

Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ lên đặc trưng đảo điện trở thuận nghịch của màng mỏng WO_x lắng đọng trên đế FTO

•Đào Thị Băng Tâm

•Phan Bách Thắng

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 30 tháng 07 năm 2014, nhận đăng ngày 16 tháng 01 năm 2014)

TÓM TẮT

Trong công trình, chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ ủ lên cấu trúc tinh thể, hình thái học của màng mỏng WO_x . Các kết quả cho thấy, màng mỏng WO_x trước và sau khi ủ ở nhiệt độ $300^\circ C$ và $600^\circ C$ trong không khí có cấu trúc tinh thể thuộc mạng đơn tà. Khi tăng nhiệt độ ủ, màng kết tinh theo định hướng ưu tiên (200) tốt hơn. Ảnh

FESEM cho thấy, kích thước hạt trong màng WO_3 tăng, cấu trúc màng chặt hơn khi tăng nhiệt độ ủ. Đặc trưng đảo điện trở của màng trong cấu trúc $Ag/WO_x/FTO$ có dạng lưỡng cực, tỷ số đảo điện trở có xu hướng giảm khi độ kết tinh của màng mỏng WO_x tăng dưới tác dụng của nhiệt độ ủ.

Từ khóa: WO_3 , RRAM, phun xạ, nhiệt độ thiêu kết, đảo điện trở

MỞ ĐẦU

Sự tiến bộ nhanh chóng trong kỹ thuật công nghệ thông tin đòi hỏi cần có các loại bộ nhớ điện tử có tốc độ truy cập cao và khả năng lưu trữ lớn. Bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên (Random access memory - RAM) được chế tạo từ vật liệu micro-nano có thể thuộc dạng khả biến (volatile) hoặc thuộc dạng không khả biến (nonvolatile). Bộ nhớ khả biến là bộ nhớ mà dữ liệu sẽ mất khi tắt nguồn cấp điện như bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên động (DRAM) và bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên tĩnh (SRAM). Trong bộ nhớ không khả biến, dữ liệu lưu trữ không bị mất khi tắt nguồn cấp điện. Các thiết bị bộ nhớ luôn có ưu và nhược điểm. Ví dụ, DRAM có dung lượng cao và mật độ cao, nhưng thuộc loại khả biến và phải được làm mới mỗi vài phần nghìn giây dẫn đến tiêu thụ điện năng tăng. SRAM có đáp ứng nhanh chóng, nhưng vẫn chưa ổn định và có kích thước lớn. Bộ nhớ

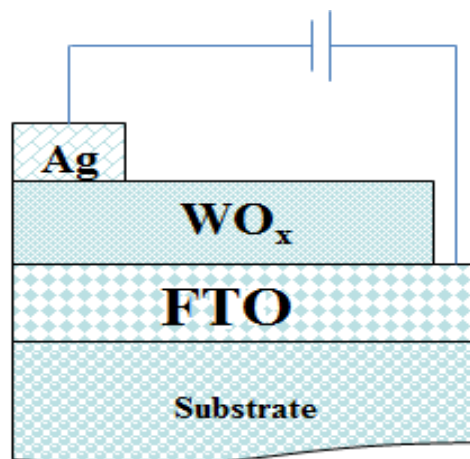
FLASH có hiệu suất cao, không khả biến nhưng đáp ứng tương đối chậm. Một bộ nhớ lý tưởng sẽ có hiệu suất cao, đáp ứng nhanh, tuổi thọ cao, và mức tiêu thụ điện năng thấp, cũng như không khả biến và tích hợp tốt hơn so với công nghệ hiện tại. Trong những năm gần đây, nhiều loại bộ nhớ không khả biến như bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên dạng sắt điện (FRAM), bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên dạng từ tính (MRAM), bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên dạng thay đổi pha (PRAM), và bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên dạng điện trở (RRAM), đã được nghiên cứu rộng rãi [1,2].

Bộ nhớ RRAM có lợi thế do chế tạo dễ dàng, cấu trúc đơn giản, khả năng tích hợp cao, đáp ứng nhanh, mật độ tích hợp cao, và khả năng tương thích tốt với các ôxít kim loại trong công nghệ bán dẫn (CMOS) [1,2]. Cấu tạo của bộ nhớ RRAM thường được bao gồm một vật liệu cách

điện (Insulator) kẹp giữa hai điện cực M (Metal) để tạo thành cấu trúc kim loại - cách điện - kim loại (MIM). Bằng cách áp dụng một điện áp thích hợp, các tế bào MIM có thể đảo thuận nghịch giữa 2 trạng thái điện trở: điện trở cao và điện trở thấp. Hai trạng thái này có thể tương ứng với các giá trị logic 1 và 0. Tùy thuộc vào phân cực điện áp, đặc trưng đảo điện trở thuận nghịch của RRAM được phân loại là đơn cực (Unipolar switching) hay lưỡng cực (Bipolar switching). Do đó, vật liệu có thể dùng trong RRAM đã được quan tâm nghiên cứu rộng rãi. Nhiều ô xít của kim loại chuyển tiếp có khả năng chuyển đổi điện trở thuận nghịch như ZnO, TiO₂, CrO_x, NiO, HfO₂, WO_x, CuO... đã được công bố [3-10]. WO₃ là loại bán dẫn có rất nhiều ứng dụng trong thiết bị điện sắc, cảm biến khí, chất xúc tác, v.v... [11,17] và đặc biệt đây là loại vật liệu có khả năng tích hợp cao với công nghệ CMOS. Trong những năm gần đây, vật liệu WO_x ở dạng màng mỏng đã và đang được nghiên cứu cho các ứng dụng liên quan đến RRAM. Trong các nghiên cứu về vật liệu ứng dụng trong RRAM, các thông số đảo 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 loại vật liệu, điện cực [18,19], điều kiện chế tạo [20,21]... Nhóm nghiên cứu chúng tôi đã công bố một số kết quả ảnh hưởng của điện cực cũng như nhiệt độ thiêu kết lên đặc trưng đảo điện trở của một số vật liệu màng mỏng như Cr-SrTiO₃, ZnO, TiO₂, CrO_x... [6,9,10,22-25]. Với các kết quả thu được từ các nghiên cứu trên cùng với tham khảo nhiều công bố khoa học cùng lĩnh vực, chúng tôi nhận thấy rằng nhiệt độ thiêu kết trong môi trường không khí có ảnh hưởng lên đặc trưng đảo điện trở thuận nghịch của màng mỏng ô xít. Vì vậy, trong bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày sự ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết lên độ kết tinh của màng mỏng WO_x. Từ đó chỉ ra mối tương quan giữa độ kết tinh và khả năng đảo điện trở của màng mỏng WO_x.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Màng mỏng WO_x có bề dày 300 nm được chế tạo bằng phương pháp phun xạ phản ứng magnetron DC từ bia kim loại W (MTI – USA, 99,999%) trong môi trường hỗn hợp khí 10% Ar + 90% O₂. Các màng mỏng WO_x được lắng đọng trên đế dẫn điện trong suốt FTO đóng vai trò là điện cực đáy ở áp suất 0,67 Pa với công suất phun xạ 50 W và để được gia nhiệt ở 300°C trong suốt quá trình phun xạ, khoảng cách bia - đế là 5 cm. Sau đó, các màng mỏng WO_x được ủ trong không khí ở 300°C và 600°C, thời gian ủ là 5 giờ. Tiếp theo, lớp điện cực đỉnh bằng kim loại Ag được phủ lên màng WO_x/FTO bằng phương pháp phun xạ magnetron DC trong khí Argon ở áp suất 0,93 Pa tại nhiệt độ phòng, bề dày lớp màng điện cực Ag là 100 nm, khoảng cách bia - đế là 15 cm.



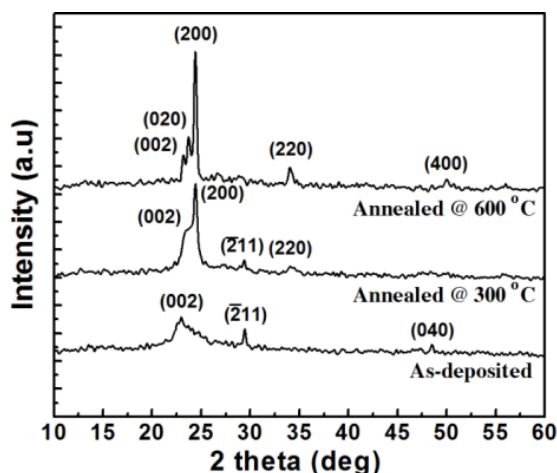
Hình 1. Sơ đồ khảo sát đặc trưng đảo điện trở của cấu trúc Ag/WO_x/FTO

Cấu hình khảo sát đặc trưng dòng – thế và đảo điện trở được trình bày ở sơ đồ Hình 1, điện áp điều khiển được áp vào điện cực đáy FTO, điện cực đỉnh Ag được nối với đất với quy trình áp thế như sau: $0 \rightarrow -V_{max} \rightarrow 0 \rightarrow +V_{max} \rightarrow 0$. Cấu trúc tinh thể của màng mỏng WO_x được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Hình thái học của bề mặt màng WO_x/FTO được khảo sát thông qua ảnh FESEM.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc tinh thể của màng mỏng WO_x

Hình 2 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu màng mỏng WO_x /thủy tinh trước và sau khi ủ. Trước khi ủ, màng WO_x có đỉnh nhiễu xạ khá rộng với cường độ thấp xuất hiện trong vùng góc nhiễu xạ 2θ từ $22^\circ - 25^\circ$, và 2 đỉnh nhiễu xạ nhỏ và hẹp tại vị trí $29,44^\circ$ và $48,55^\circ$. Các vị trí đỉnh nhiễu xạ này tương ứng với các mặt mạng tinh thể (002), ($\bar{2}11$) và (040) của pha cấu trúc đơn tà [11,26].



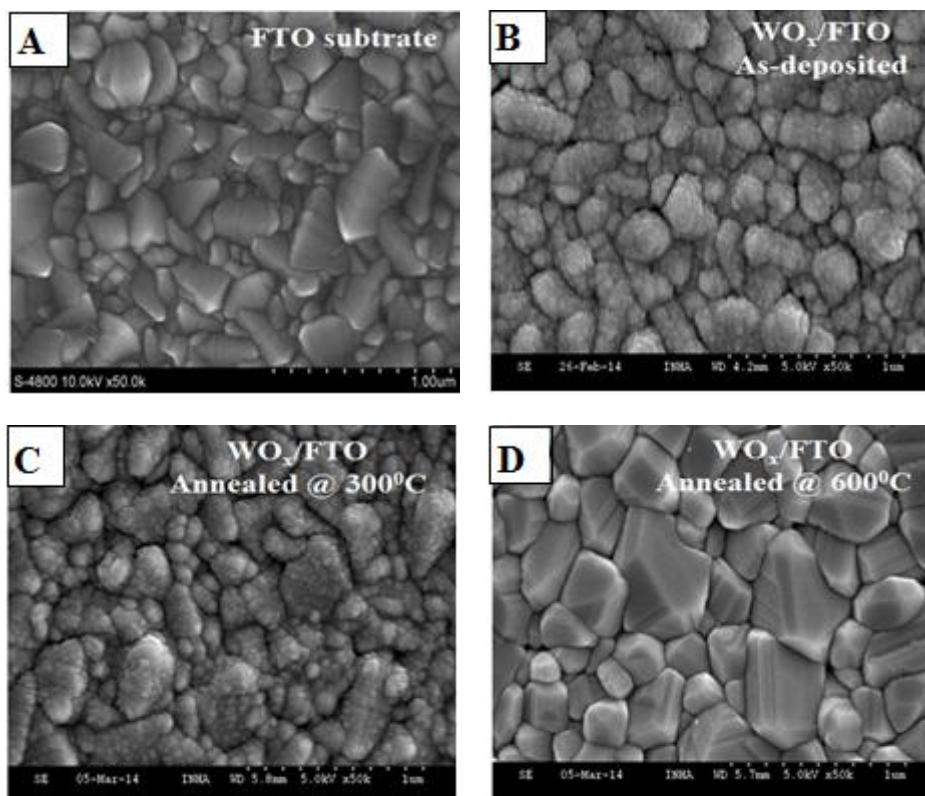
Hình 2. Giản đồ XRD của các màng mỏng WO_x

Tuy nhiên, độ kết tinh của màng WO_x không cao. Sau khi màng mỏng WO_x được ủ ở $300^\circ C$ ($WO_x @ 300^\circ C$), trên giản đồ XRD xuất hiện 2 đỉnh nhiễu xạ trong vùng góc nhiễu xạ $2\theta = 22^\circ - 25^\circ$, tương ứng với mặt mạng đặc trưng (002) và (200) thuộc pha đơn tà. Mặt mạng ($\bar{2}11$) vẫn tồn tại với cường độ nhỏ. Đồng thời, trên giản đồ XRD của mẫu $WO_x @ 300^\circ C$ xuất hiện thêm đỉnh nhiễu xạ mới tại góc 34° tương

ứng với mặt mạng (220) cũng của pha đơn tà. Hiện tượng tách đỉnh nhiễu xạ tiếp tục diễn ra trong vùng góc nhiễu xạ $2\theta = 22^\circ - 25^\circ$ khi tăng nhiệt độ ủ lên $600^\circ C$. Cùng với sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ mới, đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt mạng ($\bar{2}11$) không còn xuất hiện. Các đỉnh nhiễu xạ mới cũng tương ứng với các mặt mạng đặc trưng của pha đơn tà như (020) và (220). Đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt mạng (200) của mẫu $WO_x @ 600^\circ C$ có cường độ cao và hẹp, chiếm ưu thế hoàn toàn so với các đỉnh nhiễu xạ khác, chứng tỏ màng $WO_x @ 600^\circ C$ có độ kết tinh vượt trội so với các màng mỏng WO_x chưa ủ và màng ủ ở $300^\circ C$. Như vậy, nhiệt độ ủ có ảnh hưởng tới quá trình kết tinh của màng WO_x và cấu trúc tinh thể của các màng mỏng đều thuộc pha đơn tà.

Hình thái học trên bề mặt màng WO_x

Từ ảnh FESEM (Hình 3) nhận thấy, trước khi ủ, bề mặt màng mỏng WO_x hình thành liên tục với các hạt không nhẵn có kích thước nhỏ (Hình 3B). Sau khi ủ ở $300^\circ C$ bề mặt mẫu $WO_x @ 300^\circ C$ trở nên chặt khít hơn (Hình 3C). Khi tăng nhiệt ủ lên $600^\circ C$, mẫu màng mỏng $WO_x @ 600^\circ C$ có bề mặt nhẵn và các hạt tinh thể kích thước lớn lên rõ rệt (Hình 3D). Kết quả chứng tỏ rằng, hình thái học của bề mặt màng mỏng WO_x thay đổi theo nhiệt độ phù hợp với kết quả phân tích cấu trúc tinh thể XRD. Quá trình phát triển kích thước hạt khi tăng nhiệt độ ủ được giải thích do quá trình tái kết tinh dưới sự tác động của nhiệt độ, dẫn đến sự tăng trưởng về kích thước của các hạt tinh thể.



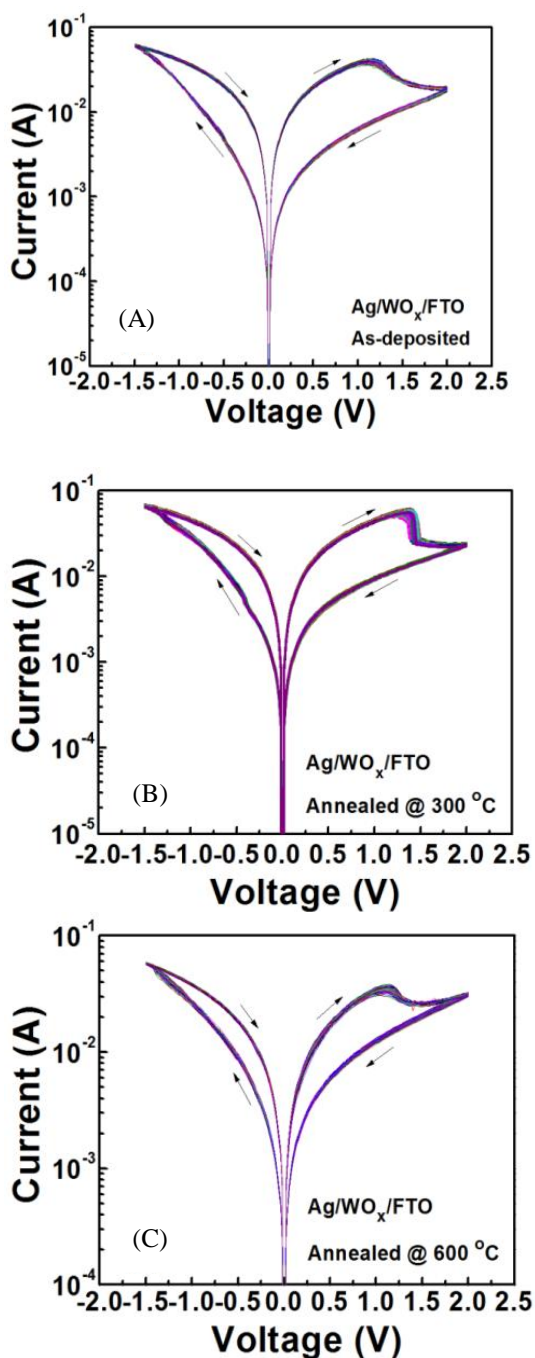
Hình 3. Ảnh FESEM của đế FTO(A), của màng WO_xtrước (B) và sau khi ủ WO_x ở 300 °C(C) và ở 600 °C(D).

Đặc trưng dòng – thế (I-V) và đặc trưng đảo điện trở

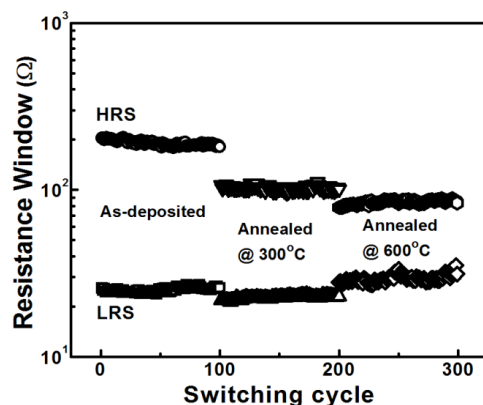
Hình 4 trình bày đặc trưng dòng – thế dưới dạng đồ thị log (I) - V của các màng mỏng WO_x với 100 lần đo theo quy trình áp điện thế theo chu kỳ quét từ 0 qua - 1,5 V và + 2 V rồi về 0. Đặc trưng đảo điện trở thuận nghịch xuất hiện trong cả 3 mẫu màng mỏng WO_x, WO_x@300°C và WO_x@600°C và tuân theo dạng lưỡng cực: điện thế âm áp vào điện cực đáy FTO gây ra sự đảo điện trở từ trạng thái điện trở cao (High Resistance State - HRS, dòng thấp) sang trạng thái điện trở thấp (Low Resistance State – LRS, dòng cao), quá trình đảo theo chiều ngược lại chỉ xuất hiện khi áp điện thế dương vào điện cực đáy FTO.

Hình 5 thể hiện cửa sổ điện trở của các màng mỏng WO_x, WO_x@300°C và WO_x@600°C thu

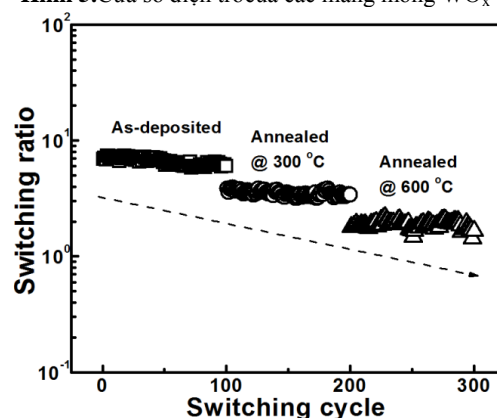
được tại điện áp + 0,5 V. Các giá trị của trạng thái HRS phù hợp với kết quả phân tích XRD, FESEM: màng có độ kết tinh thấp có giá trị HRS cao. Đối với màng mỏng WO_x ở nhiệt độ cao như WO_x@300°C và WO_x@600°C có độ tinh thể cao, màng chặt sít và kích thước hạt lớn, số biên hạt giảm nên màng có giá trị điện trở HRS thấp. Trong khi đó, các giá trị của trạng thái LRS không có khác biệt lớn. Từ cửa sổ điện trở ở Hình 5, phụ thuộc của tỉ số đảo điện trở SR (Switching Ratio) của các màng theo chu kỳ quét nhận được như trình bày trên Hình 6, tỷ số SR giảm dần khi tăng nhiệt độ thiêu kết, từ 9 xuống 2 tương ứng với màng mẫu WO_x và WO_x@600°C. Các giá trị điện áp hoạt động - V_{max} = 1,5 V và + V_{max} = 2 V phù hợp với yêu cầu về điện thế hoạt động ($\leq \pm 3$ V) của hầu hết các linh kiện điện tử.



Hình 4. Đặc trưng I-V và đảo điện trở của màng mỏng WO_x chưa ủ (A), ủ ở $300^\circ C$ (B) và $600^\circ C$ (C)



Hình 5. Cửa sổ điện trở của các màng mỏng WO_x



Hình 6. Tỷ số đảo điện trở của các màng mỏng WO_x

KẾT LUẬN

Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết lên cấu trúc tinh thể, hình thái học của màng mỏng WO_x đã được khảo sát. Các kết quả nhận được cho thấy, khi tăng nhiệt độ ủ, màng kết tinh tốt hơn theo định hướng (200) của cấu trúc mạng đơn tà. Từ đặc trưng I-V của các mẫu nhận thấy, các màng mỏng WO_x có khả năng đảo điện trở thuận nghịch có dạng lưỡng cực theo điện trường ngoài, và có độ lặp lại cao. Đồng thời, bước đầu đã thiết lập mối tương quan giữa sự kết tinh với đặc trưng đảo điện trở của màng mỏng WO_x : màng kết tinh càng tốt thì cửa sổ điện trở trong cấu trúc có xu hướng giảm dần. Cơ chế đảo điện trở thuận nghịch đang được tiếp tục nghiên cứu.

LỜI CẢM ƠN: Nội dung nghiên cứu trong bài báo được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài trọng điểm Đại học Quốc gia Tp.HCM (B2013-18-02).

Influence of annealing temperature on reversible resistive switching of WO_x thin films deposited on FTO substrate

• Dao Thi Bang Tam

• Phan Bach Thang

University of Science, VNU – HCM

ABSTRACT

In this work, we investigated effects of the annealing temperature on the crystalline, morphology of sputtered WO_x thin films. The results show that as-deposited WO_x thin films and annealed WO_x thin films at 300 °C, 600 °C in the air are in monoclinic phase. As the annealing temperature increases, crystallinity of WO_x thin films enhances with

high(200) orientation. FESEM images showed larger grain size, and denser films at high annealing temperatures. The reversible resistance switching characteristics of the $Ag/WO_x/FTO$ structure follows bipolar type, the switching ratio decreases as the crystallinity of WO_x thin films increases under an the annealing treatment.

Key words: WO_3 , RRAM, sputtering, annealing temperature

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot, Redox-based resistive switching memories nanoionic mechanisms, *Adv. Mater.*, 21, 2632 (2009).
- [2]. D. S. Jeong, R. Thomas, R. Katiyar, J.F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru, C.S. Hwang, Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status, *Rep. Prog. Phys.* 75, 076502 (2012).
- [3]. K. Jung, H. Seo, Y. Kim, H. Im, J.P. Hong, J.W. Park, and J.K. Lee, Temperature dependence of high- and low resistance bistable states in polycrystalline NiO films, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 052104 (2007).
- [4]. A. Chen, S. Haddad, Y. C. Wu, Z. Lan, T. N. Fang, and S. Kaza, Switching characteristics of Cu_2O metal – insulator-metal resistive memory, *Appl. Phys. Lett.* 91, 123517 (2007).
- [5]. C.Y. Lin, C.Y. Wu, C. Hu, T.Y. Tseng, Bistable resistive switching in Al_2O_3 memory thin films, *J. Electrochem. Soc.*, 154, G189 (2007).
- [6]. T. Le, H.C.S. Tran, V.H. Le, T. Tran, C.V. Tran, T.T. Vo, M.C. Dang, S.S. Kim, J. Lee, B.T. Phan, Unipolar Resistance switching characteristics in a thick $ZnO/Cu/ZnO$ multilayer structure, *J. Korean Phys. Soc.*, 60, 1087 (2012).
- [7]. J.B. Park, K.P. Biju, S.J. Jung, W.T. Lee, J.M. Lee, S.H. Kim, S.S. Park, J.H. Shin, H.S. Hwang, Multibit operation of TiO_x -based reRAM by Schottky Barrier height engineering, *IEEE Electron Device Letters.*, 32, 476 (2011).
- [8]. R. Dong, D.S. Lee, M.B. Pyun, M. Hasan, H.J. Choi, M.S. Jo, D.J. Seong, M. Chang, S.H. Heo, J.M. Lee, Mechanism of current hysteresis in reduced rutile TiO_2 crystal for resistive memory, *Appl. Phys. A.*, 93, 409 (2008).
- [9]. K.N. Pham, T.D. Nguyen, T.K.H. Ta, K. L. Dao Thuy, V.H. Le, D.P. Pham, C.V.

- Tran, D. Mott, S. Maenosono, S.S. Kim, J. Lee, D.T. Pham, B.T. Phan, An influence of bottom electrode material on electrical conduction and resistance switching of TiO_x thin films, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 64, 30102 (2013).
- [10]. N.K. Pham, D.T. Nguyen, B.T.T. Dao, K.H.T. Ta, V.C. Tran, V.H. Nguyen, S.S. Kim, S. Maenosono, T.B. Phan, Different directions of switching of chromium oxide thin films, *J. Electronic Mater.*, 43,7, 2747 (2014).
- [11]. A. Karuppasamy, Electrochromism in surface modified crystalline WO_3 thin films grown by reactive DC magnetron sputtering, *Appl. Sur. Sci.* 282, 77 (2013).
- [12]. H.M.A. Soliman, A.B. Kashyout, M.S. ElNouby, A.M. Abosehly, Preparation and characterizations of tungsten oxide electrochromic nanomaterials, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 21, 1313(2010).
- [13]. J. Li, Q.L. Zhao, G.Y. Zhang, J.Z. Chen, L. Zhong, L. Li, J. Huang, Z. Ma, Synthesis of monoclinic WO_3 nanosphere hydrogen gasochromic film via a sol-gel approach using PS-b-PAA diblock copolymer as template, *Solid State Sci.*, 12, 1393(2010).
- [14]. M. Ahsan, T. Tesfamichael, M. Ionescu, J. Bell, N. Motta, Low temperature CO sensitive nanostructured WO_3 thin films doped with Fe, *Sens. Actuators B – Chem.*, 162, 14(2012).
- [15]. R. Boulmani, M. Bendahan, C. Lambert-Mauriat, M. Gillet, K. Aguir, Correlation between rf-sputtering parameters and WO_3 sensor response towards ozone, *Sens. Actuators B – Chem.*, 125, 622 (2007).
- [16]. O.U. Nimitrakoolchai, S. Supothina, High yield precipitation synthesis of tungsten oxide platelet particle an ditsethylene gas sensing characteristic, *Mater. Chem. Phys.*, 112, 270 (2008).
- [17]. J.S. Jeng, The influence of annealing atmosphere on the formation and characteristics of microvoid WO_3 -Sb films, *J. Alloys Comp.*, 548, 27 (2013).
- [18]. K.P. Biju, Resistive switching characteristics and mechanism of thermally grown WO_x thin films, *Curr. Appl. Phys.*, 11, e62 (2011).
- [19]. C.Y. Dong, Roles of silver oxide in the bipolar resistance switching devices with silver electrode, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 072107 (2011).
- [20]. B.U. Jang, Effects of oxygen stoichiometry on resistive switching properties in amorphous tungsten oxide films, *Thin Solid Films*, 520, 5451 (2012).
- [21]. N. Raghavan, Evidence for compliance controlled oxygen vacancy and metal filament based resistive switching mechanisms in RRAM, *Micro.Eng.*, 88, 1124 (2011).
- [22]. B.T. Phan, J. Lee, Effects of interfacial oxygen-deficient layer on resistance switching in Cr-doped $SrTiO_3$ thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 222906 (2008).
- [23]. B.T. Phan, Non-adiabatic small polaron tunneling conduction in reduced Cr-doped $SrTiO_{3-\delta}$ thin films, *J. Lee, Appl. Phys. Lett.* 94, 232102 (2009).
- [24]. B.T. Phan, N.C. Kim, J. Lee, Ac conductivity of Cr-doped $SrTiO_3$ thin films, *J. Kor. Phys. Soc.*, 54, 873 (2009).
- [25]. B.T. Phan, Taekjib Choi, A. Romanenko, J. Lee, Hopping and trap controlled conduction in Cr-doped $SrTiO_3$ thin films, *Solid-State Electronics*. 75, 43 (2012).
- [26]. Y.S. Zou, Y.C. Zhang, D. Lou, H.P. Wang, L. Gu, Y.H. Dong, K. Dou, X.F. Song, H.B. Zeng, Structural and optical properties of WO_3 films deposited by pulsed laser deposition, *J. Alloys and Compounds.*, 583, 465 (2014).