

TẠO MÀNG ZnO PHA TẠP Ga BẰNG PHÚN XẠ MAGNETRON RF

Trần Cao Vinh, Nguyễn Hữu Chí, Nguyễn Văn Đến
Cao Thị Mỹ Dung, Dương Quang Long

Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh
(Bài nhận ngày 07 tháng 12 năm 2004, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 15 tháng 02 năm 2005)

TÓM TẮT: Màng mỏng trong suốt dẫn điện oxýt kẽm (ZnO) pha tạp Ga (Gallium) được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron rf (radio frequency) ở nhiệt độ phòng từ bia gốm qua dung kết ở nhiệt độ 1500°C hỗn hợp bột ZnO (99.5%) và bột Ga₂O₃ (99.99%) nén với áp lực 1400kg/cm². Màng mỏng ZnO-Ga thu được có độ truyền qua trung bình 85% trong vùng ánh sáng khả kiến (400 - 700 nm) và điện trở suất $\rho \sim 4 - 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Màng thu được có cấu trúc tinh thể tốt, định hướng mạnh theo mặt (002).

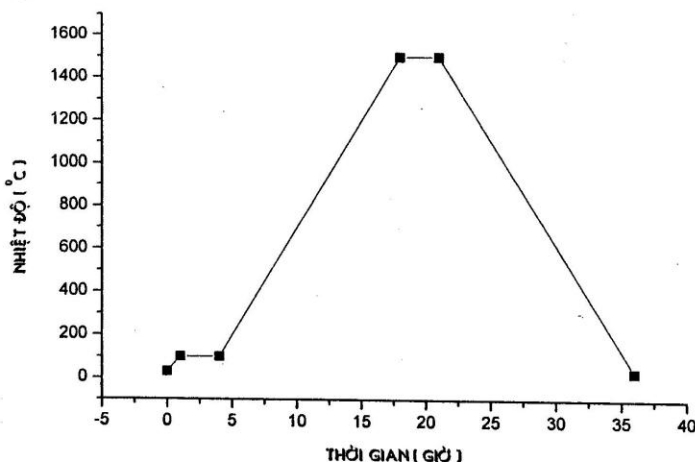
I. GIỚI THIỆU

Hiện nay trên thế giới nhiều nghiên cứu đang tập trung theo hướng chế tạo màng dẫn điện trong suốt ZnO pha tạp nhằm thay thế ITO (Oxýt In pha tạp Sn) do giá thành vật liệu của ZnO thấp hơn rất nhiều so với ITO. Màng ZnO pha tạp Al được chế tạo và nghiên cứu trong nhiều bài báo và cho thấy độ truyền qua và độ dẫn điện tốt, gần xấp xỉ với ITO. Tuy nhiên, một vấn đề lớn thường gặp của màng ZnO pha tạp Al là sự giảm độ dẫn điện khi xử lý trong môi trường nhiệt độ cao (> 200°C) [1]. Vì lý do này mà việc ứng dụng màng mỏng ZnO pha tạp Al bị giới hạn trong một số ứng dụng. Trong khi đó, ngoài độ dẫn điện và truyền qua tương đương với ZnO pha tạp Al, màng ZnO pha tạp Ga có khả năng chịu được nhiệt độ xử lý cao hơn trong môi trường không khí. Cùng trên vật liệu nền là ZnO, giải thích việc pha tạp Al và Ga dẫn tới những khả năng chịu nhiệt khác nhau cũng là vấn đề cần thiết cho nghiên cứu về pha tạp trong vật liệu bán dẫn oxýt.

II. THỰC NGHIỆM

Chế tạo các bia gốm ZnO pha tạp Ga₂O₃ (3.5%, 4.4% và 5% nguyên tử Ga) qua các bước sau:

- Nghiền bột ZnO (99.5%) bằng máy nghiền bi ly tâm với thời gian hơn 15 giờ bằng phương pháp nghiền ướt với nước cất. Sấy khô bột ZnO trong chân không ở nhiệt độ 200°C với thời gian hơn 10 giờ.



Hình 1. Chu trình nhiệt độ của quá trình dung kết

- Trộn hỗn hợp ZnO sấy khô với bột Ga₂O₃ theo tỉ lệ bằng cân phân tích có độ chính xác 10⁻² mg, sau đó trộn với aceton trong 5 giờ bằng máy nghiền bi để đảm bảo sự đồng nhất. Sau khi trộn, hỗn hợp được sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 200°C với thời gian hơn 10 giờ. Hỗn hợp được tán nhỏ qua rây và trộn với keo PVA trước khi đổ vào khuôn ép để tạo sự kết dính ban đầu cho các hạt bột, làm cho mẫu bia sau khi ép có độ cứng vừa đủ để không bị nứt. Lượng keo phải được chọn vừa đủ, nếu dư quá sẽ ảnh hưởng đến độ chặt của bia.

- Hỗn hợp sau khi trộn keo được đổ vào khuôn và ép với áp lực 1400kg/cm². Quá trình ép phải tiến hành thật chậm để đảm bảo sự xếp chặt và đồng nhất của mẫu. Sau khi ép, mẫu được đưa vào nung theo chu trình nhiệt như hình 1, thời gian ủ nhiệt là 2 giờ ở nhiệt độ cực đại là 1500°C. Điểm nhiệt độ này được chọn từ thực nghiệm trên nhiều mẫu nung khác nhau.

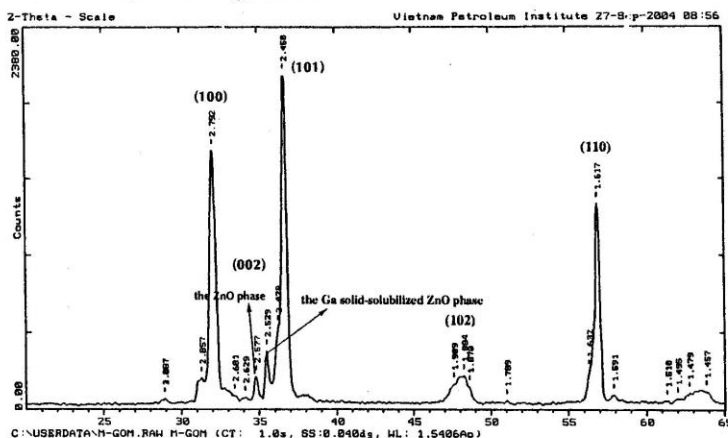
Màng ZnO-Ga được tạo trong hệ Univex 450 bằng phương pháp phún xạ magnetron RF từ bia gốm được chế tạo ở phần trên với các thông số cơ bản như sau:

- Từ trường trên bề mặt bia B ~ 450 G
- Khoảng cách bia – đế là 4.5 cm, đế được đặt song song với bia
- Áp suất nền là 4 x 10⁻⁶ torr, áp suất làm việc là 4.5 x 10⁻³ torr khí Ar (99.999%)
- Công suất phún xạ 200W, mật độ trung bình trên bề mặt bia là 4.4 W/cm²
- Đế phủ màng là thủy tinh, được tẩy rửa bằng hóa học và bằng plasma phóng điện 20 phút trong chân không ở nhiệt độ 150°C. Đế phủ màng ở nhiệt độ phòng.

Điện trở mặt của màng được đo bằng phương pháp 4 mũi dò. Độ truyền qua được xác định bằng máy quang phổ UV-Vis trong vùng bước sóng từ 190 – 1100 nm. Độ dày màng được xác định bằng máy đo dao động thạch anh và kết hợp với tính toán từ các đỉnh giao thoa trọng phổ truyền qua ở vùng khả kiến [2]. Tính chất tinh thể của bia và màng được khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X θ -2θ, bước sóng Cu -K_α 1.5406 Å.

III. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Với các công đoạn chế tạo được mô tả trong phần thực nghiệm, mẫu bia thu được với nồng độ pha tạp 4.4% nguyên tử Ga cho màng có điện trở thấp nhất và có các đặc điểm như khối lượng riêng d = 5.3 g/cm³, so với vật liệu khối ZnO (d = 5.6 g/cm³) độ nén chặt của sản phẩm bia là khoảng 94%. Điện trở khối của bia là 2.8 x 10⁻³ Ω.cm. Kích thước bia là tròn Φ = 7.6 cm, dày 2.5 mm. Phổ nhiễu xạ tia X của bia được cho trong hình 2.



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của bia ZnO-Ga

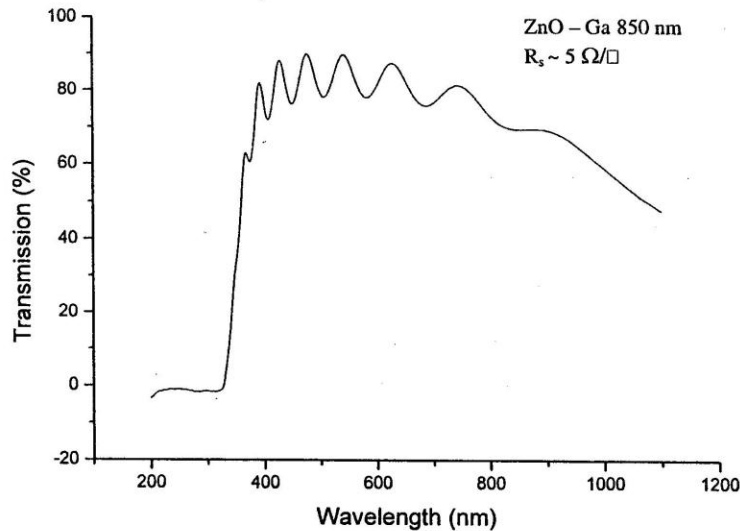
Phổ nhiễu xạ của bia ZnO pha tạp cho thấy các đỉnh đặc trưng của các mặt tinh thể của ZnO, phù hợp với sự phân bố đặc trưng trong nhiễu xạ bột chuẩn của ZnO. Ngoài ra, phổ còn cho thấy sự

xuất hiện của đỉnh mới, đặc trưng pha của Ga hòa tan rắn trong ZnO, thể hiện bởi đỉnh phổ gần với đỉnh (002) của ZnO và có khoảng cách mặt mạng nhỏ hơn, như chú thích trong hình vẽ. Tỷ số cường độ đỉnh phổ này với đỉnh phổ ZnO (002) có thể là một thông số giúp xác định mức độ hòa tan của oxyt Ga trong bia sau khi dung kết [3].

Với bia ZnO pha tạp Ga_2O_3 , màng mỏng ZnO pha tạp Ga được tạo trên đế thủy tinh bằng phương pháp phun xạ magnetron Rf ở nhiệt độ phòng. Để được bố trí song song với bia phun xạ. Điện trở suất các màng thu được phụ thuộc vào thời gian phủ màng như trong bảng 1. Màng càng dày điện trở suất có xu hướng càng giảm. Giá trị điện trở suất thấp cho thấy trong quá trình phủ, màng ZnO-Ga ít bị tác động của bắn phá ion âm khi so với màng ZnO-Al ở cùng cách sắp xếp bia-đế. Đối với ZnO-Al điện trở suất có thể tăng lên nhiều bậc độ lớn. Bảng 1 và hình 3 cho thấy các màng tương đối trong suốt trong vùng khả kiến.

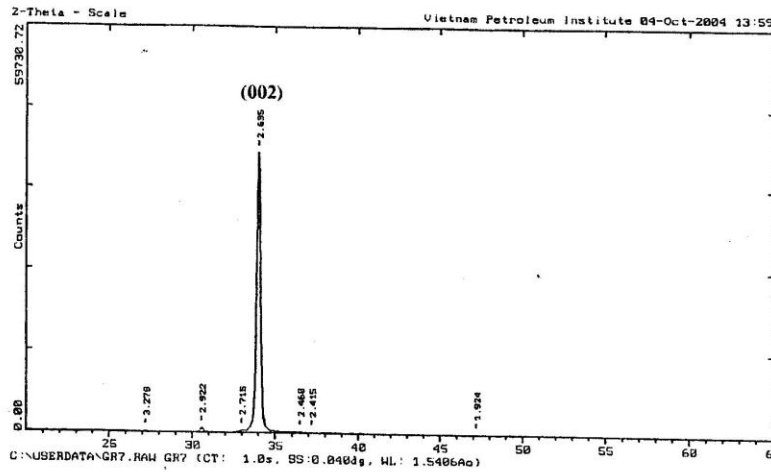
| Mẫu | Thời gian (phút) | Độ dày (nm) | Nhiệt độ đế sau khi phủ ($^{\circ}\text{C}$) | Điện trở mặt (Ω/\square) | ρ $\times 10^{-4}$ ($\Omega\cdot\text{cm}$) | T (%) |
|-----|------------------|-------------|--|-----------------------------------|--|-------|
| GR8 | 3 | 350 | 62 | 14.5 | 5.0 | ~85 |
| GR7 | 5 | 600 | 65 | 7.6 | 4.6 | ~85 |
| GR9 | 7 | 850 | 75 | 4.9 | 4.2 | ~85 |

Bảng 1



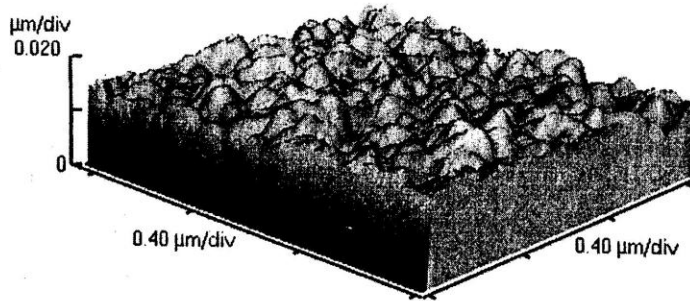
Hình 3. Phổ truyền qua UV-Vis của màng ZnO-Ga

Phổ nhiễu xạ của màng ZnO-Ga được cho trên hình 4. Chỉ có đỉnh phổ duy nhất ứng với mặt tinh thể (002) của ZnO chứng tỏ không có pha của các tạp chất khác. Màng có cấu trúc tinh thể tốt, mặc dù phát triển ở nhiệt độ thấp. Điều này cho thấy năng lượng của các hạt trong phương pháp phun xạ magnetron có vai trò tương đương việc nung ở nhiệt độ cao trong quá trình tinh thể. Điều này có thể làm cho công đoạn tạo màng trở nên đơn giản hơn, nhất là khi triển khai tạo màng trên đế có kích thước lớn.



Hình 4. Phổ nhiễu xạ của màng ZnO-Ga tạo ở nhiệt độ phòng.

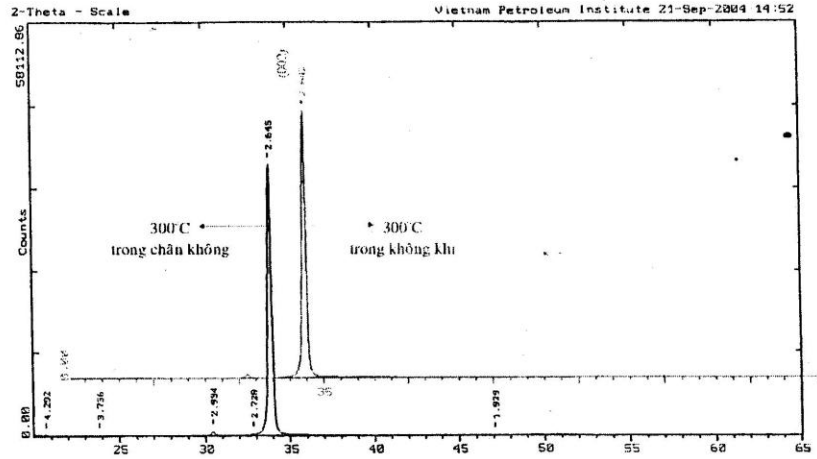
So với hình nhiễu xạ của bia ZnO pha tạp trên hình 2, hình 4 cho thấy, trên phương vuông góc với bề mặt màng chỉ có 1 mũi nhiễu xạ duy nhất ứng với mặt (002). Như vậy trên phương này các hạt sắp xếp theo cùng trật tự tinh thể và màng định hướng mạnh theo một mặt tinh thể duy nhất. Kích thước hạt tinh thể được ước tính theo công thức Sherrer $d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$ [4] với $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ là bước sóng của tia X, B là độ mở rộng vạch nhiễu xạ. Với $B \sim 0.27^\circ$ như trên hình 4, kích thước trung bình của hạt tinh thể trong màng là 30 nm. Hình thái bề mặt của màng được chụp bằng kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) trên hình 5.



Hình 5. Ảnh AFM bề mặt của màng ZnO-Ga với $R_{rms} \sim 6.7 \text{ nm}$ và $R_a \sim 4 \text{ nm}$

Hình 6 là phổ nhiễu xạ của màng ZnO-Ga tạo ở nhiệt độ phòng sau khi nung 20 phút trong không khí ở 300°C và màng ZnO-Ga được tạo trong chân không ở nhiệt độ đến 300°C . So sánh với phổ của màng ZnO-Ga tạo ở nhiệt độ phòng trong hình 4, chúng ta thấy không có sự khác biệt đáng kể về cấu trúc phổ cũng như cường độ đỉnh phổ (002). Điều này đã khẳng định màng tạo ở nhiệt độ phòng đã có cấu trúc ổn định.

Ngoài ra kết quả đo cho thấy độ dẫn điện và độ truyền qua quang học của các màng không thay đổi đáng kể. Bảng 2 so sánh các tính chất quang điện của các màng ZnO-Ga khi thay đổi các thông số, tương ứng với kết quả nhiễu xạ trên hình 4 và 6. Trong bảng 2, các giá trị điện trở suất và độ truyền qua là gần như nhau đối với các mẫu được tạo ở các điều kiện nhiệt độ và môi trường xử lý khác nhau. Điều này cho thấy các sai hỏng mạng trong màng tạo ở nhiệt độ phòng là không đáng kể.



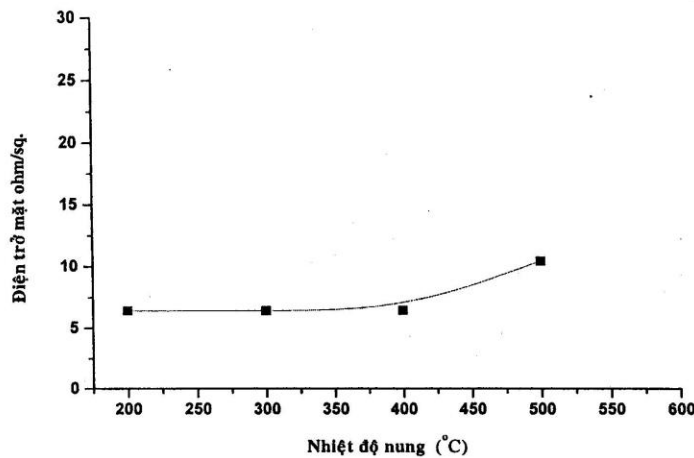
Hình 6. Phổ nhiễu xạ của 2 màng ở điều kiện phủ khác nhau

| Mẫu | Nhiệt độ đế (°C) | Nung trong không khí | Độ dày (nm) | Điện trở mặt (Ω/\square) | $\rho \times 10^{-4}$ ($\Omega.cm$) | T (%) |
|------|------------------|----------------------|-------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------|
| GR1 | 300 – Chân không | | 560 | 8.6 | 4.8 | ~ 85 |
| GR7 | 25 --> 65 | | 600 | 7.7 | 4.6 | ~ 85 |
| GR7N | 25 --> 65 | 300°C | 600 | 8 | 4.8 | ~ 85 |

Bảng 2

Để đánh giá sự ổn định tính chất điện của màng theo nhiệt độ, màng ZnO-Ga trên đế Si được tạo ở nhiệt độ phòng, sau đó đem nung trong môi trường không khí với thời gian ủ nhiệt là 20 phút. Kết quả điện trở không thay đổi khi nhiệt độ lên đến 400°C như được minh họa trên hình 7.

Đối với các màng oxyt dẫn điện trong suốt loại n (ITO, ZnO-Al, ZnO-Ga...), nồng độ hạt tải tự do phụ thuộc vào các yếu tố như nồng độ và trạng thái hoạt động của các nguyên tử pha tạp (Sn, Al,



Hình 7. Sự thay đổi của điện trở mặt theo nhiệt độ xử lý trong không khí

Ga), mật độ lỗ trống oxy, trạng thái oxy hóa thấp của các nguyên tử kim loại nền (In, Zn), tính chất tinh thể ... Sự ổn định của điện trở theo nhiệt độ của màng sẽ phụ thuộc vào sự ổn định của các yếu tố trên theo nhiệt độ. Khi nung ở nhiệt độ cao trong môi trường nhiều oxy như trong không khí thì mật độ lỗ trống oxy sẽ giảm, nguyên tử kim loại nền sẽ chuyển lên mức oxy hóa cao nên nồng độ điện tử tự do sẽ giảm làm điện trở suất tăng. Có thể một phần vì lý do này mà màng ZnO-Al không bền ở nhiệt độ trên 200°C. Tuy nhiên, thực nghiệm cho thấy điện trở màng ZnO-Ga không đổi khi nhiệt độ lên đến trên 400°C. Điều này có thể lý giải là do có sự khác nhau về khả năng hòa tan rần thay thế của Al và Ga vào mạng nền ZnO. Điều kiện để có hòa tan rần thay thế tốt là các ion phải có bán kính xấp xỉ. Ở đây đã có sự khác nhau về bán kính nguyên tử và bán kính ion của Al (Al 0.143nm, Al³⁺ 0.053nm), Zn (Zn 0.137nm, Zn²⁺ 0.074nm) và Ga (Ga 0.135nm, Ga³⁺ 0.061nm). So với Al, Ga có các điều kiện phù hợp hơn để dễ dàng thay thế Zn trong mạng ZnO. Và chính sự hòa tan của Ga là nguồn điện tử tự do chủ yếu quyết định độ dẫn điện của màng.

IV. KẾT LUẬN

Màng ZnO-Ga được tạo bằng bia gốm ZnO-Ga thu được có độ truyền qua trung bình 85% trong vùng ánh sáng khả kiến (400 – 700 nm) và độ dẫn điện $\rho \sim 4 - 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Màng thu được có cấu trúc tinh thể tốt, định hướng mạnh và duy nhất theo mặt (002). Màng ZnO-Ga thu được có độ bền nhiệt cao trong môi trường không khí (400°C), rất thích hợp cho các ứng dụng yêu cầu nhiệt độ xử lý cao. Ngoài ra, với cùng phương pháp phun xạ magnetron, màng ZnO pha tạp Ga được tạo từ bia gốm chịu ảnh hưởng bởi bắn phá của ion âm trong quá trình tạo màng ít hơn so với màng ZnO pha tạp Al. Đối với màng ZnO-Ga chúng ta có thể đặt để song song với bia nên vận tốc cao hơn, tiết kiệm vật liệu cao hơn. Việc giải thích sự khác biệt trên liên quan đến hiện tượng ion hóa bề mặt, tuy nhiên không nằm trong nội dung báo cáo này. Về thực tiễn, việc nghiên cứu chế tạo vật liệu bia gốm (ceramic target) sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho việc chủ động chế tạo màng theo thành phần mong muốn, giá thành chế tạo thấp so với nhập từ nước ngoài.

FORMING Ga – DOPED ZNO BY RF MAGNETRON SPUTTERING

Tran Cao Vinh, Nguyen Huu Chi, Nguyen Van Den

Cao Thi My Dung, Duong Quang Long

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

ABSTRACT: *Transparent conducting Gallium-doped Zinc oxide thin films were prepared by rf magnetron sputtering using ceramic oxide target made from the mixture of Ga₂O₃ (99.99%) – ZnO (99.5%) powders pressed at 1400kg/cm² and sintered at 1500°C. The obtained thin films have the optical transmission of 85% on average in the wavelength range of 400 to 700 nm and the resistivity of 4 - 5 x 10⁻⁴ Ωcm. The films have a high texture and grow only along the c axis (002 plane) of the hexagonal structure.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, A. M. Djabrailov, V. V. Mamedov, R. A. Rabadanov, *Thin Solid Films* 260, 19 (1995)
- [2]. R. Swanepoe, *J. Phys. E*, Vol.16, 1214 (1983)
- [3]. Kazuo Sato, Akira Mitsui, Kunihiko Adachi, *US Patent No. 5458753* (1995)
- [4]. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. , Chapter 9, 284 (1978)