

Ảnh hưởng của chiều dày màng lên đặc trưng đảo điện trở thuận nghịch của màng mỏng CrO_x

- **Phạm Kim Ngọc**
- **Phan Bách Thắng**
- **Trần Cao Vinh**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 28 tháng 08 năm 2015, nhận đăng ngày 06 tháng 05 năm 2016)

TÓM TẮT

Trong công trình này chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của chiều dày màng lên cấu trúc, hình thái học và tính chất đảo điện trở thuận nghịch của màng mỏng CrO_x được chế tạo bằng phương pháp phun xạ phản ứng magnetron cao áp một chiều (Dc-sputtering). Các kết quả khảo sát phổ tán xạ Raman và phổ dao động hồng ngoại FTIR cho thấy màng mỏng CrO_x lắng đọng ở nhiệt độ phòng có thành phần hợp thức đa pha, gồm Cr_2O_3 , CrO_2 , Cr_8O_{21} ... Khi chiều dày màng mỏng CrO_x thay đổi từ 30 nm đến 500 nm, cường

độ các đỉnh dao động liên quan đến pha Cr_2O_3 tăng lên đáng kể, chứng tỏ có sự ưu tiên phát triển pha bền Cr_2O_3 so với các pha khác. Kết quả FESEM xác nhận hình thái học của màng mỏng CrO_x có mật độ lỗ xốp giảm và xếp chặt hơn khi chiều dày của màng tăng. Đặc trưng đảo điện trở của các màng mỏng CrO_x khác nhau về chiều dày trong cấu trúc $\text{Ag}/\text{CrO}_x/\text{FTO}$ đều thể hiện dạng lưỡng cực. Tỷ số đảo điện trở đạt giá trị cao nhất ở màng CrO_x dày 100 nm và có xu hướng giảm khi chiều dày màng mỏng CrO_x tăng.

Từ khóa: đảo điện trở, chiều dày, oxide crôm, RRAM

MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, công nghệ thông tin và vi điện tử là những lĩnh vực có sự tiến bộ vượt bậc và có sức ảnh hưởng rất lớn đến đời sống xã hội. Các thiết bị công nghệ với bộ nhớ có dung lượng lớn và truy cập với tốc độ cao dường như đã trở thành nhu cầu tất yếu đối với mỗi người. Chính vì lý do đó, đã có nhiều thế hệ bộ nhớ điện tử đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi. Bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên (random access memory - RAM) bao gồm hai loại chính: khả biến (volatile) và không khả biến (non-volatile). 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. Có 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 các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [1-2]. Tuy nhiên, mỗi loại bộ nhớ đều có những ưu và khuyết điểm riêng. 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 là không khả biến và tích hợp tốt hơn so với công nghệ hiện tại. Bộ nhớ RRAM có cấu trúc đơn giản, dễ chế tạo, đáp ứng nhanh, mật độ tích hợp cao, và

khả năng tương thích tốt với các oxide kim loại trong công nghệ bán dẫn (CMOS) [1-2]. Do đó, việc tìm kiếm các vật liệu mới nhằm ứng dụng trong RRAM là điều cần thiết. Nhiều oxide của kim loại chuyển tiếp có khả năng chuyển đổi điện trở thuận nghịch như ZnO, TiO₂, NiO, HfO₂, WO_x, CuO... đã được công bố [3-6].

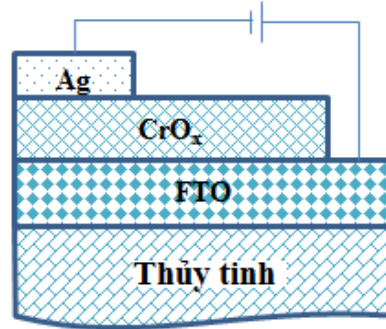
Gần đây, các công trình nghiên cứu của chúng tôi cho thấy vật liệu oxide crôm cũng thể hiện tính chất đảo điện trở thuận nghịch dưới tác dụng của điện trường ngoài và có tiềm năng ứng dụng trong bộ nhớ RRAM [7-8]. Để tiếp nối và mở rộng các khảo sát của mình, trong phạm vi bài báo này, chúng tôi chế tạo lớp CrO_x có chiều dày từ 30 – 500 nm nhằm khảo sát ảnh hưởng của chiều dày màng lên cấu trúc, hình thái bề mặt, và quá trình đảo điện trở thuận nghịch của màng mỏng CrO_x, từ đó, tìm ra mối liên hệ giữa chiều dày lớp oxide crôm và các đặc điểm của quá trình đảo điện trở thuận nghịch của màng mỏng CrO_x để hướng đến ứng dụng trong bộ nhớ RRAM.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Màng mỏng CrO_x được chế tạo bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron cao áp một chiều (Dc-sputtering) từ bia kim loại Cr (MTI – USA, 99,95 %) trong hỗn hợp khí 6 % O₂ và 94 % Ar. Công suất phún xạ là 90 W, khoảng cách bia để là 4 cm và áp suất lắng đọng màng mỏng là 7 mTorr. Các màng mỏng CrO_x được lắng đọng trên đế dẫn điện trong suốt FTO ở nhiệt độ phòng và chiều dày màng thay đổi theo thời gian lắng đọng. Tiếp theo, lớp điện cực đỉnh bằng kim loại Ag được phủ lên màng CrO_x/FTO bằng phương pháp phún xạ magnetron DC trong môi trường khí Argon ở áp suất 7 mTorr tại nhiệt độ phòng, có chiều dày là 100 nm. Chiều dày màng CrO_x được kiểm tra bởi hệ đo chiều dày Dektak 6M stylus profiler. Phổ tán xạ Raman và phổ dao động hồng ngoại FTIR được khảo sát tương ứng bởi hệ Renishaw invia Raman microscope với bước sóng kích thích 532 nm và hệ Bruker Tensor II. Hình thái bề mặt CrO_x/FTO được khảo

sát bằng phương pháp FESEM với hệ S4800 Hitachi.

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 → -1,5 V → 0 → +2 V → 0.

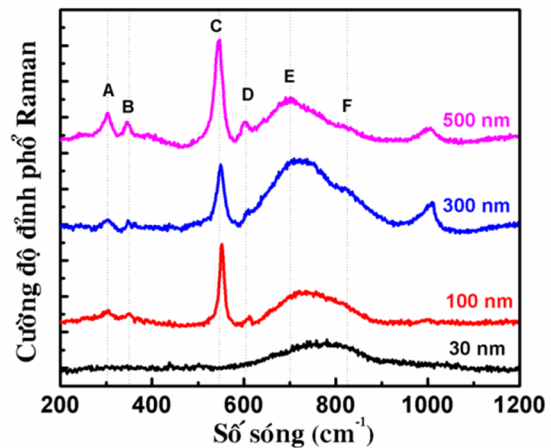


Hình 1. Sơ đồ khảo sát đặc trưng đảo điện trở của cấu trúc Ag/CrO_x/FTO

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc của màng mỏng CrO_x

Các màng mỏng oxide crôm với các chiều dày thay đổi từ 30 nm đến 500 nm được khảo sát phổ tán xạ Raman ở nhiệt độ phòng. Kết quả phổ Raman được trình bày trong Hình 2.



Hình 2. Phổ Raman của màng mỏng CrO_x có các chiều dày khác nhau

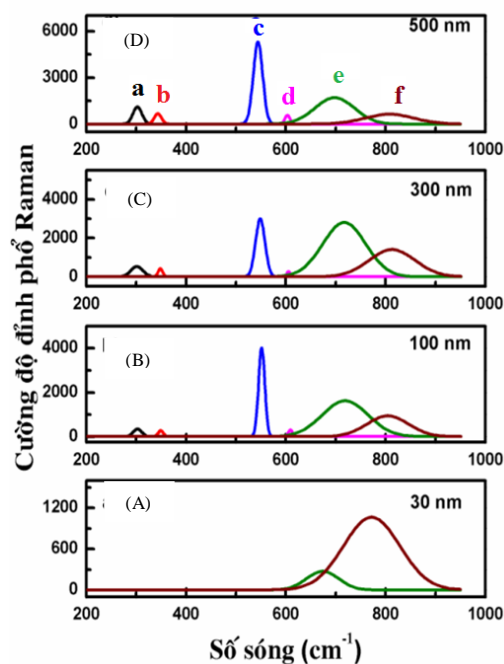
Bảng 1. Thống kê các dao động Raman của màng mỏng CrO_x với các chiều dày khác nhau

Màng mỏng	Dao động						Tỷ số cường độ	
Ký hiệu	a	b	c	d	e	f	e/c	f/c
Chiều dày	Cr ₂ O ₃ (A _{1g})	Cr ₂ O ₃ (E _g)	Cr ₂ O ₃ (A _{1g})	Cr ₂ O ₃ (E _g)	CrO ₂ (B _{2g})	Cr ₈ O ₂₁ (E _g)	CrO ₂ (B _{2g}) / Cr ₂ O ₃ (A _{1g})	Cr ₈ O ₂₁ (E _g)/ Cr ₂ O ₃ (A _{1g})
30 nm	-	-	-	-	673	277	-	-
100 nm	302	349	551	609	719	804	3.5	0.7
300 nm	301	345	549	605	721	834	4.3	2.4
500 nm	302	343	544	603	697	808	1.3	0.6

Từ Hình 2 nhận thấy các màng mỏng CrO_x có chiều dày từ 30 nm đến 500 nm đều xuất hiện tín hiệu dao động Raman trong vùng 200–1000 cm⁻¹ và có sự khác biệt khá rõ ràng về số lượng và cường độ các đỉnh dao động. Khi chiều dày lớp CrO_x tăng, cường độ dao động các đỉnh A, B, C, D tăng, đồng thời dải dao động E – F có xu hướng giảm cường độ và thu hẹp lại. Để xác định rõ hơn sự thay đổi này, phổ Raman được phân tích chi tiết (fit) theo hàm Gaussian. Kết quả phân tích Gaussian được thể hiện trong Hình 3 và thống kê chi tiết trong Bảng 1. Ở màng CrO_x – 30 nm (Hình 3A) chỉ có xuất hiện dao động Raman ở vùng rộng khoảng 650–900 cm⁻¹, cường độ khá thấp. Kết quả fit vùng phổ này xuất hiện hai dao động E và F tương ứng với đặc trưng B_{2g} của pha CrO₂ và E_g của pha Cr₈O₂₁ [9-10]. Ở màng CrO_x – 30 nm vẫn chưa có xuất hiện bất kỳ dao động Raman nào liên quan đến pha Cr₂O₃.

Phổ Raman của các màng CrO_x chiều dày từ 100 nm – 500 nm đều xuất hiện các dao động từ a – f liên quan đến các pha Cr₂O₃, CrO₂ và Cr₈O₂₁ (Hình 3B – 3D). Các đỉnh a, b, c và d liên quan đến dao động của pha Cr₂O₃, trong đó đỉnh c có cường độ cao nhất là dao động đặc trưng A_{1g} của pha Cr₂O₃ [11-12]. So với màng CrO_x – 30 nm, ở màng CrO_x – 100 nm, ngoài các dao động e, f tương ứng với pha CrO₂, Cr₈O₂₁, đã có xuất hiện thêm các đỉnh của pha Cr₂O₃. Ở màng CrO_x – 300

nm có sự tăng nhẹ của pha CrO₂ và Cr₈O₂₁ so với các pha Cr₂O₃, cường độ đỉnh CrO₂ (B_{2g}) gấp 4,3 lần và cường độ đỉnh Cr₈O₂₁ gấp 2,4 lần so với Cr₂O₃ (A_{1g}). Tuy nhiên, khi chiều dày CrO_x tăng lên 500 nm thì pha Cr₂O₃ chiếm ưu thế với cường độ các dao động ở 302, 343, 544 và 603 cm⁻¹ tăng lên đáng kể; tỷ số cường độ CrO₂(B_{2g})/Cr₂O₃(A_{1g}) giảm 2,7 lần so với màng CrO_x – 100 nm (Hình 3D).

**Hình 3.** Kết quả phân tích Gaussian của màng mỏng CrO_x theo các chiều dày khác nhau

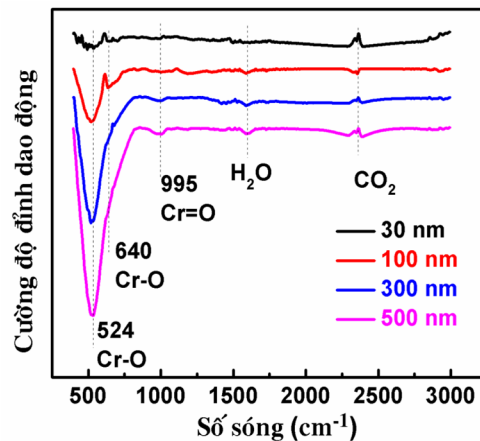
Các kết quả phân tích cho thấy màng mỏng CrO_x được lắng đọng ở nhiệt độ phòng có thành phần và tỷ lệ các pha thay đổi lớn theo chiều dày từ 30 – 500 nm. Trong đó, pha Cr_2O_3 càng có xu hướng ưu tiên phát triển khi chiều dày màng càng tăng.

Chúng tôi tiếp tục khảo sát các dao động hồng ngoại của màng mỏng CrO_x bằng phương pháp FTIR trong vùng từ 400 – 3000 cm^{-1} . Kết quả phổ FTIR được trình bày trong Hình 4. Bên cạnh các đỉnh dao động liên quan đến màng mỏng CrO_x xuất hiện trong vùng số sóng từ 300 – 1000 cm^{-1} , phổ còn có các đỉnh dao động khác ở khoảng 2354 – 2387 cm^{-1} và 1610 cm^{-1} tương ứng với dao động bất đối xứng (asymmetry) và dao động biến dạng (deformation) của các phân tử CO_2 và H_2O hấp thụ trên bề mặt [13-14].

Đỉnh dao động có cường độ lớn nhất ở 535 cm^{-1} đặc trưng cho dao động Cr – O song song với trục c của cấu trúc Cr_2O_3 [15-16]. Đỉnh dao động ở 640 cm^{-1} có cường độ nhỏ liên quan đến dao động kéo căng (stretching) của liên kết Cr – O trong Cr_2O_3 . Bên cạnh đó, màng mỏng CrO_x còn có đỉnh dao động ở khoảng số sóng 995 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo căng bất đối xứng của liên kết Cr – O trong pha CrO_2 hoặc CrO_3 [17]. Từ phổ FTIR có thể thấy cường độ dao động của liên kết Cr – O trong Cr_2O_3 ở 535 cm^{-1} tăng tỷ lệ thuận với chiều dày màng chứng tỏ có sự tăng cường sự hình thành hợp thức Cr_2O_3 . Điều này khá phù hợp với các kết quả phân tích phổ Raman ở trên.

Ngoài ra, các dao động ở khoảng số sóng 400 cm^{-1} và 613 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động Cr – O của pha tinh thể Cr_2O_3 trong màng mỏng CrO_x vẫn chưa xuất hiện chứng tỏ màng mỏng có cấu trúc vô định hình [15, 17]. Điều này cũng phù hợp với kết quả khảo sát cấu trúc tinh thể sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X (không được trình

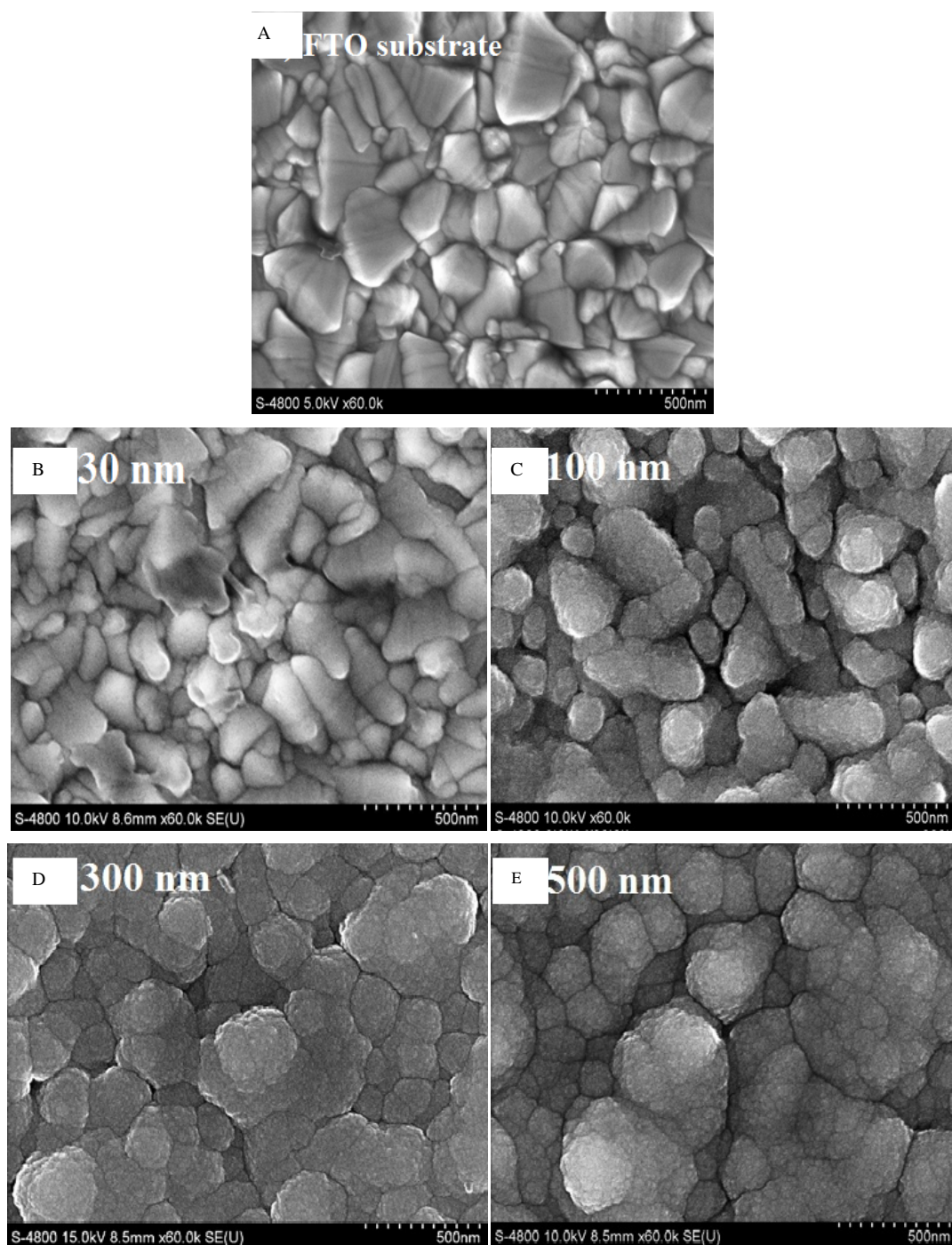
bày ở đây): không tồn tại đỉnh nhiễu xạ. Một số công trình nghiên cứu về màng mỏng oxide crôm được chế tạo bằng phương pháp phun xạ đạt được cấu trúc tinh thể khi sử dụng công suất phun xạ lớn và nhiệt độ lắng đọng cao [18-19]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo các màng mỏng CrO_x ở nhiệt độ phòng với công suất phun xạ thấp.



Hình 4. Phổ FTIR của màng mỏng CrO_x với các chiều dày khác nhau

Hình thái học trên bề mặt màng mỏng CrO_x

Ảnh FESEM của màng mỏng CrO_x có chiều dày lần lượt là 30, 100, 300 và 500 nm được lắng đọng trên đế FTO được thể hiện tương ứng trong Hình 5B – E. Do màng CrO_x – 30 nm (Hình 5B) có chiều dày khá mỏng nên màng có hình thái bề mặt tương tự như bề mặt đế FTO (Hình 5A). Ở màng mỏng CrO_x – 100 nm, bề mặt màng gồm các hạt định hướng ngẫu nhiên và có nhiều lỗ xốp xen kẽ (Hình 4C). So với CrO_x – 100 nm vẫn còn cấu trúc xốp, các màng CrO_x – 300 nm và CrO_x – 500 nm có bề mặt khá xếp chặt với mật độ biên hạt giảm đáng kể. Kết quả ảnh FESEM chứng tỏ hình thái bề mặt của màng mỏng CrO_x thay đổi theo chiều dày lớp màng CrO_x .



Hình 4. Ảnh FESEM của (A) đế FTO và màng mỏng CrO_x với các chiều dày khác nhau (B-E)

Đặc trưng đảo điện trở

Hình 5 trình bày đặc trưng dòng – thế của các màng mỏng CrO_x có chiều dày từ 30 – 500 nm trong cấu trúc $\text{Ag}/\text{CrO}_x/\text{FTO}$ với 100 lần quét thế theo quy trình $0 \rightarrow -1,5 \text{ V} \rightarrow 0 \rightarrow +2 \text{ V} \rightarrow 0$ dưới dạng đồ thị log (I) – V. Đặc trưng đảo điện trở thuận nghịch xuất hiện trong tất cả các màng mỏng CrO_x 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 điện trở theo chiều ngược lại từ LRS sang HRS chỉ xuất hiện khi áp điện thế dương vào điện cực đáy FTO. Các giá trị điện áp hoạt động $-V_{\max} = 1,5 \text{ V}$ và $+V_{\max} = 2 \text{ V}$ phù hợp với yêu cầu về điện thế hoạt động ($\leq \pm 3 \text{ V}$) của linh kiện điện tử. Quá trình đảo điện trở của các màng CrO_x từ 30 – 300 nm khá ổn định sau 100 vòng lặp, giá trị thế thiết lập (V_{set}) ổn định $\sim -0,5 \text{ V}$ trong khi giá trị thế tái thiết lập (V_{reset}) dao động trong một khoảng $\Delta \sim 0,5 \text{ V}$ từ 1,3 – 1,8 V (Hình 5A – C). Ở màng $\text{CrO}_x - 500 \text{ nm}$, cấu trúc vẫn thể hiện quá trình đảo điện trở, tuy nhiên giá trị dòng điện biến đổi khá lớn sau 100 vòng lặp, thế V_{set} không rõ ràng và khó xác định (Hình 5C).

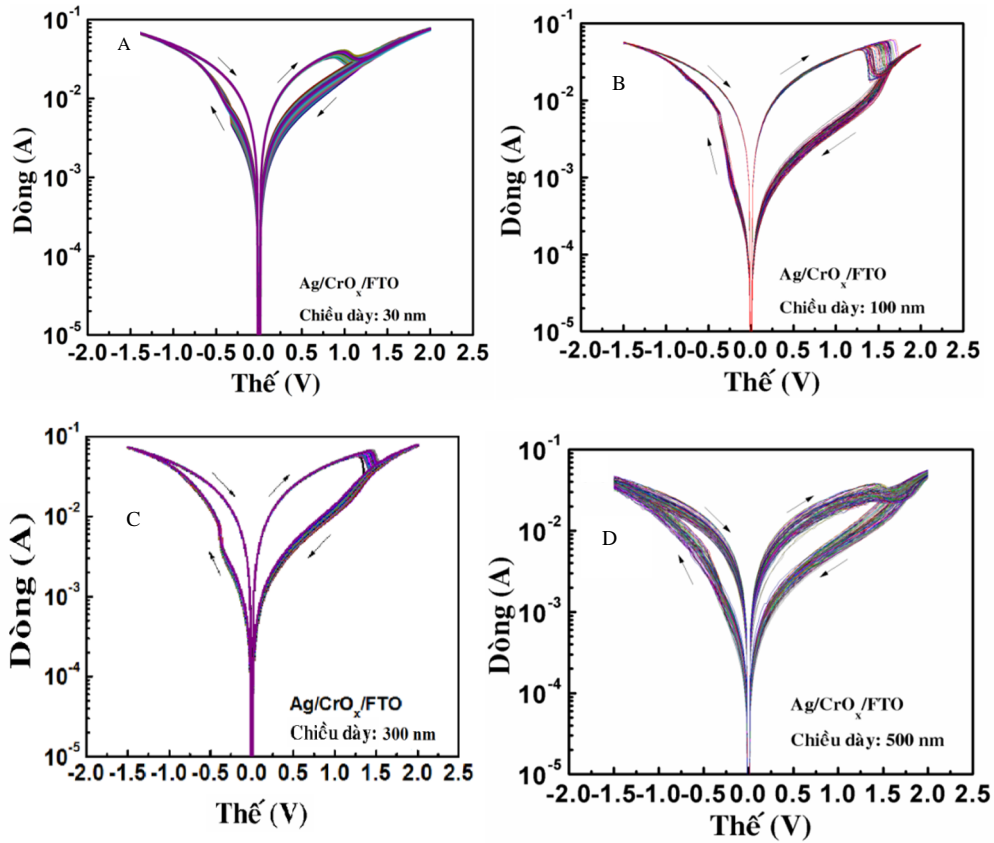
Hình 6 mô tả sự phân bố của giá trị điện trở tương ứng với trạng thái HRS và LRS của các màng mỏng CrO_x theo các chiều dày 30, 100, 300 và 500 nm thu được tại điện áp $+0,2 \text{ V}$. Giá trị R_{HRS} có sự thay đổi rất lớn theo chiều dày các màng: thấp nhất ở màng $\text{CrO}_x - 30 \text{ nm}$ ($\sim 70 \Omega$), sau đó tăng dần ở $\text{CrO}_x - 300 \text{ nm}$ ($\sim 135 \Omega$), tiếp theo là $\text{CrO}_x - 500 \text{ nm}$ ($\sim 220 \Omega$) và lớn nhất ở màng $\text{CrO}_x - 100 \text{ nm}$ ($\sim 350 \Omega$). Ngược lại, giá trị điện trở ở LRS khá ổn định ở các màng $\text{CrO}_x - 30, 100$ và 300 nm , R_{LRS} gần như không thay đổi,

đạt giá trị khoảng 22Ω . Ở màng 500 nm, giá trị LRS lại tăng lên và đạt khoảng 50Ω .

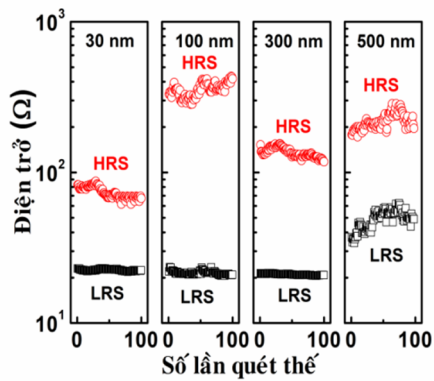
Trong công bố trước, chúng tôi đã xác định được cơ chế đảo điện trở thuận nghịch của màng CrO_x trong cấu trúc $\text{Ag}/\text{CrO}_x/\text{FTO}$ thông qua quá trình hình thành/ đứt gãy của các kênh dẫn Ag (filaments) theo phản ứng oxy hóa – khử điện hóa Ag dưới tác dụng của điện trường ngoài [8]. Dựa vào cơ chế trên, sự biến đổi của các giá trị R_{HRS} và R_{LRS} được chúng tôi lý giải như sau: giá trị điện trở R_{LRS} được quyết định do số lượng và mật độ của các kênh dẫn Ag được hình thành khi thiết lập trạng thái từ HRS \rightarrow LRS. Ở màng $\text{CrO}_x - 500 \text{ nm}$ có cấu trúc khá xếp chặt, ít biên hạt, kích thước hạt lớn (theo ảnh FESEM – Hình 4B và 4E) gây khó khăn cho việc hình thành các kênh dẫn Ag nên mật độ các kênh dẫn này ít và giá trị R_{LRS} lớn hơn so với các màng $\text{CrO}_x - 30, 100$ và 300 nm .

Mặt khác, giá trị điện trở ở trạng thái HRS là do dòng dẫn nội tại trong cấu trúc sau khi các kênh dẫn Ag bị đứt gãy một phần hoặc đứt gãy hoàn toàn. Vì vậy, giá trị của HRS phụ thuộc chủ yếu vào cấu trúc tinh thể của màng mỏng. Ở màng mỏng $\text{CrO}_x - 100 \text{ nm}$, so với các chiều dày khác, cấu trúc màng tương đối xốp, nhiều sai hỏng và mật độ biên hạt lớn (Hình 4C) nên giá trị R_{HRS} cao nhất.

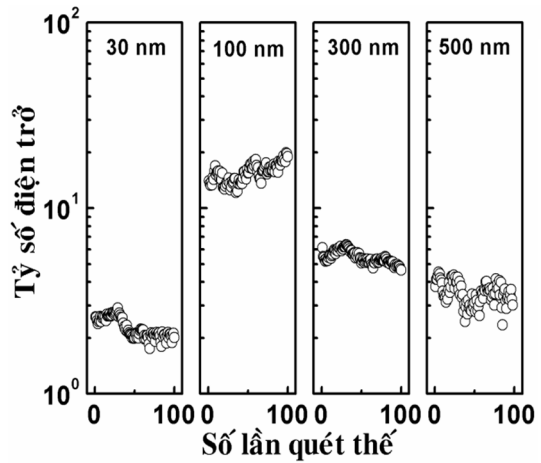
Từ các giá trị R_{LRS} và R_{HRS} ở Hình 6, độ rộng cửa sổ điện trở (hay tỷ số điện trở) được tính toán theo công thức $(R_{\text{HRS}} - R_{\text{LRS}}) / R_{\text{LRS}}$ và được thể hiện trong Hình 7. Cửa sổ điện trở của màng 100 nm lớn nhất với khoảng 15 lần; giảm dần ở màng 300 nm (~ 8 lần), 500 nm (~ 5 lần) và cuối cùng là 30 nm (~ 3 lần). Có thể thấy rằng giá trị cửa sổ điện trở của cấu trúc $\text{Ag}/\text{CrO}_x/\text{FTO}$ với chiều dày lớp $\text{CrO}_x - 100 \text{ nm}$ có thể thích hợp cho việc ứng dụng trong bộ nhớ thay đổi điện trở RRAM.



Hình 5. Đặc trưng I – V của màng mỏng CrO_x theo các chiều dày khác nhau



Hình 6. Giá trị điện trở ở trạng thái HRS và LRS của các màng mỏng CrO_x ở thế đọc tại 0,2 V



Hình 7. Giá trị tỷ số điện trở của màng mỏng CrO_x theo các chiều dày khác nhau

KẾT LUẬN

Cấu trúc Ag/CrO_x/FTO với chiều dày màng mỏng CrO_x thay đổi từ 30 – 500 nm đã được khảo sát về cấu trúc, hình thái học bề mặt và tính chất đảo điện trở thuận nghịch. Các kết quả khảo sát cho thấy rằng khi chiều dày màng càng tăng có sự thay đổi tỷ lệ các pha trong thành phần hợp thức theo xu hướng ưu tiên phát triển pha Cr₂O₃ đồng thời cấu trúc màng càng có xu hướng ít sai hỏng và xếp chặt hơn. Các khảo sát đặc trưng I – V chứng tỏ chiều dày màng có ảnh hưởng rất lớn

đến giá trị R_{HRS}, R_{LRS}, giá trị và độ biến đổi của tỷ số đảo điện trở. Trong khoảng chiều dày của màng mỏng CrO_x được khảo sát từ 30 – 500 nm thì màng CrO_x – 100 nm thể hiện tỷ số đảo điện trở lớn nhất, có thể hướng đến ứng dụng trong bộ nhớ điện tử không khả biến.

Lời cảm ơn: Nội dung nghiên cứu trong bài báo được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ quốc gia (NAFOSTED - 103.02-2012.50).

Effects of the thickness on resistive switching characteristics of CrO_x thin films

- **Pham Kim Ngoc**
- **Phan Bach Thang**
- **Tran Cao Vinh**

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

In this study, we have investigated influences of the thickness on the structure, surface morphology and resistive switching characteristics of CrO_x thin films prepared by using DC reactive sputtering technique. The Raman and FTIR analysis revealed that multiphases including Cr₂O₃, CrO₂, Cr₃O₂... phases coexist in the microstructure of CrO_x film. It is noticed that the amount of stoichiometric

Cr₂O₃ phase increased significantly as well as the surface morphology were more visible with less voids and more denser particles with larger thickness films. The Ag/CrO_x/FTO devices exhibited bipolar resistive switching behavior and high reliability. The resistive switching ratio has decreased slightly with the thickness increments and was best achieved at CrO_x – 100 nm devices.

Key words: Chromium oxide, resistive switching, RRAM, thickness

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot, Redox-based resistive switching memories – nanoionic mechanisms, prospects, and challenges, *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]. A. Chen, S. Haddad, Y.C. Wu, Z. Lan, T.N. Fang, S. Kaza, Switching characteristics of metal-insulator-metal resistive memory, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 123517 (2007).
- [4]. C.Y. Lin, C.Y. Wu, C. Hu, T.Y. Tseng, Bistable resistive switching in Al₂O₃ memory thin films, *J. Electrochem. Soc.*, 154, G189 (2007).

- [5]. 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 thick ZnO/Cu/ZnO multilayer structure, *J. Korean Phys. Soc.*, 60, 1087 (2012)
- [6]. 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).
- [7]. S.C. Chen, T.C. Chang, S.Y. Chena, C.W. Chen, S.C. Chen, S.M. Sze, M.J. Tsai, M.J. Kao, F.S. Yeh, Bipolar resistive switching of chromium oxide for resistive random access memory, *Solid-State Electronics*, 62, 1, 40-43 (2011).
- [8]. P.K. Ngoc, D.T.B. Tam, T.T.K. Hanh, T.C. Vinh, N.V. Hieu, S.S. Kim, S. Maenosono, P.B. Thang, Different directions of switching of chromium oxide thin films, *Journal Of Electronic Materials*, 43, 7, 2747-2753 (2014).
- [9]. O. Monnereau, L. Tortet, C.E.A. Grigorescu, D. Savastrua, C.R. Iordanescu, F. Guinneton, R. Notonier, A. Tonetto, T. Zhang, I.N. Mihailescu, D. Stanoi, H.J. Trodahl, Chromium oxides mixtures in PLD films investigated by Raman spectroscopy, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 12, 8, 1752 – 1758 (2010).
- [10]. M.N. Iliev, A.P. Litvinchuk, H.G. Lee, C.W. Chu, A. Barry, J.M. D. Coey, Raman spectroscopy of ferromagnetic CrO₂, *Physical Review B*, 60, 1, 33–36 (1999).
- [11]. J. Mougín, T. Le Bihan, G. Lucazeau, High-pressure study of Cr₂O₃ obtained by high-temperature oxidation by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62, 553–563 (2001).
- [12]. T.Yu, Z.X. Shen, J. He, W.X. Sun. S.H. Tang, J.Y. Lin, Phase control of chromium oxide in selective microregions by laser annealing, *Journal of Applied Physics*, 93, 3591 (2003).
- [13]. A. Oancea, O. Grasset, E. Le Menn, O. Bollengier, L. Bezacier, S. Le Mouélic, G. Tobie, Laboratory infrared reflection spectrum of carbon dioxide clathrate hydrates for astrophysical remote sensing applications, *Icarus*, 221, 900–910 (2012).
- [14]. D.W. Whitea, R.M.E. Mastrapa, S.A. Sandford, Laboratory spectra of CO₂ vibrational modes in planetary ice analogs, *Icarus*, 221, 1032–1042 (2012).
- [15]. D. Renneke, D. Lynch, Infrared lattice vibrations and dielectric dispersion in single-crystal Cr₂O₃, *Physical Review*, 138, 2A, A530-A533 (1965).
- [16]. R. Guillamet, M. Lenglet, F. Adam, Reflectance spectroscopy of oxides films alpha-Cr₂O₃ and alpha-Fe₂O₃ on iron, *Solid State Communications*, 81, 8, 633-637 (1992).
- [17]. A.K. Mohamed, M.A. Khillia. Z.M. Hanafi, Infrared absorption of chromium trioxide and its suboxides, *Thermochimica Acta*, 54, 3 (1982).
- [18]. P. Hones, M. Diserens, F. Le'vy, Characterization of sputter-deposited chromium oxide thin films, *Surface and Coatings Technology*, 120–121, 277–283 (1999).
- [19]. X. Pang, K. Gao, H. Yang, L. Qiao, Y. Wang, A.A. Volinsky, Interfacial microstructure of chromium oxide coatings, *Advanced Engineering Materials*, 9, 7, 594-599 (2007).