

# HOÀN THIỆN QUI TRÌNH TẠO MÀNG ZnO:Al VỚI KÍCH THƯỚC LỚN

Lê Văn Hiếu, Đào Vĩnh Ái, Hồ Văn Bình, Nguyễn Hữu Chí, Trần Tuấn

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 10 tháng 12 năm 2004, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 27 tháng 12 năm 2004)

**TÓM TẮT:** Công trình này đã hoàn thiện qui trình chế tạo màng dẫn điện trong suốt ZnO:Al với kích thước  $(50 \times 100) \text{ cm}^2$ . Độ truyền qua ở vùng khả kiến  $T > 85\%$  và độ phản xạ ở vùng hồng ngoại  $R > 80\%$ ; nồng độ hạt tải và độ linh động tối ưu lần lượt là  $6,12 \cdot 10^{20} (\text{cm}^{-3})$  và  $13 (\text{cm}^2/\text{Vs})$ .

## I. Mở đầu

Màng dẫn điện trong suốt đã được nghiên cứu rất nhiều và đã được ứng dụng rộng rãi trong quang, quang điện tử, quang nhiệt, v.v... Trước đây, màng dẫn điện trong suốt ITO đã được nghiên cứu và đến nay đã đạt được điện trở suất  $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ , độ truyền qua lớn hơn 85% trong vùng khả kiến. Tuy nhiên, vật liệu làm bia ITO có giá thành cao. Thời gian gần đây, người ta đã bắt đầu tập trung vào nghiên cứu màng ZnO không pha tạp và pha tạp các nguyên tố nhóm III.

Trong công trình [1]; chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của các ion âm oxygen được thành lập từ bề mặt bia do ion hóa bề mặt, được gia tốc bằng sụt thế cathode và bắn phá màng, làm ảnh hưởng đến tính chất điện của màng. Để tránh sự bắn phá màng của ion âm và các hạt trung hòa năng lượng cao, chúng tôi đã thực hiện phương pháp khác với phương pháp trước đây [2] – đặt đế vuông góc với bề mặt bia.

Do vậy, mục đích của công trình này là hoàn thiện qui trình tạo màng ZnO:Al với bề mặt đế  $50 \times 100 \text{ cm}^2$  được đặt vuông góc với mặt bia của hệ magnetron – truyền động.

## II. Thực nghiệm

### II.1. Tạo màng dẫn điện trong suốt ZnO:Al

Màng được chế tạo từ phương pháp phun xạ Magnetron dc với bia gốm có kích thước  $8 \times 65 \text{ cm}^2$ . Bia gốm là một hỗn hợp bột 98% wt ZnO:Al (99,5%) và 2% wt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99,9%) được nén với áp lực  $9000 \text{ kg/cm}^2$ , sau đó nung trong không khí ở  $1500^\circ \text{C}$  trong 2 giờ. Quá trình lắng đọng màng được thực hiện trong khí Ar (99,99%) với áp suất phun xạ  $9 \cdot 10^{-3}$  đến  $10^{-3} \text{ torr}$  và công suất phun xạ từ 400W đến 720W. Đế là loại kính xây dựng dày 2 mm với kích thước  $(50 \times 100) \text{ cm}^2$ , và đế này được đặt vuông góc với bia [3]. Khoảng cách từ tâm vùng ăn mòn đến đế là 3,5cm. Độ truyền qua quang học được đo bằng máy UV-vis. Độ phản xạ hồng ngoại được đo bằng máy Uquinox. Độ dày màng được xác định bằng phương pháp R.Swanapoel. 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  $\lambda_p$ .

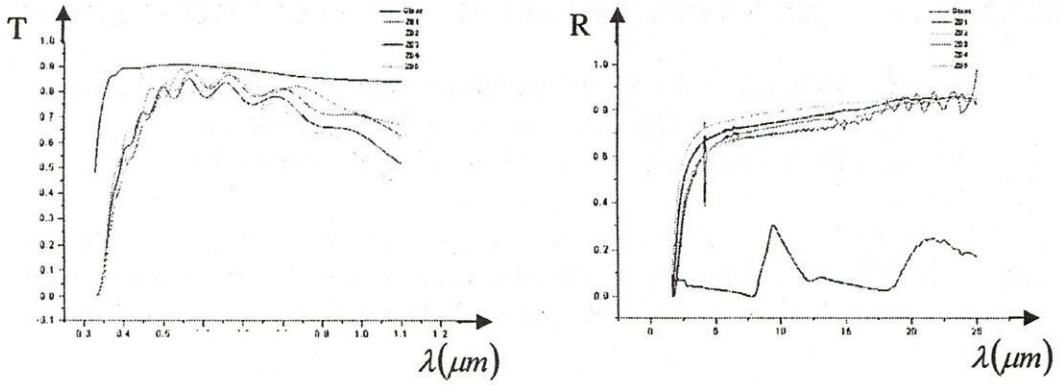
### II.2 Kết quả và bàn luận

#### II.2.1 Tính chất Quang

Hình II.1 trình bày độ truyền qua T ở vùng bước sóng  $\lambda = 330 - 1100 \text{ nm}$  của màng ZnO:Al trên đế thủy tinh và thủy tinh trong suốt. Từ hình vẽ cho thấy rằng:

- Trong vùng khả kiến, độ truyền qua của các màng thay đổi không nhiều và đều lớn hơn 85%.
- Trong vùng hồng ngoại gần độ truyền qua giảm mạnh, khi công suất phun xạ tăng đến giá trị ngưỡng 640W như hình II.3.

Hình II.2 trình bày độ phản xạ R của đế thủy tinh và màng ZnO:Al trên đế thủy tinh trong vùng bước sóng  $\lambda = 1,6 \mu\text{m} - 25 \mu\text{m}$ . Từ hình II.2 cho thấy sự khác biệt về độ phản xạ R trong vùng hồng ngoại của thủy tinh được phủ màng ZnO:Al và của thủy tinh chưa được phủ màng.



Hình II.1 và II.2: Trình bày độ truyền qua T và độ phản xạ R của các màng ZnO:Al

Độ phản xạ R của các đế được phủ màng ZnO:Al :

- Là đồng nhất khi công suất phún xạ  $P \leq 540W$ , tăng đáng kể khi  $P = 640W$ , sau đó giảm nếu  $P > 640W$ .
- Đồng nhất với nhau ( $R > 80\%$ ) trong vùng  $\lambda \geq 18\mu m$ .

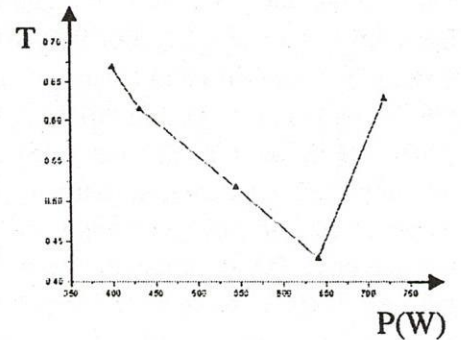
Từ các hình II.1 và II.2 cho thấy khi công suất phún xạ tăng thì độ truyền qua T giảm mạnh trong vùng hồng ngoại gần, và độ phản xạ R tăng mạnh trong vùng hồng ngoại xa. Chứng tỏ rằng, nồng độ hạt tải tăng khi tăng công suất phún xạ. Ở đây cần lưu ý rằng công suất chỉ tăng đến một giá trị ngưỡng ( $P = 640W$  – với mẫu Z02), nếu tiếp tục tăng ( $P = 720W$  – đối với mẫu Z01), trong vùng khả kiến độ truyền qua vẫn được duy trì, tuy nhiên trong vùng hồng ngoại gần độ truyền qua giảm chậm, hay nồng độ hạt tải tăng chậm hơn, điều này dẫn đến độ phản xạ trong vùng hồng ngoại giảm.

Mặc khác, những tính chất của vật liệu sẽ bị đột biến khi  $\epsilon'' \equiv 0$  ( $\epsilon'$  - hàm điện môi phức) và từ đó xác định độ dài sóng ngưỡng  $\lambda_p$  của màng. Khi  $\lambda < \lambda_p$  - có độ truyền qua cao của vật liệu tương tự - điện môi. Điều này cho phép chúng ta xác định độ dày màng d theo phương pháp R.Swanepoel[4] :

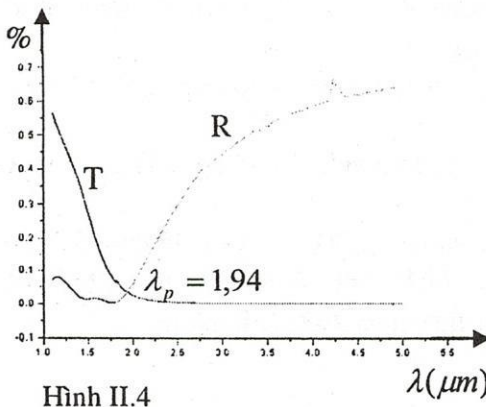
$$d = \frac{\lambda_m \cdot \lambda_{m-1}}{2n(\lambda_m - \lambda_{m-1})} \quad (II.1)$$

ở đó,  $\lambda_m$  - độ dài sóng tương ứng  $T_{max}$ , m - số cực đại. Chiết suất  $n \approx 2 \div 1,9$  trong vùng bước sóng  $\lambda = 500 \div 600nm$ , nếu các màng được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron. Dùng (II.1) chúng tôi tính được độ dày trung bình của màng d và giá trị của chúng được cho trong bảng 1.

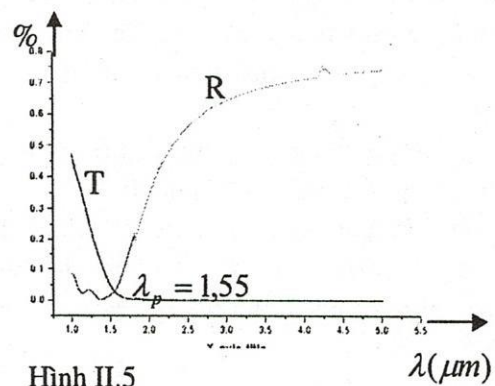
Từ hình vẽ II.4, II.5, II.6, II.7 và II.8 ta có thể xác định bước sóng plasma  $\lambda_p$ .



Hình II.3 : Sự phụ thuộc của T vào công suất phún xạ tại bước sóng 1100nm

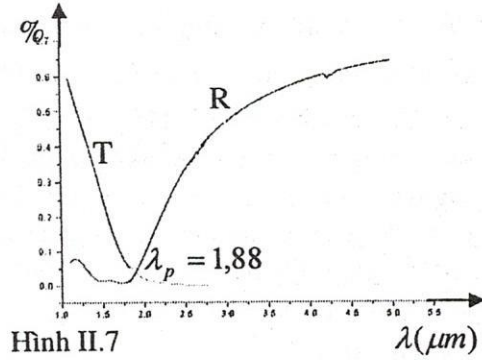
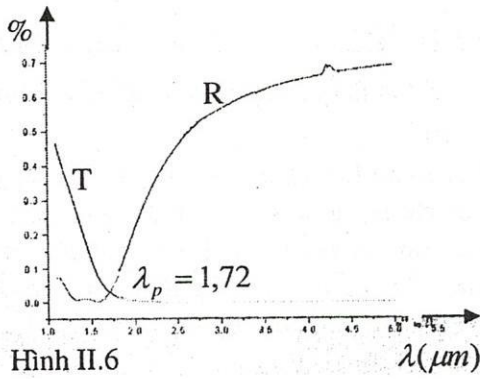


Hình II.4



Hình II.5





Chúng ta đã suy đoán rằng nồng độ hạt tải tăng khi công suất phún xạ tăng. Để khẳng định điều này chúng tôi tiến hành tính nồng độ hạt tải  $n_e$ . Nồng độ hạt tải  $n_e$  xác định thông qua công thức (nếu chúng ta biết được bước sóng ngưỡng  $\lambda_p$ ) [5]:

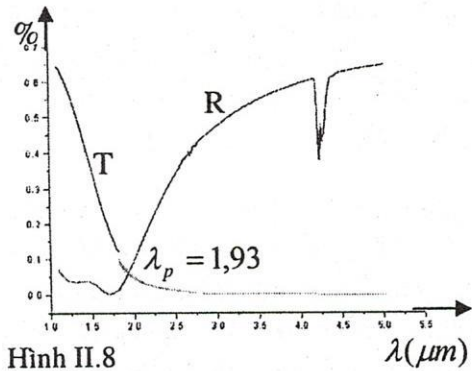
$$n_e = \frac{\epsilon_\infty \pi c^2 m^*}{e^2} \cdot \frac{1}{\lambda_p^2} \quad (\text{II.2})$$

ở đó,  $c$  vận tốc ánh sáng trong chân không,  $n_e$  nồng độ điện tử tự do,  $e$  điện tích của điện tử,  $\epsilon_\infty$  hằng số điện môi khi tần số rất lớn,  $m^*$  là khối lượng hiệu dụng của điện tử tự do trong vùng dẫn.

Kết quả tính toán  $d$  và  $n_e$  được cho trong bảng 1.

**Bảng 1 : Bước sóng plasma  $\lambda_p$ , độ dày  $d$  và nồng độ hạt tải  $n_e$  của các màng.**

Mẫu	Z01	Z02	Z03	Z04	Z05
$d$ (nm)	1001	1264	987	1020	750
$\lambda_p$ (cm)	$1,94 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$
$n_e$ (cm <sup>-3</sup> )	$3,89 \cdot 10^{20}$	$6,12 \cdot 10^{20}$	$4,97 \cdot 10^{20}$	$4,16 \cdot 10^{20}$	$3,95 \cdot 10^{20}$



### II.2.2 Tính chất điện.

Ta có thể tính độ linh động  $\mu_e$  của hạt tải, nếu biết điện trở suất  $\rho$  và  $n_e$ , theo biểu thức :

$$\mu_e = \frac{1}{en_e \rho} \quad (\text{II.3})$$

Trong đó  $\rho = R_{\square} d$ ;  $R_{\square}$  - được đo bằng phương pháp bốn mũi dò,  $d$  - độ dày màng. Kết quả tính toán  $\mu_e$  được cho trong bảng 2.

**Bảng 2 : Trình bày các giá trị  $R_{\square}$ ,  $\rho$  và  $\mu_e$  của màng ZnO:Al được chế tạo theo các thông số khác nhau.**

Mẫu	Công suất phún xạ (W)	Độ dày màng $d$ (nm)	$R_{\square}$ ( $\Omega$ )	$\rho$ ( $\Omega cm$ )	$n_e$ (cm <sup>-3</sup> )	$\mu_e$ (cm <sup>2</sup> /Vs)
Z01	720	1001	18,0	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,89 \cdot 10^{20}$	8,92
Z02	640	1264	6,0	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$6,12 \cdot 10^{20}$	13,00
Z03	544	987	12,0	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$4,97 \cdot 10^{20}$	10,06
Z04	433	1020	14,5	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{20}$	10,15
Z05	400	750	21,0	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$3,95 \cdot 10^{20}$	10,07

Điện trở suất tối ưu mà công trình này đạt được là  $7,5.10^{-4}(\Omega cm)$ , và đã được cải thiện một cách đáng kể so với công trình [6] ( $\rho = 11.10^{-4} \Omega cm$ ). Từ bảng 2 ta thấy rằng, nếu công suất phún xạ tăng lớn hơn 640W thì điện trở suất tăng do nồng độ hạt tải giảm.

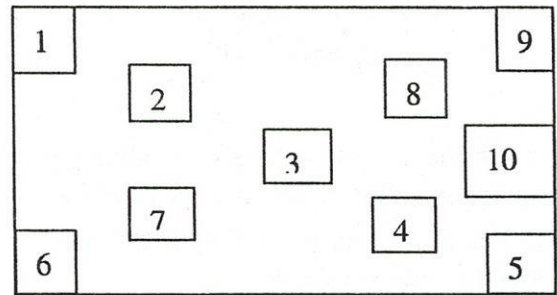
Khi tăng công suất phún xạ, năng lượng và xung lượng các hạt phún xạ tăng, và đã chuyển sang những nguyên tử nằm sâu bên trong màng ( $\sim 5A^\circ$ ), khi đó chúng sẽ tăng độ linh động và làm dày đặc vi cấu trúc màng, thông qua quá trình phún xạ và tái phân bố. Vì vậy trong trường hợp này màng có cấu trúc sợi bó chặt, không còn lỗ xốp. Thực nghiệm cũng cho thấy rằng khi chúng tôi tăng công suất phún xạ từ 480W [6] lên 640W độ linh động  $\mu_e$  đã tăng từ  $6,26(cm^2/Vs)$  [6] lên  $13(cm^2/Vs)$ .

**II.2.3 Đánh giá độ đồng đều.**

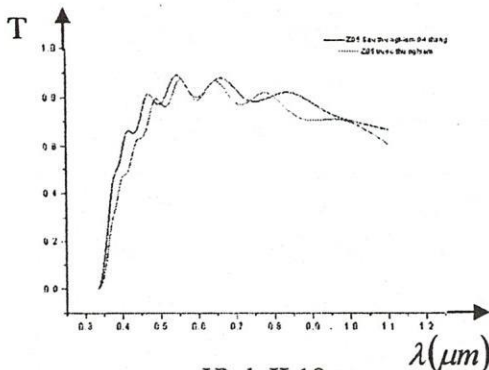
**Bảng 3 :** Trình bày điện trở mặt của màng ZnO:Al ở các vị trí khác nhau sau thời gian thử nghiệm.

Vị trí	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$R_{\square}(\Omega)$	14.4	13.2	13.2	13.6	16,0	15.6	13.2	13.6	16,0	16,0
$\bar{R}_{\square}(\Omega)$	$14,5 \pm 1,6$									

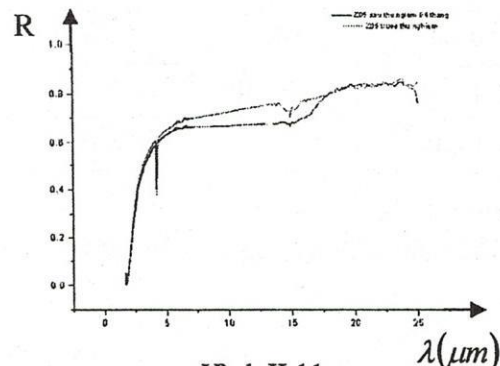
Từ bảng 3 và hình II.9 cho thấy rằng độ đồng đều của màng rất tốt  $R_{\square} = 14,5 \pm 1,6$  trên diện tích  $(50 \times 100)cm^2$ . Điện trở mặt ở các vị trí 2, 3, 4, 7, 8 là thấp nhất, hay độ dày của màng là cao nhất. Điều này là do mật độ plasma ở tâm của magnetron bao giờ cũng cao hơn biên của nó, có nghĩa rằng mật độ hạt được kết tinh trên đế là lớn nhất tại tâm của đế.



Hình II.9. : Trình bày các vị trí đo điện trở mặt khác nhau trên mẫu



Hình II.10



Hình II.11

**II.2.4 Đánh giá độ lão hoá của màng ZnO:Al.**

Màng ZnO:Al trước và sau thử nghiệm đều được chúng tôi đo độ truyền qua T(%) trong vùng khả kiến, và độ phản xạ R(%) trong vùng hồng ngoại.

Từ hình II.10, II.11 cho thấy độ phản xạ và truyền qua sau thời gian thử nghiệm 04 tháng. Mặc dù, dưới tác động của nắng, muối, axit (hầu hết các mẫu nước thử nghiệm đều có độ PH < 4), nhưng độ truyền qua T và độ phản xạ R hầu như không thay đổi.

Đồng thời với việc khảo sát tính chất quang, độ bền cơ học của màng cũng được chúng tôi quan tâm. Như đã biết, độ bền cơ học được phán đoán qua ứng suất của màng. Ứng suất màng được suy ra từ phổ nhiễu xạ tia X. Đối với ZnO:Al (đối xứng hexagonal), nên dùng hệ thức sau[7]:

$$\sigma_{màng}^{XRD} = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \cdot \frac{a - a_0}{a_0} \quad (II.4)$$

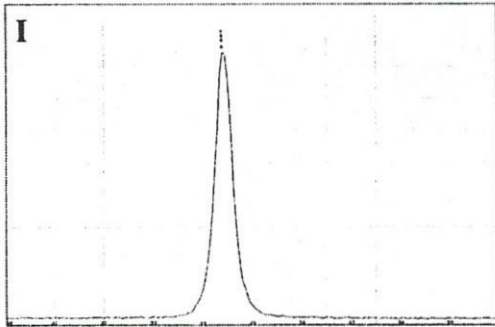
ở đó, a, a<sub>0</sub> lần lượt là hằng số mạng của màng và của khối; a được xác định từ phổ nhiễu xạ tia X, a<sub>0</sub> = 2,603A<sup>0</sup>; C<sub>ij</sub> là hằng số đàn hồi.



Đối với ZnO:Al có  $C_{11} = 208,8 \text{ GPa}$ ;  $C_{33} = 213,8 \text{ GPa}$ ;  $C_{12} = 119,7 \text{ GPa}$ ;  $C_{13} = 104,2 \text{ GPa}$ .

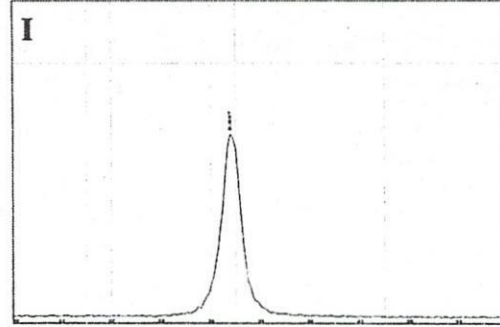
Hay ta có

$$\sigma_{\text{màng}}^{\text{XRD}} = -233 \cdot \frac{a - a_0}{a_0} \text{ GPa} \quad (\text{II.5})$$



Hình II.12

$\theta$



Hình II.13

$\theta$

Từ hình II.12 và II.13 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của màng Z02, cho thấy đều xuất hiện một vạch (002) với cường độ khác nhau. Như vậy, màng ZnO:Al là vật liệu, ở đó nó tăng trưởng ưu tiên theo trục C, đồng thời có ứng suất nén, ứng với điều kiện tạo màng đã cho.

### III. Kết luận

Công trình này đã đạt được những kết quả chính yếu sau:

- ❖ Hoàn thiện qui trình chế tạo màng bán dẫn điện trong suốt ZnO:Al với bề mặt đế (50x100)  $\text{cm}^2$  được đặt vuông góc với bề mặt bia.
- ❖ Độ truyền qua ở vùng khả kiến  $T > 85\%$  và độ phản xạ ở vùng hồng ngoại  $R > 80\%$ .
- ❖ Độ đồng đều và độ bền cơ học của màng trong môi trường khí quyển, nước lợ, nước biển khá tốt.
- ❖ Nâng công suất phún xạ từ 480W [6] lên 640W, tính chất của màng không thay đổi, góp phần rút ngắn thời gian tạo màng.

## IMPROVING THE PROCESS OF MANUFACTURING ZnO:Al THIN FILMS

Le Van Hieu, Dao Vinh Ai, Ho Van Binh, Nguyen Huu Chi, Tran Tuan  
University of Natural Sciences – VNU-HCM

**ABSTRACT:** This work studied and manufactured ZnO:Al thinfilms with the dimension (50x100) $\text{cm}^2$ . The average transmission coefficient in the visible range (350-800nm) is greater than 85% and the reflection coefficient in the infrared range is greater than 80%, the moveability about 13( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) and the concentration of charged particles about 6,12.10<sup>20</sup> ( $\text{cm}^{-3}$ ).

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Trấn, Nguyễn Hữu Chí, Trần Tuấn, *Tạp chí Phát triển Khoa học Công nghệ - Đại học Quốc gia Tp. HCM*, No 9 –10/2003.
- [2] W. O. Hofer, *In Sputtering by Particle Bombardment III*, Topics in Applied Physics, edited by R. Behrisch and K. Wittmaack (Springer, Berlin, 1991), Vol. 64, p. 29.

- [3] Lê Trấn, Nguyễn Hữu Chí, Trần Tuấn, Hồ Văn Bình, *Tạp chí Phát triển Khoa học Công nghệ - Đại học Quốc gia Tp. HCM*, Vol 7 – No. 6/2004.
- [4] R.swanepoel, *Determination of the thickness and optical constant of amorphous silicone*, J. Phy. E. Sci. Instrum; Vol. 16, 1983, P.1214 – 1222.
- [5] G. Frank, E. Kauer and H. Kostlin, *Transparent heat – reflecting coatings based on highly doped semiconductors*, *Thin Solid Films*, Vol 77(1981), p.107 – 117.
- [6] Hồ Văn Bình, *Luận văn Thạc sĩ Trường Đại học Khoa học Tự nhiên*, 2004.
- [7] *J. Applied Physics*, Vol. 88, No. 5, 1 September 2000, p. 2443–2450.