

## TẠO MÀNG MỎNG ITO TRÊN THỦY TINH CÓ LỚP ĐỆM ZnO

Trần Cao Vinh, Nguyễn Hữu Chí, Cao Thị Mỹ Dung, Đinh Thị Mộng Cẩm

Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 07 tháng 12 năm 2004, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 04 tháng 02 năm 2005)

**TÓM TẮT:** *Màng mỏng ITO trên đế thủy tinh có lớp đệm ZnO được phủ bằng phương pháp phún xạ magnetron. Tính chất định hướng tinh thể của màng phụ thuộc theo tính chất tinh thể của lớp ZnO. Màng ITO trên ZnO/thủy tinh thu được có cấu trúc tinh thể tốt, định hướng chủ yếu theo hướng <111> vuông góc với bề mặt màng. Điện trở suất đạt được của màng ITO là  $1.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  ở nhiệt độ đế  $350^\circ\text{C}$ , với độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến là 85% ( $0.4 - 0.7 \mu\text{m}$ ) và độ phản xạ trên 85% ở bước sóng lớn hơn  $2 \mu\text{m}$ .*

### I. GIỚI THIỆU

Màng dẫn điện trong suốt Indium Tin Oxide (ITO) là màng bán dẫn suy biến loại n có vùng cấm rộng, được sử dụng rộng rãi trong công nghệ sản xuất thiết bị quang điện tử như màn hiển hình phẳng [1,2,3], pin mặt trời [4,5], gương phản xạ nhiệt [6,7], do có những tính chất đặc trưng như điện trở suất thấp ( $1 \sim 2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ), ánh sáng truyền qua cao trong vùng khả kiến (80 - 90% ở vùng bước sóng  $\sim 550\text{nm}$ ) và phản xạ mạnh trong vùng hồng ngoại (80 - 90% ở bước sóng trên  $2 \mu\text{m}$ ), độ bám dính cao và tương đối bền hóa học trong môi trường làm việc thông thường. Ngoài các đặc tính dẫn điện tốt và truyền qua cao trong vùng khả kiến, các tính chất khác của màng ITO như tính chất tinh thể, trạng thái bề mặt có ảnh hưởng lớn lên hiệu năng hoạt động của các thiết bị quang điện tử có sử dụng ITO, như điện cực phun lỗ trống trong điốt phát quang hữu cơ (OLED) [8,9,10], các tiếp xúc bán dẫn không đồng chất trong pin mặt trời [11].

Có nhiều bài báo đã nghiên cứu sự phát triển của màng ITO trên đế đơn tinh thể YSZ (yttria stabilised zirconia hay  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ) bằng phún xạ magnetron, bay hơi bằng chùm điện tử [12], epitaxy chùm phân tử (MBE) [13], kỹ thuật xung laser [14,15]. Màng thu được đạt độ tinh thể, tính chất quang điện tốt, nguyên nhân chủ yếu do sự tương tự về cấu trúc tinh thể giữa ITO và YSZ. Sự sai khác về kích thước giữa 1 ô đơn vị của ITO ( $10.118 \text{ \AA}$ ) và 2 ô đơn vị của YSZ ( $2 \times 5.139 \text{ \AA}$ ) là 1.6%. Tuy nhiên, việc sử dụng đế đơn tinh thể chưa áp dụng được rộng rãi do giá thành cao khi tạo màng ở kích thước lớn. Nội dung của bài báo này là nghiên cứu sự phát triển tinh thể của màng mỏng ITO khi được tạo trên thủy tinh thông dụng với lớp đệm ZnO bằng phương pháp phún xạ magnetron. ZnO được chọn làm lớp đệm vì khoảng cách liên kết O - O trên mặt xếp chặt (222) của ITO và trên mặt (002) của ZnO chỉ sai khác khoảng 3% [16], thích hợp cho sự phát triển heteroepitaxy của ITO trên ZnO. Với phương pháp phún xạ magnetron, ngoài các đặc điểm như màng ZnO bám dính tốt với thủy tinh, trong suốt, rất dễ định hướng tinh thể duy nhất theo trục c, phương pháp này dễ triển khai trong công nghiệp với đế có kích thước lớn, nên thích hợp với ITO trên cùng dây chuyền chế tạo.

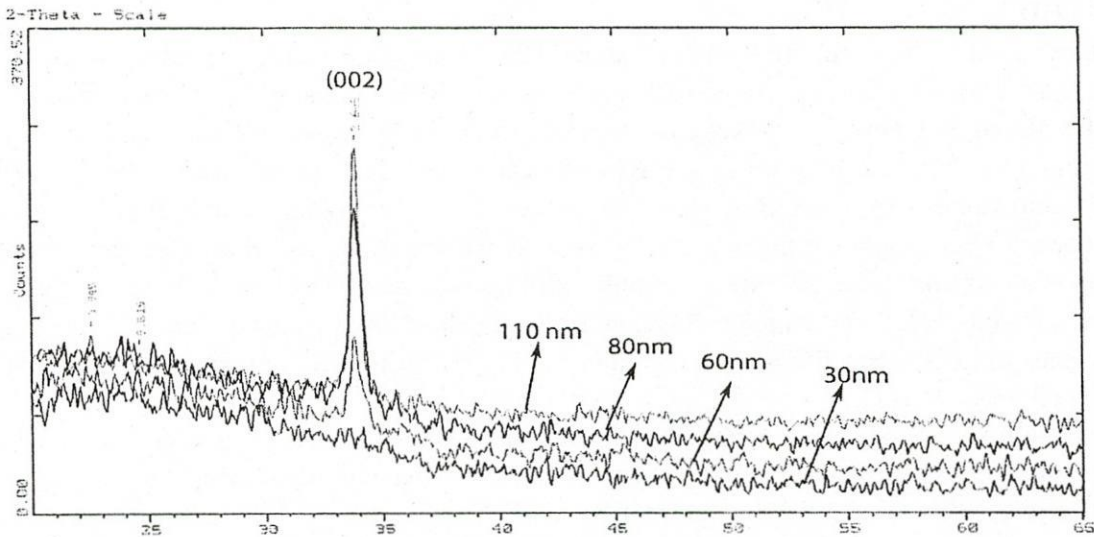
### II. THỰC NGHIỆM

Các mẫu thí nghiệm được tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron trong hệ máy Leybold Univex 450. Áp suất nền đạt được là  $p < 3.10^{-6}$  torr với bơm turbo phân tử. Màng ZnO trên thủy tinh được tạo bằng phún xạ RF magnetron. Bia ZnO được tự chế tạo bằng phương pháp dung kết với áp lực ép  $500 \text{ kg/cm}^2$  và nung ở nhiệt độ cao  $1500^\circ\text{C}$  trong 2 giờ. Màng ITO được tạo từ bia  $\text{In}_2\text{O}_3$  90% -  $\text{SnO}_2$  10% với độ tinh khiết 99.99% từ hãng Leybold với nguồn phún xạ DC magnetron. Cường độ từ trường trên bề mặt của các bia là 500 G. Đường kính các bia phún xạ là 76mm. Khoảng cách giữa đế và bia là 50mm. Đế được chọn là thủy tinh, được làm sạch bằng xử lý hóa học, sấy ở nhiệt độ  $200^\circ\text{C}$  trong không khí, tẩy bằng plasma phóng điện 2 kV và sấy ở  $350^\circ\text{C}$  ở áp suất  $10^{-2}$  torr Ar trước khi phủ màng. Nhiệt độ đế là  $350^\circ\text{C}$  được giữ trong suốt quá trình phủ. Môi trường khí làm việc là khí Ar 99.999% ở áp suất  $3.10^{-3}$  torr.

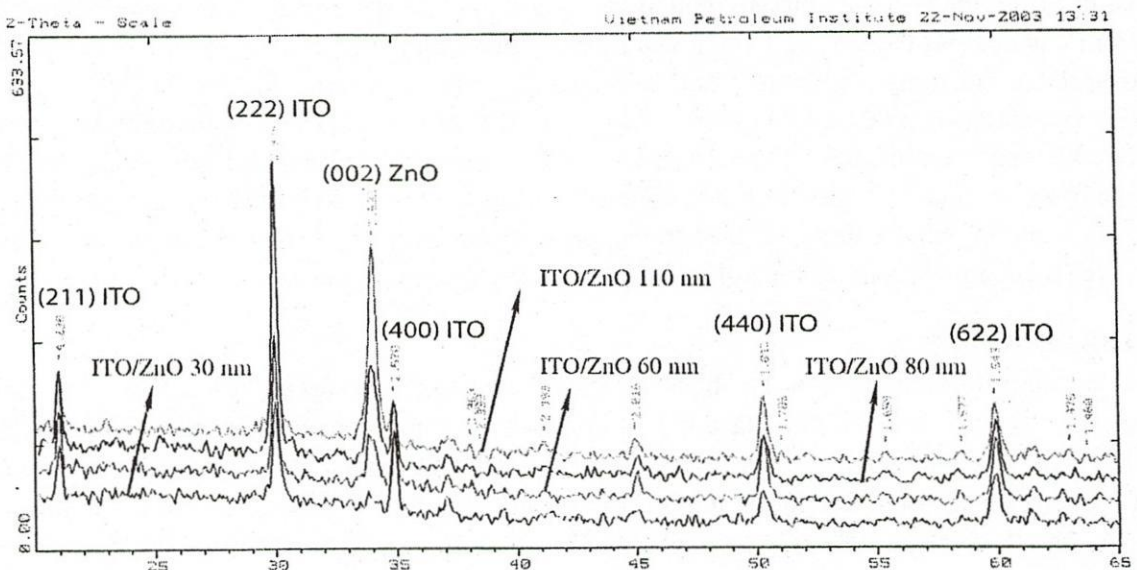
Cấu trúc tinh thể, sự định hướng của các mặt tinh thể và cỡ hạt của các màng được khảo sát dựa trên phổ nhiễu xạ tia X  $\theta$  -  $2\theta$ , bước sóng Cu -  $K_{\alpha}$  1.5406 Å. Phổ truyền qua được đo bằng máy quang phổ Uv-Vis-Nir trong vùng từ 200 – 1100 nm, truyền qua và phản xạ trong vùng hồng ngoại được đo bằng máy quang phổ Equinox 55, có vùng bước sóng từ 1 – 25  $\mu\text{m}$ . Độ dày các màng được xác định bằng máy đo dao động thạch anh, sau đó được hiệu chỉnh lại bằng phương pháp giao thoa trong vùng khả kiến [17]. Điện trở mặt được đo bằng phương pháp 4 mũi dò.

### III. KẾT QUẢ – BÀN LUẬN

Để xác định tính chất phát triển tinh thể của màng ITO trên ZnO, trước hết tính chất tinh thể của màng ZnO trên đế thủy tinh được khảo sát. Các mẫu ZnO được phủ trên đế thủy tinh với độ dày khác nhau từ 30, 60, 80 và 110 nm được tạo trong cùng một điều kiện. Phổ nhiễu xạ trên hình 1 cho thấy màng ZnO càng dày, sự định hướng theo mặt (002) của ZnO càng mạnh. Màng quá mỏng dưới 30nm có trúc vô định hình mặc dù ở nhiệt độ đế 350°C.



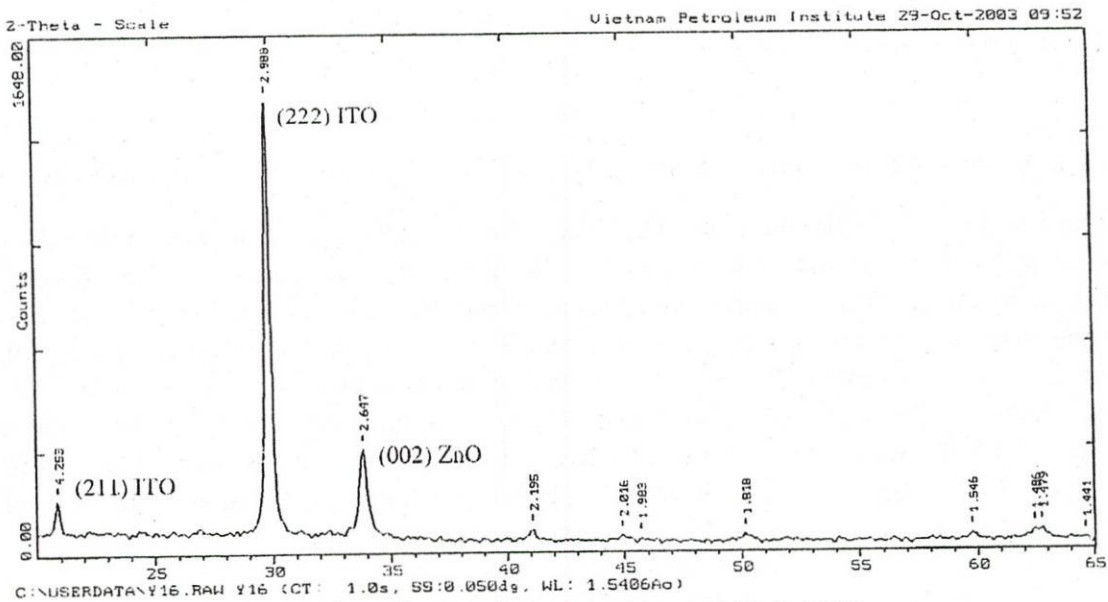
Hình 1. Phổ nhiễu xạ của ZnO trên thủy tinh với các độ dày khác nhau



Hình 2. Phổ nhiễu xạ của các màng ITO/ZnO với cùng độ dày ITO

Sự ảnh hưởng của độ dày ZnO lên sự phát triển tinh thể của ITO được khảo sát trên 4 mẫu ITO có cùng độ dày 320 nm, được tạo cùng điều kiện trên 4 đế ZnO/thủy tinh có độ dày ZnO khác nhau

tương ứng như hình 1 ở trên. Phổ nhiễu xạ trên hình 2 cho thấy màng ITO phát triển càng mạnh theo mặt (222) khi độ dày của ZnO càng tăng. Màng ITO trên ZnO 30 nm vô định hình định hướng theo cả hai mặt (222) và (400) lần lượt ở các vị trí gần  $30^\circ$  và  $35^\circ$ . Theo tiêu chuẩn về phân bố ngẫu nhiên trong định hướng của các mặt tinh thể của  $\text{In}_2\text{O}_3$  bột [18] thì tỉ số cường độ của 2 đỉnh phổ chủ yếu  $I(400)/I(222)$  là 0.33. Khi độ dày của lớp ZnO tăng thì tỉ số cường độ này giảm từ 0.75 đến 0.14. Như vậy sự thay đổi về tỉ số cường độ cho thấy sự phát triển tinh thể của ITO đã chuyển từ hướng [100] (với  $I(400)/I(222) > 0.33$ ) sang [111] (với  $I(400)/I(222) < 0.33$ ) khi tăng độ dày của lớp đệm ZnO. Có thể lý giải điều này, vì màng ZnO càng dày thì sự định hướng theo mặt (002) càng mạnh và chất lượng tinh thể ZnO càng tốt. Nguyên nhân của sự liên hệ heteroepitaxy giữa các mặt (222) của ITO và (002) của ZnO theo Yi [16] là do sự sai lệch nhỏ cỡ 3% về độ dài liên kết O – O trong mặt xếp chặt (222) của ITO lập phương tâm khối và trong mặt (002) của ZnO lục giác xếp chặt.



Hình 3. Phổ nhiễu xạ của ITO (320 nm)/ ZnO (300 nm)

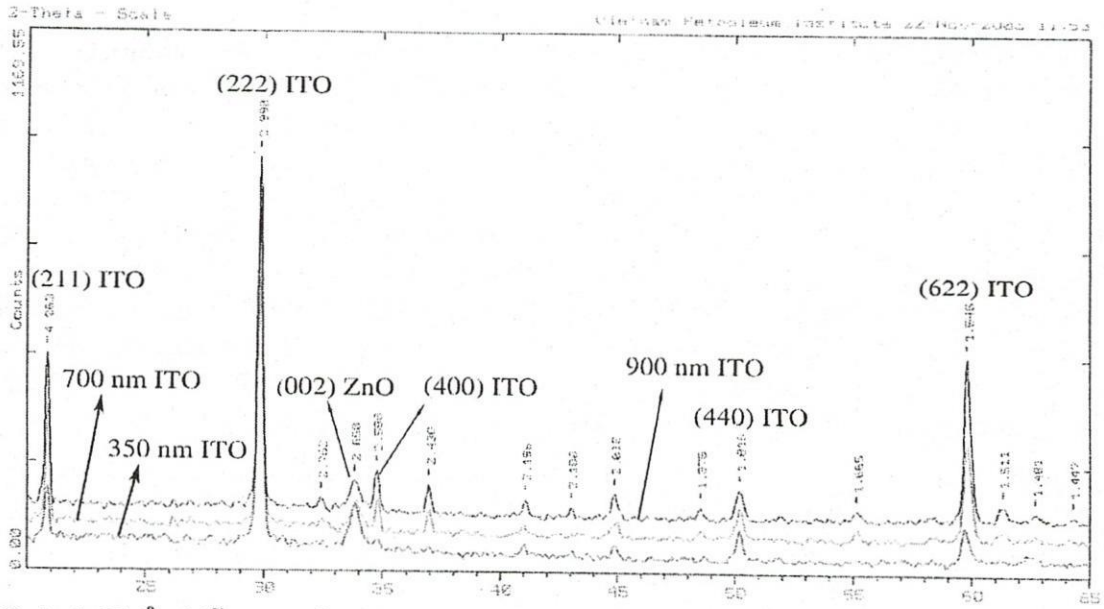
Ảnh hưởng của lớp ZnO tiếp tục được khẳng định khi xem xét phổ nhiễu xạ của màng ITO (320 nm) trên lớp ZnO có độ dày lớn 300 nm, như trong hình 3. Mẫu ITO chỉ còn định hướng chủ yếu theo mặt (222) ở vị trí  $2\theta$  gần  $30^\circ$ , đỉnh ở vị trí gần  $34^\circ$  tương ứng với mặt (002) của ZnO. Đỉnh (400) gần như không thấy, tỉ số cường độ đỉnh phổ  $I(400)/I(222) \ll 1$ , các đỉnh khác cũng có cường độ thấp. Điều này cho thấy màng thu được gần đơn hướng, theo phương vuông góc với bề mặt màng.

Từ phổ nhiễu xạ, kích thước hạt tinh thể ITO được ước tính theo công thức Sherrer

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad [19] \text{ với } \lambda = 1.5406 \text{ \AA} \text{ là bước sóng của tia X, } B \text{ là độ mở rộng vạch nhiễu xạ ở vị trí}$$

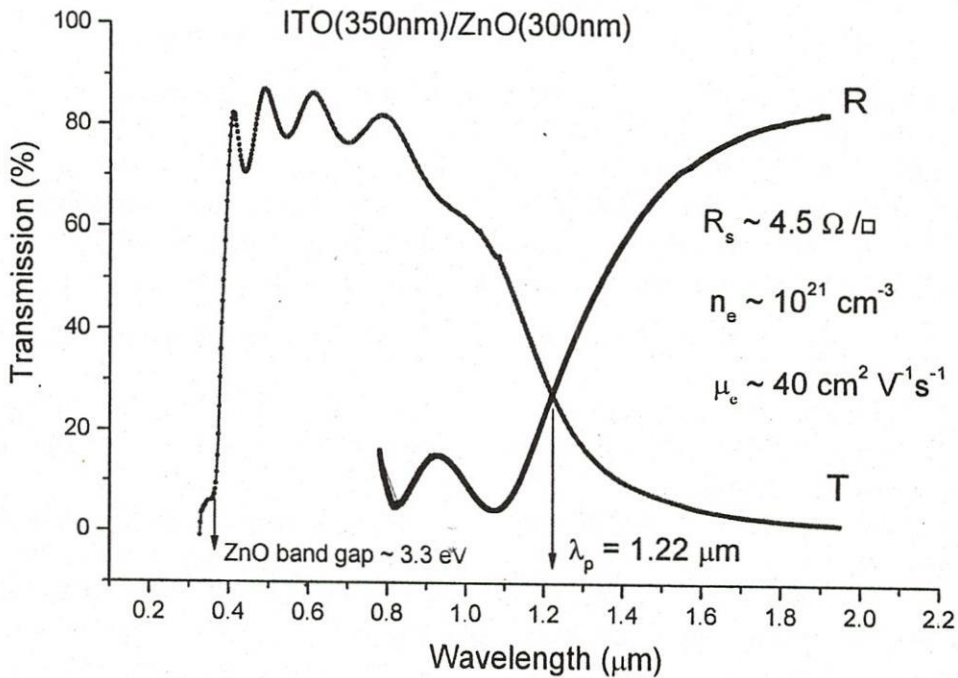
$\frac{1}{2}$  cường độ cực đại, gây ra bởi kích thước hạt tinh thể, khi kích thước hạt nhỏ hơn 100nm. Độ rộng  $B$  từ phổ nhiễu xạ trên hình 3 cỡ  $0.25^\circ$ , vị trí đỉnh phổ cho mặt (222)  $\theta \sim 15^\circ$ . Kết quả kích thước hạt tinh thể của ITO trên ZnO  $d \sim 30$  nm.

Tuy nhiên, với một độ dày màng ZnO xác định, sự định hướng của các mặt tinh thể của màng ITO sẽ phụ thuộc vào độ dày của ITO. Nếu độ dày màng ITO tương đối lớn thì màng ITO có xu hướng trở lại với nhiều định hướng trong cấu trúc tinh thể, như kết quả nhiễu xạ trên hình 4 của 3 màng ITO có độ dày lần lượt là 350nm, 700nm và 900nm trên màng ZnO dày 150 nm. Trong mẫu ITO 350 nm, không có mặt đỉnh phổ (400), còn trong 2 mẫu có độ dày ITO lớn hơn thì đỉnh (400) xuất hiện lại, hơn nữa các đỉnh phụ như (211) và (622) cũng phát triển mạnh hơn. Điều này cho thấy lớp đệm ZnO chỉ có ảnh hưởng trong một khoảng độ dày ITO giới hạn. Sự xác định chính xác giới hạn này phụ thuộc vào nhiều yếu tố như chất lượng tinh thể của lớp đệm ZnO, các điều kiện tạo màng của ITO trong đó vấn đề năng lượng phát triển của các mặt tinh thể cần được nghiên cứu sâu.



Hình 4. Phổ nhiễu xạ của các màng ITO với độ dày khác nhau trên ZnO 150 nm

Hình 5 là phổ Uv-Vis-IR của mẫu ITO (350nm) trên ZnO (300nm). Hình phổ cho thấy độ truyền qua trong vùng khả kiến của mẫu ở mức cao 80 – 90%. Trong vùng hồng ngoại, có thể thấy ngay khả năng phản xạ mạnh của ITO với bước sóng >2.0  $\mu\text{m}$ . Trong vùng hồng ngoại khảo sát, giao điểm của đường cong phản xạ và truyền qua xác định bước sóng plasma. Đây là thông số thực nghiệm giúp ước tính nồng độ điện tử trong màng bằng lý thuyết Drude. Mẫu giao thoa trong vùng khả kiến và hồng ngoại gần cho thấy ITO và ZnO có sự đồng nhất về tính chất quang học trong vùng này. Điện trở mặt của màng là  $\sim 4.5 \Omega/\square$ , điện trở suất  $\sim 1.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ . Độ dẫn điện cao của hệ màng là do sự dẫn điện tốt của ITO vì ZnO có điện trở suất rất lớn khi không pha tạp. Đặc trưng của hệ màng trong vùng hồng ngoại chủ yếu được xác định bởi nồng độ điện tử tự do cao của ITO.



Hình 5. Phổ truyền qua và phản xạ của ITO/ZnO

Để ước tính được nồng độ hạt tải của điện tử trong màng từ phổ quang học, lý thuyết cổ điển Drude được áp dụng [20]. Trong đó, hằng số điện môi phức của vật liệu  $\epsilon$ , với  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ , được xác định bởi các biểu thức sau:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \varepsilon_\infty - \frac{\omega_N^2}{\omega^2 + \gamma^2} \\ \varepsilon_2 &= \frac{\gamma}{\omega} \frac{\omega_N^2}{\omega^2 + \gamma^2} \end{aligned} \quad (1)$$

$\varepsilon_\infty$  là hằng số điện môi ở tần số cao của lõi  $\text{In}_2\text{O}_3$  và không phụ thuộc vào nồng độ pha tạp, theo [20] với ITO, thì giá trị thu được từ thực nghiệm  $\varepsilon_\infty = 4$ .  $\omega$  là tần số góc của vùng sóng điện từ khảo sát.  $\hbar\gamma$  là năng lượng hồi phục và được xem một cách gần đúng là không phụ thuộc vào  $\omega$  trong vùng tần số khảo sát và có liên quan đến sự tán xạ của hạt tải tự do trong môi trường.

Nồng độ hạt tải và khối lượng hiệu dụng của điện tử trong vùng dẫn sẽ xác định  $\omega_N$

$$\omega_N^2 = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_c^*}$$

với  $n_e$ : nồng độ điện tử tự do

$\varepsilon_0$ : hằng số điện môi trong chân không,  $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$

$m_c^*$ : là khối lượng hiệu dụng của điện tử trong vùng dẫn, với ITO  $m_c^* \sim 0.35m_e$  [20]

Tại tần số plasma  $\omega = \omega_p$  thì  $\varepsilon_1 = 0$ , từ (1) suy ra

$$\omega_p^2 = \frac{\omega_N^2}{\varepsilon_\infty} - \gamma^2 \quad (2)$$

Về thực nghiệm  $\omega_p$  (hay  $\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p}$ ) được xác định bởi giao điểm của đường cong phản xạ và truyền qua trong vùng phổ khảo sát.

Đối với ITO, nồng độ điện tử tự do lớn nên tần số plasma  $\omega_p$  dịch về vùng năng lượng cao từ 0.7 đến khoảng 1 eV. Một số giá trị thu được từ thực nghiệm của một số tác giả cho thấy  $\hbar\gamma$  nhỏ so với  $\hbar\omega_p$  ( $\hbar\gamma < 0.2 \text{ eV}$ ) [20,21,22] và trong thực nghiệm này  $\hbar\omega_p \sim 1 \text{ eV}$  ( $\lambda_p \sim 1.22\mu\text{m}$ ), nên ta có thể xem  $\omega_p^2 \gg \gamma^2$ .

Từ (2) ta có

$$\begin{aligned} \omega_p^2 &\approx \frac{\omega_N^2}{\varepsilon_\infty} \\ \omega_N^2 &= \frac{n_e \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_c} \approx \omega_p^2 \cdot \varepsilon_\infty \\ n_e &\approx \frac{\omega_p^2 \cdot \varepsilon_\infty \cdot \varepsilon_0 \cdot m_c}{e^2} \end{aligned} \quad (3)$$

với  $\omega_p = \frac{2\pi c}{\lambda_p}$

$\lambda_p$ : bước sóng plasma được xác định từ giao điểm của đường truyền qua và phản xạ trong phổ hồng ngoại và  $c$  là vận tốc ánh sáng trong chân không. Từ biểu thức (3), nồng độ điện tử của màng ITO/ZnO cỡ  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Kết quả ước tính này được so sánh với một số kết quả đo bằng hiệu ứng Hall [23] được cho trong bảng dưới. Kết quả cho thấy có sự phù hợp về bậc độ lớn của phép tính, cho phép ta có thể ước tính nồng độ điện tử từ phổ truyền qua và phản xạ trong vùng tần số plasma.

Mẫu	Bước sóng plasma ( $\mu\text{m}$ )	Nồng độ điện tử ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )
ITO [23] 1	4.50	1.6
2	2.18	4.7
3	1.85	7.1
4	1.77	8.4
5	1.73	9.0
ITO/ZnO trong báo cáo	1.22	10

#### IV. KẾT LUẬN

Màng ITO trên ZnO/thủy tinh đã được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron. Mạng thu được định hướng mạnh theo mặt (222) và sự định hướng phụ thuộc rất lớn vào chất lượng tinh thể của lớp đệm ZnO, nghĩa là phụ thuộc vào điều kiện tạo màng và độ dày của ZnO. Mạng ITO đơn hướng có khả năng làm tăng hiệu suất hoạt động của các thiết bị điện phát quang (OLED) và thiết bị dựa trên tiếp xúc bán dẫn trong suốt (pin mặt trời). Ngoài ra, độ dẫn điện và độ truyền qua quang học cao của màng ITO/ZnO- thủy tinh đạt tới những giá trị gần tối ưu cho các ứng dụng quang điện khi so sánh với ITO trên thủy tinh.

### DEPOSITION OF ITO THIN FILM ON GLASS WITH ZnO BUFFER

Tran Cao Vinh, Nguyen Huu Chi, Cao Thi My Dung, Dinh Thi Mong Cam

Faculty of Physics, University of Natural Sciences – VNU-HCM

*ITO thin films are deposited on glasses with ZnO buffer layers by magnetron sputtering. The crystalline orientation and quality of the ITO films depend mainly on the texture of ZnO buffers. ITO/ZnO/glass systems have a good crystal structure and well oriented along <111> direction, normal to substrate surface. The lowest resistivity of these films is  $1.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  deposited at substrate temperature of  $350^\circ\text{C}$  with the average transmittance of 85% ( $0.4 - 0.7 \mu\text{m}$ ) and reflectance of above 85% in the wavelength range of more than  $2 \mu\text{m}$ .*

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] LCD Application Note, Reference Code SMT97012, ©1997 by SHARP Corporation
- [2] W. E. Howard, O. F. Prache, IBM J. Res. & Dev. Vol. 45, 115 (2001)
- [3] D. B. Mitzi, K. Chondroudou, C. R. Kagan, IBM J. Res. & Dev. Vol. 45, 29 (2001)
- [4] H. Thomas, J. K. Luo, J. Appl. Phys. 73, 3055 (1993)
- [5] H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato, H. Mori, J. Appl. Phys. 78, 3931 (1995)
- [6] Carl M. Lampert, Solar Energy Materials, 6, 1 (1981)
- [7] G.L. Harding, I. Hamberg, C. G. Granqvist, Solar Energy Materials, 12, 187 (1985)
- [8] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, A. Kahn, Appl. Phys. Lett. 70, 1348 (1997)
- [9] S. M. Tadayyon, K. Griffiths, P. R. Norton, C. Tripp, Z. Popovic, J. Vac. Sci. Tech. A17, 1773 (1999).
- [10] H. Kim, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, Appl. Phys. Lett. 74, 3444 (1999)
- [11] M. Losurdo, M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno, F. Varsano, M. Tucci, F. Roca J. Appl. Phys. 90, 6505 (2001)

- [12] Naoaki Taga, Hidefumi Okada, Yuzo Shigesato, Itaru Yasui, Masayuki Kamei, T. E. Haynes, *J. Appl. Phys.* 80, 978 (1996)
- [13] Naoaki Taga, Yuzo Shigesato, Masayuki Kamei, *J. Vac. Sci. Tech. A*18, 1663 (2000)
- [14] Hiromichi Ohta, Masahiro Orita, Masahiri Hirano, Hideo Hosono, *J. Appl. Phys.* 91, 3547 (2002)
- [15] H. Kim, J. S. Horwitz, W. H. Kim, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.* Vol. 91, 5371 (2002)
- [16] C. H. Yi, I. Yasui, and Y. Shigesato, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, 1639 (1995).
- [17] R. Swanepoe, *J. Phys. E*, Vol.16, 1214 (1983)
- [18] JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards – card No. 06-0416
- [19] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. , Chapter 9, 284 (1978)
- [20] I. Hamberg, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* 60, R123 (1986)
- [21] S. Yoshida, *Appl. Opt.* 17, 145 (1978)
- [22] J. C. C. Fan, F. J. Bachner, *Appl. Opt.* 15, 1012 (1976)
- [23] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.* 86, 6451 (1999)