

# SỰ THÀNH LẬP ION ÂM OXYGEN TRONG HỆ PHÚN XẠ MAGNETRON DC VỚI BIA ZnO

Lê Trần, Nguyễn Hữu Chí, Trần Tuấn

Khoa Vật lý, Trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên – ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 02 tháng 7 năm 2003)

**TÓM TẮT:** Công trình này đã khảo sát bằng lý thuyết về nguyên nhân phát xạ ion âm từ bia ZnO và ZnO:Al. Chứng tỏ rằng, ion âm Oxygen được sản sinh từ bề mặt bia do ion hóa bề mặt. Kết quả tính toán khá phù hợp thực nghiệm. Ngoài ra công trình cũng khảo sát sự ảnh hưởng của quá trình tái phú xạ ion âm Oxygen năng lượng cao lên tính chất điện của màng dẫn điện trong suốt ZnO:Al theo các vị trí khác nhau trên đế. Kết quả cho thấy, những mẫu được đặt ngoài biên plasma có chất lượng màng tốt, đặc biệt là mẫu đặt vuông góc với bia, có điện trở suất đạt được  $\rho = 5.10^{-4} \Omega.cm$ .

## I. Mở đầu

ZnO là bán dẫn loại n có độ rộng vùng cấm lớn. Do giá thành vật liệu rẻ, có thể tổng hợp màng với nhiệt độ để thấp, nên những năm gần đây người ta đã tập trung nghiên cứu chúng để thay thế dẫn màng trong suốt dẫn điện ITO; chế tạo màng (ZnO:Al) để làm cửa sổ trong suốt phát xạ thấp (Low-E) và cửa sổ trong suốt chống nhiễu điện từ (EMI). Đặc biệt ZnO có độ bền nhiệt hóa học lớn hơn ITO trong plasma Hydrogen, nên rất thích hợp để chế tạo pin mặt trời và các linh kiện điện phát quang (EL)<sup>[1]</sup>.

Để chế tạo màng ZnO có kích thước bề mặt lớn, thường người ta dùng phương pháp phú xạ magnetron DC. Tuy nhiên, Tominaga<sup>[2]</sup> đã quan sát được rằng, ion âm Oxygen năng lượng cao (bằng thế của bia) được thành lập trực tiếp trên vùng ăn mòn của bia. Một phần ion này sẽ bị trung hòa khi đi qua khoảng phóng điện. Ở áp suất thấp ( $P < 10^{-3}$  torr), mật độ ion âm Oxygen cỡ bằng mật độ hạt trung hòa, nhưng khi áp suất cao thì hạt trung hòa trội hơn. Những hạt Oxygen năng lượng cao này sẽ bắn phá màng đang tăng trưởng, do đó tính chất và cấu trúc màng sẽ bị biến đổi lớn.

J.J.Cuomo và cộng sự<sup>[3]</sup> đã giải thích hiện tượng này. Họ cho rằng ion âm Oxygen được thành lập khi  $(V_i - S) < 3,4$  eV, ở đó,  $V_i$  - thế ion hóa thấp nhất của nguyên tố thành lập bia, còn S là ái lực điện tử của nguyên tố còn lại. Tuy nhiên Donald L. Smith<sup>[4]</sup> đã ghi chú rằng, giá trị  $(V_i - S)$  đối với bia ZnO là quá cao, nhưng vẫn tồn tại dòng ion âm phát xạ từ bia với mức độ lớn.

Bởi vậy, mục đích của công trình này là thử đưa ra một cơ chế khác về sự thành lập ion âm trên bia ZnO, và nghiên cứu ảnh hưởng của nó lên tính chất điện và quang của màng.

## II. Cơ chế thành lập ion âm từ bia ZnO

Hệ chân không để tạo màng bằng phương pháp phú xạ magnetron thường làm bằng kim loại sau mỗi lần mở buồng, lại không được đốt nóng buồng nên khí còn lại trong hệ lớn nhất là H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> và O<sub>2</sub>. Thành phần lớn nhất trong buồng chân không bằng thép không rỉ, khi ở ngoài không khí 3 giờ, chính là nước với áp suất riêng phần  $\sim 10^{-5}$  torr sau

một giờ hút khí<sup>[5]</sup>. Trong plasma phóng điện khí, nước dễ dàng phân ly để thành lập nguyên tử Oxygen. Như vậy, ngay cả khi khí phún xạ là Ar tinh khiết, nguyên tử Oxygen vẫn tồn tại trong hệ.

Các nguyên tử Oxygen khi đập lên bề mặt bia được đốt nóng, chúng có thể bay ra dưới dạng ion âm- được gọi là ion hóa bề mặt với sự thành lập ion âm. Bậc ion hóa  $\alpha_n$  thỏa phương trình Saha\_Langmuir<sup>[6]</sup>:

$$\alpha_n = \frac{n_n}{n_a} = \frac{g_n}{g_a} \exp\left\{\frac{e(S-\phi)}{KT}\right\} \quad (1)$$

ở đó,  $n_n$  và  $n_a$  - mật độ dòng ion âm và nguyên tử trung hòa  $g_n$  và  $g_a$  - khối lượng thống kê của trạng thái ion âm và trạng thái nguyên tử trung hòa tương ứng. Khi  $e(\phi - S) \gg KT$ , chúng ta có  $n_a \gg n_n$ , tức là  $n_a \approx n_a + n_n = n$ . Vì vậy hệ số ion hóa bề mặt:

$$\beta_n = \frac{n_n}{n} = \frac{g_n}{g_a} \exp\left\{\frac{e(S-\phi)}{KT}\right\} \quad (2)$$

Nếu trong quá trình thí nghiệm  $n = \text{const}$ , thì mật độ dòng ion âm  $J_n$  có dạng:

$$J_n = en\beta_n = en \frac{g_n}{g_a} \exp\left\{\frac{e(S-\phi)}{KT}\right\} \quad (3)$$

Đối với bia ZnO có  $\phi_{(ZnO)} = 4,5 \div 4,4 \text{ eV}^{[7]}$ , còn  $S_{(O)} = 3,1 \text{ eV}$ . Để đơn giản cho  $\frac{g_n}{g_a} = 1$ .

Nếu nhiệt độ tại vùng ăn mòn của bia ZnO có  $T = 900 \text{ K}$ ; áp suất riêng phần Oxygen  $P_{oxy} = 10^{-5} \text{ torr}$  ( $n \approx 3,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ), thì mật độ dòng ion âm thoát ra trên một đơn vị diện tích bề mặt bia theo (3) cỡ  $J_n \approx 4 \cdot 10^{-11} \text{ a/cm}^2$

Thực nghiệm<sup>[8]</sup> đã quan sát dòng ion âm Oxygen đập lên đế bằng  $3,8 \cdot 10^{-11} \text{ a/cm}^2$ . Sự trùng hợp tốt kết quả tính toán với thực nghiệm ở đây chỉ là ngẫu nhiên, bởi vì khi tính bằng số phương trình (3), chúng ta đã giả thiết  $\frac{g_n}{g_a} = 1$ ; bề mặt bia đồng nhất  $\phi = \text{const}$  ;

dòng phát xạ ion âm từ bia bằng dòng ion âm đo được trên đế ...

Nhưng sự trùng hợp nhau về bậc giữa thực nghiệm và lý thuyết có thể cho ta kết luận rằng, sự phát xạ ion âm Oxygen từ bia là do ion hóa bề mặt khi bia được đốt nóng tại vùng ăn mòn của nó.

### III. Ảnh hưởng của các hạt oxygen năng lượng cao lên tính chất điện và quang của màng (ZnO:Al)

Công trình này đã tổng hợp màng (ZnO:Al) với bia gốm (ZnO + 2% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) có diện tích 8x8 cm<sup>2</sup>, bằng hệ phún xạ magnetron DC không cân bằng, nhằm hội tụ dòng plasma vào bề mặt có diện tích nhỏ, đồng thời có thể nổi plasma lớn (hình 1).

Hình 1

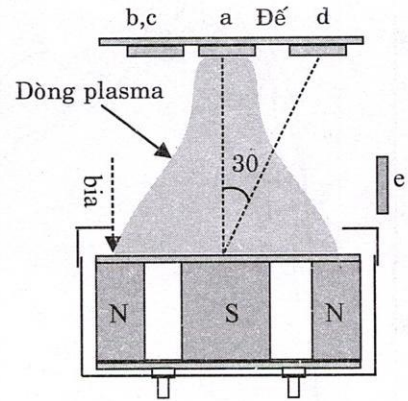
Các thông số phóng điện:

$I = 300\text{mA}$ ;  $P_{Ar} = 2.10^{-3}$  torr; nhiệt độ đế  $T_s = 150^\circ\text{C}$ ;

Các mẫu a, b, c, d đặt cách bia 9cm ở đó màng a được đặt trực tiếp với chùm plasma, màng b, c, d – biên ngoài của chùm plasma, còn mẫu e đặt vuông góc bia và mép dưới của mẫu cách bia 3cm, và cách vùng ăn mòn của bia là 2,5 cm như hình 1

Thời gian phún xạ  $t = 40 \div 60$  phút

Điện trở mặt của màng được xác định bằng phương pháp 4 mũi dò, tính chất quang học của màng được xác định từ phổ truyền qua UV\_ViS.



1) Tính chất điện của màng

Bảng 1 trình bày điện trở của màng a, b, c, d, e

Mẫu	a (t = 60 phút)	b (t = 40 phút)	c (t = 40 phút)	d (t = 60 phút)	e (t = 60 phút)
$R_s$	7000	14	12	4,6	3,5

Từ bảng 1 ta thấy, các màng đặt ngoài chùm plasma có điện trở mặt  $R_s$  nhỏ, còn màng đặt trong chùm có  $R_s$  rất lớn. Điều này được giải thích rằng, chùm plasma đã tập trung ion âm và hạt trung hòa Oxygen năng lượng cao vào tâm của đế. Chúng bắn phá màng đang tăng trưởng, làm tái phún xạ nhôm hoặc làm giảm nồng độ cation Zn. Do đó  $R_s$  của mẫu a rất lớn, ngoài ra ion âm Oxygen dịch chuyển theo hướng của điện trường, vì vậy mà mẫu e tránh được hoàn toàn sự bắn phá của dòng ion âm Oxygen năng lượng cao, vì thế mẫu e có điện trở mặt khá bé.

2) Tính chất quang của màng

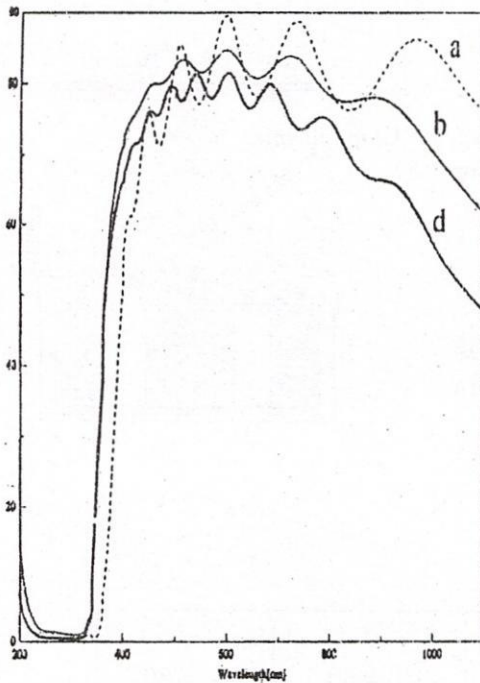
Hình 2, 3 trình bày phổ truyền qua của màng a, b, d, e. Từ hình 2, 3 ta rút ra nhận xét sau:

a) Độ truyền qua T của cả bốn mẫu trong vùng ánh sáng khả kiến cỡ 81 – 86%. Tuy nhiên trong vùng hồng ngoại gần, độ truyền qua của màng b, d, và e giảm nhanh khi tăng bước sóng. Điều này có thể đoán trước được rằng màng b, d và e có độ dẫn điện khá lớn (xem bảng 1) đã hấp thụ ánh sáng bởi các hạt tải tự do. Ngược lại, độ truyền qua của màng a không biến đổi do nồng độ hạt tải tự do quá bé.

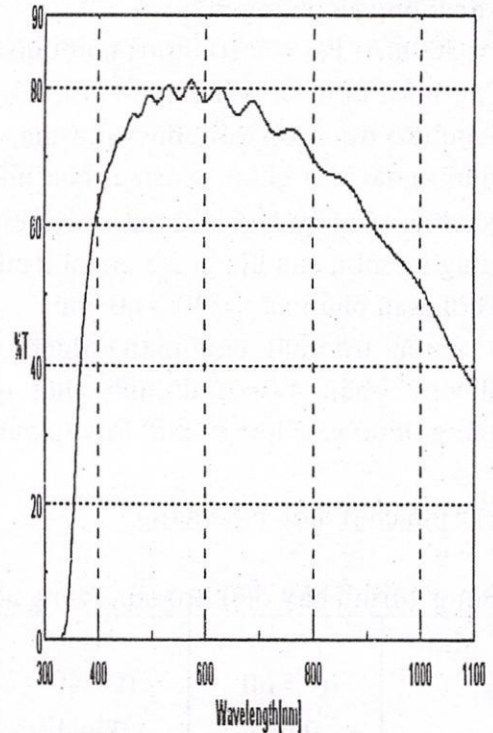
b) Từ đường cong phổ có thể tính được có thể tính được độ dày màng d theo phương pháp Swanepoel<sup>[9]</sup> (qua chương trình máy tính). Kết quả được trình bày ở bảng 2:

Mẫu	a	b	d	e
d, $\mu\text{m}$	0,76	1,9	1,9	1,4
$\rho$ , $\Omega.\text{cm}$	$5,3.10^{-1}$	$1,68.10^{-3}$	$8.10^{-4}$	$4,9.10^{-4}$

Hình 2



Hình 3



Từ bảng 2 ta thấy, mặc dù màng a và d đều phủ dưới các điều kiện giống nhau, nhưng độ dày của chúng rất khác nhau: màng d dày gấp 2,2 lần màng a. điều này, một lần nữa khẳng định rằng, vận tốc tái phun xạ của màng a do các hạt Oxygen năng lượng cao là rất lớn.

Công trình này cũng tổng hợp màng (ZnO:Al) bằng phương pháp phun xạ phản ứng magnetron từ bia hợp kim (Zn + 2%wt Al) với áp suất  $P_{(Ar + O_2)} = 3.10^{-3}$  torr (tỉ lệ  $O_2/Ar$  từ 5% đến 30%). Kết quả nhận được tương tự đối với bia gốm (ZnO + 2%wt $Al_2O_3$ ). Tuy nhiên do mật độ nguyên tử Oxygen lớn, nên dòng hạt ion âm lớn, và  $R_s$  của màng a tăng lên khoảng  $M\Omega/\square$ .

#### IV. Kết luận

1- Đã đưa ra một cơ chế về sự thành lập ion âm từ bia ZnO gốm hay bia kim loại Zn. Kết quả tính toán phù hợp với thực nghiệm.

2- Nghiên cứu ảnh hưởng của các hạt Oxygen năng lượng cao lên tính chất điện và quang của màng dẫn điện trong suốt (ZnO:Al) theo các vị trí trên đế. Kết quả cho thấy, những vị trí nằm ngoài biên plasma (hay nằm ngoài vùng ăn mòn của bia kim loại), đặc biệt là mẫu được đặt vuông góc với bề mặt bia sẽ tránh được sự bắn phá của chúng và chất lượng màng tốt.

## THE GENERATION OF NEGATIVE ION OXYGEN WITH ZnO:Al TARGET IN DC MAGNETRON SYSTEM

Le Tran, Nguyen Huu Chi, Tran Tuan

**ABSTRACT:** This work investigated the theory of negative ion radiation on ZnO and ZnO:Al target. Found that, negative ions Oxygen are generated from target surface due to

surface ionization. Calculating result is nearly equal to experiment. Besides, this work also study the influences of high energetic negative ion resputtering on electrical and optical properties of transparent conductive films ZnO:Al following different positions on substrate. As a result, located outside plasma edge, films have high resistivity and transmittance. Especially, film is set in perpendicularity to target, whose resistivity gets  $5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ .

### 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] J. Vac. Sci. Technol A. 15. p.281, (1978)
- [4] Donald L. Smith, *Thin film Deposition*, Mc Graw-Hill, Inc., 1995, p. 479.
- [5] B.D. Power, *High Vacuum pumping equipment*, Chpman and Hall Ltd, 1969, chapter 11.
- [6] M. Kaminsky, *Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces*, 1965, chapter 8
- [7] Hari Singh Nalwa, *Handbook of thin film material*, Vol. 4, P. 678
- [8] J. Vac. Sci. Technol. A, 10(4). Lul/Aug, 1992, p.1718-1722.
- [9] J. Phys. E: Sci. Intrum., Vol. 16,1983. Printed in Great Britain