. R.C. Fang, L.H. Wang, W. Yang, Q.Q. Sun, P. Zhou, P.F. Wang, S.J. Ding, D.W. Zhang, Resistive switching of HfO_2 based flexible memories fabricated by low temperature atomic layer deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 30, 020602 (2012).
 - [12]. Q. Yu, Y. Liu, T.P. Chen, Z. Liu, Y.F. Yu, H.W. Lei, J. Zhu, S. Fung, Flexible write-once–read-many-times memory device based on a nickel oxide thin film, *IEEE Trans. Electron Devices*, 59, 858–862 (2012).
 - [13]. Y. Kuang, R. Huang, Y. Tang, W. Ding, L. Zhang, Y. Wang, Flexible single component-polymer resistive memory for ultrafast and highly compatible nonvolatile memory applications, *IEEE Electron Device Lett.*, 31, 758–760 (2010).
 - [14]. S. Elmas, S. Korkmaz, S. Pat, Optical characterization of deposited ITO thin films on glass and PET substrates, *Appl. Phys. Science*, 276, 641-645 (2013).
 - [15]. P.K. Ngoc, N.T. Do, T.H.T. Kieu, D.T.K. Linh, L.V. Hieu, P.D. Phong, T.C. Vinh, D. Mott, S. Maenosono, S.S. Kim, J. Lee, P.D. Thang, P.B. Thang, A comparison study on influence of bottom electrode material on electrical conduction and resistance switching of TiO_2 thin films, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 64, 30102 (2013).
 - [16]. D.T.B. Tam, P.K. Ngoc, Y. Cheng, S.S. Kim, P.B. Thang, Correlation between crystallinity and resistive switching behaviour of sputtered WO_3 thin films, *Current Applied Physics*, 14, 1707 – 1712 (2014).
 - [17]. P.K. Ngoc, N.T. Do, D.T.B. Tam, T.T.K. Hanh, P.B. Thang, Different directions of switching of chromium oxide thin films, *Journal of Electronic Materials*, 43, 7, 2747 – 2753 (2014).