

CHẾ TẠO MÀNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT ZnO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ PHẦN ỨNG DC MAGNETRON TỪ BIA KIM LOẠI Zn

Trần Tuấn, Nguyễn Hữu Chí, Phan Bách Thắng, Trần Cao Vinh, Lê Văn Ngọc
Khoa Vật lý – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc Gia TP.HCM
(Bài nhận ngày 08 tháng 3 năm 2002, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 29 tháng 3 năm 2002)

TÓM TẮT: Công trình này nghiên cứu và chế tạo màng dẫn điện trong suốt ZnO bằng phương pháp phun xạ phản ứng từ bia kim loại Zn trong hỗn hợp khí O_2+Ar . Các kết quả cho thấy sự bắn phá của các hạt oxygen năng lượng cao và ion Ar^+ ảnh hưởng rất lớn đến cấu trúc và tính chất của màng.

I. MỞ ĐẦU

Màng mỏng ZnO bán dẫn được nghiên cứu rộng rãi trong thời gian vừa qua vì nó có các đặc điểm nổi bật như độ truyền qua cao trong vùng ánh sáng khả kiến, độ dẫn điện cao và giá thành sản xuất thấp. Ngoài ra, ZnO hợp thức còn có tính áp điện cao. Với những đặc điểm trên, màng mỏng ZnO được dùng làm điện cực trong suốt, màn chống tĩnh điện cũng như được dùng làm màng dẫn sóng SAW...v.v. Mục đích của công trình này là chế tạo màng dẫn điện trong suốt ZnO bằng phương pháp phun xạ phản ứng dc từ bia kim loại Zn trong hỗn hợp khí O_2+Ar .

II. THỰC NGHIỆM

Màng được chế tạo bằng hệ phun xạ magnetron không cân bằng nhằm tập trung sự bắn phá của các hạt năng lượng cao vào một diện tích nhỏ. Bia kim loại Zn (99,95%) có kích thước $10 \times 10 \times 0.3$ cm. Đế là thủy tinh (Slide – China – độ truyền qua 91%) được tẩy sạch bằng plasma phóng điện khí trước khi phủ màng. Hỗn hợp khí O_2+Ar được trộn trong bình thép không rỉ theo các tỉ lệ mol O_2/Ar : 20%, 10%, 5%, 1%, 0% được đưa vào buồng chân không qua hệ van kim.

Màng được phủ với các thông số không đổi như: dòng phóng điện $I = 0.28-0.3$ (A), thế áp $V = 450 - 480$ (V), áp suất tổng cộng $p = 2.10^{-3}$ torr, khoảng cách giữa đế và bia $L = 4$ cm và thời gian phủ màng $t = 90$ phút.

Cấu trúc màng được nghiên cứu bằng phổ nhiễu xạ tia X - khoảng cách mặt mạng d từ định luật Bragg, ứng suất màng σ và kích thước hạt vi tinh thể b được xác định từ các biểu thức:

$$2d\sin\theta = m\lambda \quad (1)$$

Ở đó, m, d, λ là bậc nhiễu xạ, khoảng cách mặt mạng và độ dài sóng tia X tương ứng.

$$\sigma = \frac{E}{2\nu} \frac{\Delta\theta}{\tan\theta} \quad \text{với} \quad \Delta\theta = \theta - \theta_0 \quad (2)$$

$$b = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (3)$$

ở đó, θ, θ_0 - góc nhiễu xạ tương ứng với đỉnh phổ của màng và mạng khối.

ν, E - hệ số Poisson và suất Young tương ứng.

$\Delta(2\theta)$ – độ rộng tại nửa cực đại của phổ nhiễu xạ.

Chiết suất n , độ truyền qua T , bề dày màng l , hệ số tắt k được xác định từ phổ truyền qua theo phương pháp hình bao Swanepoel. Bờ hấp thụ λ_0 được ngoại suy từ đường cong phổ truyền qua khi $T\% = 0$. Điện trở suất của màng được xác định bằng phương pháp bốn mũi dò.

Hệ magnetron không cân bằng có thể nổi V_f lớn gần bề mặt để cách điện

$$V_f = \frac{KT_e}{e} \ln\left(\frac{m_i}{m_e}\right)^{1/2} \quad (4)$$

ở đó, m_i, e, m_e - khối lượng ion, điện tích và khối lượng điện tử tương ứng.
 K, T_e - hằng số Boltzman và nhiệt độ của điện tử tương ứng.

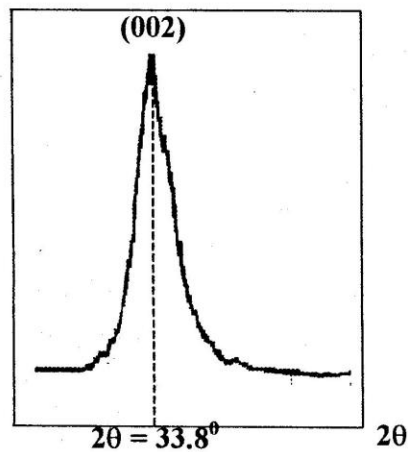
III. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Chúng tôi nhận thấy một đặc tính của phún xạ bia kim loại Zn trong hỗn hợp khí phản ứng O_2+Ar là màng ZnO ở vị trí đặt tại tâm của hệ magnetron có điện trở suất rất lớn ($\rho = \infty - 12.10^4 \Omega cm$) tương ứng với các tỉ lệ mol từ 20% đến 0%. Điều này có thể là do sự bắn phá màng của các hạt oxygen năng lượng cao như ở bia ZnO [1].

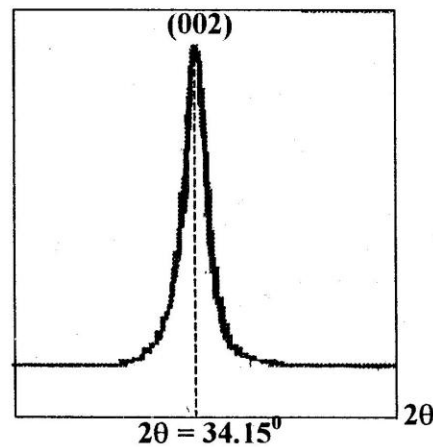
Để tránh sự bắn phá màng của hạt oxygen năng lượng cao chúng tôi đặt đế tại vị trí ngoài tâm của hệ. Dựa vào đường cong phân bố của các hạt phún xạ, chúng ta có thể đặt lệch khỏi tâm của bề mặt bia một góc $\geq 30^\circ$ hay đặt vuông góc với bia nhưng nằm ngoài vùng ăn mòn của bia [2]. Trong công trình này chúng tôi chọn cách thứ hai - để được đặt vuông góc và cách bề mặt bia 4cm.

III.1. Cấu trúc màng

Bảng 1 trình bày các thông số về cấu trúc và tính chất của màng ZnO được xác định từ phổ nhiễu xạ tia X.



Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của màng ZnO có tỉ lệ mol $O_2/Ar = 20\%$.



Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của màng ZnO có tỉ lệ mol $O_2/Ar = 1\%$.

Từ hình 1, 2 và bảng 1 cho thấy:

1. Các màng theo tỉ lệ mol O₂/Ar khác nhau đều xuất hiện một vạch phổ duy nhất tương ứng với mặt (002) của ZnO. Điều đó chứng tỏ rằng, màng có định hướng cao theo trục C của tinh thể lục giác bó chặt ZnO.

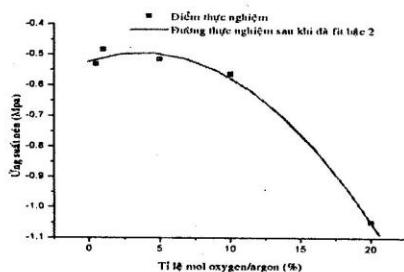
Khi tỉ lệ mol O₂/Ar giảm:

2. Cường độ vạch phổ càng cao và độ rộng vạch càng hẹp. Từ công thức (3) cho thấy kích thước hạt vi tinh thể b tăng phù hợp với mô hình vùng cấu trúc sợi bó chặt của Thorton khi có sự bắn phá của các hạt năng lượng cao.

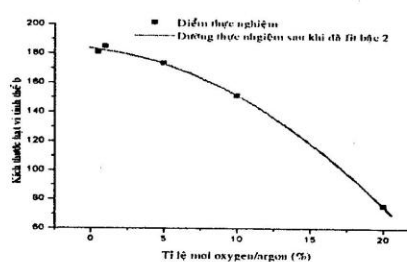
3. Đỉnh phổ có xu hướng tiến về vị trí của góc 2θ_c = 34.45° (mẫu chuẩn) dẫn đến ứng suất nén của màng giảm (khoảng cách d giữa hai mặt mạng càng nhỏ).

P = 2.10 ⁻³ torr I = 0.28 - 0.3 A V = 450V - 480V P = 120 W θ _c = 17,225(độ)				
Tỉ lệ mol O ₂ /Ar	2θ(độ)	D(A°)	b (A°)	σ _t (Mpa)
20%	33.8	2.6498	75.52	-1.0483
10%	34.1	2.6286	151.15	-0.5645
5%	34.13	2.6249	173.22	-0.5160
1%	34.15	2.6234	184.77	-0.4838
0.5%	34.12	2.6256	180.74	-0.5322

Bảng 1: Kết quả tính khoảng cách mặt mạng d theo mặt (002), kích thước hạt b và ứng suất σ của màng ZnO



Hình 3: Ứng suất nén σ theo tỉ lệ mol O₂/Ar



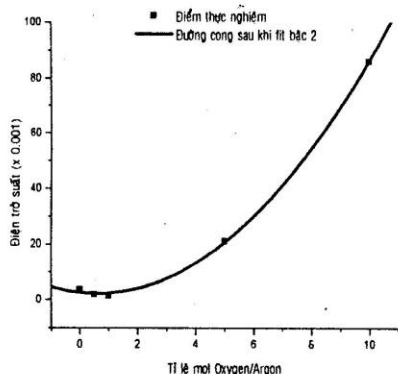
Hình 4: Kích thước hạt b theo tỉ lệ mol O₂/Ar

III.2. Tính chất điện

Bảng 2 trình bày điện trở mặt, điện trở suất của màng ZnO theo tỉ lệ mol O₂/Ar đo bằng phương pháp bốn mũi dò.

P = 120 W I = 28A - 30A V = 450V - 480V t = 90 phút p = 2.10 ⁻³ torr		
Tỉ lệ mol O ₂ /Ar	R _s (Ω/□)	ρ(Ωcm)
0%	70	2,7 × 10 ⁻³
0.5%	31.8	2,3 × 10 ⁻³
1%	23.8	1,7 × 10 ⁻³
5%	381	2,2 × 10 ⁻²
10%	1617	8,6 × 10 ⁻²

Bảng 2: Điện trở mặt, điện trở suất của màng ZnO theo tỉ lệ mol O₂/Ar



Hình 5: Điện trở suất của màng ZnO theo tỉ lệ mol O₂/Ar

1. Với tỉ lệ mol O₂/Ar = 20%, màng ZnO không dẫn điện và có định hướng cao theo trục C. Điều đó chứng tỏ rằng V_f trong trường hợp này đủ lớn để gia tốc ion Ar⁺ bắn phá màng. Những màng có tính chất trên rất phù hợp trong việc ứng dụng làm màng dẫn sóng SAW [2].

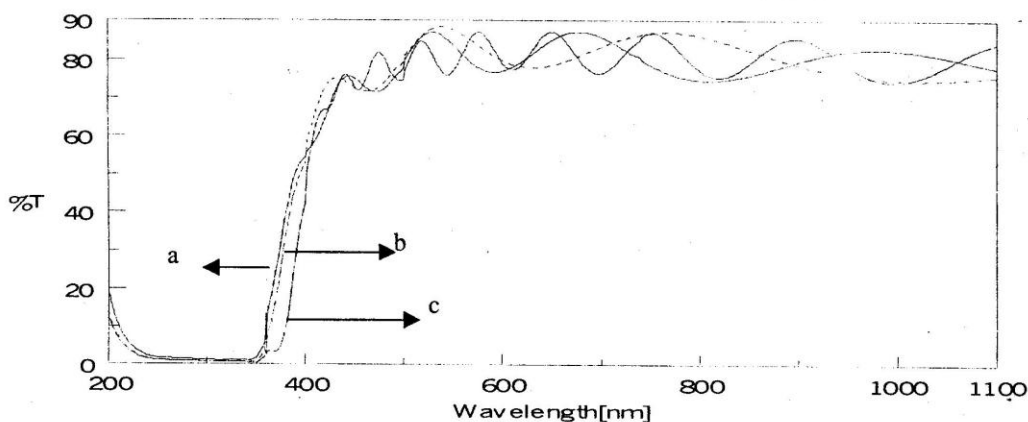
2. Từ bảng 2 và hình 5 cho thấy khi tỉ lệ mol O₂/Ar giảm thì điện trở suất giảm, vì khả năng giảm thiểu cation Zn²⁺ thấp. Trong công trình này, màng có điện trở suất thấp nhất tương ứng với tỉ lệ mol O₂/Ar=1%.

III.3. Tính chất Quang

Bảng 3 trình bày kết quả các hằng số quang học của màng được xác định bằng phương pháp hình bao Swanepoel và ngoại suy từ phổ truyền qua.

Từ hình 6 và bảng 3 cho thấy:

Màng có độ truyền qua cao trong vùng khả kiến và cả hồng ngoại gần.



Hình 6: Phổ truyền qua của các màng ZnO (a), (b), (c) tương ứng với tỉ lệ mol O₂/Ar là 1%, 10% và 20%

So Sánh phổ truyền qua của màng dẫn điện a và b với màng không dẫn điện c cho thấy:

1. Mặc dù màng a có điện trở suất thấp nhất nhưng độ truyền qua trong vùng hồng ngoại gần vẫn không đổi. Điều này có thể giải thích rằng nồng độ điện tử tự do trong màng a chưa đủ lớn để hấp thụ ánh sáng trong vùng hồng ngoại gần được qui định bởi tần số Plasma. Các giải thích trên kết hợp với bề dày màng l khá lớn có thể suy ra rằng độ linh động của hạt tải tự do khá cao do tán xạ biên hạt thấp.

P = 120 W I = 28A – 30A V = 450V – 480V t = 90 phút p = 2.10 ⁻³ torr						
Tỉ lệ mol	T ₅₅₀ (%)	n ₅₅₀	l(nm)	K	Λ ₀ (nm)	E _g (eV)
0%	87.5	1.93	0.3889	0.0095	353.475	3.508
0.5%	86.8	1.9078	0.7349	0.005	356.15	3.482
1%	87	1.9098	0.7334	0.0068	353.476	3.508
5%	87	1.9856	0.5754	0.0065	366.31	3.385
10%	87.4	1.975	0.5307	0.007	361.5	3.43

Bảng 3: Các giá trị T, n, l, K, Λ₀, E_g của các màng ZnO theo tỉ lệ mol O₂/Ar

2. Bờ hấp thụ dời về bước sóng ngắn tương ứng với độ rộng vùng cấm cao (hiệu ứng Brustein - Moss). Điều này chứng tỏ mức fecmi không nằm giữa vùng cấm nữa mà nằm trong vùng dẫn vì hạt tải không những đã chiếm đầy các trạng thái trong vùng hoá trị mà còn chiếm các trạng thái thấp nhất của vùng dẫn.

IV. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp phún xạ phản ứng dc magnetron từ bia kim loại Zn trong hỗn hợp khí O₂/Ar, công trình này đã tổng hợp được màng dẫn điện trong suốt ZnO có điện trở suất thấp $\rho \approx 1,7.10^{-3} \Omega cm$, độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến T = 86% và màng có định hướng cao theo trục C vuông góc với bề mặt màng.

Lời cảm ơn: Công trình này được sự hỗ trợ một phần bởi chương trình nghiên cứu khoa học cơ bản cấp nhà nước.

TRANSPARENT CONDUCTING ZnO FILMS DEPOSITED BY REACTIVE DC MAGNETRON SPUTTERING FROM METALLIC TARGET Zn

Tran Tuan, Nguyen Huu Chi, Phan Bach Thang, Tran Cao Vinh, Le Van Ngoc
University of Natural Sciences, Vietnam National University HoChiMinh City
(Received 08 March 2002, Revised 29 March 2002)

ABSTRACT: Transparent conducting ZnO films are prepared on glass substrates by reactive dc magnetron sputtering from metallic target Zn in an Ar - O₂ mixture gases. During deposition, the sputtering power was controlled at P = 120W, the total pressure was maintained at p = 2.10⁻³ torr, the deposition time t = 90 minutes. The substrate was not intentionally heated and no bias was applied. Transmission T%, band gap E_g, refraction index n and extinction coefficient k can be obtained from Swanepoel method. The structure properties of ZnO films were determined from XRD and the films resistivity was measured by a four - point probe method.

When the gas ratio of O₂/Ar is 1%, the best films resistivity is 1.3 × 10⁻³ Ωcm and the average transmission of the films is 86% in the wavelength range of the visible spectrum. The c - axis of all films is highly oriented perpendicular to the plane of substrate.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Michael Ray Jacobson - *Selected Papers on Deposition of Optical Coatings* -10/1989.
- [2] J.Vac.Sci.Techol - *Effect of oblique sputtering on microstructural modification of ZnO thin films* - A 15(3), p.1194 - 1199, May/Jan 1997.
- [3] T.L.Yang - D.H.Zhang - J.Ma - H.L.Ma - Y.Chen - *Transparent conducting ZnO:Al films deposited on organic substrates deposited by RF magnetron sputtering*-Thin solid films 326 - 1993.
- [4] Y.Qu - *Electrical and optical properties of ion beam sputtered ZnO: Al films as a function of film thickness* - Colorado school of Mines - 1993.