

TỔNG HỢP MÀNG (ZnO:Al) BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON DC KHÔNG CÂN BẰNG TỪ BIA GỐM

Nguyễn Kim Hồng Phúc⁽¹⁾, Trần Tuấn⁽²⁾, Nguyễn Hữu Chí⁽²⁾, Phan Bách Thắng⁽²⁾

⁽¹⁾Trường Cao đẳng Công nghiệp IV – TP.HCM

⁽²⁾Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 19 tháng 11 năm 2002)

TÓM TẮT: Mục đích của công trình này là chế tạo bia gốm ZnO pha tạp Al_2O_3 và sau đó nghiên cứu ảnh hưởng của các hàm lượng tạp chất Al và nhiệt độ đế đến tính chất điện và quang của màng ZnO:Al được tổng hợp bằng phương pháp phún xạ magnetron DC có từ trường không cân bằng từ các bia gốm trên. Các kết quả cho thấy bia ZnO có pha tạp 1; 2; 3wt.% Al_2O_3 được dung kết ở nhiệt độ $1320^\circ C$ có độ kết khối khá tốt và các màng mỏng ZnO:Al được tổng hợp từ các bia gốm trên với các thông số tạo màng là áp suất phún xạ $p = 10^{-3}$ torr, dòng phóng điện $I = 100$ mA, khoảng cách giữa bia và đế $h = 4,5$ cm và nhiệt độ đế $T_s = 250^\circ C$ cho kết quả là màng ZnO:Al có điện trở suất thấp nhất là $9.10^{-4} \Omega.cm$, độ truyền qua trong vùng khả kiến $\sim 87\%$ đối với màng dày 755 nm ứng với hàm lượng Al pha tạp là 2%wt. Ngoài ra, chúng tôi cũng quan sát được hiệu ứng Burstein – Moss.

I. MỞ ĐẦU:

Cùng với những tiến bộ trong công nghệ quang điện tử, trong những năm gần đây, màng oxide dẫn điện trong suốt (Transparent conducting oxide - TCO) rất được chú ý. Sở dĩ màng TCO được quan tâm vì chúng có khả năng vừa dẫn điện tốt vừa truyền suốt trong vùng ánh sáng khả kiến. Chính những tính chất này mà màng TCO được áp dụng trong nhiều lĩnh vực: quang điện tử học, các hệ thống máy móc và xây dựng, bao gồm màng hình phẳng, những thiết bị phát sáng hữu cơ, pin mặt trời, gương nóng, cảm biến khí...

Trong số các loại màng TCO thì màng dẫn điện trong suốt ZnO được tập trung nghiên cứu nhiều nhờ có ưu điểm là vật liệu ZnO dồi dào, giá thành rẻ và đặc biệt là bền vững trong plasma H_2 . Điện trở suất của màng ZnO:Al được qui định chủ yếu bằng nồng độ hạt tải tự do lớn. Những hạt tải tự do này được tạo nên bởi hai cơ chế: a) nguyên tử Al thay thế nguyên tử Zn do đó sẽ cho thêm 1 điện tử; và 2) nút khuyết oxygen có tác dụng như hai điện tử donor [1].

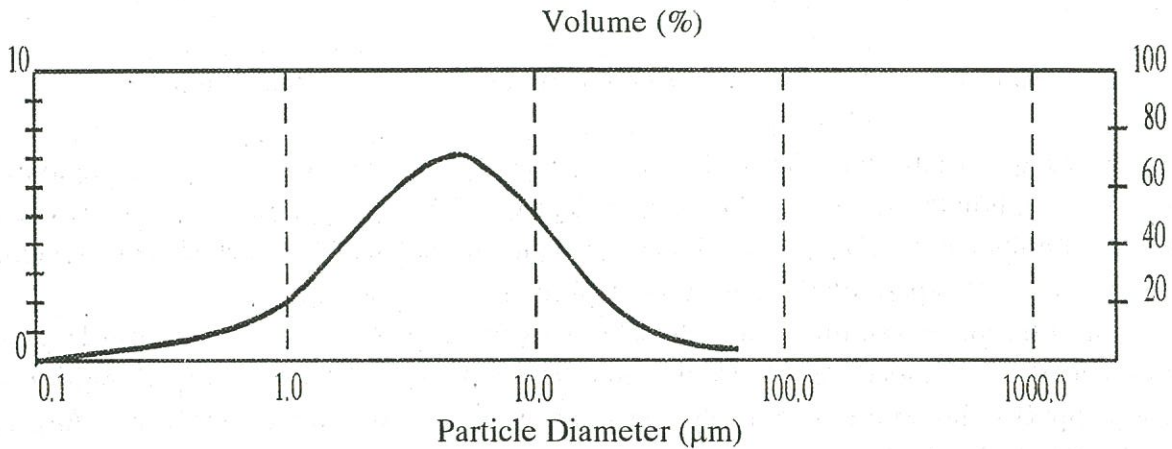
Màng ZnO:Al được chế tạo bằng nhiều phương pháp: bay hơi phản ứng, phủ màng hơi hóa học, phún xạ chùm ion, phún xạ magnetron RF và DC trong môi trường phản ứng và không phản ứng... Trong các phương pháp đó thì phún xạ magnetron dc nhận được nhiều sự chú ý do có thể tạo được màng có cấu trúc bó chặt, độ bám dính tốt và đạt độ đồng nhất cao trên diện tích rộng. Tuy nhiên, phương pháp phún xạ phản ứng đối với bia Zn thường khó điều khiển vì nhiệt độ tái bay hơi nhỏ hơn nhiệt độ ngưng tụ của chúng. Do đó, để thuận lợi trong việc ứng dụng sản xuất, bia ZnO:Al phải được chế tạo bằng phương pháp thiêu kết. Chính vì vậy, mục đích của đề tài là chế tạo bia gốm, tìm ảnh hưởng của hàm lượng pha tạp Al và các thông số tạo màng lên các tối ưu cho màng ZnO:Al được phủ bằng phương pháp phún xạ magnetron dc không cân bằng.

II. THỰC NGHIỆM:

Màng oxide bán dẫn ZnO:Al được tổng hợp bằng phương pháp phun xạ magnetron dc không cân bằng trên đế thủy tinh. Bia là gốm ZnO pha tạp 1; 2; 3% wt. Al₂O₃ và có kích thước là 7,1×7,1×0,3 cm.

* Quy trình chế tạo bia:

1. Trộn bột ZnO lẫn lượt với 1; 2; 3%wt. bột Al₂O₃ trong máy nghiền bi theo tỷ lệ trọng lượng bột: bi: nước là 1: 2,5: 2 trong 1 giờ. Kích cỡ hạt sau khi nghiền được đo tại trung tâm khoa học vật liệu trường đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội.



Hình 1: Kích cỡ hạt ZnO:Al sau khi nghiền 1 giờ.

2. Sau đó phối liệu được tạo hình bằng phương pháp ép khô với lực ép là 53.000 N. Trong quá trình tạo hình, để tăng tính kết dính, độ dẻo, độ linh động cho bột ép, có đưa thêm vào phối liệu 2% keo tổng hợp PVC. Kích thước tấm ép trước khi nung là 8,5×8,5×0,4 cm.

3. Sau khi tạo hình, tấm ép được sấy đến độ ẩm 1 ± 2% [2] ở 100°C.

4. Cuối cùng là công đoạn nung. Sản phẩm được nung trong 11 giờ và có thể chia thành các giai đoạn sau:

+ Mặc dù ở giai đoạn sấy 80°C – 100°C nước tự do đã tách ra hết nhưng do cách tạo hình ép khô với lực ép lớn nên độ sít đặc rất cao, nước khuếch tán từ trong ra ngoài rất khó khăn, vì vậy cần sấy chậm ở 150°C ÷ 300°C để tách hoàn toàn nước hấp thụ.

+ Sau đó có thể nâng nhiệt độ 250°C/giờ đến 1000°C.

+ Khi nhiệt độ đạt trên 1000°C bắt đầu có sự kết khối sản phẩm. Cần nâng nhiệt độ chậm 150°C/giờ trong giai đoạn này để giảm sự chênh lệch nhiệt độ bên trong và bên ngoài sản phẩm, sản phẩm co đều hơn, hạn chế khả năng nứt do ứng suất.

+ Cuối cùng lưu nhiệt độ ở 1320°C trong 1 giờ để nhiệt độ phân bố đồng đều cả bên trong sản phẩm nhằm đạt độ kết khối tốt trước khi hạ nhiệt độ.

* Tổng hợp màng:

Trong thí nghiệm này, đế thủy tinh được đặt trên một trục đỡ có trang bị một thiết bị cung cấp nhiệt có thể cung cấp nhiệt độ cho đế đến 300°C trong suốt quá trình phủ màng.

Các thông số phủ màng được cho ở bảng 1.

Phương pháp phủ màng	Phún xạ magnetron dc không cân bằng
Bia phún xạ	ZnO pha tạp 1; 2; 3%wt. Al ₂ O ₃ (kích thước 7,1×7,1×0,3 cm)
Khoảng cách giữa bia và đế	4,5cm
Áp suất phún xạ	10 ⁻³ torr
Nhiệt độ đế (T _s)	50 ÷ 250 ^o C
Dòng phóng điện	100mA

Bảng 1. Các thông số phún xạ được giữ trong suốt quá trình phủ màng.

Trong quá trình phủ màng, để tránh sự bắn phá của các ion âm và nguyên tử oxygen trung hòa tập trung vào tâm của hệ, dựa vào đường cong phân bố theo góc các hạt phún xạ, đế được đặt vuông góc với bia, ngoài vùng ăn mòn của bia, cách tâm bia 4,5 cm.

Ngoài ra cứ 5 phút đế được xoay 180^o để màng đạt độ đồng đều cao.

Cấu trúc màng xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X. Bề dày màng d, độ truyền qua T, chiết suất n, và hệ số tắt K của màng được tính từ phổ truyền qua (máy HP 8453 UV – Visible Spectrophotometer) bằng phương pháp hình bao Swanepoel. Độ rộng vùng cấm E_g có thể tính từ công thức:

$$E_g (eV) = \frac{1,24}{\lambda_0 (\mu m)}$$

Ở đó - λ₀ độ dài sóng tới hạn, được ngoại suy từ đường cong phổ truyền qua khi T% = 0. Điện trở suất của màng được đo bằng phương pháp 4 mũi dò.

III. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN:

3.1 Chỉ tiêu đánh giá mức độ kết khối của bia gồm ZnO:Al:

Chỉ tiêu đánh giá độ kết khối của gốm bán dẫn ZnO:Al trong công trình này chủ yếu dựa vào độ hút nước và độ co của sản phẩm.

+ Độ hút nước được tính theo công thức:

$$W = \frac{m_{th} - m_{bd}}{m_{bd}} \cdot 100 \%$$

Trong đó:

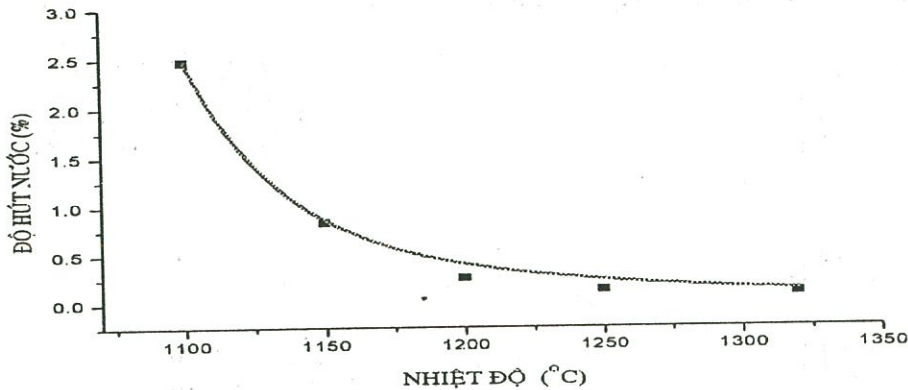
m_{bd}: khối lượng mẫu khô cân trong chân không (g).

m_{th}: khối lượng mẫu ngâm đầy nước cân trong chân không (g).

Nhiệt độ kết khối (°C)	Mẫu _{ban đầu}	Mẫu _{thấm ướt 24 giờ}	Mẫu _{thấm ướt 26 giờ}	W%
1150	101,51	104,02	104,02	2,47
1200	103,10	104,00	104,00	0,873
1250	103,81	104,08	104,08	0,260
1300	102,94	103,07	103,07	0,126
1320	94,87	94,96	94,96	0,094

Bảng 2: Độ hút nước của các mẫu theo các nhiệt độ khác nhau.

Sự phụ thuộc của độ hút nước của sản phẩm theo nhiệt độ kết khối được cho ở hình 2.



Hình 2: Sự phụ thuộc của độ hút nước của sản phẩm theo nhiệt độ kết khối.

+ Độ co của sản phẩm được tính theo công thức:

$$S = \frac{l_1 - l_0}{l_1} \cdot 100\%$$

Trong đó:

l_1 : chiều dài của sản phẩm ướt (bằng kích thước khuôn) (cm).

l_0 : chiều dài của sản phẩm sau khi nung (cm).

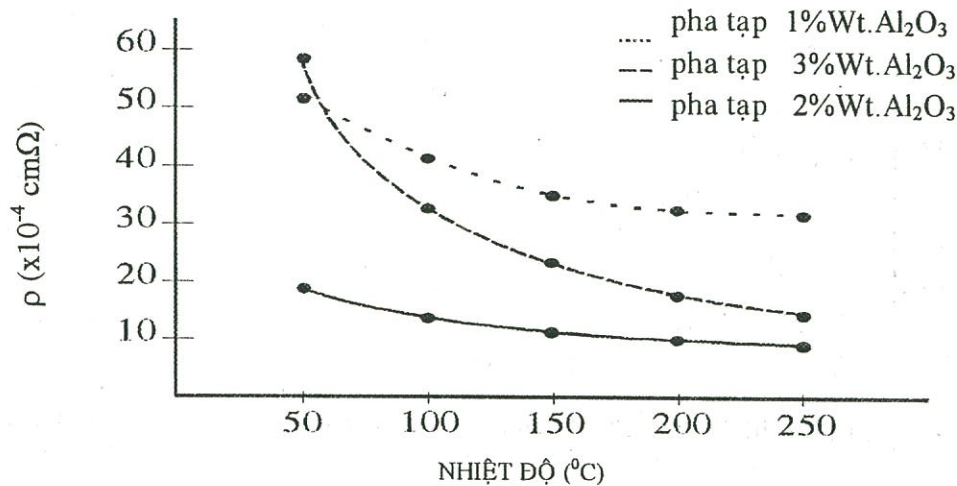
Nhiệt độ kết khối(°C)	l_1 (cm)	l_0 (cm)	S%
1150	8,5	7,721	9,16
1200	8,5	7,538	11,31
1250	8,5	7,271	14,45
1300	8,5	7,257	14,62
1320	8,5	7,147	15,92

Bảng 3: Độ co của sản phẩm theo nhiệt độ nung

Từ kết quả trên ta thấy, ở nhiệt độ nung 1320°C, sản phẩm gốm ZnO:Al đạt được độ kết khối tốt nhất: độ hút nước thấp 0,094% ($\approx 0\%$); độ co lớn. Kết quả này có thể được giải thích như sau: Kết khối là cơ chế kết tụ bằng khuếch tán giữa các hạt khi tiếp xúc^[3], là quá trình giảm bề mặt do phát triển mối liên kết giữa các hạt, do sự lấp đầy các lỗ xốp trong vật liệu để hình thành một khối vật thể với thể tích bé nhất. Từ cơ chế này mà kích cỡ hạt, lực ép, điều kiện nung là các yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình kết khối. Trong công trình này, sau khi nghiền trộn, phối liệu đạt độ mịn cao $\sim 6\mu\text{m}$, lực ép lớn (53000N) do đó bề mặt tiếp xúc giữa các hạt lớn. Thường sản phẩm muốn kết khối tốt trong điều kiện thông thường phải nung đến nhiệt độ không nhỏ hơn 0,8T (T là độ chịu lửa, hay nhiệt độ nóng chảy). Oxid ZnO có nhiệt độ nóng chảy cỡ 1900°C nên nhiệt độ kết khối khoảng 1500°C. Tuy nhiên với độ mịn cao và lực ép lớn nên nhiệt độ nung $t_{\text{max}} = 1320^\circ$ và thời gian lưu trong 1 giờ trong công trình này đã cho sản phẩm gốm ZnO:Al có độ kết khối chấp nhận được (0.094%).

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đế lên tính chất điện của màng:

Sự phụ thuộc của điện trở suất vào nhiệt độ đế của màng ZnO có chứa các hàm lượng pha tạp Al khác nhau được trình bày ở hình 3.

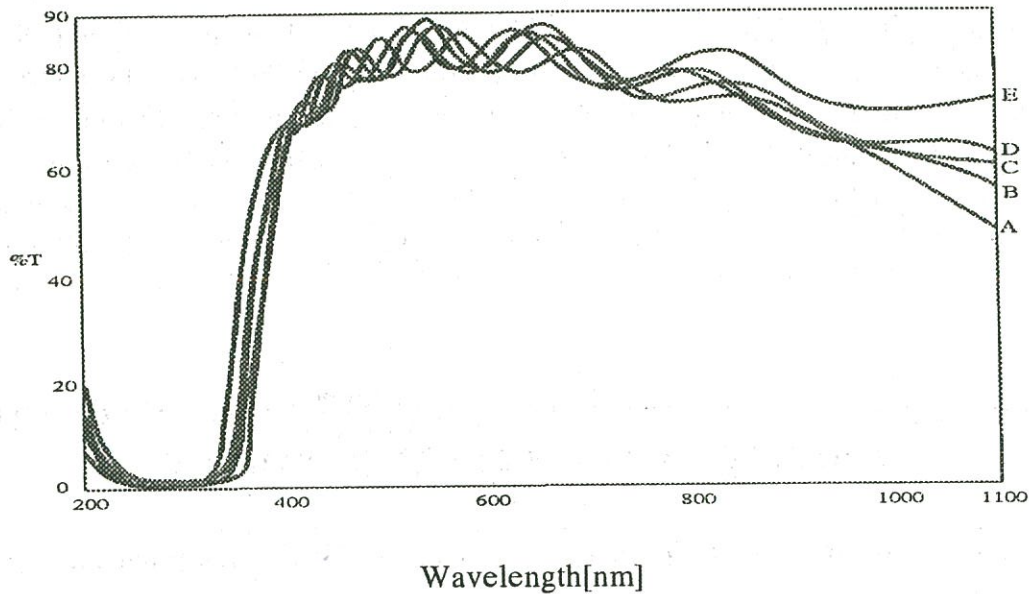


Hình 3 Sự phụ thuộc điện trở suất vào nhiệt độ đế của màng ZnO pha tạp 1; 2; và 3wt.% Al₂O₃.

Từ hình 3 cho thấy ở nhiệt độ phòng (50°C), các màng ZnO pha tạp 1; 2; 3wt.% Al₂O₃ đều có điện trở suất cao (lần lượt là 58.10⁻⁴; 20.10⁻⁴; 53.10⁻⁴ Ω.cm). Khi tăng nhiệt độ đế trên 100°C thì điện trở suất của màng giảm. Kết quả là công trình đã tổng hợp được màng có điện trở suất thấp nhất ρ = 9.10⁻⁴ Ω.cm ứng với hàm lượng Al₂O₃ pha tạp là 2wt.% ở nhiệt độ đế 250°C.

Như đã biết, trong màng ZnO:Al sự sản sinh hạt tải điện tự do diễn ra là do đóng góp của sự thiếu hụt oxygen và các nguyên tử Al thay thế. Tuy nhiên, ở nhiệt độ phòng, sự có mặt của các nguyên tử Al trong màng không đóng góp thêm hạt tải tự do vào vùng dẫn. Do đó, với nhiệt độ đế thấp, màng ZnO pha tạp Al với các hàm lượng khác nhau có điện trở suất cao. Ngược lại, khi tăng nhiệt độ đế trên 100°C, điện trở suất của màng giảm nghĩa là có sự tăng nồng độ hạt tải và độ linh động. Điều này chứng tỏ rằng ở nhiệt độ đế cao đã diễn ra sự kích hoạt nhiệt của nguyên tử Al thành ion Al³⁺ và vì vậy đã cung cấp các electron tự do cho vùng dẫn. Bên cạnh đó, khi tăng nhiệt độ, thì bậc tinh thể hóa của màng tăng và kích thước hạt tinh thể lớn [4], nên tán xạ biên hạt của điện tử tự do thấp, tức độ linh động hạt tải tăng. Ở nhiệt độ đế 250°C (nhiệt độ cao nhất trong công trình này), điện trở suất thấp nhất nhận được là 9.10⁻⁴ Ω.cm ứng với màng ZnO pha tạp 2%wt. Al₂O₃ càng khẳng định là sự pha tạp Al chỉ có hiệu quả khi đốt đế ở nhiệt độ cao. Cũng từ kết quả này cho thấy hàm lượng Al pha tạp tối ưu là 2%wt. Nó phù hợp với các kỹ thuật phủ màng khác như PLD (Pulsed Laser Deposition)

3.3 Ảnh hưởng của nhiệt độ đế lên tính chất quang của màng:



Hình 4: Phổ truyền qua của màng ZnO pha tạp 2%wt. Al_2O_3 theo nhiệt độ đế khác nhau. Với màng A: 250 $^\circ\text{C}$; B: 200 $^\circ\text{C}$; C: 150 $^\circ\text{C}$; D: 100 $^\circ\text{C}$; E: 50 $^\circ\text{C}$.

Mẫu	T_{550} (%)	n_{550}	l (nm)	K	λ_0 (nm)	E_g (eV)
A	87,5	1,9	755	0,0037	330,21	3.75
B	86,4	1,92	631	0,0075	336,45	3.68
C	86,9	1,94	673	0,0099	340,12	3.65
D	86,5	1,93	678	0,0095	340,33	3.64
E	86.5	1.95	702	0,0099	350,46	3.53

Bảng 4: Các giá trị T, n, d, K, λ_0 , E_g của các màng ZnO pha tạp 2%wt. Al_2O_3 theo nhiệt độ đế

Từ hình 4 cho thấy:

+ Tất cả các màng đều có độ truyền qua cao trong vùng khả kiến và cả hồng ngoại gần trung bình cỡ $\sim 86\%$. Tuy nhiên, trong vùng hồng ngoại gần thì độ truyền qua của màng B và A (ứng với nhiệt độ đế 200 và 250 $^\circ\text{C}$) giảm nhanh khi tăng bước sóng. Điều này phù hợp với giá trị điện trở suất thấp mà các màng này nhận được, dẫn đến là ánh sáng đã bị hấp thụ bởi nồng độ hạt tải tự do cao. Ngược lại, độ truyền qua của màng C, D, E gần như không biến đổi do nồng độ hạt tải tự do thấp^[5].

+ Quan sát từ hình 4 và bảng 3 cho thấy khi tăng nhiệt độ đế thì độ rộng vùng cấm E_g của các màng cũng tăng, có sự dịch chuyển bờ hấp thụ về bước sóng ngắn. Điều này chứng tỏ các trạng thái gần đáy vùng dẫn đã bị chiếm đầy bởi các điện tử tự do, mức Fermi đã nằm bên trong vùng dẫn. Kích thích quang học của điện tử hóa trị lên đáy vùng dẫn không còn khả năng do các trạng thái đã bị chiếm dẫn đến kết quả là ngưỡng hấp thụ được dịch chuyển về phía năng lượng cao hơn. Sự dịch chuyển này gọi là dịch chuyển Burstein – Moss.

IV. KẾT LUẬN:

Qua khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ trong dãy từ $50 \div 250^{\circ}\text{C}$ lên các tính chất quang, điện của màng ZnO pha tạp 1; 2; 3wt.% Al_2O_3 được tổng hợp bằng phương pháp phún xạ magnetron dc trên bia gốm, chúng tôi nhận thấy hàm lượng Al pha tạp tối ưu là 2wt.%. Với áp suất phún xạ 10^{-3} torr, dòng phóng điện $I = 100$ mA và nhiệt độ đế 250°C , màng ZnO pha tạp 2wt.% Al_2O_3 có điện trở suất thấp nhất $9.10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$, độ truyền qua 87% và năng lượng vùng cấm. Từ kết quả tạo màng này, kết hợp với độ co và độ hút nước trong 3.1 chứng tỏ với nhiệt độ nung 1320°C bia gốm ZnO:Al đã đạt được độ kết khối khá tốt, có thể phục vụ được cho các nghiên cứu tiếp theo về màng bán dẫn trong suốt ZnO sử dụng bia gốm.

DEPOSITION OF ZnO:Al FILMS BY UNBALANCED DC MAGNETRON SPUTTERING FROM CERAMIC TARGET

Nguyen Kim Hong Phuc, Tran Tuan, Nguyen Huu Chi, Phan Bach Thang

ABSTRACT: The purpose of this investigation is to prepare Al_2O_3 doped (1 ÷ 3 wt.%) ZnO sintered ceramic targets and then study influence of Al doping content and substrate temperature on the electrical and optical properties of ZnO films deposited by unbalanced dc magnetron sputtering method from ceramic targets. ZnO: Al thin films were deposited from these ceramic targets sintered at 1320°C , along to deposition parameters as sputtering pressure $p = 10^{-3}$ torr; discharge current $I = 100$ mA; substrate to target distance $h = 4,5$ cm and substrate temperature $T_s = 250^{\circ}\text{C}$. The results shows the ZnO:Al thin films have the lowest resistivity of $9.10^{-4} \Omega\text{cm}$, the transmittance of 87% when the ceramic targets (2%wt) was used.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1].Frederick Ojo Adurodija – Handbook of Thin Film Materials, p.163 -172, 2002
- [2].Trường ĐHBK Hà nội – Giáo trình gốm sứ – 1979
- [3]. Milton Ohring – The Materials Science of Thin Film – Harcourt Brace Jovanovich Publishrs – 1992.
- [4]. T.L.Yang – D.H.Zhang – J.Ma – H.L.Ma – Y.Chen – Transparent conducting ZnO:Al films deposited on organic subtrates deposited by rf magnetron sputtering – Thin solid films 326 – 1998.
- [5]. T.K. Subramanyam – B. Srinivasulu Naidu – S. Uthanna – Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures – Physics of Electrotechnology, Technical University of Munich, Germany – 2000.