

Chế tạo màng mỏng dẫn điện trong suốt oxide kẽm có độ linh động điện tử cao bằng phương pháp phún xạ magnetron DC trong hỗn hợp khí argon và hydrogen

- Đinh Thị Đức Hạnh
- Hoàng Văn Dũng
- Trần Cao Vinh

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 10 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 23 tháng 09 năm 2015)

TÓM TẮT

Màng mỏng dẫn điện trong suốt ZnO có độ linh động điện tử cao được phủ trên đế thủy tinh bằng phương pháp phún xạ magnetron DC trong hỗn hợp khí argon và hydrogen ($Ar + H_2$) ở nhiệt độ phòng. Một lượng nhỏ khí H_2 đưa vào trong khí phún xạ Ar cải thiện đáng kể độ linh động điện tử của màng mỏng ZnO. Với tỉ lệ H_2/Ar theo lưu lượng dòng khí đưa vào từ 7,2 % đến 19,2 %, điện trở suất của màng ZnO có H (ZnO:H) ổn định và đạt giá trị là $6.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$. Ở tỉ lệ dòng khí H_2/Ar là 7,2 %, độ linh động Hall của điện tử trong màng ZnO:H đạt giá trị cao nhất là $61 \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, lớn hơn rất

nhiều so với giá trị $23 \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ đạt được trong màng ZnO phủ bằng phún xạ trong khí Ar thuần (ZnO) với cùng điều kiện chế tạo. Bên cạnh đó, giá trị nồng độ điện tử $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ trong màng ZnO:H cũng cao hơn giá trị $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ trong màng ZnO. Kết quả XRD và FESEM cho thấy màng ZnO:H có kích thước hạt tinh thể lớn hơn so với màng ZnO. Với độ dày 600 nm, các phép đo phổ UV-Vis-NIR và đầu dò 4 mũi cho thấy màng ZnO:H (cùng với đế) có độ truyền qua trung bình trong vùng bước sóng 380-1100 nm là 83 % và điện trở mặt là $11 \Omega/vuông$.

Từ khóa: dẫn điện trong suốt; màng mỏng ZnO; phún xạ magnetron DC; độ linh động điện tử.

MỞ ĐẦU

Ngày nay màng mỏng trong suốt dẫn điện đã được ứng dụng hết sức rộng rãi trong rất nhiều các thiết bị quang – điện tử, chẳng hạn như là trong thiết bị diod phát quang (LEDs) [1], màn hình hiển thị phẳng [2], pin mặt trời [3, 4]... Màng mỏng ZnO là một lựa chọn được nhiều nhóm nghiên cứu quan tâm phát triển để ứng dụng trong các thiết bị quang – điện tử trên, bởi vì màng mỏng ZnO có những đặc tính ưu việt

như là: độ rộng vùng cấm lớn ($\sim 3.37 \text{ eV}$) [5], có trữ lượng nhiều trong tự nhiên [6], không độc hại,... Tuy nhiên, để đạt được màng mỏng ZnO với các tính chất điện tốt (điện trở suất thấp) cần phải pha tạp các chất như là Al, Ga, In, F₂, H₂,... vào màng ZnO. Trong màng bán dẫn TCO (oxide dẫn điện trong suốt) nói chung cũng như trong màng ZnO nói riêng, điện trở suất được xác định bởi độ linh động và nồng độ hạt tải thông

qua biểu thức $I/\rho = N\mu e$ (1) (trong đó: ρ là điện trở suất, N là nồng độ hạt tải, μ là độ linh động và e là điện tích điện tử = 1.602×10^{-19} C). Nếu tăng N thì sẽ giảm được ρ , tuy nhiên điều này sẽ làm giảm độ truyền qua của màng ZnO trong vùng khả kiến (Vis) và hồng ngoại gần (NIR) do hiệu ứng hấp thụ hạt tải tự do. Hấp thụ của hạt tải tự do trong vùng khả kiến, hồng ngoại gần và hồng ngoại xa được cho bởi các biểu thức [7]:

$$A_{Vis-NIR} = \frac{\lambda^2 e^3 N d}{4\pi^3 \epsilon_0 c^3 n m^{*2} \mu} \quad (2)$$

$$A_{FIR} = \frac{4\epsilon_0 c}{e N \mu d} \quad (3)$$

Trong đó: $A_{vis-NIR}$ là độ hấp thụ trong vùng khả kiến và hồng ngoại gần, A_{FIR} là độ hấp thụ trong vùng hồng ngoại xa, λ là bước sóng của ánh sáng, e điện tích điện tử, N là nồng độ hạt tải, d là bề dày màng, ϵ_0 là độ thẩm điện chân không, c là vận tốc ánh sáng, n là chiết suất trung bình trong vùng khả kiến và hồng ngoại gần, m^* khối lượng hiệu dụng của hạt tải tự do, μ là độ linh động.

Từ các biểu thức trên, để giảm điện trở suất của màng mà không làm ảnh hưởng đến độ truyền qua trong vùng Vis và vùng NIR thì cần phải tăng độ linh động màng ZnO.

Độ linh động phụ thuộc vào thời gian hồi phục τ và khối lượng hiệu dụng của hạt tải m^* trong vùng dẫn theo biểu thức $\mu = e\tau/m^*$ (4). Do đó, để tăng độ linh động thì có thể tăng τ . Tăng τ đòi hỏi màng mỏng phải tồn tại ít sai hỏng, nồng độ hạt tải thấp, ít biên hạt và ít tạp chất trung hòa. Các cơ chế tán xạ chi phối độ linh động điện tử trong bán dẫn TCO có thể kể đến như sau [8, 9]: (i) tán xạ biên hạt, sinh ra do sự bất liên tục tại các biên hạt trong vật liệu màng mỏng đa tinh thể, tạo nên một rào thế đối với điện tử. Tán xạ biên hạt chỉ ảnh hưởng đáng kể khi kích thước hạt nhỏ hoặc bằng quãng đường tự do trung bình của điện tử. (ii) Tán xạ tạp chất ion hóa sinh ra do việc đưa thêm vào các tạp chất và các sai hỏng chẳng hạn như các tạp chất xen kẽ hoặc các nút khuyết. (iii) Tán xạ phonon mạng gây ra bởi các dao động mạng của các liên kết. (iv) Tán xạ tạp

chất trung hòa gây nên bởi các tạp chất không bị ion hóa. Gần đây, việc pha tạp hydrogen vào màng mỏng ZnO để cải thiện tính chất điện trong đó có việc giúp làm tăng độ linh động đang thu hút sự quan tâm và nghiên cứu mở rộng của các nhóm nghiên cứu trên thế giới [5, 10, 11]. Hydrogen đóng vai trò là một donor nông trong màng mỏng ZnO theo quan điểm đã được chấp nhận rộng rãi của tác giả Van de Walle [12]. Do đó để đạt được tính chất điện tối ưu của màng ZnO bằng cách đưa thêm khí hydrogen vào trong quá trình phún xạ thì cần phải kiểm soát tốt các điều kiện chế tạo mẫu. Trong công trình này chúng tôi tập trung khảo sát sự thay đổi lưu lượng khí hydrogen trong quá trình chế tạo màng ZnO.

PHƯƠNG PHÁP

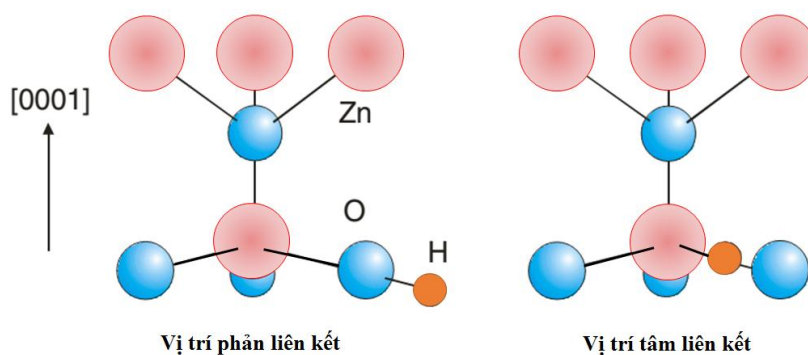
Màng mỏng ZnO được lắng đọng trên đế thủy tinh soda-lime Marienfeld (Germany) bằng phương pháp phún xạ magnetron DC trên hệ phún xạ Univex 450. Bia phún xạ được sử dụng là bia gồm ZnO thuần được chế tạo từ bột ZnO có độ tinh khiết 99,999 %. Áp suất nền là 6×10^{-6} torr, áp suất làm việc là $4,5 \times 10^{-3}$ torr, khoảng cách bia đế là 5 cm, công suất phún xạ là 60 W và lưu lượng khí Ar là 25 sccm. Khí hydrogen được đưa vào màng ZnO trong quá trình phún xạ với tỉ lệ H_2/Ar (%) theo lưu lượng dòng khí đưa vào thay đổi từ 0 sccm đến 19,2 % trong hỗn hợp khí phún xạ Ar + H_2 . Màng ZnO trong công trình này có bề dày xấp xỉ 600 nm. Trước khi phún xạ, đế thủy tinh được tẩy rửa trong bể siêu âm bằng dung dịch NaOH 1 %, acetone, nước cất và sau đó tiếp tục được tẩy rửa bằng plasma trong buồng chân không 15 phút trước khi phún xạ. Các giá trị đặc trưng tính chất điện như là nồng độ hạt tải, độ linh động, điện trở suất được xác định bằng phép đo hiệu ứng Hall trên máy đo HMS3000. Định hướng tinh thể của màng được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy Siemens D5. Phép đo hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) được dùng để đánh giá hình thái học bề

mặt màng ZnO. Phổ truyền qua trong vùng từ 0.3 – 1.1 μm được đo bằng máy UV-Vis Jasco V-530. Bề dày màng xác định bằng phương pháp dao động thạch anh và phương pháp Stylus với máy Dektak 6 M.

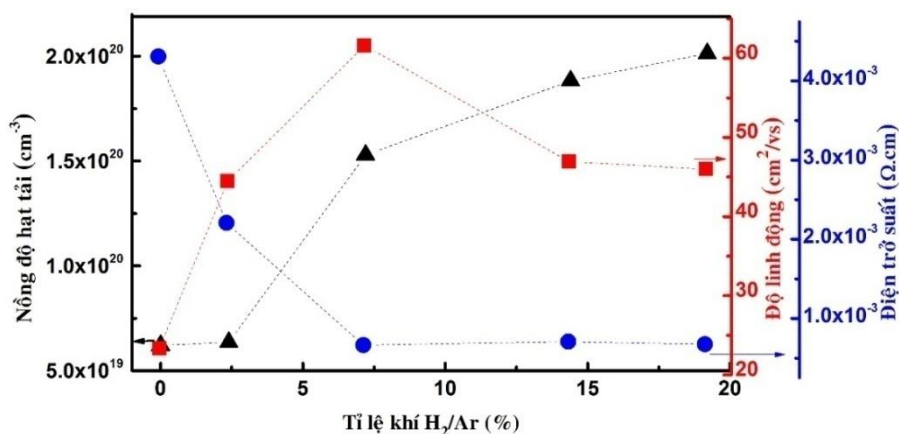
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Từ các kết quả tính chất điện được xác định bằng phép đo Hall trong Hình 2 cho thấy rằng chỉ cần thêm một lượng nhỏ khí hydrogen (2,4 %) trong quá trình chế tạo màng ZnO cũng dẫn đến một sự thay đổi đáng kể giá trị độ linh động (từ 23 đến 44 $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$), điện trở suất (giảm từ 4×10^{-3} đến $2 \times 10^{-3} \Omega.\text{cm}$), tuy nhiên trong giá trị nồng độ hạt tải hầu như chưa thay đổi so với màng ZnO thuần ban đầu, điều này có thể được giải thích là vì với một lượng nhỏ khí hydrogen như vậy chỉ đủ để thụ động hóa một phần các khuyết tật giúp tăng giá trị độ linh động. Khi tiếp tục tăng tỷ lệ khí hydrogen thì nồng độ hạt tải và độ linh động tiếp tục tăng còn giá trị điện trở suất giảm. Giá trị độ linh động tốt nhất ứng tỷ lệ khí hydrogen trong khoảng 7,2 %, tương ứng với giá trị là 61 cm^2/Vs , ứng với giá trị điện trở suất là $6,6 \times 10^{-4}$. Khi tiếp tục tăng tỷ lệ khí hydrogen lên

giá trị trong khoảng từ 14,4 % đến 19,2 % thì nồng độ hạt tải tăng cao ($1,8 - 2,0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$) điều này dẫn đến sự tán xạ hạt tải điện tử tự do khiến cho giá trị độ linh động giảm xuống còn 46 và 45 cm^2/Vs . Điều này cho thấy rằng sự thay đổi hàm lượng khí hydrogen trong quá trình chế tạo đóng vai trò quyết định lên tính chất điện của màng ZnO. Thông thường màng ZnO dẫn điện loại n, sự dẫn điện này là do sự đóng góp điện tử từ các sai hỏng nội tại màng ZnO chẳng hạn như là nút khuyết oxygen, các nguyên tử Zn xen kẽ hoặc do tạp chất pha tạp vào [5], tuy nhiên trong trường hợp này yếu tố chính quyết định lên tính chất điện màng ZnO lại chính là các nguyên tử hydrogen xuất hiện trong quá trình chế tạo. Hydrogen có trong màng ZnO có thể giúp thụ động hóa các sai hỏng nội tại của ZnO như là các nút khuyết Zn [13], các donor nồng hydrogen có thể chiếm các vị trí oxy phản liên kết (anti-bonding) [14] hoặc các vị trí tâm liên kết (bond-centered) của liên kết Zn-O [13] (được mô tả trong Hình 1), và các liên kết O-H tại các vị trí biên hạt [15], các điều này giúp màng ZnO tăng cường độ dẫn điện loại n và độ linh động điện tử.



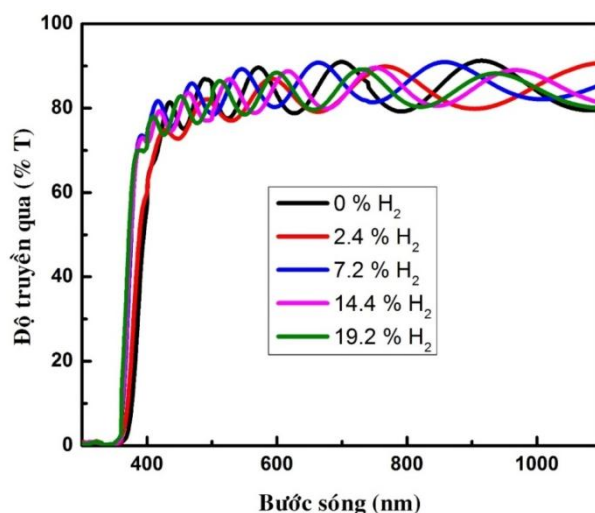
Hình 1. Mô hình vị trí phản liên kết (anti-bonding) và tâm liên kết (bond-centered) của hydrogen trong màng ZnO [13].



Hình 2. Sự phụ thuộc của nồng độ hạt tải, độ linh động và điện trở suất theo sự thay đổi của tỷ lệ khí hydrogen (Ar/H₂) theo lưu lượng dòng khí đưa vào trong quá trình phun xạ màng ZnO.

Các kết quả phổ truyền qua của màng ZnO trong Hình 3 cho thấy rằng bờ hấp thụ nằm trong khoảng từ 365 nm đến 380 nm trong khi đó độ hấp thụ vùng hồng ngoại (tại bước sóng 1100 nm) vẫn rất cao và độ truyền qua trung bình trong

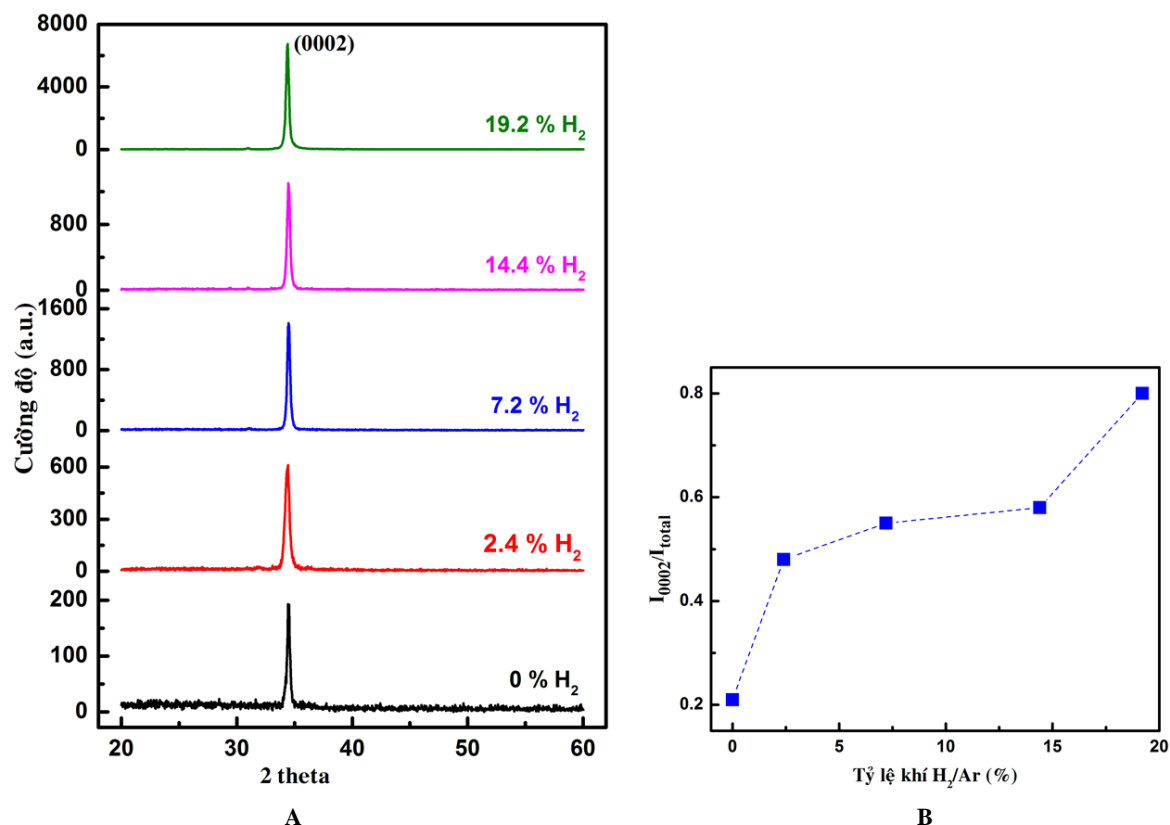
vùng khả kiến xấp xỉ 83 %. Khi càng tăng tỷ lệ khí hydrogen trong quá trình tạo màng thì bờ hấp thụ càng dịch về phía vùng tử ngoại, điều này có thể được giải thích là do hiệu ứng Burstein-Moss.



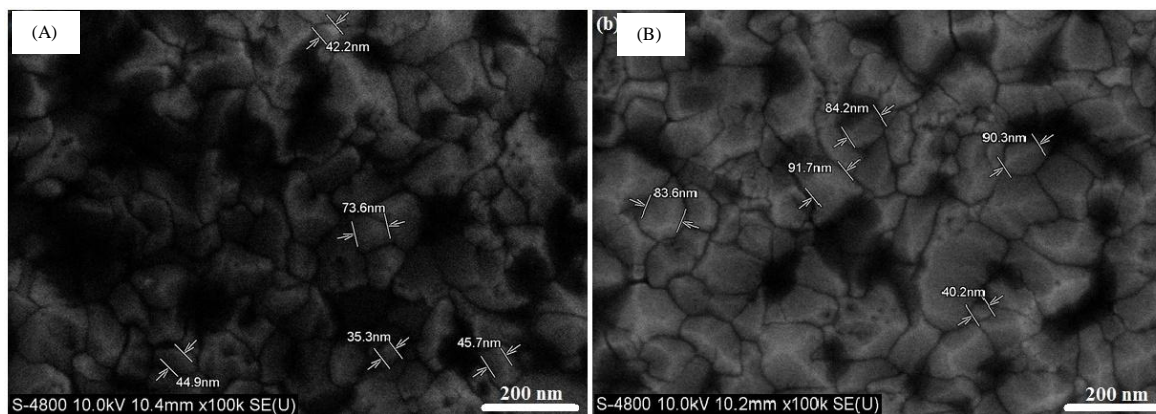
Hình 3. Kết quả phổ truyền qua của màng ZnO theo sự thay đổi tỷ lệ khí hydrogen (Ar/ H₂) theo lượng khí đưa vào trong quá trình phun xạ.

Từ các kết quả nhiễu xạ tia X trên Hình 4A. cho thấy rằng tất cả các mẫu đều phát triển theo định hướng mặt (0002), điều này chứng tỏ rằng màng mỏng ZnO phát triển định hướng dọc theo trục c của cấu trúc wurzite của ZnO. Hình 4B. được suy ra từ Hình 4A. cho thấy rằng khi càng

tăng tỷ lệ khí hydrogen trong quá trình chế tạo màng ZnO thì tỉ số I_{0002}/I_{total} càng tăng, điều này chứng tỏ rằng độ tinh thể của màng ZnO trở nên tốt hơn khi tăng tỷ lệ khí hydrogen (Ar/H_2) theo lượng khí đưa vào trong quá trình phun xạ.



Hình 4. A. Giản đồ phổ nhiễu xạ tia X của loạt mẫu ZnO theo sự thay đổi tỷ lệ khí hydrogen (Ar/H_2) theo lưu lượng dòng khí đưa vào trong suốt quá trình phun xạ
 B. Giản đồ thể hiện sự thay đổi giá trị tỉ số tích phân cường độ nhiễu xạ XRD định (0002) trên tích phân cường độ toàn bộ phổ nhiễu xạ XRD (I_{0002}/I_{total}) theo tỷ lệ H_2/Ar .



Hình 5. Ảnh FESEM của mẫu (A) không có khí H_2 trong quá trình chế tạo và (B) có 7.2 % tỷ lệ khí H_2 trong dòng khí đưa vào quá trình chế tạo.

Từ kết quả hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) trong Hình 5 cho thấy rằng không có sự khác biệt nhiều về hình thái học bề mặt của màng ZnO có và không có hydrogen trong quá trình chế tạo, tuy nhiên màng ZnO có khí hydrogen trong quá trình phun xạ lại có kích thước hạt lớn hơn hẳn so với mẫu ZnO không có hydrogen. Để giải thích cho điều này có thể lý giải rằng các hạt tinh thể nhỏ hình thành tại các biên hạt đã được loại bỏ bởi việc khử các nguyên tử kẽm và oxygen bằng plasma hydrogen, điều này giúp kích thước hạt tinh thể xuất hiện dưới dạng các hạt lớn hơn. Điều này có thể được hiểu như là sự ăn mòn (etching) bề mặt bằng plasma hydrogen [5].

KẾT LUẬN

Màng mỏng dẫn điện trong suốt ZnO trên đế thủy tinh được phủ bằng phương pháp phun xạ magnetron DC trong hỗn hợp khí ($Ar + H_2$) ở nhiệt độ phòng có độ linh động điện tử cao nhất là $61 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ở tỉ lệ H_2/Ar là 7,2 %. Độ linh động điện tử cao và nồng độ điện tử không quá lớn dẫn đến sự hấp thụ rất thấp của điện tử tự do trong vùng khả kiến (Vis) và hồng ngoại gần (NIR). Với độ trong suốt cao, màng ZnO:H có thể đạt giá trị điện trở mặt thấp khi tăng độ dày màng. Do đó, màng ZnO:H sẽ là vật liệu điện cực trong suốt rất tốt cho các linh kiện quang điện tử. Hơn nữa, quá trình phun xạ chế tạo màng có thể không cần sử dụng các bia ZnO có pha tạp.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Nhiệm vụ TXTCN mã số TX2015-18-06.

Deposition of high-electron-mobility transparent conducting zinc oxide thin films by DC magnetron sputtering in gas mixture of argon and hydrogen

- Dinh Thi Duc Hanh
- Hoang Van Dung
- Tran Cao Vinh

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Transparent conducting zinc oxide thin films having high electron-mobility are deposited on glass substrates by DC magnetron sputtering in gas mixture of argon and hydrogen at room temperature. Introducing a little amount of hydrogen gas into sputtering Ar gas can remarkably improve the electron mobility in ZnO thin films. With gas flow rate ratios of hydrogen to argon range from 7.2 % to 19.2 %, ZnO films with hydrogen (ZnO:H) have stable and low resistivity of $6.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. At H_2/Ar flow rate ratio 7.2 %, electron Hall mobility in ZnO:H film reaches a maximum value of 61

$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. This value is much higher than the one of $23 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ in pure ZnO films under the same deposition condition. Moreover, electron density of $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ in ZnO:H films is also higher than the one of $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ in pure ZnO films. XRD and FESEM show that the average crystalline-grain size in ZnO:H films are larger than the one in pure ZnO films. The 600-nm-thick ZnO:H films (substrate included) have average transmission of 83 % in the wide wavelength range of 380-1100 nm and low sheet resistance of $11 \Omega/\text{square}$.

Key words: transparent conducting; ZnO thin films; magnetron sputtering DC; electron mobility.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. X.T. Hao, F.R. Zhu, K.S. Ong, L.W. Tan, Hydrogenated aluminium-doped zinc oxide semiconductor thin films for polymeric light-emitting diodes, *Semicond. Sci. Technol.*, 21, 1, 48–54, (2006).
- [2]. S.Y. Myong, K.S. Lim, Alternate deposition and hydrogen doping technique for ZnO thin films, *J. Cryst. Growth*, 293, 2, 253–257 (2006).
- [3]. X. Chen, F. Wang, X. Geng, Q. Huang, Y. Zhao, X. Zhang, Natively textured surface hydrogenated gallium-doped zinc oxide transparent conductive thin films with buffer layers for solar cells, *Thin Solid Films*, 542, 343–347 (2013).
- [4]. Y.H. Hu, Texture ZnO Thin-films and their application as front electrode in solar cells, *Engineering*, 02, 12, 973–978 (2010).
- [5]. J.J. Dong, X.W. Zhang, J.B. You, P.F. Cai, Z.G. Yin, Q. An, X.B. Ma, P.Jin, Z.G. Wang, P.K. Chu, Effects of hydrogen plasma treatment on the electrical and optical properties of ZnO films: identification of hydrogen donors in ZnO.,

- ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 6, 1780–4 (2010).
- [6]. L.Y. Chen, W.H. Chen, J.J. Wang, F.C.N. Hong, Y.K. Su, Hydrogen-doped high conductivity ZnO films deposited by radio-frequency magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 23, 5628 (2004).
- [7]. K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, Transparent conductors-A status review, *Thin Solid Films*, 102, 1–46 (1983).
- [8]. M. Lundstrom, Fundamentals of carrier transport, 2nd edn, *Measurement Science and Technology*, 13, 230–230 (2002).
- [9]. S. Calnan, N. Tiwari, High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 518, 7, 1839–1849 (2010).
- [10]. B.L. Zhu, M. Xie, J. Wang, X.W. Shi, J. Wu, D.W. Zeng, C.S. Xie, Comparative study on effects of H₂ flux on structure and properties of Al-doped ZnO films by RF sputtering in Ar+H₂ ambient at two substrate temperatures, *Ceram. Int.*, 40, 8, 12093–12104 (2014).
- [11]. Y. Hu, Y. Chen, J. Chen, X. Chen, D. Ma, Effects of hydrogen flow on properties of hydrogen doped ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Appl. Phys. A*, 114, 3, 875–882 (2013).
- [12]. C.G. Van De Walle, Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide, *Phys. Rev. Lett.*, 85, 5, 1012–5 (2000).
- [13]. E. Lavrov, F. Börrnert, J. Weber, Dominant hydrogen-oxygen complex in hydrothermally grown ZnO, *Phys. Rev. B*, 71, 3, 035205 (2005).
- [14]. M.D. McCluskey, S.J. Jokela, K.K. Zhuravlev, P.J. Simpson, K.G. Lynn, Infrared spectroscopy of hydrogen in ZnO, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 20, 3807 (2002).
- [15]. D. Look, G. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumnong, S. Zhang, K. Nordlund, Evidence for native-defect donors in n-type ZnO, *Phys. Rev. Lett.*, 95, 22, 225502 (2005).