

ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ PHA TẠP Ga LÊN TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA MÀNG ZnO TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON

Cao Thị Mỹ Dung, Trần Cao Vinh, Nguyễn Hữu Chí

Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG – HCM

(Bài nhận ngày 14 tháng 04 năm 2006, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 25 tháng 01 năm 2007)

TÓM TẮT: *Màng ZnO-Ga được tạo từ bia ZnO pha tạp 4.4% nguyên tử (at.) Ga với bề dày khoảng 600nm, bằng phương pháp phún xạ magnetron RF ở nhiệt độ phòng, có điện trở suất $\rho \sim 4.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ và độ truyền qua $T \approx 85\%$ trong vùng phổ khả kiến. Tại nhiệt độ phòng, phổ nhiễu xạ cho thấy màng có tính tinh thể tốt với định hướng (002) mạnh.*

Cách bố trí bia-đế song song trong quá trình phún xạ cho thấy tính chất màng ít bị ảnh hưởng bởi sự bắn phá của các hạt ion âm năng lượng cao, màng có độ bền nhiệt khi ủ trong môi trường không khí so với màng ZnO pha tạp Al (ZnO-Al), điều này có thể được giải thích dựa trên sự sai khác của bán kính ion các nguyên tử tạp chất ảnh hưởng đến quá trình hòa tan rần thay thế trong bia.

1. GIỚI THIỆU

Màng oxyt trong suốt dẫn điện (TCO) có nhiều ứng dụng trong lĩnh vực quang-điện tử do điện trở suất thấp và độ truyền qua cao. Chúng được ứng dụng trong chế tạo gương nóng, màn hình hiển thị phẳng diện tích lớn (LCD, OLED), pin mặt trời, cửa sổ thông minh (màng điện sắc), ... Màng TCO chủ yếu sử dụng rộng rãi là màng ITO (In_2O_3 pha tạp SnO_2) được tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron, và hiện nay màng ZnO pha tạp nguyên tố nhóm III (như Al, Ga, In, Sc,...) đang được nghiên cứu để thay thế cho vật liệu màng ITO do tính kinh tế của nó.

Nhiều công trình nghiên cứu cho thấy màng ZnO-Al phún xạ bằng phương pháp magnetron đạt được tính chất cao về độ dẫn điện cũng như độ truyền qua, tuy nhiên do cách bố trí bia-đế (để tránh sự bắn phá của ion âm) nên vận tốc phún xạ thấp, tiêu tốn vật liệu nhiều, cũng như không có độ bền nhiệt khi xử lý nhiệt độ cao trong môi trường không khí^[1], do đó màng ZnO-Ga đang được nghiên cứu để khắc phục các nhược điểm trên.

2. THỰC NGHIỆM

Màng ZnO-Ga được phún xạ trên đế thủy tinh từ bia thiêu kết ($\text{ZnO} + 4.4\% \text{ at. Ga}$) ở nhiệt độ 1500°C trong không khí. Bia tròn có đường kính 7.6 cm, dày 2.5 mm, đã được chế tạo tại phòng thí nghiệm^[2]. Hệ tạo màng là hệ chân không UNIVEX 450 (Đức), áp suất nền 3×10^{-6} torr, áp suất làm việc 3×10^{-3} torr, lưu lượng khí làm việc Ar (99.999%) là 25sccm, nhiệt độ đế từ nhiệt độ phòng đến 300°C , công suất phún xạ RF 200W.

Trước khi phủ màng, đế thủy tinh được tẩy rửa bằng phóng điện plasma trong chân không với dòng 15mA, thế 2000V trong thời gian khoảng 10 phút. Bia và đế được bố trí song song nhau với khoảng cách 4.5 cm^[2]. Tính chất điện được xác định bằng phương pháp 4 mũi dò, tính chất quang được xác định bằng phổ truyền qua UV-Vis, cấu trúc màng được phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD).

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Màng ZnO-Ga là màng bán dẫn loại n, do sự pha tạp donor Ga hay sự hình thành lỗ trống oxy. Chúng tôi tiến hành tạo màng ZnO-Ga tại nhiệt độ phòng, công suất phún xạ RF 200 W với cách bố trí bia-đế song song cách nhau 4.5cm (bảng 1).

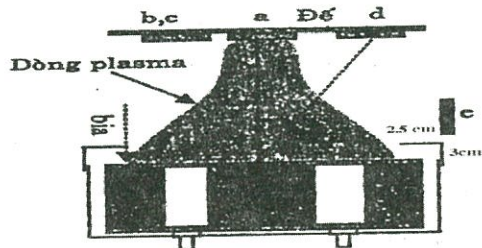
Bảng 1. Màng tạo ở công suất phun xạ RF 200W

Mẫu	Thời gian (phút)	Độ dày (nm)	Nhiệt độ đế sau khi phủ (°C)	Điện trở mặt (Ω/\square)		$\rho \times 10^{-4}$ ($\Omega.cm$)		T (%)
				tại tâm bia	cách tâm 2 cm	tại tâm bia	cách tâm 2 cm	
GR8	3	350	62	14.5	16	5.0	5.6	~85
GR7	5	600	65	7.6	8.6	4.6	5.2	~85
GR9	7	850	75	4.9	5.9	4.2	5.0	~85

Công trình [5] cho kết quả thực nghiệm với khoảng cách bia-đế 9cm (bảng 2, hình 1). Từ bảng 2 thấy rằng, vị trí tối ưu để đạt điện trở thấp là vị trí e. Ở vị trí đó sẽ tránh sự bắn phá của ion âm năng lượng cao nhưng vận tốc phun xạ thấp ($v = 3.8 \text{ \AA/s}$).

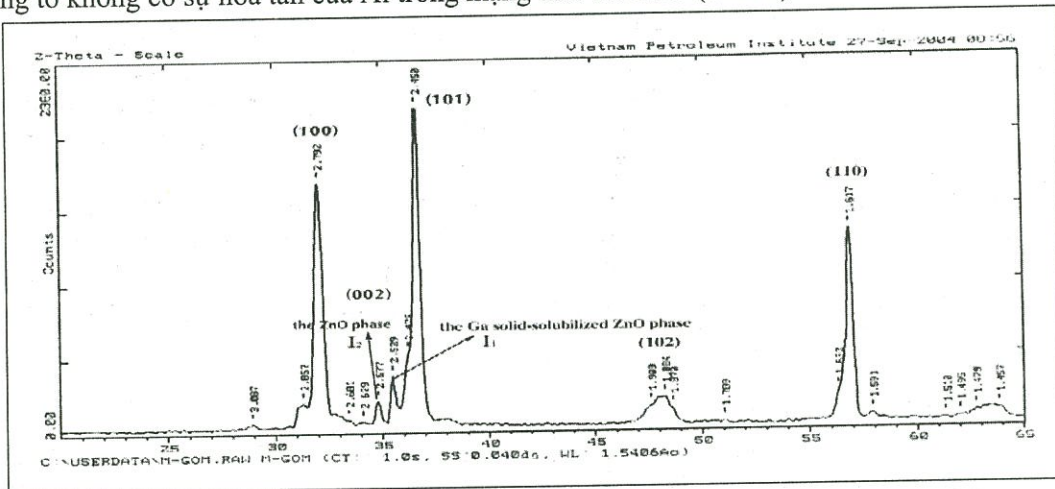
Bảng 2^[5]

Mẫu	Vị trí a	d	e
Bề dày (nm)	760	1900	1400
ρ ($\Omega.cm$)	5.3×10^{-1}	8×10^{-4}	4.9×10^{-4}

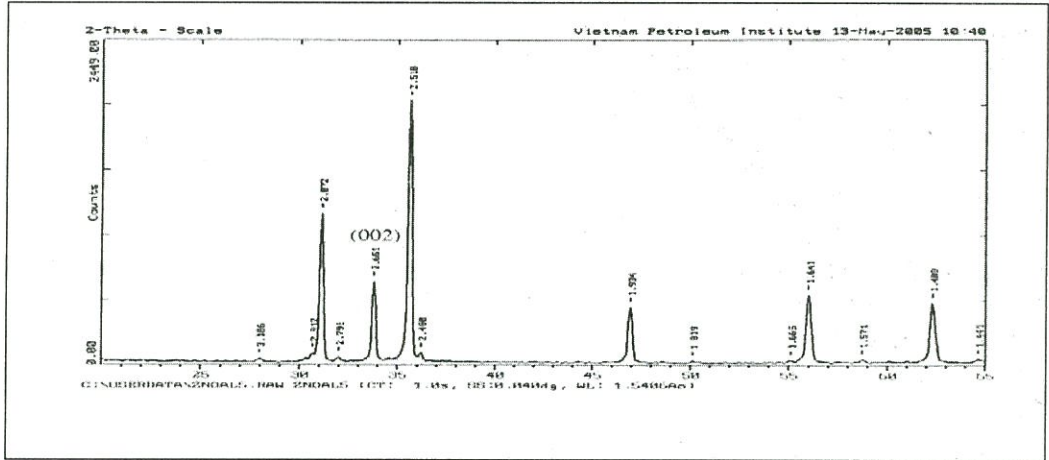


Hình 1. Cách bố trí thí nghiệm bia -đế trong hệ phun xạ^[5].

Ta có thể nói sự khác nhau trong cách bố trí thí nghiệm giữa hai màng ZnO-Al và ZnO-Ga là do sự khác nhau trong bán kính ion tạp chất ($Ga^{3+} 0.062nm$, $Al^{3+} 0.057nm$ ^[3]). Ion Ga khi thay thế Zn trong mạng ZnO sẽ làm mạng có xu hướng co lại ($Zn^{2+} 0.083nm$ ^[3]), thể hiện trên phổ nhiễu xạ hình 2. Nếu cường độ tích phân của đỉnh (002) của pha ZnO hoà tan rắn Ga là I_1 , cường độ tích phân của đỉnh (002) của pha ZnO là I_2 thì tỉ lệ I_1/I_2 trong công trình này là 1.51, so với tài liệu^[4] ta thấy thoả điều kiện có sự hoà tan rắn. Do sự hoà tan tốt nên không dễ dàng tạo thành nút trống Shottky, đồng thời Ga khó khuếch tán ra mặt ngoài tinh thể, như vậy bề mặt bia có thể xem như đồng nhất hóa học, công thoát điện tử trung bình hầu như không đổi khắp bề mặt bia. Chúng tôi cũng chụp phổ nhiễu xạ bia ZnO + 3.15% at. Al thì không thấy xuất hiện vạch phổ I_1 , chứng tỏ không có sự hoà tan của Al trong mạng tinh thể ZnO (hình 3).



Hình 2. Phổ nhiễu xạ của bia ZnO-Ga.



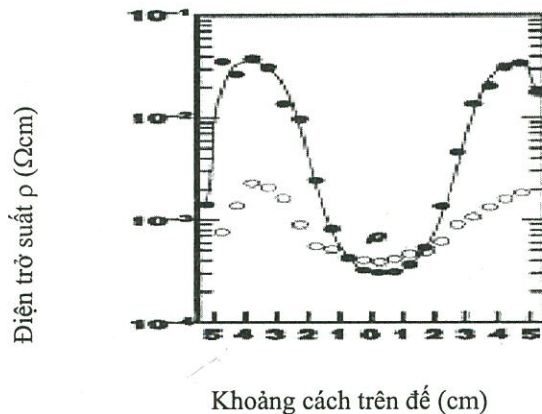
Hình 3. Phổ nhiễu xạ của bia ZnO-Al.

Ngoài ra, tính toán cho thấy $r_{Al}/r_{ZnO} = 0.057/0.1625 = 0.35$, tỉ số này nhỏ hơn 0.414 tức là Al chỉ hoà tan xen kẽ vào lỗ hổng 8 mặt [7]. Do đó, trong bia ZnO-Al không có sự hòa tan rắn thay thế tốt của Al, phần lớn chúng kết tủa xen kẽ giữa các nút mạng hoặc trên biên hạt. Dưới tác dụng nhiệt, chúng khuếch tán ra mặt ngoài, tích tụ ở mặt ngoài bia dưới dạng hấp thụ nên bề mặt bia không đồng nhất hóa học, chúng tạo thành vết có công thoát ϕ_λ khác nhau, trên diện tích vết trong đối f_λ . Nếu công thoát trên bề mặt Katốt có giá trị khác nhau và thỏa điều kiện $(\phi_{\lambda_{min}} - S - \sqrt{eE}) \gg kT$, thì mật độ dòng ion âm phát xạ vết có dạng [6]:

$$i_- = e\bar{A} \exp\left\{\frac{e(S + \sqrt{eE} - \bar{\phi})}{kT}\right\} \quad (1)$$

$$\bar{A} = NA \sum_{\lambda} f_{\lambda} \exp\left\{\frac{e(\bar{\phi} - \phi_{\lambda})}{kT}\right\}$$

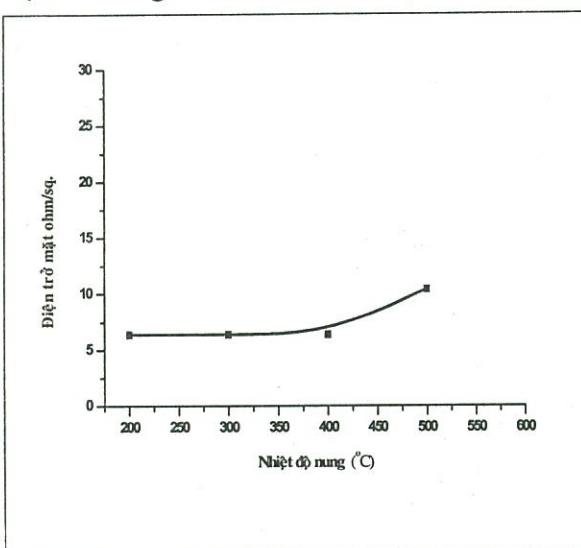
trong đó: S: ái lực điện tử của nguyên tử Oxygen; $\bar{\phi}$: công thoát điện tử trung bình của bia; E: điện trường trên bề mặt catốt



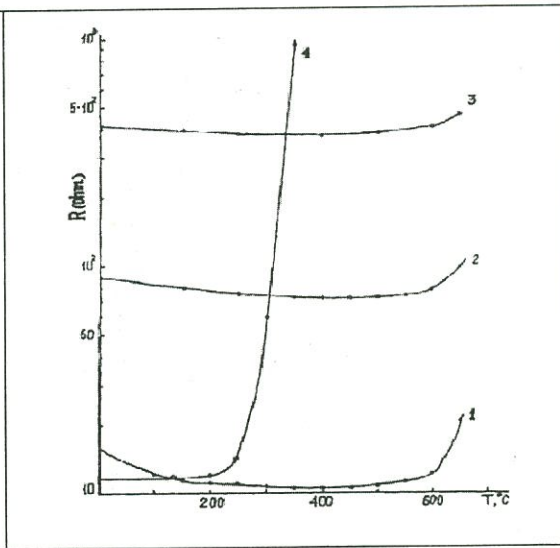
Hình 4. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi điện trở suất của màng ZnO-Sc (•) và ZnO-Al (o) theo khoảng cách trên đế tương ứng với vị trí trên bia trong công trình [8]

Dòng phát xạ ion âm sẽ lớn tại vùng ăn mòn của bia do nhiệt độ T lớn. Có thể giả thuyết rằng tại vết phát xạ ion âm, công thoát của bia chính bằng công thoát của chính vật chất hấp phụ (nếu hạt hấp phụ có hai lớp đơn nguyên tử). Thực nghiệm trong công trình [8] (hình 4) cho thấy bia ZnO-Sc cho dòng phát xạ ion âm lớn hơn bia ZnO-Al. Độ âm điện của Sc nhỏ ($\chi_{Sc} = 1.36^{[3]}$) so với O ($\chi_O = 3.44^{[3]}$) nên chúng dễ thành lập hợp chất, ngăn cản khả năng thay thế của Sc vào mạng ZnO, dưới tác dụng nhiệt, Sc dễ dàng khuếch tán ra mặt ngoài bia, và do công thoát thấp hơn ($\phi_{\lambda Al} = 4.28\text{eV}$, $\phi_{\lambda Sc} = 3.5\text{eV}^{[9]}$) nên ZnO-Sc cho dòng phát xạ ion âm lớn hơn, thoả công thức (1). Công thức (1) cũng phù hợp để lý giải cho các trường hợp bia BaTiO₃ hoặc bia YBCO (Y-Ba-Cu oxide) có sự xuất hiện của dòng ion âm năng lượng cao phát xạ từ bia, ảnh hưởng đến tính chất màng. Điều đó là do các kim loại có độ âm điện χ nhỏ so với O và công thoát ϕ thấp như Ba ($\chi_{Ba} = 0.89$, $\phi_{Ba} = 2.7\text{eV}$) trong bia BaTiO₃ hoặc Ba, Y ($\chi_Y = 1.22$, $\phi_Y = 3.1$) trong bia YBCO.

Theo các tài liệu nghiên cứu tham khảo thì ảnh hưởng của nhiệt độ đế và nhiệt độ ủ màng lên tính chất điện phụ thuộc rất nhiều vào phương pháp tạo màng cũng như cơ chế dẫn điện trong màng. Chúng tôi đã tạo 3 màng ZnO-Ga có cùng điều kiện tạo màng chỉ khác nhau nhiệt độ ủ màng là: ở nhiệt độ phòng, 300°C trong chân không và màng ủ ở 300°C trong không khí, thực nghiệm [2] cho thấy 3 màng có điện trở suất ($\sim 4.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) và cường độ đỉnh (002) là tương đương nhau (chúng tỏ những hạt ngưng tụ bằng phương pháp phun xạ magnetron có năng lượng cao). Tính chất điện cũng như cấu trúc của màng gần như không phụ thuộc vào nhiệt độ xử lý. Cơ chế dẫn điện của màng chủ yếu là hạt tải tự do sinh ra do sự pha tạp donor hoặc do sự hình thành lỗ trống oxy. Màng ZnO-Ga dẫn điện chủ yếu bằng tạp chất donor, nên không bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ ủ trong không khí. Trong khi đó, màng ZnO-Al do không hoà tan rắn thay thế tốt nên biến dạng mạng tăng, sự hình thành lỗ trống oxy nhiều, khi nung trong môi trường oxy hoá, số lỗ trống oxy giảm nên điện trở suất của màng tăng mạnh khi $T > 200^\circ\text{C}$ (hình 6[1]). Để kiểm tra độ bền ở nhiệt độ cao, ta tiến hành tạo màng ZnO-Ga trên đế Si, sau đó đem nung trong môi trường không khí với thời gian ủ nhiệt là 20 phút [2] (hình 5). Đồ thị cho thấy điện trở mặt của màng ZnO-Ga bắt đầu thay đổi ít khi nhiệt độ $T > 400^\circ\text{C}$.



Hình 5. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi của điện trở mặt của màng ZnO-Ga trên đế Si theo nhiệt độ xử lý trong môi trường không khí.



Hình 6. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi của điện trở theo nhiệt độ xử lý trong môi trường không khí của ZnO-Al (đường cong số 4) [1]

4. KẾT LUẬN

Màng ZnO-Ga được tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron có điện trở suất khoảng $4-5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, độ truyền qua trung bình vùng khả kiến $T \sim 85\%$. Màng cho tính chất quang điện tốt ngay cả khi được phún xạ ở nhiệt độ phòng. Tính chất điện của màng cho thấy màng ít bị ảnh hưởng bởi sự bắn phá của ion âm, cũng như có độ bền nhiệt tốt khi xử lý trong môi trường không khí, điều này có thể lí giải dựa trên bán kính của ion tạp chất so với bán kính của ion nguyên tử nền dẫn đến sự hoà tan rắn thay thế tốt. Bia-đế được bố trí song song nên vận tốc tạo màng cao, độ đồng đều điện trở tốt, tiết kiệm vật liệu, dễ dàng ứng dụng trong công nghiệp.

THE INFLUENCE OF DOPING Ga ATOM ON CONDUCTIVE PROPERTIES OF ZnO THIN FILM MADE BY MAGNETRON SPUTTERING

Cao Thi My Dung, Tran Cao Vinh, Nguyen Huu Chi
University of Natural Sciences, VNU-HCM

ABSTRACT: *The transparent conductive thin films ZnO-Ga are rf magnetron sputtered from ZnO target doped 4.4% of Ga at a power of 200W. These films have resistivity as low as $4.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ and the optical transmittance of 85% (at 550nm). At room temperature, these films have good structure properties with very high orientation of (002) plane. The conductive properties were less affected by the bombardment of high energetic negative ions due to low surface ionization of the target. In addition, these films have high heat resistance in the atmospheric air due to high solubility of Ga in ZnO lattice.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. B.M.Atave, A.M.Bagamadova – *Thin Solid Film* 260 19-20., (1995)
- [2]. Trần Cao Vinh, Nguyễn Hữu Chí, Cao Thị Mỹ Dung, *Tạp chí Phát triển khoa học công nghệ - Đại học Quốc gia TP.HCM* Vol. 8 page 5, (3/2005).
- [3]. James F.Shackelford – *Introduction to materials science for engineers*, Sixth edition, (2005).
- [4]. Kazuo Stato, Akira Mitsui, Kunihiko Adachi – *United States Patent*, 5458753, (1995).
- [5]. Lê Trần, Nguyễn Hữu Chí, *Tạp chí Phát triển khoa học công nghệ Đại học Quốc gia TP.HCM* Vol. 7 page 15,(1/2004).
- [6]. James P. Schaffer, Ashok Saxena, Stephen D. Antolovich, Thomas H. Sanders, Steven B. Warner - *The Science and design of engineering materials*.
- [7]. Tadatsugu Minami, Takashi Yamamoto, Toshihiro Miyata - *Thin Solid Film* 366 63-68.
- [8]. H.B.Michaelson – *IBM J.Res.Develop.* Vol 22 No.1, Jan 1978, (2000).