

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT ZnO:Al BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON DC

Lê Trán, Nguyễn Hữu Chí, Trần Tuấn, Hồ Văn Bình

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG-HCM

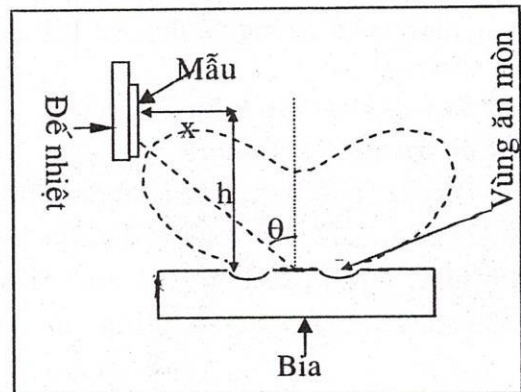
(Bài nhận ngày 05 tháng 11 năm 2003)

TÓM TẮT: *Màng dẫn điện trong suốt (ZnO:Al) được lắng đọng trên đế thủy tinh bằng phương pháp phún xạ magnetron dc từ bia gốm (ZnO + 2%wt Al₂O₃). Tính chất điện, quang và cấu trúc tinh thể của màng được khảo sát chi tiết theo nhiệt độ đế T_s, áp suất phún xạ P_{Ar}, và vị trí đế x. Đã nhận được kết quả tối ưu của màng là điện trở suất $\rho=3,7 \cdot 10^{-4} \Omega$; độ truyền qua vùng khả kiến T > 85%, và độ phản xạ hồng ngoại R ≥ 85%. Điều kiện chế tạo màng tối ưu trên là: (a) mẫu được đặt trực giao với bia, cách biên ngoài vùng ăn mòn của nó 2,5 cm và, (b) ở P_{Ar} = 10⁻³ torr và T_s = 160°C.*

I. Mở đầu

Màng (ZnO:Al) là bán dẫn loại n có độ rộng vùng cấm lớn. Nó được dùng làm điện cực trong suốt cho Pin mặt trời, các loại màng hiện hình, cửa sổ phát xạ thấp, cửa sổ điện sắc, cửa sổ chống nhiễu xạ điện từ trong môi trường v.v... Do vật liệu rẻ so với màng ITO, cho nên những năm gần đây, nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới đã tập trung nghiên cứu chúng, nhằm hạ thấp điện trở suất ρ ngang bằng với ITO, đồng thời bảo đảm độ truyền qua T ≥ 85% vùng khả kiến.

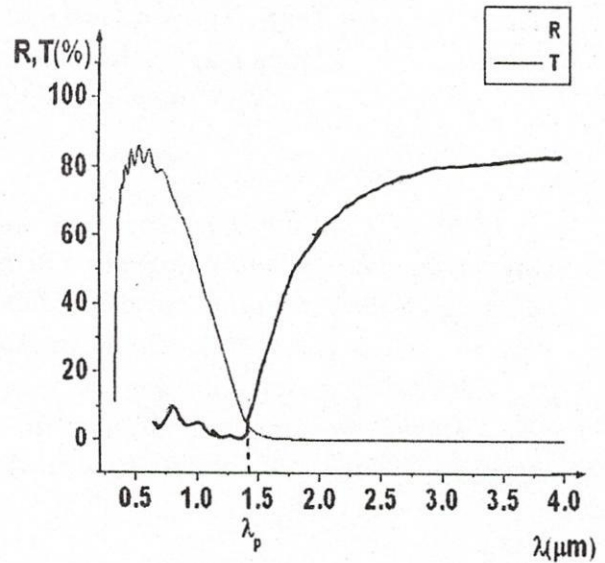
Một khó khăn lớn trong công nghệ tạo màng ZnO bằng phương pháp phún xạ magnetron là phải loại bỏ sự bắn phá màng bằng ion âm và nguyên tử trung hòa năng lượng cao. Nhiều thực nghiệm đã khẳng định rằng, chính sự bắn phá đó làm tăng điện trở suất ρ của màng lên gấp hàng trăm lần [1,2]. Bằng lý thuyết, công trình [3] đã chứng minh được rằng, nguyên nhân của sự thành lập ion âm trên bề mặt bia ZnO là ion hóa bề mặt. Vì vậy dòng ion âm sẽ phát xạ chủ yếu từ vùng ăn mòn, ở đó có nhiệt độ lớn nhất. Để tránh sự bắn phá của dòng ion âm và hạt trung hòa năng lượng cao, công trình này đã dùng biện pháp đặt đế trực giao với bề mặt bia, đồng thời tìm các thông số chế tạo tối ưu của biện pháp này: nhiệt độ đế T_s, áp suất của khí làm việc P_{Ar}, và khoảng cách x tính từ biên ngoài vùng ăn mòn (hình 1). Lý do của việc chọn biện pháp này là; a) sự phân bố vận tốc lắng đọng màng theo góc không thỏa định luật Cosin, mà theo hàm $f(\theta) = \cos(\theta) + a \cdot \cos^3(\theta)$ (a = -0.8), tức có hướng phún xạ cực đại theo góc 30-40° [4]; b) để triển khai ở qui mô công nghiệp, với kích thước màng lớn.



Hình 1: Sơ đồ hệ tạo màng

II. Thực nghiệm

Màng được chế tạo từ phương pháp phun xạ magnetron với bia gốm. Bia gốm là một hỗn hợp bột 98 % wt ZnO (độ tinh khiết >99,5%) và 2 % wt Al₂O₃ (99,9%) được nén với lực 6000 Kg/cm², sau đó nung trong không khí ở 1500°C trong 2 giờ. Quá trình lắng đọng được thực hiện trong khí Ar(99,99%) với áp suất phun xạ từ 9.10⁻³ đến 10⁻³ torr, và công suất phun xạ w = 60 watt, cường độ dòng phun xạ cỡ 0.2 Ampe, kích thước bia 7x7cm. Mạng chỉ được lắng đọng sau khi bia được phun xạ khoảng 15 phút để tẩy sạch hơi nước và khí hấp phụ trên bề mặt bia. Để thủy tinh thường với diện tích 2x7 cm được gắn trên đế nhiệt, và đế nhiệt này được đặt vuông góc với bia như hình 1. Mẫu được đặt ở độ cao không đổi h = 3.5 cm so với bia, chiều ngang x thay đổi từ 0 đến 4 cm tính từ biên ngoài vùng ăn mòn. Tốc độ lắng đọng cỡ 20 ÷ 30 nm/phút. Nhiệt độ đế được thay đổi từ 120 đến 280 độ C. Khi chưa đốt nóng, bề mặt đế đã đạt được 120°C trong suốt quá trình lắng đọng. Cấu trúc tinh thể màng được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X. Độ truyền qua quang học được đo bằng máy UV vis với bước sóng từ 300 đến 1100 nm. Độ phản xạ hồng ngoại được đo bằng máy Uquinox với bước sóng từ 660 đến 25000 nm. Bề dày màng được xác định bằng phương pháp Swanaepol [5]. Điện trở mặt màng được đo bằng phương pháp bốn mũi dò. Nồng độ hạt tải được xác định bằng bước sóng plasma của nồng độ điện tử λ_p [6,9,10].



Hình 2: Phổ phản xạ, truyền qua của màng (ZnO:Al) ở T_s=160°C, P=3.10⁻³ torr, khoảng cách x = 2.5 cm.

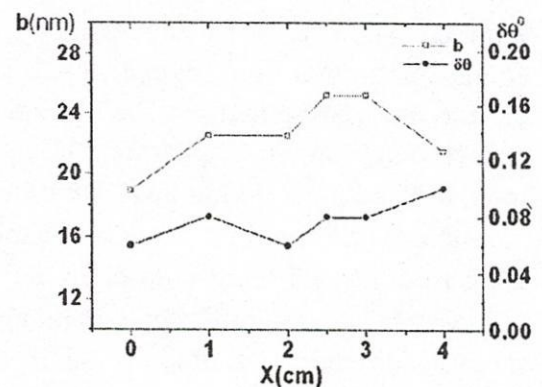
III. Kết quả và bàn luận

1. Cấu trúc tinh thể màng

Tất cả các màng chỉ xuất hiện một peak (002) của ZnO với cường độ lớn, định hướng lớn nhất theo trục C trục giao với bề mặt đế. Ứng suất màng được xác định theo công thức:

$$\sigma_r = \frac{Y}{2\nu} \frac{\delta\theta}{\text{tg}\theta} \quad (1)$$

ở đó, Y là suất Young; ν là hệ số Poisson; δθ = θ - θ₀, với θ là góc nhiễu xạ tương ứng với đỉnh phổ của màng; θ₀ tương ứng với mẫu chuẩn bột. Hình 3a trình bày sự phụ thuộc của δθ theo khoảng cách x, và hình 3b trình bày sự phụ thuộc của δθ theo P_{Ar}. Từ hình vẽ thấy rằng, ứng suất màng là nén và rất bé. Định phổ của màng gần với đỉnh phổ (002) của mẫu bột chuẩn ZnO như hình 4. Kích thước hạt b của màng được xác định theo công thức:



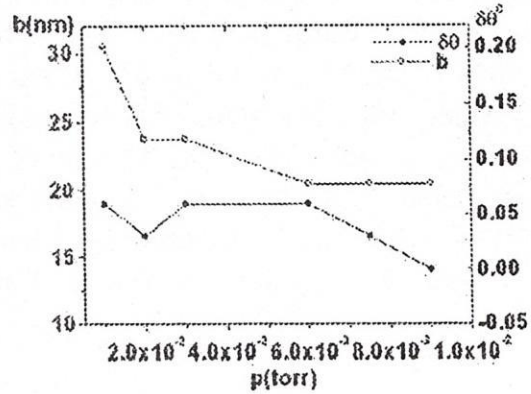
Hình 3a) Các màng được tạo ở T_s=120°C, P = 3.10⁻³ torr, với khoảng cách khác nhau.

$$b = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta) \cos(\theta)} \quad (2)$$

ở đó, $\lambda = 0,15418$ nm – độ dài sóng tia X; $\Delta(2\theta)$ là độ rộng tại $\frac{1}{2}$ cực đại của đường cong phổ; θ là góc Bragg.

Hình 3a) trình bày kích thước hạt thay đổi theo khoảng cách x. Từ hình vẽ cho thấy, kích thước hạt không thay đổi lớn và đạt giá trị cực đại trong khoảng $x = 2,5 \div 3$ cm.

Điều đó chứng tỏ rằng trong khoảng x trên, sự bắn phá ion dương là lớn nhất. Sự bắn phá đó càng lớn khi áp suất p càng thấp như trình bày trong hình 3b. Do kích thước hạt không thay đổi lớn, nên tán xạ biên hạt không ảnh hưởng nhiều đến tính chất điện của màng.



Hình 3b) Các màng được tạo ở nhiệt độ để $T_s = 120^\circ\text{C}$, $x = 2,5$ cm, với áp suất khác nhau

2. Tính chất quang và điện

Hình 2 trình bày độ truyền qua T và độ phản xạ R theo bước sóng λ của một mẫu (ZnO:Al). Từ hình vẽ ta thấy, $T \geq 85\%$ trong vùng khả kiến, và $R \geq 85\%$ trong vùng hồng ngoại.

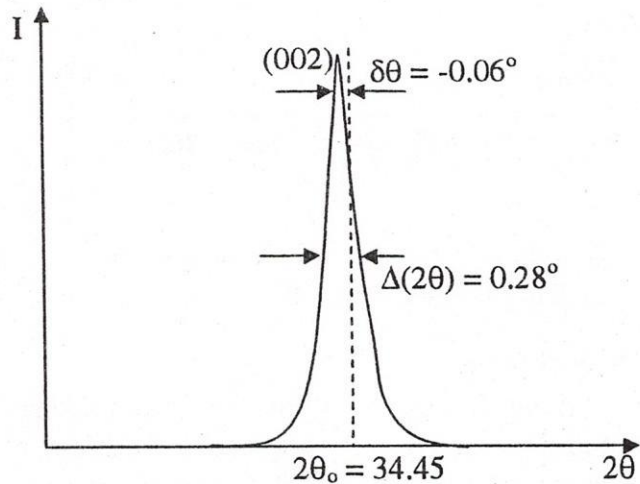
Nồng độ hạt tải điện được xác định bằng bước sóng λ_p [6]:

$$n = \frac{\epsilon_0 \pi c^2 m^*}{\epsilon^2 \lambda_p^2} \quad (3)$$

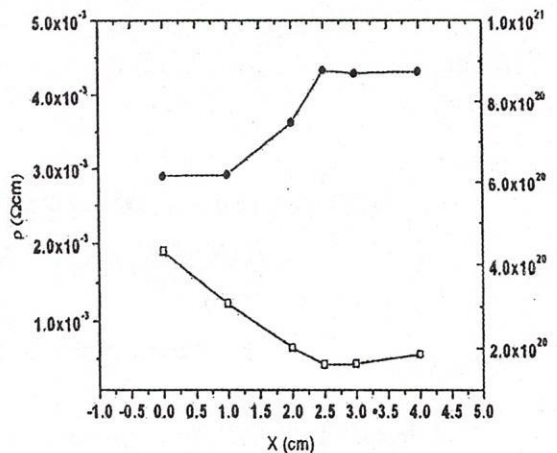
ở đó, hằng số điện môi $\epsilon_0 = 4,5$; và khối lượng hiệu dụng của điện tử $m^* = 0,35m_e$ [7].

Hình 5 trình bày điện trở suất và nồng độ hạt tải theo khoảng cách x, tại $T_s = 120^\circ\text{C}$, và $P = 3.10^{-3}$ torr, $w = 60$ watt. Ta nhận thấy rằng, nồng độ hạt tải giảm nhanh từ vị trí $x = 0$ cm đến $x = 2.5$ cm. Điều đó được giải thích bằng sự bắn phá của ion âm lên màng. Tại vị trí $x = 2.5$ cm, ρ đạt được tối ưu là $4,3.10^{-4} \Omega.\text{cm}$. Tuy nhiên, khi tăng khoảng cách $x = 2,5 \div 4$ cm, nồng độ hạt tải giảm chút ít, do độ linh động hạt tải giảm.

Hình 6 trình bày màng được lắng đọng ở điều kiện $P = 3.10^{-3}$ torr, $x = 2.5$ cm, T_s thay đổi từ 120 đến 280°C . Từ hình vẽ ta thấy ρ và n đạt đến giá trị tối ưu tại $T_s = 160^\circ\text{C}$. Khi tăng T_s , do nồng độ hạt



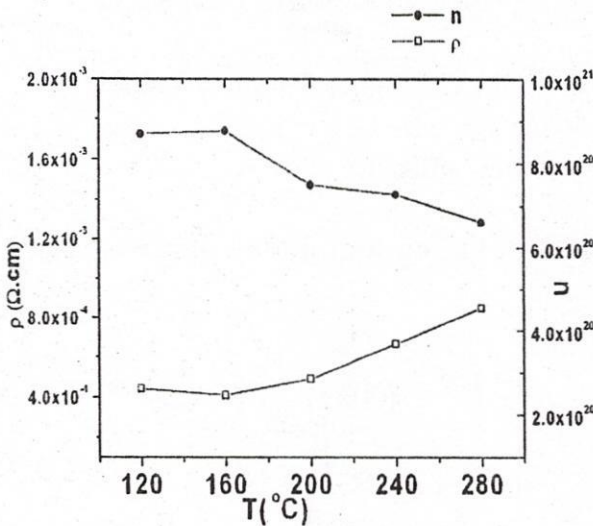
Hình 4: Màng (ZnO:Al) được tạo ở $P = 10^{-3}$ torr, $T_s = 160^\circ\text{C}$.



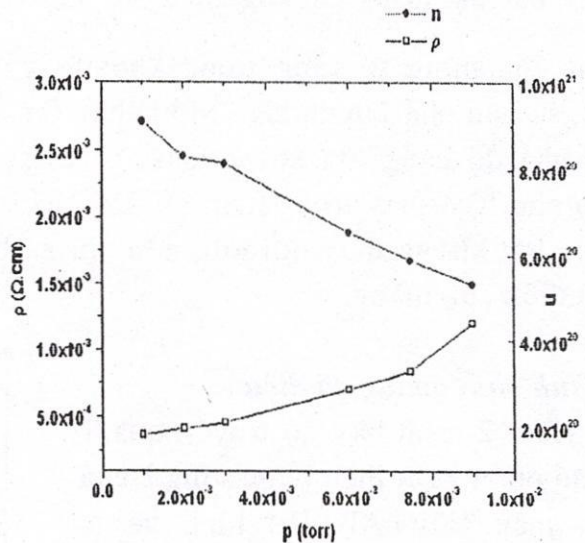
Hình 5: điện trở suất và nồng độ hạt tải theo khoảng cách x

giảm nên ρ tăng. Điều đó được giải thích bởi công trình [8]: sự hấp phụ nguyên tử O^- ở trên bề mặt màng và ở trên biên hạt tăng, đặc biệt từ $170^\circ C$. Như vậy mỗi nguyên tử oxy sẽ giữ lấy 2 điện tử dẫn điện, làm cho nồng độ hạt tải giảm.

Hình 7 trình bày sự thay đổi nồng độ hạt tải khi thay đổi P_{Ar} từ $10^{-3} \div 10^{-2}$ torr với $T_s = 160^\circ C$, khoảng cách $x = 2.5$ cm. Từ hình vẽ ta thấy, khi P tăng, tán xạ của ion O^- với khí làm việc tăng, nên ρ tăng lên rõ rệt, đặc biệt $P > 8.10^{-3}$ torr. Như vậy màng tạo ở $P_{Ar} = 10^{-3}$ torr, $T_s = 160^\circ C$, $x = 2,5$ cm, có điện trở suất bé nhất cỡ $3,7.10^{-4} \Omega.cm$, có $b = 30$ nm, nồng độ hạt tải cỡ $9.10^{20} cm^{-3}$ là màng có tính chất điện tốt nhất.



Hình 6: Nồng độ hạt tải và điện trở suất thay đổi theo nhiệt độ để.



Hình 7: Nồng độ hạt tải và điện trở suất thay đổi theo áp suất.

IV. Kết luận

Màng ZnO:Al được chế tạo bằng phương pháp magnetron dc, với mẫu đặt theo hướng vuông góc với bia, ở khoảng cách $x = 2,5$ cm, nhiệt độ để $160^\circ C$, áp suất phun xạ 10^{-3} torr, có điện trở suất thấp cỡ $3,7.10^{-4} \Omega.cm$, với nồng độ hạt tải cỡ $9.10^{20} cm^{-3}$, độ truyền qua $T \geq 85\%$ trong vùng khả kiến, và độ phản xạ $R \geq 85\%$ trong vùng hồng ngoại. Kết quả về độ dẫn điện là tốt hơn so với nhiều công trình đã được công bố. Nguyên nhân chủ yếu của vấn đề là đã tránh được sự bắn phá của ion âm, phát xạ bằng ion hóa bề mặt từ bia. So với phương pháp tránh ion âm bằng đặt đế giữa tâm của bia [11], thì ρ của công trình này có giá trị tương đương, nhưng dễ triển khai ở qui mô công nghiệp.

STUDYING AND MAKING TRANSPARENT CONDUCTING ZnO:Al THIN FILMS BY MAGNETRON DC SPUTTERING

Le Tran, Nguyen Huu Chi, Tran Tuan, Ho Van Binh

ABSTRACT: Transparent conducting aluminium-doped Zinc oxide (ZnO:Al) have been deposited on glass substrates by magnetron dc sputtering using a powder target ($ZnO + 2\%wt Al_2O_3$). Electrical and optical properties of these films were investigated

substrate temperature, sputtering pressure Ar and location of substrates in detail. Obtained the optimized results of film with resistivity of $3,7.10^{-4} \Omega.cm$, the average transmission in the visible range (300-800 nm) being greater than 85% and the reflection in the infrared range being greater than 85%. Above optimized conditions are (a) substrate set in perpendicularity to target, being 2,5 cm from the outside of erosion area, at substrate temperature of 160 degree Celsius, sputtering pressure of 10^{-3} torr.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Vac. Sci. Technol. A. 14(3), May/June 1996, p. 791.
- [2] Jpn. J. Applied Phys. 21, 688-695 (1982).
- [3] Lê Trấn, Nguyễn Hữu Chí, Trần Tuấn, *Tạp chí phát triển khoa học công nghệ ĐH Quốc gia Tp.HCM*, No 9 –10/2003.
- [4] J. Vac. Sci. Technol. A. 15(3), May/Jun 1997, P.1194 – 1199.
- [5] R. Swanepoel. J. Phys.E. Sci. Instrum; Vol. 16, 1983, P. 1214 – 1222.
- [6] H. Kim, A.Piqué, J.S. Horwitz, H. Murata, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore, D.B. Chrisey, *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 798-802.
- [7] J.Vac. Sci. Technol. A; Vol 11, No 4, Jul/Aug 1993, P.996-1000.
- [8] S.Roy Morrison, *The Chemical Physics of surfaces*, 1997, P. 313.
- [9] D.H. Zhang. T.L. Yang, Q.P. Wang, D.J.Zhang, *Materials Chemistry and Physics* 68(2001) 233-238.
- [10] Timothy J. Coutts, David L. Young, and Xiaonan Li, *MRS BULLETIN/AUGUST* 2000.
- [11] Tadatsugu Minami, Takashi Yamamoto, Toshihiro Miyata, *Thin Solid Films* 366 (2000) 63-68.