

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG OXÍT DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT GZO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON DC

GZO TRANSPARENT CONDUCTIVE OXIDE THIN FILMS FABRICATING BY DC MAGNETRON SPUTTERING

Phạm Thị Lan Anh, Nguyễn Văn Hiếu,
 Vũ Thị Hạnh Thu, Đinh Thái Ngọc Hà
 Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên TP.HCM

Ngày tòa soạn nhận bài 7/01/2015, ngày phản biện đánh giá 4/02/2015, ngày chấp nhận đăng 20/3/2015

TÓM TẮT

Màng ZnO pha tạp Ga 5% at (GZO) trên đế thủy tinh được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron DC từ bia gồm GZO ở nhiệt độ phòng. Công trình đã khảo sát ảnh hưởng của khoảng cách bia đế, thời gian phun xạ và công suất phun xạ đến tính chất quang điện của màng GZO. Kết quả cho thấy màng GZO trên đế thủy tinh có cấu trúc tinh thể tốt và phát triển ưu tiên theo mặt mạng (002), điện trở suất thấp bậc $10^{-4} \Omega\text{cm}$, độ truyền qua trung bình trong vùng ánh sáng khả kiến trên 80%.

Từ khóa: Màng dẫn điện trong suốt GZO, TCO, phun xạ

ABSTRACT

Ga-doped ZnO (GZO) films were prepared on glass substrates from GZO target by DC magnetron sputtering at room temperature. The effect of target – substrates distance, sputtering time, and sputtering power on optical and electrical properties of the films was investigated. The results show that GZO films have high crystallinity with (002) peak orientation, the lowest electrical resistivity of $\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$, average transparency of $T > 80\%$ in the visible light region.

I. GIỚI THIỆU

Màng dẫn điện trong suốt (TCO) được biết đến như là loại vật liệu có điện trở suất nhỏ (dưới $10^{-3} \Omega\text{cm}$) đồng thời có độ truyền qua trong vùng ánh sáng khả kiến cao trên (80%)^{[1],[2]} Được ứng dụng rộng rãi trong pin mặt trời màng mỏng^[3], diod phát sáng^[4], gương nóng truyền qua^[5]. Loại TCO phổ biến được sử dụng là màng In_2O_3 pha tạp Sn (ITO), màng này có tính chất quang điện phù hợp nhưng Indium là loại vật liệu hiếm, không bền hóa học trong môi trường plasma hydro và đắt tiền^[6]. Trong khi đó, màng ZnO cũng có điện trở suất thấp và độ truyền qua cao trong vùng ánh sáng khả kiến gần bằng màng ITO khi được pha tạp thích hợp. Hơn nữa, ZnO có trữ lượng lớn, dễ chế tạo, giá thành rẻ^{[4],[6]}. Do đó, màng ZnO pha tạp các nguyên tố nhóm III như Ga, Al, ... là ứng cử viên thay thế vật liệu ITO.

Các công trình nghiên cứu về màng dẫn điện trong suốt ZnO pha tạp Al (AZO) và

Ga(GZO) đã được phân tích tỉ mỉ trong các nghiên cứu trước đây. Màng AZO thỏa mãn tính chất điện tốt nhưng trên thực tế, cũng tồn tại những hạn chế nhất định so với màng GZO như: Công thoát của Ga và Al gần bằng nhau nhưng Al không hòa tan rắn thay thế tốt nên bề mặt bia không đồng nhất; bia AZO cho dòng phát xạ ion âm nhiều hơn bia GZO, vận tốc lắng đọng màng thấp hơn trong cùng điều kiện phun xạ^[12]; độ đồng đều về điện trở suất theo không gian kém hơn màng GZO đồng thời điện trở suất của màng AZO lớn hơn khoảng 3 lần so với màng GZO^[13]; trong khi Al tồn tại khả năng phản ứng hóa học rất cao trong quá trình phát triển màng thì Ga lại ít bị phản ứng, có độ bền nhiệt trong môi trường oxi hóa^[12]^[14]; chiều dài liên kết Ga-O hơi nhỏ hơn so với Zn-O lần lượt tương ứng là 1.92 Å và 1.97 Å, đây là một thuận lợi khi pha tạp vì nó sẽ làm giảm tối thiểu biến dạng mạng tinh thể ZnO^[14]:

nồng độ pha tạp của Al nếu quá lớn sẽ ảnh hưởng đến độ kết tinh của màng do bán kính của ion Al^{3+} nhỏ hơn nhiều so với bán kính của ion Zn^{2+} làm sinh ra ứng suất trong khi nồng độ pha tạp của Ga vào ZnO ảnh hưởng không đáng kể^[15]; độ rộng vùng cấm quang của AZO nhỏ hơn GZO, nghĩa là màng GZO có nồng độ hạt tải cao hơn^[15]. Vì những ưu điểm trên, công trình này lựa chọn vật liệu ZnO pha tạp Ga làm đối tượng nghiên cứu trong các ứng dụng cụ thể.

Màng mỏng GZO được chế tạo bằng nhiều phương pháp như: xung laser^[7], phun xạ^[3], lắng đọng hơi hóa học^[8], solgel^[9], spray pyrolysis^[10,11]. Trong đó phương pháp phun xạ là phương pháp có thể chế tạo màng đạt được độ kết tinh ngay trong quá trình chế tạo mà không cần ủ nhiệt. Ngoài ra, thực hiện việc phun xạ trên đế xoay tròn để quá trình chế tạo màng được đồng đều hơn và dễ dàng chế tạo trên diện tích đế lớn^[3]. Vì vậy, công trình này sử dụng phương pháp phun xạ magnetron DC để chế tạo màng dẫn điện trong suốt GZO từ bia gồm GZO thông qua các thông số ảnh hưởng về khoảng cách bia đế, độ dày màng và công suất phun xạ, việc chế tạo đều cố định bề dày màng và được thực hiện trên đế xoay, đây là các điểm nghiên cứu mới trong việc kế thừa so với các nghiên cứu đã có trước đây.

II. THỰC NGHIỆM

Màng GZO trên đế thủy tinh được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron DC từ bia gồm GZO theo hai bước: 1) Đế thủy tinh (slide microcope, Merk) được xử lý ngâm trong dung dịch NaOH, HCl trong 3 phút và đánh siêu âm trong nước cất để loại bỏ hoàn toàn bụi bẩn hấp phụ trên đế; 2) Màng GZO được phun xạ từ bia gồm GZO bằng phương pháp phun xạ magnetron DC trong khí argon. Trước khi phủ màng lên đế, bia gồm được phun xạ trước trong 10 phút để tẩy bia. Các điều kiện chế tạo như khoảng cách bia đế (h), công suất phun xạ (P), thời gian phun xạ (t) hay độ dày màng (d) được khảo sát để thu được màng GZO có tính chất quang điện tốt.

Màng GZO sau khi chế tạo được đánh giá tính chất quang bằng hệ máy V-530UV/Vis Spectrophotometer, tính chất điện bằng phép đo hall trên hệ Hall Ecopia HMS 3000, độ dày bằng phép đo stylus và cấu trúc tinh thể được đánh giá bằng hệ đo XRD D8-Avance.

III. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

1. Ảnh hưởng của khoảng cách bia đế h lên tính chất của màng GZO

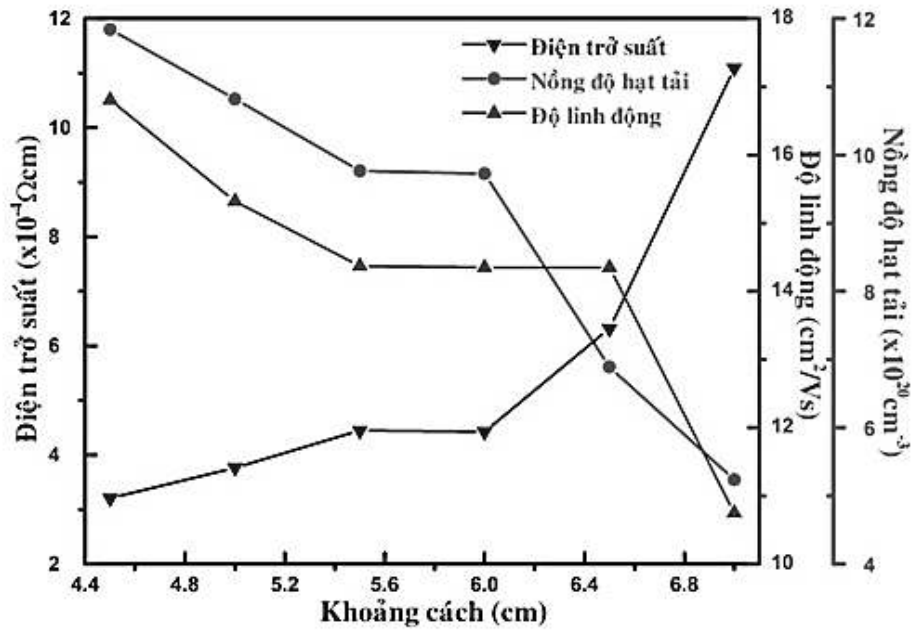
Khoảng cách bia-đế (h) được thay đổi từ 4.5 cm- 7.0 cm, các điều kiện khác như bảng 3.1

Bảng 3.1: Kết quả ảnh hưởng của h lên tính chất quang điện của màng GZO.

h (cm)	d (cm)	P (W)	f_{Ar} (sccm)	ρ ($\times 10^{-4}\Omega cm$)	N ($\times 10^{20}cm^{-3}$)	μ (cm^2/Vs)
4.5	680	48	18	3.20	11.84	16.81
5.0	650	48	18	3.77	10.82	15.32
5.5	630	48	18	4.45	9.77	14.37
6.0	550	48	18	4.43	9.73	14.35
6.5	500	48	18	6.31	6.89	14.35
7.0	450	48	18	11.09	5.23	10.75

Ở đó, h là khoảng cách bia đế, t là thời gian phun xạ, d là bề dày màng, f_{Ar} là lưu lượng

khí phun xạ, P là công suất phun xạ, ρ là điện trở suất, N là nồng độ hạt tải và μ là độ linh động.



Hình 3.1. Sự thay đổi của N , r , μ theo h của màng GZO

Bảng 3.1 và hình 3.1 cho thấy, khi h tăng từ 4.5 cm - 7.0 cm thì r tăng từ $3.20 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ đến $11.06 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, N giảm từ $11.84 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ xuống $5.23 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ và μ giảm từ $16.81 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ xuống $10.75 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ tương ứng với d giảm từ 680nm - 450nm và ngược lại. Điều này có thể được giải thích rằng, khi h càng lớn và lớn hơn 1 (quãng đường tự do trung bình của hạt trong plasma) thì các ion dương sinh ra từ bề mặt bia sẽ va chạm với các phân tử khí và bị tán xạ dẫn đến mất dần năng lượng khi đến đế, do đó vận tốc lắng đọng giảm và nồng độ hạt tải N giảm theo. Bên cạnh đó, khi năng lượng đến đế giảm thì độ kết tinh của màng giảm làm cho tán xạ của các biên hạt tăng dẫn đến độ linh động μ giảm. Kết quả này phù hợp với lý thuyết của Drude, ở đó độ linh động μ tỉ

lệ nghịch với tần số va chạm theo biểu thức

$$\mu = \frac{e}{m_c \gamma}$$

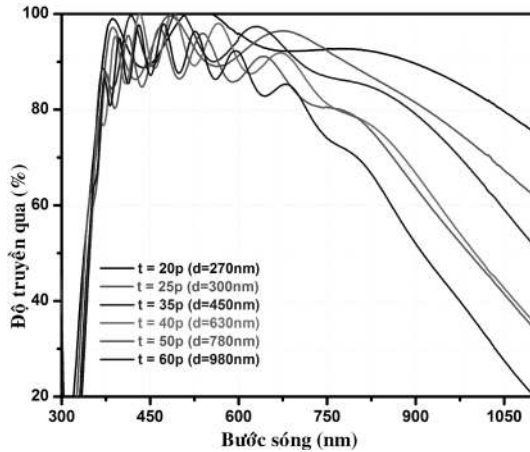
Tóm lại, khi thay đổi h thì tính chất quang điện của màng thay đổi. Tính chất quang điện tương đối tốt như $r = 4.45 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, $N = 9.77 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $\mu = 14.37 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ứng với điều kiện chế tạo khoảng cách bia để $h = 5.5 \text{cm}$.

2. Ảnh hưởng của độ dày màng tương ứng thời gian phun xạ t lên tính chất của màng GZO

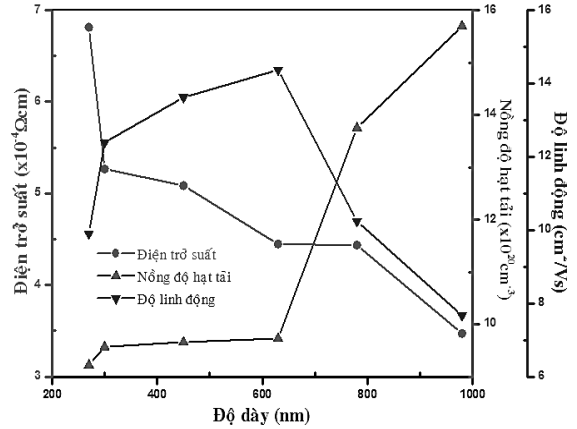
Độ dày màng d thay đổi từ 270 nm - 980 nm tương ứng với thời gian phun xạ t từ 20 phút - 60 phút với các điều kiện khác như trong bảng 3.2.

Bảng 3.2: Kết quả ảnh hưởng của bề dày màng lên tính chất quang điện của màng GZO

t (phút)	d (nm)	h (cm)	P (W)	f_{Ar} (sccm)	T_{tb} (%)	ρ ($\times 10^{-4} \Omega \text{cm}$)	N ($\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)	μ (cm^2/Vs)
20	270	5.5	48	18	94.64	6.81	9.22	9.89
25	300	5.5	48	18	93.27	5.27	9.57	12.39
35	450	5.5	48	18	92.70	5.09	9.66	13.62
40	630	5.5	48	18	90.48	4.45	9.73	14.37
50	780	5.5	48	18	87.65	4.44	13.75	10.24
60	980	5.5	48	18	86.59	3.47	15.69	7.67



Hình 3.2. Phổ truyền qua hình của màng mỏng GZO được chế tạo ở thời gian thay đổi tương ứng các độ dày màng



Hình 3.3. Tính chất điện của màng mỏng GZO được chế tạo ở độ dày màng khác nhau

Từ bảng 3.2 và hình 3.3 cho thấy, khi thời gian phun xạ t tăng từ 20 phút đến 60 phút thì độ dày màng d cũng tăng từ 270nm đến 980nm. Nghĩa là, sự thay đổi d được khảo sát ứng với sự thay đổi t . Sự thay đổi này cho thấy tính chất quang điện của màng thay đổi. Cụ thể, khi độ linh động μ tăng từ $9.89 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ đến $14.37 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ứng với $d \leq 630 \text{ nm}$ và khi $d \geq 630 \text{ nm}$ thì độ linh động μ giảm từ $14.37 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ xuống $7.67 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Điều này được giải thích là khi độ dày màng tăng làm tăng số lượng hạt mang điện trong màng nên nồng độ hạt tải N và điện trở suất r của màng tăng. Ngoài ra, độ kết tinh của màng cũng được cải thiện khi tăng d , dẫn đến tán xạ biên hạt giảm và các hạt mang điện dễ dàng di chuyển trong tinh thể nên độ linh động μ tăng. Tuy nhiên, do hiệu ứng “tự che chắn” trong phương pháp

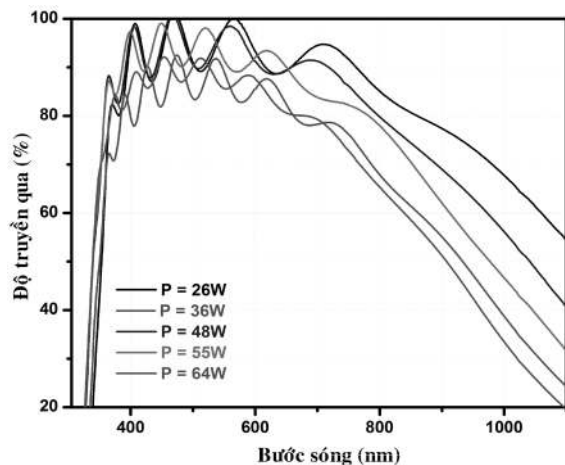
phun xạ với các hạt năng lượng cao làm độ gồ ghề mặt màng tăng khi độ dày màng d tăng đủ lớn ($d > 630 \text{ nm}$), điều này sẽ dẫn đến tăng tán xạ bề mặt và làm độ linh động μ giảm. Nhìn chung, các màng có tính chất quang tốt với độ truyền qua trong vùng ánh sáng khả kiến cao trên 86% (bảng 3.2, hình 3.2). *Vậy tính chất điện và quang đều tốt với $N=9,73 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\mu=14,37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\rho=4,45 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$, $T=90,48 \%$ ở $d = 630 \text{ nm}$ và $h = 5.5 \text{ cm}$.*

3. Ảnh hưởng của công suất phun xạ lên tính chất của màng GZO

Khoảng cách bia-đế, bề dày màng đã được tối ưu, công suất phun xạ được thay đổi từ 26 - 64 W để khảo sát sự ảnh hưởng của công suất phun xạ đến tính chất của màng GZO.

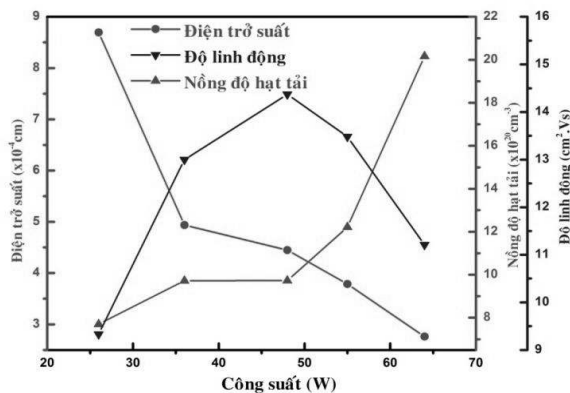
Bảng 3.3. Kết quả ảnh hưởng của P lên tính chất quang điện của màng GZO

P (W)	d (nm)	h (cm)	f_{Ar} (sccm)	T_{th} (%)	ρ ($\times 10^{-4} \Omega\text{cm}$)	N ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	μ (cm^2/Vs)
26	600	5.5	18	92.92	8.69	7.70	9.33
36	630	5.5	18	83.07	4.94	9.72	13.00
48	630	5.5	18	90.48	4.45	9.73	14.37
55	600	5.5	18	90.03	3.79	12.22	13.48
64	620	5.5	18	83.64	2.76	20.16	11.21



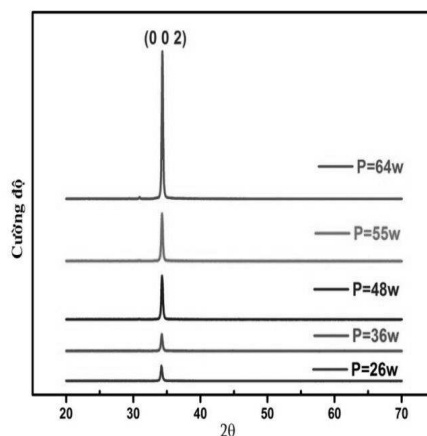
Hình 3.4. Phổ truyền qua của màng GZO thay đổi ở công suất phun xạ thay đổi

Theo bảng 3.3 và hình 3.5 khi tăng công suất phun xạ thì nồng độ hạt tải N tăng lên, điện trở suất ρ giảm. Trong khi đó, độ linh động μ tăng từ $9.33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ đến $13.37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ khi $P \leq 48\text{W}$ và μ giảm từ $13.37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ xuống $11.21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ khi $P > 48\text{W}$. Điều này có thể được giải thích rằng, khi tăng P từ 26.3W đến 48W làm tăng vận tốc lắng đọng và tăng năng lượng các hạt lên để. Do đó, độ kết tinh của màng tăng và giảm các tán xạ biên hạt, giảm các sai hỏng mạng nghĩa là giảm các tâm tái hợp của các hạt tải. Ngoài ra, với năng lượng đủ cao sẽ làm tăng quá trình ion Ga^{3+} thay thế Zn^{2+} và giảm Ga^{3+} xen kẽ trong cấu trúc màng nên làm giảm tán xạ của hạt tải với ion tạp chất. Kết quả là, N tăng ρ giảm và μ tăng. Tuy nhiên, khi $P > 48\text{W}$ thì μ giảm nhẹ có thể là do số lượng hạt tải quá lớn sẽ làm tăng tán xạ của các hạt mang điện trong quá trình di chuyển. Từ giản đồ hình 3.6 và bảng 3.3 cho thấy màng GZO thể hiện mặt mạng đặc trưng của tinh thể ZnO (002) ở góc nhiễu xạ khoảng $20 \sim 34,28^\circ$, mặt này phát triển nhất theo hướng trục c vuông góc với bề mặt đế. Điều này chứng tỏ, sự pha tạp Ga vào tinh thể ZnO không gây ra sự thay đổi cấu trúc tinh thể ZnO và biến dạng tinh thể. Cường độ đỉnh phổ tăng nghĩa là độ kết tinh của màng tăng khi P tăng. Các màng đều có độ truyền qua trung bình lớn hơn 83% trong vùng ánh sáng khả kiến, và bờ hấp thụ dịch chuyển về phía bước



Hình 3.5. Sự thay đổi trong tính chất của màng phun xạ ở những công suất phun xạ thay đổi

sóng ngắn khi công suất tăng. Như vậy, khi chế tạo màng trong điều kiện nhiệt độ phòng với $h = 5.5\text{cm}$; $f_{Ar} = 18 \text{ sccm}$ và $P = 48\text{W}$, $t = 40 \text{ phút}$, màng tạo ra có tính chất quang điện tốt $\rho = 4.45 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, $N = 9.73 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 14.37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ và $T = 90.48\%$.



Hình 3.6. Giản đồ nhiễu xạ tia X khảo sát ở những ở công suất phun xạ thay đổi

IV. KẾT LUẬN

Màng GZO được chế tạo thành công trên đế thủy tinh bằng phương pháp phun xạ magnetron DC. Trong công trình này, khảo sát cấu trúc và các tính chất quang điện của màng thông qua khảo sát một vài thông số ảnh hưởng. Ở điều kiện: Khoảng cách bia đế $h = 5.5 \text{ cm}$, lệch tâm bia một đoạn $x = 4.5 \text{ cm}$, công

suất phun xạ ở P=48W, độ dày màng ở khoảng $d=630\text{nm}$ màng GZO đạt được tính chất quang điện tốt $\rho = 4.45 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, $N = 9.73 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $\mu = 14.37 \text{cm}^2/\text{Vs}$ và $T = 90.48\%$ đáp ứng đủ tiêu chí cần thiết của màng mỏng TCO.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hsu C.Y, Ko T.F and Huang Y.M. J. Eur. *Ceram.Soc* 28(2008) 3065-3070.
- [2]. Lennon C, Tabia R.B, Kodama R, Chang Y, Sivananthan S, Deshpande M. *J.Electron Mater* 38(2009) 1568-1573.
- [3]. Fang G.J, Li D.J, Yao B.L. *Phys.Stat.Sol.A* 193(2002) 139.
- [4]. Hao X.T, Tan L.W, Ong K.S, and Zhu F. *J. Cryst. Growth* 287 (2006) 44.
- [5]. Dawar A.L, and Joshi J.C. *J.Mater. Sci* 19 (1984) 1.
- [6]. Wang H, Xu J.W, Ren M.F, and Yang L. *J.Mater. Sci. Mater. Electron* 19 (2008) 1135.
- [7]. Liu Y.D, Li Q, and Shao H.L. *Vacuum* 83 (2009) 1435.
- [8]. Lu J.G, Kawaharamura T, Nishinaka H, Kamada Y, Ohshima T, and Fujita S. *J. Appl. Phys* 101 (2007) 083705.
- [9]. Lee K.E, Wang M.S, Kim E.J, and Hahn S.H. *Appl. Phys* 9 (2009) 683
- [10]. Chakraborty A, Mondal T, Bera S.K, Sen S.K, Ghosh R, and Paul G.K. *Mater. Chem. Phys* 112 (2008) 162.
- [11]. Gabas M, Barentt N.T, Ramos J.R, Gota S, Rojas T.C, and López-Escalante M.C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009)1356.
- [12]. Cao Thị Mỹ Dung, Trần Cao Vinh, Nguyễn Hữu Chí, *Ảnh hưởng của sự pha tạp Ga lên tính chất điện của màng ZnO tạo bằng phương pháp phun xạ*, Đại học Khoa học tự nhiên TP HCM, Tạp Chí Phát Triển Khoa Học Và Công Nghệ Tập 10, số 8-2007.
- [13]. Cao Thị Mỹ Dung, *Chế tạo màng dẫn điện trong suốt ZnO:Ga bằng phương pháp phun xạ magnetron*, Luận văn thạc sĩ vật lí, 2006.
- [14]. Min-Chul Jun, Sang-Uk Park and Jung-Hyuk Koh – Jun et al. ,” Comparative studies of Al-doped ZnO and Ga-doped ZnO transparent conducting oxide thin films, *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7639.
- [15]. W. C. Song, S. I. Kwon, G. S. Kang, K. J. Yang and D. G. Lim, ”Characteristics of GZO films prepared by using a rf magnetron plasma at low temperature”, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 53, No. 5, November 2008.