

Tăng cường tính chất điện của màng ZnO pha tạp Al (AZO) bằng plasma hydro

•Phạm Hoài Phương

•Phạm Kiên Trung

•Trần Quang Trung

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG- HCM

(Bài nhận ngày 20 tháng 03 năm 2013, nhận đăng ngày 26 tháng 03 năm 2014)

TÓM TẮT

Màng mỏng dẫn điện trong suốt ZnO pha tạp Al đã được tạo bởi phương pháp phun xạ magnetron DC trên đế thủy tinh ở nhiệt độ 200°C. Sau khi lắng đọng các màng được xử lý plasma H₂ với công suất plasma là 200 mW/cm², nhiệt độ đến 200°C và thời gian xử lý plasma thay đổi từ 15 đến 60 phút. Tính chất quang, điện và cấu trúc màng được khảo sát theo thời gian xử lý plasma bằng phép đo phổ truyền qua UV - Vis, đo Hall, nhiễu xạ tia X. Từ giản đồ nhiễu

Từ khóa: Phun xạ magnetron, plasma hydro, nhiễu xạ tia X, phép đo Hall, in mặt trời màng mỏng

MỞ ĐẦU

Màng mỏng oxit dẫn điện trong suốt (TCOs) đã được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi trong chế tạo các linh kiện quang điện như: pin mặt trời, màn hình phẳng, cảm biến khí và cửa sổ thông minh [1]. Ngày nay, Màng mỏng oxit Indium pha tạp Thiếc (ITO) được sử dụng nhiều nhất trong công nghệ chế tạo các linh kiện điện tử. Tuy nhiên, lượng In₂O₃ trong tự nhiên không dồi dào do đó sự khan hiếm In₂O₃ tất yếu sẽ xảy ra kéo theo giá thành của các linh kiện tăng cao. Vì vậy, việc nghiên cứu tìm ra vật liệu có thể thay thế In₂O₃ có ý nghĩa cấp thiết. Màng Oxit Kẽm (ZnO) là bán dẫn loại n có vùng cấm quang học rộng và có cấu trúc tinh thể Wurtzite. Sự dẫn điện của màng ZnO thuần có được do các sai hỏng

xạ tia X chúng tôi thấy cấu trúc của màng không ảnh hưởng bởi plasma H₂ trong khi đó điện trở suất của màng giảm mạnh dưới tác động của plasma hydro. Bên cạnh đó dưới tác dụng của plasma H₂ làm cho màng tăng khả năng bền điện trong không khí. Độ truyền qua trung bình ở dải bước sóng 300-700 nm đạt 85%. Những kết quả này có ý nghĩa đáng kể khi áp dụng màng ZnO pha tạp Al làm điện cực cho pin mặt trời màng mỏng dựa trên vật liệu Silic vô định (a-Si:H).

nhiều xạ tia X, phép đo Hall, in mặt trời màng

riêng trong cấu trúc màng gồm các nút khuyết Oxy và Zn [2]. Tuy nhiên, độ dẫn và độ bền nhiệt của màng ZnO thuần không đủ để ứng làm điện cực trong suốt cho pin mặt trời [3]. Vì thế, màng mỏng ZnO được pha tạp để tăng cường độ dẫn điện cũng như độ bền. Các tạp chất được pha vào như Ga, In, Co, Al... chỉ với một lượng rất nhỏ đã làm thay đổi đáng kể tính chất điện của màng [4]. Đặc biệt, màng ZnO pha tạp Al đã và đang được nghiên cứu rộng rãi trong thời gian gần đây vì độ truyền qua cao, điện trở suất thấp, và bền trong plasma hydro [5].

Có nhiều phương pháp để tạo màng ZnO pha tạp Al như là: sol-gel [6], lắng đọng hơi hóa học [7], phun nhiệt phân [8], phun xạ magnetron

RF và phún xạ magnetron DC [9]. Trong các phương pháp chế tạo mỗi phương pháp có ưu, khuyết điểm riêng song với ưu điểm dễ vận hành, công nghệ rẽ tiền phương pháp phún xạ magnetron DC được sử dụng để tạo màng trong báo cáo này.

Có nhiều phương pháp xử lý màng sau khi tạo xong để nâng cao phẩm chất như là: ủ nhiệt trong chân không [10], ủ nhiệt trong N_2 , ủ nhiệt trong H_2 ... Các phương pháp này có khuyết điểm là mẫu phải nung trong nhiệt độ cao, thời gian kéo dài do đó không thể tạo màng trên đế dẻo, giá thành tạo màng cao. Trong khi đó plasma hydro trong hệ PECVD có thể nâng cao tính chất quang, điện của màng ZnO pha tạp Al (AZO) ở nhiệt độ thấp ($200^\circ C$), thời gian xử lý ngắn. Hơn nữa, trong quy trình chế tạo pin mặt trời màng mỏng trên vật silic vô định hình (a-Si:H) lớp AZO đóng vai trò điện cực quang cho nên cần phải có tính chất điện và quang tốt và là lớp chế tạo đầu tiên nên dưới tác động của plasma hydro mà nâng cao phẩm chất của màng thì sẽ phát huy tối đa ưu điểm của AZO trong quy trình chế tạo pin mặt trời bằng phương pháp PECVD. Để phù hợp với quy trình chế tạo pin mặt trời, là lý do chúng tôi chọn phương pháp xử lý bề mặt bằng plasma hydro từ hệ PECVD để nâng cao tính chất của màng AZO. Đây là phương pháp có tính đột phá trong quá trình nghiên cứu chế tạo màng AZO có phẩm chất tốt, giá thành rẽ áp dụng trong chế tạo linh kiện quang điện.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Màng mỏng AZO được chế tạo trên đế thủy tinh bằng phương pháp phún xạ magnetron DC với nhiệt độ để giữ không đổi ở $200^\circ C$. Bia phún xạ là bia gồm có thành phần 98% ZnO và 2% Al_2O_3 . Công suất phún xạ thay đổi từ 30W đến 80W, thời gian phún xạ được điều chỉnh sao cho các màng có độ dày bằng nhau. Áp suất buồng trong quá trình giải hấp đạt 5×10^{-5} torr và áp suất phún xạ giữ không đổi ở 5×10^{-3} torr. Để thủy tinh được rửa sạch với dung dịch NaOH và nước khử

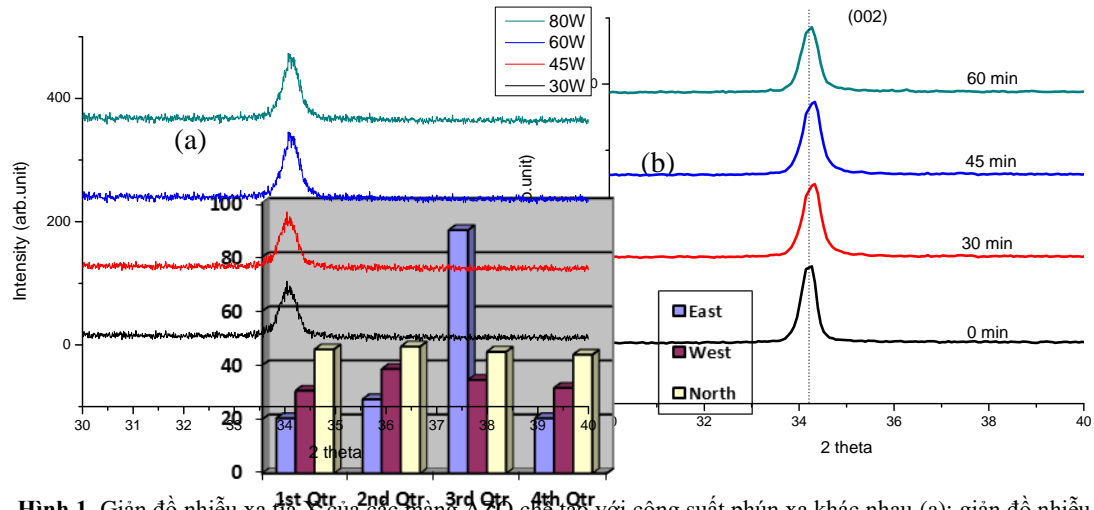
ion, rửa lại bằng nước khử ion, tiếp theo được đánh siêu âm với acetone sau cùng là sấy khô trong chân không. Tất cả màng được tạo với công suất phún xạ khác nhau đều được xử lý plasma hydro trong 30 phút. Màng có tính chất điện tốt nhất trong quá trình khảo sát theo công suất phún xạ được xử lý plasma hydro với thời gian thay đổi từ 15 phút đến 60 phút với công suất plasma và nhiệt độ để được giữ không đổi ở 200 mW/cm² và $200^\circ C$ tương ứng.

Cấu trúc màng được khảo bởi phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) có bức xạ Cu-K α (Diffractionmeter XD-5A). Tính chất quang, điện của màng được xác định bởi hệ đo phổ truyền qua UV-Vis có bước sóng từ 200nm đến 1100 nm (Jasco 550) và phép đo Hall.

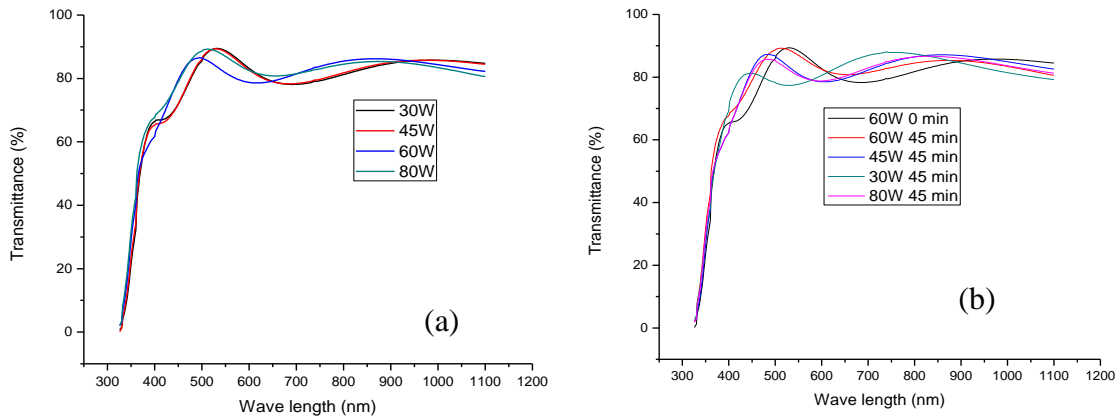
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc màng

Hình 1a là giản đồ nhiễu xạ tia X của các màng AZO được chế tạo với 4 công suất phún xạ khác nhau từ 30, 45, 60 và 80 W. Định nhiễu xạ đặc trưng của các màng này đều tại vị trí góc 2θ $34,5^\circ$ tương ứng với định hướng phát triển mạnh của mặt (002) và gần như không thay đổi khi công suất phún xạ thay đổi. Hình 1b là giản đồ nhiễu xạ tia X của các màng AZO trên đế thủy tinh trong cùng điều kiện công suất phún xạ 60W, cùng áp suất khí riêng phần Argon 5×10^{-3} torr nhưng được xử lý plasma hydro sau khi lắng đọng với thời gian thay đổi từ 30 phút đến 60 phút trong cùng công suất 200mW/cm². Từ Hình 1b, chúng tôi nhận thấy các màng AZO được xử lý plasma hydro với thời gian khác nhau nhưng vẫn duy trì kiểu cấu trúc tinh thể với định hướng phát triển ưu tiên mặt mạng (002) của màng AZO chưa xử lý, nói khác đi việc xử lý plasma hydro không ảnh hưởng tới cấu trúc màng đồng nghĩa với việc năng lượng của ion hydro bắn phá trong quy trình này không đủ để phá vỡ các liên kết chính (mạnh) hình thành nên các vi tinh thể trong mạng tinh thể của màng AZO.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các màng AZO chế tạo với công suất phún xạ khác nhau (a); giản đồ nhiễu xạ tia X của màng AZO (60W) được xử lý trong plasma Hydrotheo thời gian khác nhau từ 30-60 phút (b).



Hình 2. Phổ truyền qua UV-Vis của màng AZO theo công suất phún xạ trước (a) và sau (b) xử lý plasma hydro.

Tính chất quang của màng

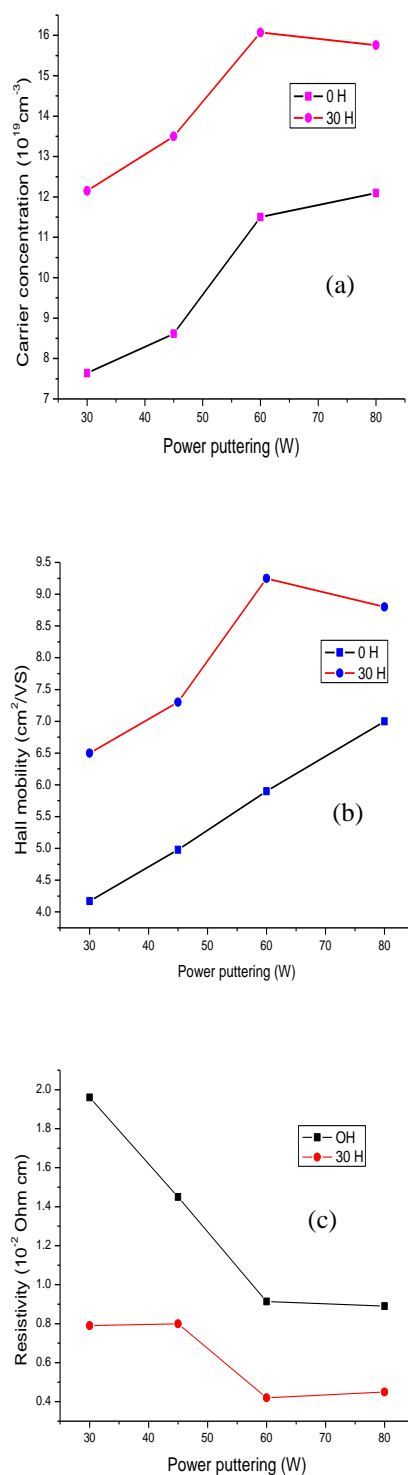
Hình 2 là phổ truyền qua UV-Vis của các màng AZO chế tạo với công suất phún xạ khác nhau trước (a) và sau (b) xử lý plasma hydro cho thấy các màng có độ truyền qua trung bình cao (85%) và việc xử lý plasma hydro dường như không làm thay đổi độ truyền qua, cũng như không làm dịch bờ hấp thụ của chúng. Nói khác đi việc xử lý plasma hydro không ảnh hưởng tới

tính chất quang của các màng AZO và vẫn giữ nguyên được độ truyền qua cao của chúng, một nhân tố quan trọng của điện cực TCO cần có để có thể ứng dụng chúng vào linh kiện quang-điện. Kết quả này cũng gián tiếp tái khẳng định quy trình xử lý plasma hydro không làm thay đổi cấu trúc của màng AZO như đã khảo sát và minh chứng được từ giản đồ nhiễu xạ tia X ở phần trên

Tính chất điện của màng

Theo nhiều tài liệu tham khảo [13-14] khi công suất phun xạ tăng (30W đến 60W), thông thường nồng độ hạt tải và độ linh động tăng do sự hình thành nút khuyết oxy và tăng kích thước hạt và được thể hiện rõ trong Hình 3 (đường biểu diễn màu đen). Tuy nhiên khi tăng công suất phun xạ trên 80 W thì tính chất điện của màng giảm có thể do sự bắn phá mạnh của các ion có động năng lớn làm giảm kính thước hạt, tạo nhiều biên hạt. Điều này thể hiện rõ qua cường độ đỉnh và độ bán rộng của định phổ nhiễu xạ tia X. Quá trình xử lý plasma hydro (30 phút) cho tất cả các màng phun xạ với công suất khác nhau đều có nồng độ hạt tải và độ linh động hạt tải tăng mạnh và đều (đường biểu diễn màu đỏ), kết quả là điện trở suất của các màng giảm đáng kể. Đặc biệt màng phun xạ với công suất 60 W có điện trở suất thấp nhất ($4,1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) tương ứng với độ linh động và nồng độ hạt tải lớn nhất ($9,25 \text{ cm}^2/\text{VS}$, $1,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Sự giảm điện trở suất của màng dưới tác động của plasma hydro có thể được giải thích như sau: sự giải hấp các nguyên tử O liên kết yếu tại biên hạt làm tăng độ linh động của hạt tải trong màng và hình thành các nút khuyết oxy trong mạng tinh thể của màng ZnO tạo ra các nguyên tử Zn ngoài mạng vì thế gia tăng nồng độ hạt tải [15] và sự hấp thụ các nguyên tử H là những tạp chất cho điện tử tự do đóng góp thêm vào việc giảm điện trở suất của màng [16-18]. Bên cạnh đó plasma hydro còn thụ động hóa bề mặt và các sai hỏng tại biên hạt, làm giảm quá trình tán xạ và bẫy các hạt tải tự do và tăng hiệu suất pha tạp Al [5].

Cơ chế này tương tự như các cơ chế xảy ra làm tăng nồng độ hạt tải và độ linh động trong quá trình ủ nhiệt màng AZO trong môi trường khí H_2 ở nhiệt độ cao [5,16].



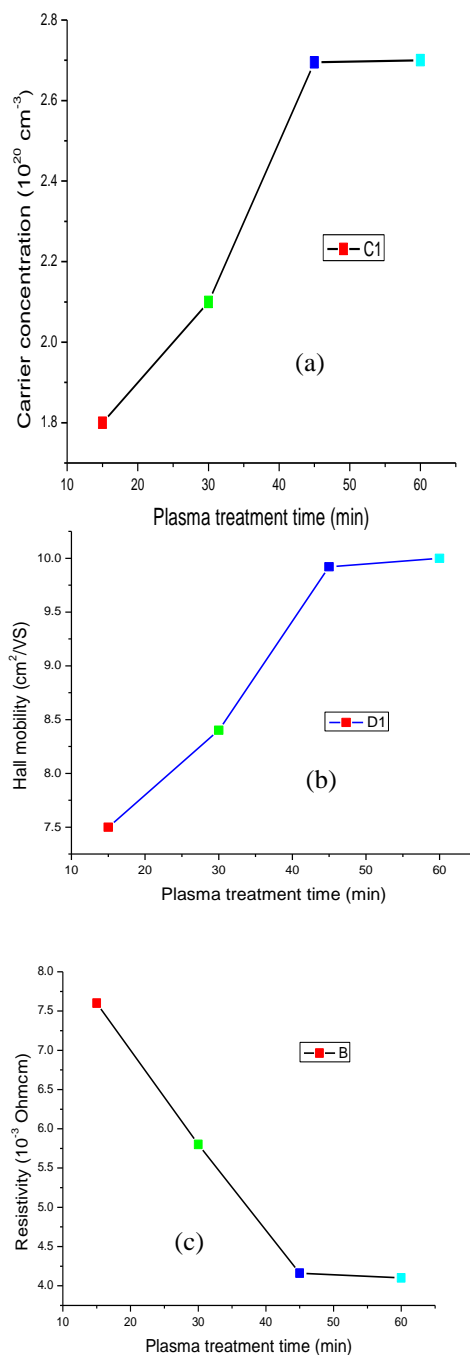
Hình 3. Sự phụ thuộc của nồng độ hạt tải (a), độ linh động (b), và điện trở suất, (c) của màng AZO theo công suất phun xạ trước và sau khi xử lý plasma hydro.

Khác biệt duy nhất là quá trình cung cấp năng lượng cho hydro là từ hiện tượng plasma kích thích khí ion hóa dẫn đến quy trình xử lý bằng plasma hydro có ưu điểm là nhiệt độ thấp, thời gian ngắn so với quy trình ủ nhiệt trong môi trường khí H₂ ở nhiệt độ cao.

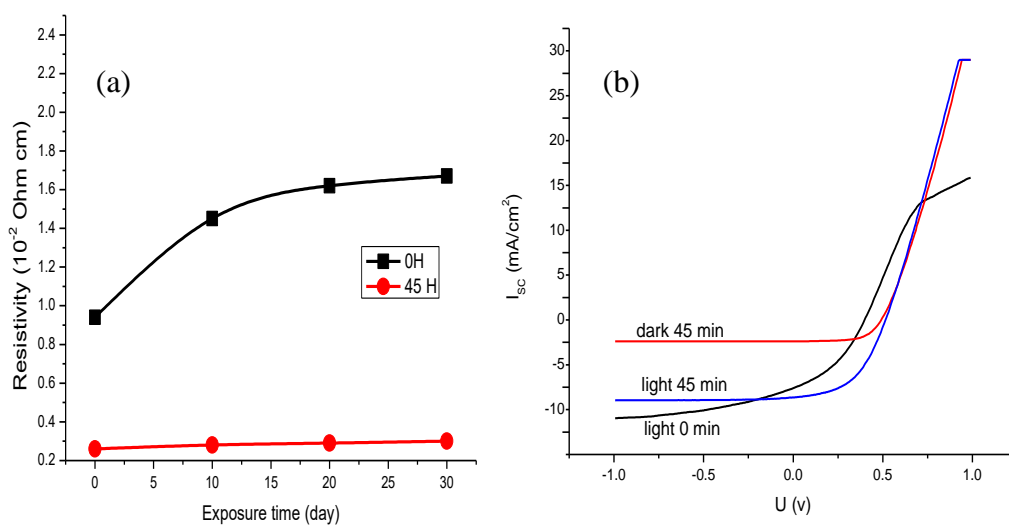
Để làm rõ ảnh hưởng của thời gian xử lý plasma hydro đến tính chất điện của màng AZO, chúng tôi chọn các màng chế tạo trong cùng điều kiện công suất phún xạ 60 W được xử lý plasma hydro với thời gian khác nhau (15 phút đến 60 phút) với công suất plasma và nhiệt độ để giữ không đổi 200mW/cm² và 200°C tương ứng.

Hình 4a, 4b cho thấy khi thời gian xử lý plasma hydro tăng từ 15 phút đến 45 phút nồng độ và độ linh động hạt tải tăng mạnh và đạt giá trị cực đại (2,6x10²⁰ cm⁻³ và 9,9 cm²/VS) ứng với 45 phút xử lý plasma hydro. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng thời gian xử lý plasma hydro lên đến 60 phút thì điện trở suất của màng thay đổi không đáng kể do đó việc kéo dài thời gian xử lý plasma là không cần thiết.

Bên cạnh đó, chúng tôi cũng khảo sát độ bền trong điều kiện tự nhiên theo thời gian của màng AZO trước và sau khi xử lý plasma hydro. Kết quả thu được màng AZO sau khi xử lý plasma hydro có độ ổn định điện trở suất cao hơn so với màng không xử lý plasma hydro (Hình 5a). Ngoài ra việc sử dụng màng AZO có và không có xử lý plasma hydro làm điện cực quang cho pin mặt trời bước đầu đã thu được một số kết quả đáng ghi nhận. Như chỉ ra ở Hình 5b giữa pin có lớp AZO được xử lý plasma và không xử lý plasma có sự khác biệt rõ rệt về thế mạch hở, dòng đoản mạch và hệ số lấp đầy. Pin có sử dụng lớp AZO được xử lý plasma có thế hở mạch V_{OC} (485mV), dòng đoản mạch I_{SC} lớn hơn (gần 10 mA) và có sự tách hạt tải tốt hơn. Các kết quả thí nghiệm và đáng ghi nhận này sẽ được nhóm nghiên cứu chúng tôi tập trung làm sáng tỏ trong các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 4. Điện trở suất (c), độ linh động (b), và nồng độ hạt (a) của màng AZO với thời gian xử lý plasma khác nhau.



Hình 5. Độ bền điện của màng AZO trước và sau xử lý plasma hydro (a); đặc trưng I-V của pin có điện cực quang AZO xử lý và không xử lý plasma hydro (b).

KẾT LUẬN

Màng dẫn điện trong suốt AZO chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron DC được xử lý plasma hydro bằng hệ PECVD với công suất plasma 200mW/cm^2 và nhiệt độ 200°C không đổi làm độ linh động hạt tải tăng từ $5,89 \text{ cm}^2/\text{VS}$ đến $9,92 \text{ cm}^2/\text{V}$, nồng độ hạt tải tăng từ

$1,14 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ đến $2,69 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, giảm mạnh điện trở suất của màng từ $9 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ đến $4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, và tăng độ bền điện của màng khi để trong điều kiện tự nhiên. Tuy nhiên, plasma hydro không làm thay đổi cấu trúc và tính chất quang của màng.

Enhancement of electrical properties of Al-doped ZnO thin films (AZO) by hydrogen plasma treatment

- Pham Hoai Phuong
- Pham Kien Trung
- Tran Quang Trung

University of Science, VNU-HCMC

ABSTRACT

Transparent and conductive Al-doped ZnO (AZO) films were prepared by magnetron sputtering at temperature 200°C onto glass substrate. The films were treated with hydrogen plasma at temperatures 200°C from 30 to 60 minutes with 200 mW/cm² power plasma. The optical, electrical and structural characteristics of the AZO coatings were analyzed as a function of the treatment time by spectrophotometry, Hall effects measurements, and X-ray diffraction. Results of X-ray diffraction analysis showed that the structure of the plasma-treated film

Key words: Magnetron sputtering, hydrogen plasma, X-ray diffraction, spectrophotometry, Hall effect measurements, thin film solar cell.

did not change compared to that of the as-deposited film. The electrical resistivity of the AZO films decreased after H₂ plasma treatment. The plasma treatment not only significantly decreased film resistivity but enhanced electrical stability as aging in air ambient. The average optical transmittance in the wave length range of 300 to 700 nm was 85%. These results were significant in application of AZO thin film as transparent electrode for a-Si:H based thin film solar cell prepared by PE-CVD method in next step.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. T. Söderström, F.J. Haug, X. Niquille, V. Terrazzoni, C. Ballif, A symmetric intermediate reflector for tandem micromorph thin film silicon solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 94, 1-3, (2009).
- [2]. S. Fay, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain, A. Shah, Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film solar cells: temperature induced morphological changes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 86, 385-397, (2005).
- [3]. J. Hüpkes, B. Recha, O. Kluth, T. Repmann, B. Zwaygardt, J. Muller, R. Drese, M. Wuttig, Surface textured MF-sputtered ZnO films for microcrystalline silicon-based thin-film solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90, 3054-3060, (2006).
- [4]. J.H.Lee, Effects of hydrogen incorporation and heat treatment on the properties of ZnO: Al films deposited on polymer substrate for flexible solar cell

- applications, *Curr. Appl. Phys.* 10, S515-S519, (2010).
- [5]. B.Y. Oh, M.C. Jeong, J.M. Myoung, Stabilization in electrical characteristics of hydrogen-annealed ZnO: Al films, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 7157-7161, (2007).
- [6]. K.E. Lee, M. Wang, E.J. Kim, S.H. Hahn, Structural, electrical and optical properties of solgel AZO thin films, *Curr. Appl. Phys.*, 9, 683-687, (2009).
- [7]. D. Kim, I. Yun, H. Kim, Fabrication of rough Al doped ZnO films deposited by low pressure chemical vapor deposition for high efficiency thin film solar cells, *Curr. Appl. Phys.* 10, S459-S462, (2010).
- [8]. R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiale, J.R. Ramos-Barrado, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 426, 68-77, (2003).
- [9]. Y.H. Kim, K. Lee, T.S. Lee, B.k. Cheong, T.Y. Seong, W.M. Kim, Electrical, structural and etching characteristics of ZnO: Al films prepared by rf magnetron, *Curr. Appl. Phys.* 10, S278-S281, (2010).
- [10]. G. Fang, D. Li, B.L. Yao, Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering, *Vacuum*, 68, 363-372, (2003).
- [11]. J. Kim, M.C. Kim, J. Yu, K. Park, H₂/Ar and vacuum annealing effect of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering system, *Curr. Appl. Phys.*, 10, S495-S498, (2010).
- [12]. B.E. Sernelius, K.F. Berggren, Z.C. Jim, I. Hamberg, C.G. Granqvist, Effect of oxygen contents on the properties of Al-doped ZnO films prepared by low temperature magnetic, *Phys. Rev. B*, 37, 10244, (1988).
- [13]. H.P. Chang, F.H. Wang, J.Y. Wu, C.Y. Kung, H.W. Liu, Enhanced conductivity of aluminum doped ZnO films by hydrogen plasma treatment, *Thin Solid Films*, 518, 7445-7449, (2010).
- [14]. B.D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, second ed. Addison-Wesley, Reading, MA, p. 162, 1978.
- [15]. G. Fang, D. Li, B.L. Yao, Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering, *Vacuum*, 68, 363-372, (2003).
- [16]. C.G. Van de Walle, Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide, *Phys. Rev. Lett.* 85, 1012-1015, (2000).
- [17]. D.M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B.K. Meyer, S.B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, Hydrogen: a relevant shallow donor in zinc oxide, *Phys. Rev. Lett.* 88, 045504, (2002).
- [18]. S. Mandal, R.K. Singha, A. Dhar, S.K. Ray, Optical and structural characteristics of ZnO thin films grown by rf magnetron sputtering, *Mater. Res. Bull.*, 43, 244-250, (2008).