

**Tính ch t c a màng m ng Pb(Zr,Ti)O₃
c ch t o b ng ph ng pháp l ng t h i hóa h c
h u c kim lo i dùng h th ng cung c p r n**



Tóm t t

Các màng m ng Pb(Zr,Ti)O₃ (vi t t t là PZT) c l ng t trên các Pt/SiO₂/Si b ng k thu t l ng t h i hóa h c h u c kim lo i dùng h th ng cung c p tr ng thái r n c i ti n kh n ng tái sinh c a quá trình l ng t . C ch t i u ch nh i u khi n hàm l ng chì c a màng m ng xu t hi n khi nhi t b ng 620°C. M c dù có c ch t i u ch nh, các màng PZT có dòng rò th p, m c cho có c ch t i u ch nh các màng PZT có dòng rò th p thu c ch khi t l pha tr n phân t c a ti n ch t u vào là $1 < Pb/(Zr + Ti) < 1.4$. C ch dòng rò c a t i n Pt/PZT/Pt là phát x Schottky v i cao hàng rào 1.36eV.

I. Gi i thi u

Các màng m ng Pb(Zr,Ti)O₃ (ký hi u là PZT) c ng d ng r ng rãi cho các b nh truy c p ng u nhiên s t i n (FRAM) và nhi u lo i c m bi n do tính ch t s t i n r t t t c a chúng [1]. C n ph i t c kh n ng tái sinh trong s l ng t màng m ng PZT và tính ch t i n n nh i v i màng có th ng d ng vào th c t . Tuy nhiên, s t ng tr ng các màng PZT ch t l ng cao b ng cách dùng k thu t l ng t h i hóa h c h u c kim lo i truy n th ng khó b i vì các ti n ch t h u c kim lo i r n d n d n b h ng theo th i gian nhi t s i b t c tính toán. kh c ph c v n này, trong nghiên c u này, chúng tôi dùng h cung c p r n [2] trong ó h n h p c a các ti n ch t h u c kim lo i r n c b t u th ng hoa trong bu ng t ng tr ng MOCVD. R t d i u khi n thành ph n tr ng thái khí c a ti n ch t v à

thu c s i u khi n h p ph n màng b ng cách dùng h cung c p tr ng thái r n [2].

Tính ch t i n c a các màng m ng PZT c ánh giá qua c tuy n dòng rò. i v i các màng m ng PZT, các mô hình khác nhau v hi n t ng d n i n ã c th o lu n. Nh ng mô hình này bao g m mô hình dòng gi i h n i n tích không gian và mô hình phát x Schottky [3,4]. Ng i ta ã bi t r ng trong tr ng h p c a màng m ng, s nh h ng c a b m t chuy n ti p v i các i n c c th ng l n h n nhi u so v i s nh h ng c a chính màng m ng và b m t chuy n ti p này chỉ ph i tính ch t d n i n. Tuy nhiên, quá trình ch t o khác nhau t o ra các màng khác nhau theo s sai h ng và m t h t t i i n và các tính ch t b m t chuy n ti p khác nhau. Trong nghiên c u này, chúng tôi t p trung vào c ch t i u ch nh trong s l ng t màng m ng PZT b ng cách dùng các h cung c p r n và ã xác nh c c tuy n dòng rò c a t i n màng m ng Pt/PZT/Pt b ng cách dùng mô hình phát x Schottky.

II. Quy trình th c nghi m

Màng m ng PZT c l ng t trên Pt(100nm)/SiO₂(100nm)/Si b ng cách dùng ph ng pháp MOCVD, dùng k thu t cung c p r n.

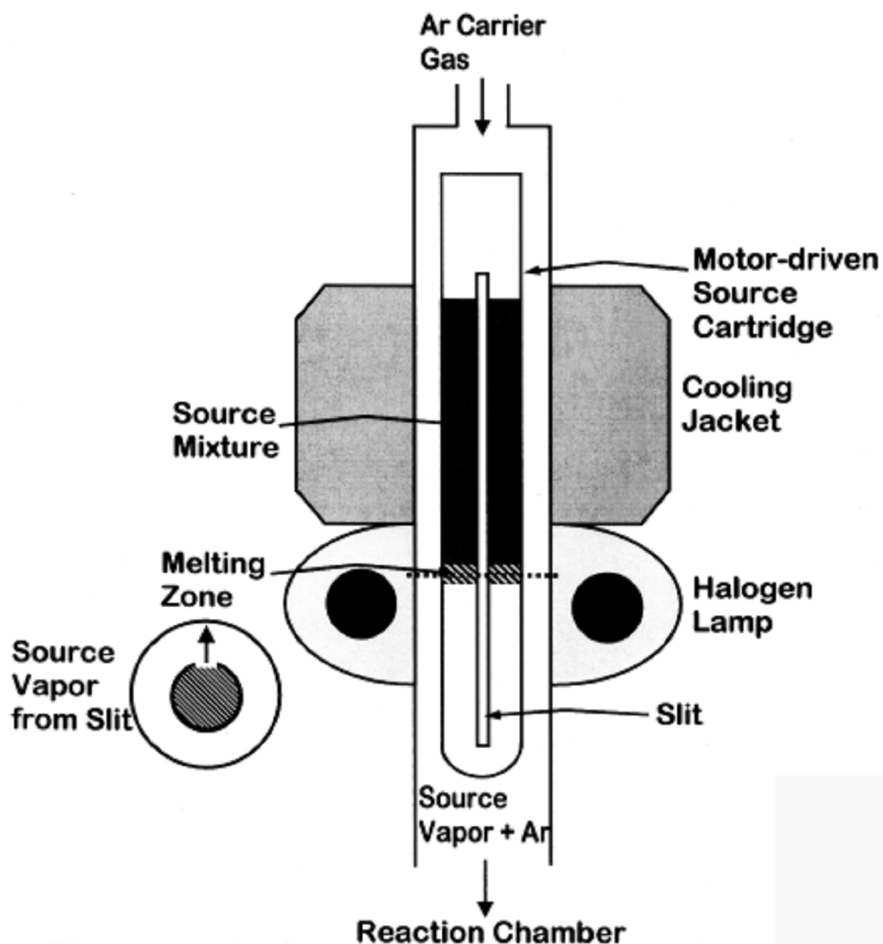


Fig. 1. A schematic diagram of the vaporizer used for the vaporization of the metal-organic precursors.

Hình 1 biểu diễn cấu trúc của hệ thống này. Trong quá trình hoạt động, nguyên chất cacbon kim loại được đưa vào một vùng nhiệt độ sôi chênh lệch nhiệt độ rất cao để cùng các phân tử halogen, vùng làm lạnh để làm lạnh và hệ thống này hoàn toàn. Vùng nung chảy dày khoảng 2mm để thể hiện sự gradient nhiệt độ rất cao và một lượng nhiệt độ không đồng đều qua khe hở để dòng trạng thái xác định các tính chất của kim loại.

$Pb(DPM)_2$, $Zr(DPM)_4$, và $Ti(OiPr)_2(DPM)_2$ được dùng như một tính chất nguỵ ẩn của Pb, Zr và Ti tương ứng. Argon áp suất cao (300scm) được dùng như là khí trơ để vận chuyển các kim loại. Khí O_2 áp suất cao (1000scm) được dùng như là chất oxy hóa. Nhiệt độ của quá trình hóa học và

các ng d n khí c gi 250°C tránh s ng ng t c a ti n ch t hóa h i trong khi cung c p.

Máy nhi u x tia X (XRD) c dùng xác nh tr ng thái và s nh h ng c a màng. Vi c u trúc c a màng m ng PZT c quan sát b ng cách dùng kính hi n vi i n t quét (SEM). Màng Pt c l ng t phún x m t chi u v i kích th c $1 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ c dùng nh các i n c c phía trên. Vi c o dòng rò c th c hi n trên màng m ng PZT b ng cách dùng ng h HP4140B pA nhi t trong kho ng t 30°C n 80°C. Trong su t quá trình o, phân c c đ ng c áp vào i n c c phía trên, trong khi ó i n c c b ch kim phía d i c n i t.

III. K t qu và th o lu n

Trong s l ng t màng m ng PZT, s i u khi n hàm l ng Pb r t quan tr ng b i vì t c l ng t c a PbO r t nh y v i nhi t l ng t [5]. Do ó hàm l ng chì trong h n h p ti n ch t c dùng nh là m t tham s quá trình chính trong thí nghi m này. T l phân t c a Pb/(Zr + Ti) trong h n h p ti n ch t là 2.2, 1.8, 1.4, và 1.0 trong khi t l Zr/(Zr + Ti) c c nh 0.3

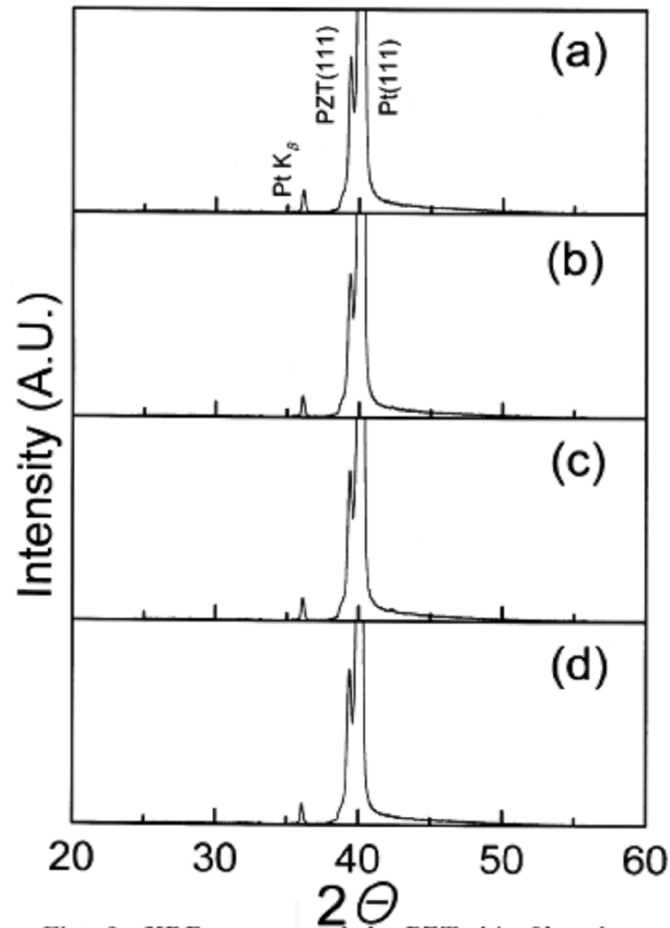


Fig. 2. XRD patterns of the PZT thin films for various Pb/(Pb+Ti) contents in the mixture: (a) 2.2, (b) 1.8, (c) 1.4, and (d) 1.0.

Hình 2 bi u di n s quét nhi u x tia X t $\theta - 2\theta$ i v i màng m ng PZT c l ng t 620°C và t s phân t Pb/(Zr + Ti) khác nhau. V trí và c ng c c i c a các nhi u x tia X cho th y các màng PZT có s nh h ng u tiên (111) và h u nh có k t tinh nh nhau b t k l ng t i n ch t Pb c cùng c p. M c dù v n nhi u x tia X c a màng c l ng t các nhi t th p 520°C không c th y ây, pha th hai, nó c xem là PbO t n t i khi t l phân t Pb/(Zr + Ti) l n h n 1.4. i u này phù h p t t v i c ch t i u ch nh c tìm th y t s l ng t tr ng thái h i c a màng m ng PZT b i các nhà nghiên c u khác [6]. Khi nhi t l ng t t ng, t l Pb/(Zr + Ti) c a màng gi m so v i h p ph n giàu Pb và tr thành h s t l ng khi nhi t l ng t cao h n 620°C, cho dù l ng Chì d . C ch t i u ch nh

này do t c gi i h p cao c a PbO không ph n ng và áp su t hóa h i PbO t ng i th p c a PZT.

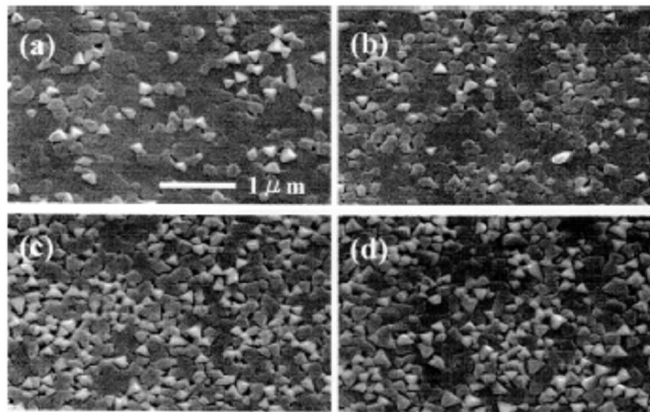


Fig. 3. SEM image of PZT thin films for various Pb/(Pb+Ti) content in mixture: (a) 2.2, (b) 1.8, (c) 1.4 and (d) 1.0.

Hình 3 bi u di n nh SEM c a màng m ng PZT c l ng t 620°C v i t l các phân t Pb/(Zr + Ti) khác nhau i v i h n h p nhiên li u. Các màng cho th y hình thái h c b m t hoàn toàn t ng t m c cho t s t l phân t u vào r t khác nhau c a các ti n ch t, m t l n n a cho th y c ch t i u ch nh c a quá trình l ng t . Hi n t ng này ch ng t r ng s l ng t màng m ng xu t hi n trong i u ki n cân b ng nhi t. T c hình thành màng kho ng 30Å/phút.

Ph hu nh quang tia X không cho th y s thay i áng k trong thành ph n c u trúc c a màng m ng PZT v i hàm l ng Pb đ trong h n h p ti n ch t. Tuy nhiên, chúng ta có th thu c màng m ng PZT v i dòng rò th p ch khi t l h n h p phân t trong kho ng $1 < \text{Pb} / (\text{Zr} + \text{Ti}) < 1.4$. S gi i h p c a PbO c h p th đ có th làm h ng tính ch t i n c a màng m ng PZT khi l ng ti n ch t Pb c cung c p đ .

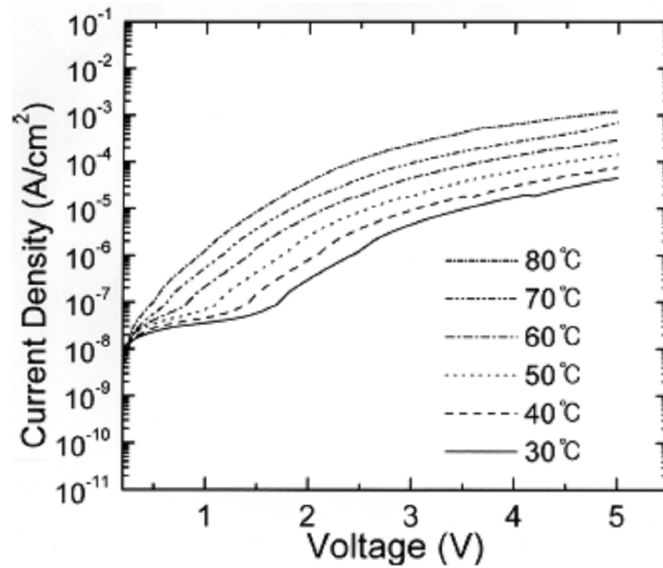


Fig. 4. $J_0 - V$ characteristics of the PZT thin films at different temperatures.

Hình 4 bi u di n ng cong c ng dòng rò (J_0) theo i n áp t vào (V) các nhi t khác nhau i v i t i n Pt/PZT/Pt có màng PZT dày 100nm i v i i n áp t vào lên n 5V, t ng ng v i c ng i n tr ng (E) $0.5MV/cm$. Ch ng h n trong vùng i n áp th p nh h n 1.5 V, i v i tr ng h p 30°C, J_0 h u nh không ph thu c vào V ngo i tr vùng i n áp r t th p. J_0 này là do s ph c h i i n môi c a màng PZT và không ph i dòng rò th c s , do ó, ch dòng rò trong vùng i n áp cao, ây J_0 t ng hoàn toàn tuy n tính v i i n áp phân c c, c xem xét làm rõ c ch d n. J_0 d i i n áp t vào qua t i n Pt / PZT / Pt có th c gi i thích b ng ph ng trình sau khi c ch d n Schottky c s d ng [7] ph ng trình

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(\frac{-\phi_0 + \beta E^{1/2}}{kT}\right) \quad (1)$$

ây A^* , ϕ_0 , k và β là h ng s Richardson hi u d ng, cao hàng rào th , h ng s Boltzmann và h s Schottky. xác nh c ch d n, chúng tôi dùng d li u trong hình 4 v th $\ln(J_0/T^2)$ theo $1000/T$ các i n áp t vào khác nhau trong hình 5.

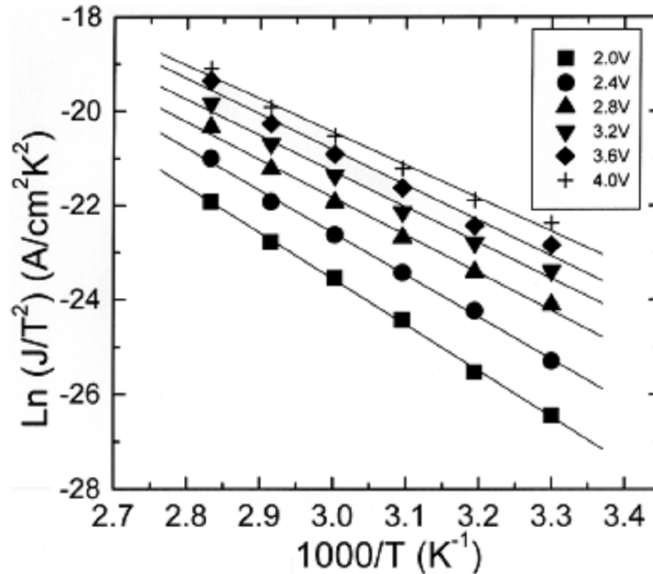


Fig. 5. $\ln(J_0/T^2)$ as a function of $1000/T$ for a Pt/PZT/Pt capacitor under applied voltages from 2.0 V to 4.0 V.

M i th cho th y m i liên h tuy n tính m i i n áp t vào. N ng l ng kích thích th ng c thu t đ c c a các ng cong nh th . Nh c bi u di n trong hình 5, khi t ng i n áp phân c c h s góc, r i n ng l ng kích ho t gi m. S ph thu c tr ng c a n ng l ng kích ho t b t ngu n t s gi m cao hàng rào c c m ng b i hi u ng nh i n r t c tr ng cho c ch đ n strotky. cao hàng rào thu c t s ngo i suy th n ng l ng kích ho t theo $E^{1/2}$ c a $E=0$ là 13,6eV. Giá tr này không hoàn toàn t ng ng v i s chênh l ch công thoát gi a Pt(5,1eV) và PZT(3,6eV), nó cho th y r ng cao hàng rào b nh h ng m nh b i các tr ng thái b m t.

IV. K t lu n

Các màng m ng PZT c l ng t thành công b ng cách dùng MOCVD và h th ng cung c p r n, c ch t i u ch nh xu th i n ho t ng và gi các t l ng thành ph n c a màng, b t lu n t s u vào c a các t i n ch t khi nhi t là 620°C. Màng c l ng t cho th y s nh h ng u tiên (111) và bao g m c các h t có đ ng ph ng và đ ng hình chóp. M c dù c ch t i u ch nh là hi u qu trên kho ng r ng c a thành ph n h n h p, tính ch t

i n n nh có th thu c ch trong kho ng t l h n h p phân t
 $1 < Pb/(Zr + Ti) < 1.4$. C ch dòng rò có th c gi i thích b ng cách dùng mô
hình phát x Schottky và cao hàng rào 1,36eV.

Tài li u tham kh o chính: Characterization of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films
Prepared by Metal-Organic Chemical-Vapor Deposition Using a Solid
Delivery System.

REFERENCES

- [1] G. H. Haertling, J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 414 (1991).
- [2] R. Hiskes, S. A. Dicarolis, J. L. Young, S. S. Laderman,
R. D. Jacowitz and R. C. Taber, Appl. Phys. Lett. **59**,
606 (1991).
- [3] J. F. Scott, C. A. Paz de Araujo, B. M. Melnick, L. D.
McMillian and R. Zuleeg, J. Appl. Phys. **70**, 382 (1994).
- [4] X. Chen, A. I. Kingon, L. Mantese, O. Auciello and K. Y.
Hsich, Integr. Ferroelectrics **3**, 259 (1993).
- [5] M. Okada, K. Tominaga, T. Araki, S. Katayama and Y.
Sakashita, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 718 (1990).
- [6] M. De Keijser, P. J. Van Veldhoven and G. J. M. Dormans,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **310**, 223 (1993).
- [7] W. Schottky, Z. Phys. **15**, 872 (1914).