

TÍNH CHẤT QUANG VÀ ĐIỆN CỦA MÀNG ITO ĐỊNH HƯỚNG TINH THỂ [222] TRÊN ĐỂ THỦY TINH

Trần Cao Vinh, Tạ Thị Kiều Hạnh, Cao Thị Mỹ Dung,
Lê Thụy Thanh Giang, Phạm Duy Phong
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

TÓM TẮT: Màng ITO đơn hướng tinh thể [222] được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron dc trên lớp đệm mỏng ITO. Khảo sát nhiễu xạ tia X cho thấy màng phát triển gần đơn hướng [222] với độ dày lên đến 750nm. Điện trở suất, nồng độ và độ linh động của điện tử tự do của màng ITO trên lớp đệm lần lượt là $1.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 10^{21} cm^{-3} và $50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến 400 – 700 nm là 80%. Các thông số quang học của màng ITO được xác định bằng cách dựa trên hàm điện môi Drude mở rộng và Lorentz, mô hình hóa phổ truyền qua đo thực nghiệm. Chiết suất tính toán của màng ITO ở bước sóng $0.55 \mu\text{m}$ là 1.8, trong khi bờ hấp thụ là 4.3 eV. Khối lượng hiệu dụng của điện tử trong vùng dẫn được xác định là $\sim 0.33m_e - 0.35m_e$.

Từ khóa: màng ITO, phun xạ magnetron, tinh thể [222].

1. GIỚI THIỆU

Những năm gần đây, sự phát triển mạnh các ứng dụng của ITO trong công nghệ cao như linh kiện phát quang, linh kiện điện tử trong suốt, đòi hỏi một sự quan tâm sâu và đầy đủ hơn về vật liệu ITO nhằm tối ưu hóa hiệu suất và độ bền của linh kiện. Ngoài các đặc tính ưu việt của màng ITO là dẫn điện tốt và truyền qua cao trong vùng khả kiến, các tính chất khác như tính chất tinh thể, trạng thái bề mặt có ảnh hưởng lớn lên tính năng hoạt động của các thiết bị quang điện có sử dụng ITO: điện cực phun lỗ trống trong điốt phát quang hữu cơ (OLED) [1,2], các tiếp xúc bán dẫn không đồng chất trong pin mặt trời [3]. Nghiên cứu ứng dụng ITO trong OLED của Nakaya [4] cho thấy với ITO có định hướng tinh thể ưu tiên (texture) [222] dùng làm điện cực trong suốt thì ít bị lão hóa hơn ở tiếp giáp với lớp màng hữu cơ, làm tăng hiệu suất phát sáng và thời gian sống của linh kiện. Trong nghiên cứu này tác giả cũng kết luận rằng trong những điều kiện chế tạo ITO thông thường bằng phương pháp phun xạ magnetron, rất khó để có hướng [222] phát triển ưu tiên. Hơn nữa, theo tác giả để đạt điện trở suất tối ưu với các điều kiện về nhiệt độ đế, công suất phun xạ, độ dày thích hợp, màng luôn tăng trưởng theo hướng [400] [5]. Trong một báo cáo trước [6], chúng tôi đã đề cập việc giải quyết vấn đề trên bằng cách tạo màng ITO trên lớp đệm ZnO theo kiểu heteroepitaxy. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày một cách thức khác để chế tạo màng ITO [222] bằng cách tạo màng ITO trên chính lớp đệm ITO giàu ôxi theo kiểu homoepitaxy. Kết quả cho thấy không những màng ITO phát triển mạnh định hướng [222] mà độ dẫn điện và độ trong suốt hoàn toàn tương tự như trong các điều kiện chế tạo tối ưu với định hướng [400].

2. THỰC NGHIỆM

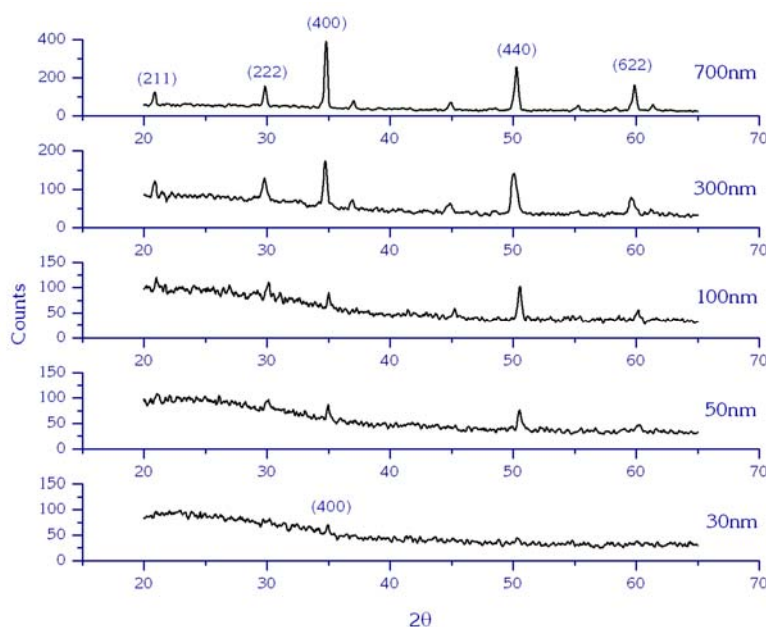
Màng ITO được tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron dc từ bia gồm ITO với thành phần khối lượng $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2 = 9:1$, độ tinh khiết 99.99%, trong hệ tạo màng Univex 450, với áp suất nền 6×10^{-6} torr, khoảng cách bia đế 5 cm. Phun xạ được thực hiện với khí Ar (99.999%) và O_2 (99.999%). Đế phủ là thủy tinh soda-lime Marienfeld (Germany). Quá trình tạo màng ITO chia làm hai giai đoạn. Giai đoạn thứ nhất, màng ITO được phủ trong điều kiện nhiệt độ đế 350°C , trong môi trường Ar + O_2 với áp suất riêng phần ôxi $\sim 10^{-4}$ torr, độ dày lớp

đệm ~ 15 nm. Giai đoạn thứ hai, nguồn ôxi được ngắt, quá trình tạo màng tạm dừng, buồng được hút chân không sâu đến áp suất nền 6×10^{-6} torr. Sau đó màng ITO tiếp tục được phủ trên lớp ITO ban đầu với điều kiện công suất 50 W, trong môi trường Ar 4×10^{-3} torr, nhiệt độ đế 350°C. Nồng độ và độ linh động của điện tử tự do được xác định bằng phép đo hiệu ứng Hall trên máy HMS3000. Định hướng tinh thể của màng được xác định bằng nhiễu xạ tia X với phương pháp $\theta - 2\theta$ (bước sóng Cu K_{α} 1.5406 Å) trên máy Siemens D5. Phổ truyền qua trong vùng từ 0.2 – 1.8 μm được đo bằng máy UV-Vis Jasco V-530 và FTIR Bruker Equinox 55. Độ dày màng được xác định bằng phương pháp Stylus với máy Dektak 6M.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1 Định hướng tinh thể:

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của màng ITO theo độ dày từ 300 nm đến 700 nm trên đế thủy tinh. Quan sát cho thấy màng có cấu trúc đa tinh thể, nhiễu định hướng và tăng trưởng mạnh theo hướng [400] khi tăng độ dày. Trong khi đó, giản đồ nhiễu xạ trên hình 2 của các màng ITO theo độ dày trên cùng lớp đệm (O-ITO) và trong cùng điều kiện chế tạo cho thấy màng ITO phát triển mạnh hướng [222] trong khoảng độ dày đến hơn 750 nm.

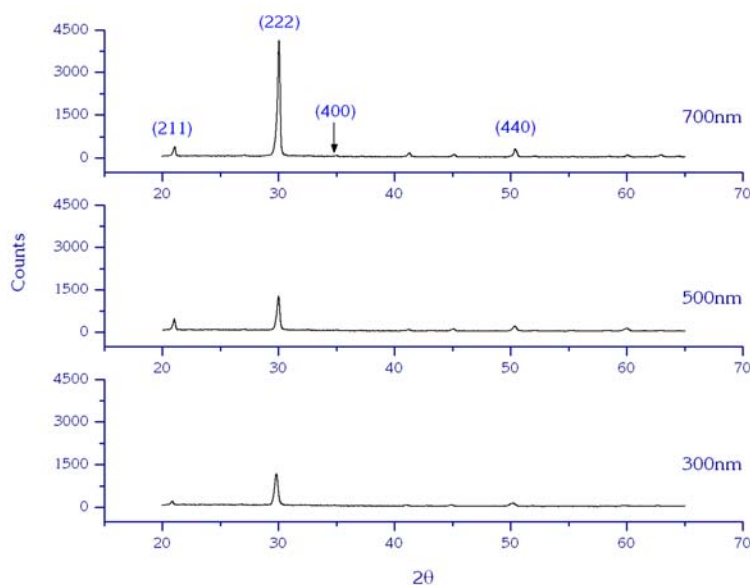


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ của màng ITO theo độ dày khi không có lớp đệm

Mô hình phát triển homoepitaxy được đưa ra để giải thích cho sự phát triển của màng ITO trên lớp đệm. Khi tăng trưởng trên đế thủy tinh trong điều kiện nhiệt độ cao và độ dày tăng, ITO có khuynh hướng phát triển hướng [400] do thuận lợi về mặt năng lượng. Nghiên cứu [7] cho thấy năng lượng biến dạng tích lũy trong quá trình tăng trưởng màng có vai trò quyết định đến sự phát triển định hướng ưu tiên của các mặt tinh thể. Năng lượng toàn phần trong màng chủ yếu bao gồm năng lượng riêng bề mặt và năng lượng biến dạng. Trong quá trình tăng trưởng màng, mặt tinh thể có năng lượng toàn phần thấp sẽ ưu tiên phát triển. Trong trường hợp ITO với cấu trúc lập phương bixbyte, mặt (222) là mặt xếp chặt nên suất Young Y_{222} lớn hơn so với mặt (400) và các mặt khác. Biểu thức cho năng lượng biến dạng đàn hồi có dạng [7]:

$$U_{\varepsilon} = \left(\frac{Y}{1-\nu} \right)_{(hkl)} \varepsilon_{xy}^2 h \quad (1)$$

với ν - hệ số Poisson, ε_{xy} - độ biến dạng song song bề mặt màng, h - độ dày màng. Biểu thức (1) cho thấy trong điều kiện tăng trưởng trên thủy tinh vô định hình, mặt (222) khó phát triển vì có biến dạng và suất Young lớn. Khi có lớp đệm O-ITO (222), sự tăng trưởng homoepitaxy giúp giảm thiểu tối đa độ biến dạng của màng trên mặt (222) nên năng lượng biến dạng tích lũy là thấp, điều đó giúp màng phát triển mặt (222) dễ dàng hơn so với các mặt khác. Điều này giải thích cho sự phát triển hướng [222] rất mạnh của ITO/O-ITO.



Hình 2. Giải đồ nhiễu xạ của màng ITO theo độ dày khi có lớp đệm O-ITO

3.2 Tính chất quang học:

Tính chất quang học của ITO được mô tả bởi hàm điện môi $\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \tilde{\chi}_{FC} + \tilde{\chi}_{VE}$ phụ thuộc vào tần số của ánh sáng (trường điện từ với tần số ω) và được đóng góp từ 3 thành phần:

Điện tử tự do:

$$\tilde{\chi}_{FC} = - \frac{\omega_N^2}{(\omega^2 + \gamma^2)} + i \frac{\gamma}{\omega} \frac{\omega_N^2}{(\omega^2 + \gamma^2)}$$

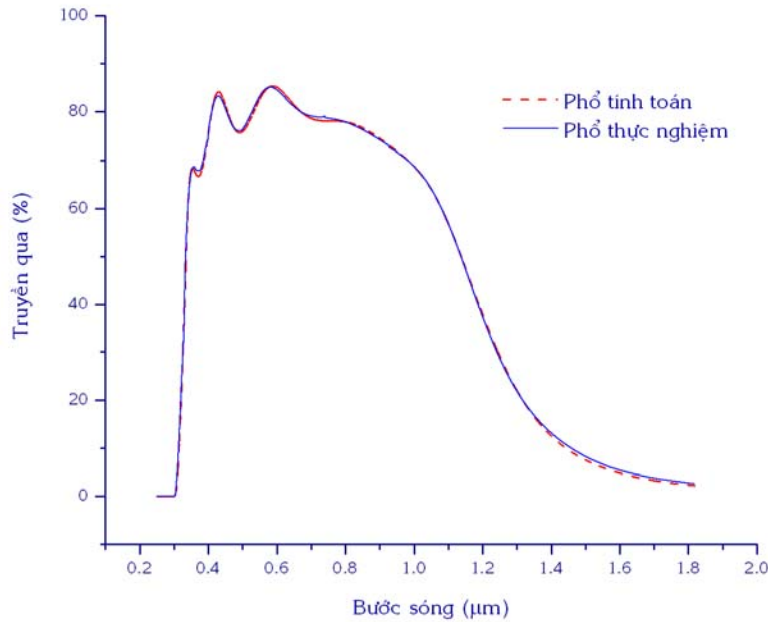
là độ cảm điện gây bởi điện tử tự do từ lý thuyết Drude^[8]. Đại lượng này đóng vai trò quan trọng cho sự hấp thụ mạnh trong vùng hồng ngoại gần. Tần số Drude

$$\omega_N = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_c^*}} \quad (2)$$

phụ thuộc vào nồng độ điện tử tự do N trong màng, m_c^* là khối lượng hiệu dụng của điện tử trong vùng dẫn, ε_0 và e lần lượt là độ điện thẩm của chân không và điện tích của điện tử. γ là tần số va chạm, đặc trưng cho sự tán xạ của điện tử trong vùng dẫn. Với mô hình lý thuyết Drude mở rộng, tần số va chạm γ của điện tử tự do phụ thuộc vào tần số kích thích ω , được biểu diễn theo biểu thức^[9,10]:

$$\gamma(\omega) = \gamma_L - \frac{(\gamma_L - \gamma_H)}{\pi} \left[\arctan\left(\frac{\omega - \omega_{\text{Cross}}}{\Delta\omega}\right) + \frac{\pi}{2} \right] \quad (3)$$

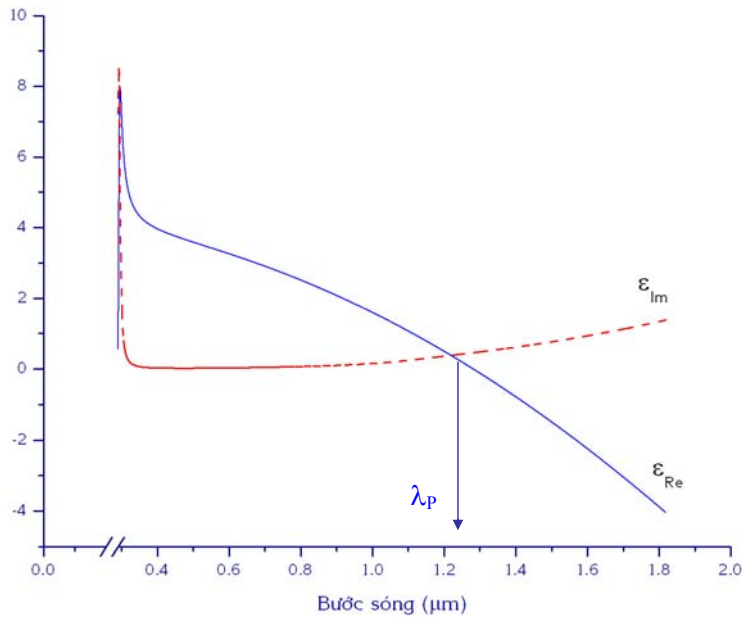
Trong đó γ_L và γ_H lần lượt là giá trị γ ở tần số thấp ($\omega \ll \omega_{\text{cross}}$) và ở tần số cao ($\omega \gg \omega_{\text{cross}}$), ω_{Cross} được gọi là tần số chuyển tiếp, đó là tần số mà ở đó γ chuyển giá trị từ γ_L xuống γ_H ($\gamma_L > \gamma_H$) và $\Delta\omega$ là độ rộng của vùng chuyển tiếp. Biểu thức (3) biểu diễn sự giảm của tần số va chạm điện tử γ theo tần số ω của trường kích thích.



Hình 3. Phổ truyền qua tính toán và thực nghiệm của màng ITO với độ dày 330 nm khi có lớp Điện tử liên kết:

$$\tilde{\chi}_{VE} = \frac{\omega_{Nc}^2}{\omega_c^2 - \omega^2 - i\gamma_c \omega}$$

là độ cảm điện gây bởi các điện tử liên kết từ lý thuyết điện tử Lorentz ^[11], là đóng góp chủ yếu cho hàm điện môi gần bờ hấp thụ trong vùng tử ngoại. ω_c , γ_c và ω_{Nc} lần lượt là tần số dao động riêng, hệ số tắt và cường độ dao động của điện tử liên kết trong vùng hóa trị. Mô hình này xem sự hấp thụ quang học của ITO là sự hấp thụ cộng hưởng với tần số ω_c của điện tử liên kết.

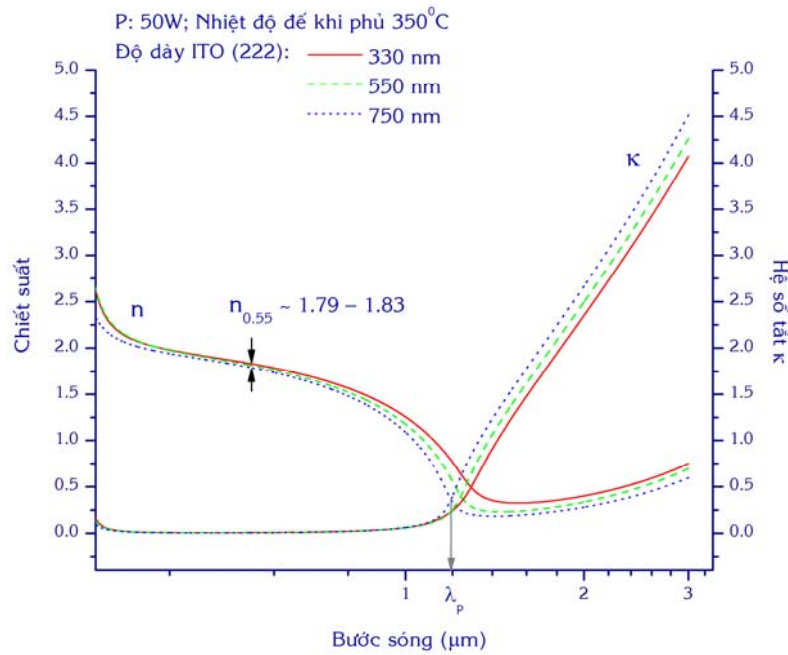


Hình 4. Phần thực và phần ảo của hàm điện môi của ITO

Lỗi điện môi ϵ_∞ : là hằng số, biểu diễn cho đóng góp của tất cả các ion và điện tử còn lại trong mạng tinh thể ở vùng tần số khảo sát từ vùng hồng ngoại gần đến vùng tử ngoại gần.

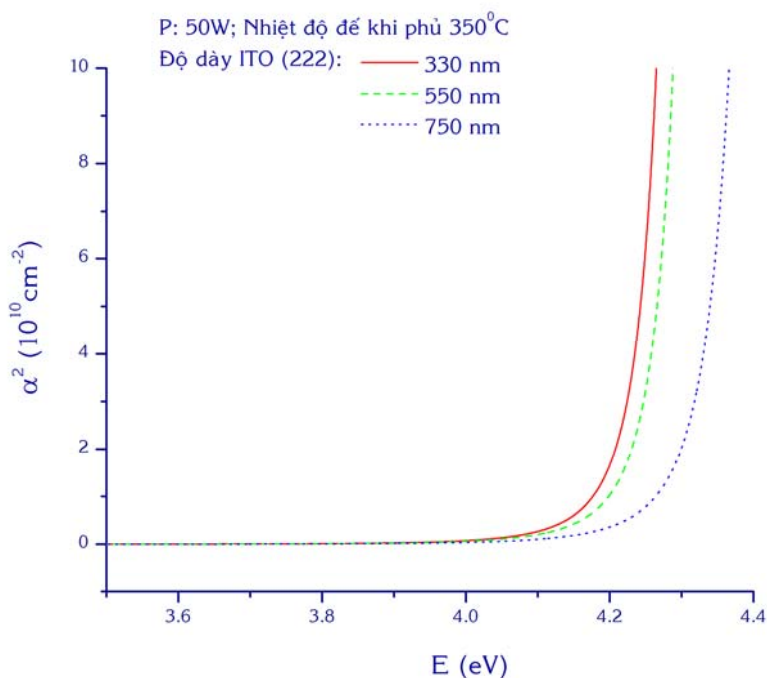
Từ mô hình điện môi ở trên, chiết suất và hệ số tắt được tính toán theo biểu thức:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}(\epsilon_r + \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2})} \quad \text{và} \quad \kappa = \sqrt{\frac{1}{2}(-\epsilon_r + \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2})}$$



Hình 5. Chiết suất và hệ số tắt của ITO/O-ITO/glass

Để xác định các thông số quang học của màng ITO từ mô hình hàm điện môi, phần mềm Scout^[12] được sử dụng để tính toán. Phổ truyền qua tính toán từ hàm điện môi được khớp với phổ thực nghiệm để tìm ra các thông số quang học như chiết suất n , hệ số tắt κ và hệ số hấp thụ α . Các thông số biến đổi của mô hình là ω_N , γ_L , γ_H , ω_{Cross} , $\Delta\omega$, ω_c , ω_{Nc} , γ_c , và độ dày màng d . Phổ tính toán và phổ thực nghiệm trên hình 3 rất trùng khớp cho mẫu ITO 330 nm trên lớp đệm O-ITO. Hình 4 biểu diễn hàm điện môi của ITO thu được từ việc khớp phổ tính toán với phổ thực nghiệm trong vùng bước sóng từ 0.3 đến 1.8 μm . Phần thực ϵ_{Re} giảm nhanh khi tăng bước sóng và bằng không ở bước sóng plasma $\lambda_p \sim 1.24 \mu\text{m}$. Trong khi đó phần ảo $\epsilon_{Im} \sim 0$ ở vùng khả kiến và tăng chậm theo bước sóng. Ở gần vùng bờ hấp thụ, phần thực và phần ảo của hàm điện môi tăng nhanh. Khi $\lambda > \lambda_p$, $\epsilon_{Re} < 0$ thể hiện đặc tính phản xạ mạnh của ITO trong vùng hồng ngoại tương tự kim loại. Với $\lambda < \lambda_p$, $\epsilon_{Im} \sim 0$, ITO thể hiện tính trong suốt trong vùng khả kiến. Hình 5 trình bày sự thay đổi của chiết suất n , hệ số tắt κ theo bước sóng tính từ hàm điện môi thu được như trên hình 4. Chiết suất ở bước sóng 0.55 μm xấp xỉ 1.8 và giảm mạnh về phía hồng ngoại. Trong vùng hồng ngoại khi $\lambda > \lambda_p$, hệ số tắt $\kappa \gg n$, thể hiện tính phản xạ mạnh. Hình 6 trình bày kết quả tính toán bình phương hệ số hấp thụ theo bước sóng cho việc xác định độ rộng vùng cấm quang học. ITO là vật liệu có dịch chuyển thẳng cho phép nên có thể xác định E_g từ ngoại suy vùng tuyến tính của đường cong α^2 trên hình 6. Giá trị của bờ hấp thụ của ITO thu được lớn hơn 4.2 eV. Giá trị vùng cấm cơ bản E_g của ôxít In_2O_3 không pha tạp là 3.75 eV. Giá trị cao hơn (~ 0.5 eV) của bờ hấp thụ quang học của ITO so với giá trị E_g của ôxít In_2O_3 là do hiệu ứng Burstein-Moss.



Hình 6. Dạng của bờ hấp thụ quang học của ITO/O-ITO/glass

Với hiệu ứng này, nồng độ điện tử dẫn cao của ITO tạo ra sự suy biến tại lân cận đáy vùng dẫn của ôxít In_2O_3 , các mức donor mở rộng sâu vào vùng dẫn. Lúc này các trạng thái ở đáy vùng dẫn không còn trống. Các điện tử ở vùng hóa trị muốn chuyển lên vùng dẫn phải hấp thụ các photon có năng lượng cao hơn E_g của ôxít In_2O_3 . Biểu thức dịch chuyển Burstein-Moss có dạng^[13]:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_{cv}^*} \quad (4)$$

Trong đó \hbar là hằng số Planck và k_F là véctơ sóng Fermi cho bởi công thức $k_F = (3\pi^2 N)^{1/3}$ và m_{cv}^* là khối lượng hiệu dụng rút gọn, được tính bởi biểu thức $\frac{1}{m_{cv}^*} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*}$ với m_c^* và m_v^* lần lượt là khối lượng hiệu dụng của điện tử trong vùng dẫn và vùng hóa trị. Biểu thức (4) cho thấy sự dịch chuyển tăng theo nồng độ điện tử trong vùng dẫn $\Delta E_g \sim N^{2/3}$. Có thể thấy $m_{cv}^* < m_c^*$, nếu thay các giá trị bằng số vào trong biểu thức (4) ta có:

$$\Delta E_g \text{ (eV)} > 0.363 \times 10^{-14} \frac{N^{2/3} \text{ (cm}^{-3}\text{)}}{m_c^* / m_e}$$

Với giá trị của $N \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ và $m_c^* \sim (0.33 - 0.35) m_e$ cho ITO, thì $\Delta E_g > 1 \text{ eV}$. Giá trị của ΔE_g thu được trong thực nghiệm này là $0.5 \text{ eV} - 0.6 \text{ eV}$, nhỏ hơn giá trị ước tính, nguyên nhân là do ngoài sự mở rộng bờ hấp thụ do hiệu ứng Burstein-Moss còn có sự thu hẹp bờ hấp thụ bởi sự tán xạ của điện tử - điện tử và điện tử - tạp ion hóa. Ở nồng độ pha tạp tương đối lớn như trong ITO, sự tán xạ làm mở rộng đáy vùng dẫn và đỉnh vùng hóa trị vào trong vùng cấm, làm giảm tác động của hiệu ứng Burstein-Moss^[14].

3.3 Các tính chất khác:

Các tính chất điện của màng ITO là điện trở mặt R_s , điện trở suất ρ , mật độ N và độ linh động μ của điện tử tự do được xác định bằng phép đo hiệu ứng Hall. Bảng 1 liệt kê các giá trị R_s , ρ , N và μ của màng ITO trên lớp đệm O-ITO với các độ dày khác nhau và cho thấy tính chất điện N và μ thay đổi không đáng kể theo độ dày màng. Sự kết hợp giữa phép đo Hall và phân tích phổ bằng mô hình hàm điện môi cho phép xác định khối lượng hiệu dụng của điện tử trong vùng dẫn trong màng ITO/O-ITO từ biểu thức (2):

$$\frac{m_c^*}{m_e} \sim \frac{N \text{ (cm}^{-3}\text{)}}{1.12 \times 10^{13} \omega_N^2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}}$$

Giá trị tính toán của $m_c^* \sim (0.33 - 0.35) m_e$, xấp xỉ giá trị 0.35 của tác giả Hamberg^[13]. Khảo sát của Ohhata^[15] đưa ra kết luận khối lượng hiệu dụng phụ thuộc vào nồng độ điện tử, giá trị thay đổi từ $(0.31 - 0.43) m_e$ khi nồng độ tăng từ 1.0×10^{19} đến $8.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Sự khác nhau về trị số của khối lượng hiệu dụng là do trong mỗi trường hợp màng được chế tạo với phương pháp và điều kiện khác nhau. Ngoài ra, giá trị của lỗi điện môi ϵ_∞ của ITO cũng được xác định trong khoảng 3.5 - 3.7, so với giá trị 3.95 được chế tạo bằng phương pháp bay hơi chùm điện tử của tác giả Hamberg^[13].

Bảng 1. Tính chất điện của màng ITO/ZnO/glass và ITO/O-ITO/glass

Các chỉ số	ITO/ZnO/glass ^[6]	ITO/O-ITO/glass		
		330	550	750
Độ dày (nm)	312	330	550	750
ϵ_∞	3.58	3.63	3.53	3.67
E_g (eV)	3.94	4.25	4.27	4.35
R_s (Ω/\square)	5	3.9	2.2	1.6

ρ ($10^{-4} \Omega.cm$)	1.55	1.3	1.2	1.2
N ($10^{20} cm^{-3}$)	10.2	10.1	10.3	10.5
μ_{dc} ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	40	48.1	50.6	49.6
m_c^*/m_e	0.34	0.35	0.34	0.33

Bảng 1 tổng hợp các tính chất điện của màng ITO trên lớp đệm O-ITO và so sánh với màng ITO trên lớp đệm ZnO [6] với cùng điều kiện chế tạo. Kết quả cho thấy ITO/O-ITO cho tính chất điện tốt hơn so với ITO/ZnO, đặc biệt là giá trị cao hơn của độ linh động điện tử do sự tăng trưởng ITO trên O-ITO là homoepitaxy trong khi ITO trên ZnO là heteroepitaxy.

4. KẾT LUẬN

Bài báo đưa ra cách thức chế tạo màng ITO đơn hướng [222] với lớp đệm mỏng ITO giàu ôxi 15 nm. Cơ chế tăng trưởng homoepitaxy được đưa ra để giải thích cách thức chế tạo. Màng có độ truyền qua trung bình trên 80% trong vùng khả kiến, điện trở suất có giá trị $\sim 1.2 \times 10^{-4} \Omega cm$ với độ dày lên đến 750 nm. Tính chất quang học của màng ITO [222] được tính toán từ phân tích phổ truyền qua bằng mô hình Drude mở rộng và Lorentz cho hàm điện môi.

OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF HIGHLY [222] TEXTURED ITO ON GLASS

Tran Cao Vinh, Ta Thi Kieu Hanh, Cao Thi My Dung,
Le Thuy Thanh Giang, Pham Duy Phong

University of Sciences, VNU-HCM

ABSTRACT: Thin ITO films on glass having single crystalline direction [222] were deposited by magnetron dc sputtering. The high-texture ITO films [222] were obtained by using thin ITO buffers that were sputtered in oxygen-rich O+Ar mixture at early stage. X-ray patterns showed that ITO films had single direction [222] with film thickness up to 750nm. The resistivity, electron density and mobility of ITO/buffer/glass films were $1.2 \times 10^{-4} \Omega.cm$, $10^{21} cm^{-3}$ and $50 cm^2V^{-1}s^{-1}$, respectively. The average transmittance in visible region (400-700nm) was 80%. The optical properties of the films were determined by using (extended Drude + Lorentz) dielectric function as a base to model the measured transmission spectra. The calculated refraction index at $0.55 \mu m$ was 1.8 and band gap was 4.3 eV. Furthermore, the value of the electron effective mass in conduction band was also deduced and had value in the range of $0.33m_e - 0.35m_e$.

Keywords: ITO film, magnetron dc sputtering, direction [222].

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S. M. Tadayyon, “Work function modification of indium–tin–oxide used in organic light emitting devices”, *J. Vac. Sci. Tech.* A17, 1773 (1999)
- [2]. H. Kim, “Indium tin oxide thin films for organic light-emitting devices”, *Appl. Phys. Lett.* 74, 3444 (1999)
- [3]. M. Losurdo, “Modifications of c-Si/a-Si:H/indium tin oxide heterostructures upon thermal annealing”, *J. Appl. Phys.* 90, 6505 (2001)
- [4]. Nakaya, “Organic electroluminescent device and preparation method with ITO electrode (111) orientation”, *United State Patent*, No. 6188176, (2001)
- [5]. Yeon Sik Jung, “Development of indium tin oxide film texture during DC magnetron sputtering deposition”, *Journal of Crystal Growth* 259, 343 (2003)
- [6]. Trần Cao Vinh, Nguyễn Hữu Chí, Cao Thị Mỹ Dung, Đinh Thị Mộng Cẩm, “Tạo màng mỏng ITO trên thủy tinh có lớp đệm ZnO”, *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ - ĐHQG Tp. HCM*, Tập 8, Số 4, 21 (2005)
- [7]. Trần Cao Vinh, Nguyễn Hữu Chí, Cao Thị Mỹ Dung, Tạ Thị Kiều Hạnh, “Sự tăng trưởng tinh thể với định hướng ưu tiên của màng mỏng ITO trong phương pháp phun xạ magnetron”, *Tuyển tập Báo cáo Hội nghị Vật lý Chất rắn Toàn quốc – Lần V*, Tháng 11/2007, 325 – 328 (2008)
- [8]. Edwards P. P., “Basic materials physics of transparent conducting oxides”, *Dalton Trans.*, The Royal Society of Chemistry UK, 2995 (2004)
- [9]. D. Mergel, “Dielectric modeling of optical spectra of thin $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ films”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35, 794 (2002)
- [10]. Solieman, “Modeling of optical and electrical properties of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ coatings made by various techniques”, *Thin Solid Films* 502, 205 (2006)
- [11]. Reitz J. R., *Foundation of electromagnetic theory*, 4th Ed., Addison - Wesley, USA, (1993)
- [12]. Theiss W., *Hard and Software for Optical Spectroscopy*, Dr. Bernhard-Klein-Str. 110, 52078 Aachen, Germany, www.mtheiss.com.
- [13]. Hamberg, “Evaporated Sn- In_2O_3 film: Basic optical properties and applications to energy – efficient windows”, *J. Appl. Phys.* 60, R123 (1986)
- [14]. Lata Gupta, “Band gap narrowing and the band structure of tin-doped indium oxide films”, *Thin Solid Films* 176, 33 (1989)
- [15]. Ohhata Y. (1978), “Optical properties of rf reactive sputtered tin-doped In_2O_3 films”, *Thin Solid Films* 59, pp. 255 – 261.

SỰ PHÁT TRIỂN HETEROEPITAXY CỦA MÀNG WO₃ TRÊN BỀ MẶT ITO(400) VÀ ẢNH HƯỞNG CỦA ĐỘ DÀY LỚP ITO TRÊN ĐỂ THỦY TINH LÊN HƯỚNG PHÁT TRIỂN CỦA MÀNG WO₃

Lê Văn Ngọc⁽¹⁾, Trần Cao Vinh⁽¹⁾, Trần Tuấn⁽¹⁾, Huỳnh Thành Đạt⁽²⁾,
Đương Ái Phương⁽¹⁾, Lê Quang Toại⁽³⁾, Bạch Văn Hòa⁽⁴⁾

(1) Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

(2) ĐHQG-HCM

(3) Trường Đại học Tổng Hợp Voronezh, CHLB Nga.

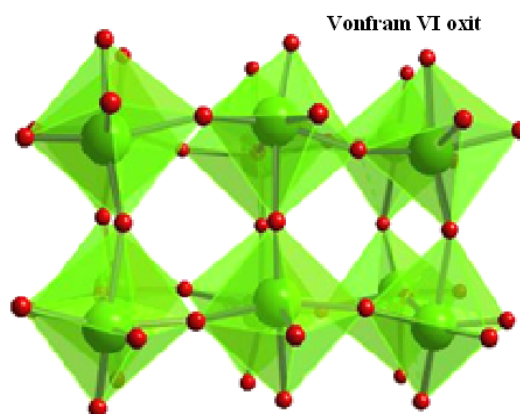
(4) Trường THPT Gò Vấp, Tp.HCM.

TÓM TẮT: Màng WO₃ được lắng đọng bằng phương pháp phun xạ magnetron RF trên lớp phủ ITO(400) của thủy tinh. Thục nghiệm cho thấy rằng hướng phát triển của mạng tinh thể WO₃ phụ thuộc vào độ dày của lớp ITO. Trong bài báo này sự phụ thuộc đó sẽ được thảo luận sâu hơn.

Keywords: WO₃(200) plan, WO₃/ITO/glass, WO₃ structure.

1. GIỚI THIỆU

Ngày nay màng WO₃ đã và đang được nhiều phòng thí nghiệm quan tâm nghiên cứu rộng rãi với nhiều tính chất lý hóa lý thú như là: Tính điện sắc [1]; tính khí sắc [2]; tính cảm biến khí [3], tính lưu trữ ion và lưu trữ điện tích... [4]. Cơ chế cho phần lớn các tính chất này là có sự khuếch tán vào ra một cách thuận nghịch của các hạt nguyên tử hoặc các ion thích hợp vào các kênh rỗng (ống rỗng) của mạng tinh thể WO₃ [5]. Trên hình 1 là ảnh minh họa các kênh rỗng của mạng tinh thể Peropskit của WO₃. Các kênh rỗng này do các khối bát diện WO₆ tạo thành dọc theo các trục cơ bản của ô mạng. Điều này cho thấy rằng khi màng WO₃ có cấu trúc tinh thể với các kênh rỗng hướng dọc theo phương vuông góc với bề mặt màng và có mật độ diện tích của các “ống rỗng” càng cao thì hệ số khuếch tán của các hạt ion hoặc nguyên tử (có kích thước phù hợp) vào trong các ống hoặc khuếch tán ra khỏi chúng sẽ càng lớn. Kết quả là màng đáp ứng tốt tính thuận nghịch đối với sự khuếch tán theo hai chiều nêu trên và như vậy các tính chất của màng WO₃ có liên quan đến cơ chế khuếch tán nêu trên sẽ thể hiện càng nhạy.



Hình 1: Sự hình thành các kênh rỗng trong mạng tinh thể Peropskit của WO₃.
(theo www.webelements.com)

Một đặc điểm khá lý thú đã được làm rõ ở công trình này là việc màng WO_3 được tạo trên lớp điện cực trong suốt ITO cho trạng thái kết tinh tốt hơn so với trên thủy tinh. Ngoài ra định hướng phát triển tinh thể của màng WO_3 còn bị ảnh hưởng bởi mật mạng ITO(400) và độ dày của lớp ITO. Điều này cũng được giải thích rằng có sự hợp mạng WO_3 /ITO do có sự tương đồng về khoảng cách giữa các nút mạng oxy trên mặt ITO(400) với khoảng cách giữa các nút mạng vonfram trên các mặt (001); (020) và (200) của mạng tinh thể WO_3 dạng monoclinic (m- WO_3) hoặc dạng orthorhombic (o- WO_3). Sự “hợp mạng không đồng nhất” (heteroepitaxi) này đã tạo ra sự định hướng đối với các kênh rỗng của mạng peropskit WO_3 trong đó có sự cạnh tranh giữa các kênh dọc trục a và c nhận phương vuông góc với bề mặt màng.

2. THỰC NGHIỆM

Trong công trình này, các màng ITO, WO_3 được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron trong môi trường hỗn hợp khí làm việc $\text{Ar} + \text{O}_2$. Các khí thành phần O_2 và Ar có độ tinh khiết là 99,999%. Hệ bơm chân không tạo màng có thể đạt được chân không ban đầu là khoảng 10^{-7} torr nhờ hệ bơm Turbovac 1000. Lớp ITO được lắng đọng trên đế thủy tinh thường bằng phương pháp phún xạ magnetron DC từ bia gồm ITO 90% In_2O_3 10% SnO_2 (theo khối lượng) ở nhiệt độ đế trong khoảng $300^\circ\text{C} \div 350^\circ\text{C}$. Màng WO_3 được phủ trên lớp ITO bằng phương pháp phún xạ magnetron RF với công suất phún xạ là 100 W. Thời gian phún xạ là 30 phút. Một hạn chế lớn mang tính nguyên tắc của quy trình phún xạ magnetron RF là quá trình cấp nhiệt của bếp không được hoạt động đồng thời với quá trình phún xạ. Do vậy sau khi lắng đọng lớp WO_3 , hệ màng được ủ nhiệt trong không khí ở 400°C trong bốn giờ để màng đạt được hợp thức và trạng thái kết tinh tốt [6]. Sau khi các hệ màng được chế tạo xong, cấu trúc của chúng cũng được khảo sát dựa trên các phổ XRD của chúng.

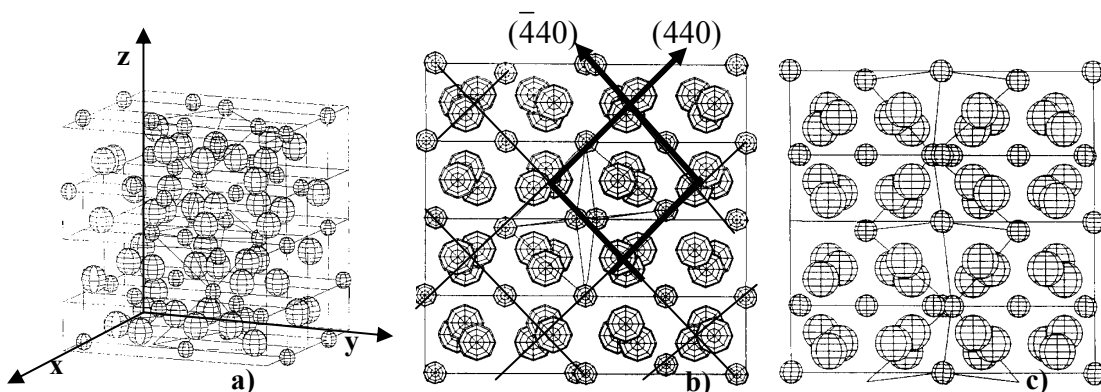
Để màng WO_3 có thể phát triển “hợp mạng” tốt, lớp ITO cần phải có pha tinh thể phát triển theo hướng mật mạng ITO(400). Mặt khác từ kết quả khảo sát phổ XRD của công trình [7] cho thấy rằng để chế tạo lớp ITO phát triển cấu trúc ưu tiên theo hướng mật mạng (400), màng ITO cần được chế tạo ứng với độ dày cao và ở áp suất oxy riêng phần thấp. Khi độ dày màng ITO tăng trên 100nm thì cường độ đỉnh XRD ITO(400) của màng tăng nhanh hơn so với các đỉnh khác. Mặt khác với áp suất oxy riêng phần cao, phổ XRD cho đỉnh ITO(222) là chủ yếu. Ngoài ra, để khảo sát ảnh hưởng do các biến dạng của màng ITO [8] gây ra đối với lớp WO_3 , chúng tôi chế tạo các lớp ITO với các độ dày khác nhau và được chọn lần lượt là 150, 200, 250, 300 và 350 nm với áp suất oxy riêng phần khá thấp khoảng $5 \cdot 10^{-6}$ torr.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1 Cấu trúc tinh thể ITO và mật mạng ITO(400)

ITO (Indium Tin Oxide) là hợp chất oxit Indium pha tạp SnO_2 với tỷ lệ tạp từ 3% đến 15%. Khi có sự tham gia của tạp Sn, các nút Sn^{2+} sẽ thay thế vào vị trí của các ion In^{3+} trong mạng tinh thể bixbyite của In_2O_3 . Trên hình 2 [9-10] là mô hình cấu trúc mạng tinh thể bixbyite của In_2O_3 . Hình 2a là mô hình cấu trúc lập phương của ô cơ sở ở đó các hình cầu nhỏ là các ion In^{3+} hoặc ion Sn^{2+} còn các hình cầu lớn là các ion O^{2-} . Hằng số mạng của tinh thể In_2O_3 là khoảng 1,012nm [8,11]. Tuy nhiên hằng số mạng này có thể thay đổi từ 1,012nm đến 1,024nm tùy thuộc vào lượng tạp Sn được thêm vào màng [12-13]. Sự tăng lên của hằng số mạng này được giải thích rằng khi có sự thay thế của các ion Sn^{2+} có bán kính lớn (0,093nm) vào vị trí của các ion In^{3+} có bán kính nhỏ hơn (0,079nm) [12,14]. Từ hình chiếu của ô đơn vị dọc theo trục Oz (hình 2b) và dọc theo trục Ox (hình 2c) cho thấy rằng các mặt mạng (800); (080) và (008) của In_2O_3 chỉ chứa các nút oxy. Khoảng cách giữa các nút oxy kề nhau trong mặt (008) bằng 25% hằng số mạng và với trường hợp có tạp Sn (trong mạng tinh thể ITO) thì

khoảng cách đó là khoảng $0,253\text{nm} \div 0,256\text{nm}$ [8]. Khoảng cách này cũng bằng với khoảng cách giữa các mặt ITO(004) hay ITO(400).



Hình 2: Cấu trúc mạng tinh thể bixbyite của In_2O_3 :
a) ô đơn vị; b) mặt chiều đứng; c) mặt chiều trước.

Từ thực nghiệm khảo sát phổ XRD của màng ITO trong công trình này, khoảng cách mạng ứng với đỉnh ITO(400) được xác định là khoảng $0,256\text{nm} \div 0,257\text{nm}$ tùy thuộc vào điều kiện tạo màng. Cũng từ hình 2b, trên giao tuyến giữa các mặt chéo (440) với mặt (008), khoảng cách các nút oxy liên tiếp cách nhau khoảng $0,358\text{nm} \div 0,362\text{nm}$. Khoảng cách này gấp hai lần khoảng cách giữa các mặt mạng (440). Điều này cũng xác định được từ phổ XRD khoảng cách giữa các mặt mạng (440) là khoảng $0,180\text{nm} \div 0,181\text{nm}$ tức là khoảng cách giữa các nút oxy trên giao tuyến chéo là $0,360\text{nm} \div 0,363\text{nm}$. Kích thước này tương đối gần với khoảng cách giữa các nút W-W trong mạng tinh thể WO_3 .

3.2 Cấu trúc tinh thể của WO_3 và sự hợp mạng của màng WO_3 trên mặt ITO(400).

Một đặc trưng của sự hình thành cấu trúc vật liệu vonfram oxít là việc dựa vào sự kết nối của các khối bát diện WO_6 . Ở vật liệu khối, WO_3 có cấu trúc Peropskit hình thành trên cơ sở các khối bát diện WO_6 chung đỉnh. Trong trường hợp lý tưởng, các khối bát diện chung đỉnh sắp xếp theo trật tự đối xứng với góc liên kết W-O-W là 180° . Tuy nhiên thông thường thì trong mạng có sự dịch chuyển của các nút nguyên tử cũng như có sự quay của các khối bát diện tùy thuộc vào nhiệt độ của mạng. Do vậy cấu trúc mạng tinh thể được tìm thấy có các dạng như tetragonal, orthorhombic, monoclinic hoặc triclinic. Hình 3a là mô hình sắp xếp các khối bát diện của mạng peropskit lý tưởng. Hình 3b mô tả các kích thước tính theo nanomet của cấu trúc monoclinic do K. Bange đưa ra [15]. Trên bảng 1 là thông tin về một số dạng cấu trúc tinh thể của vật liệu khối WO_3 .

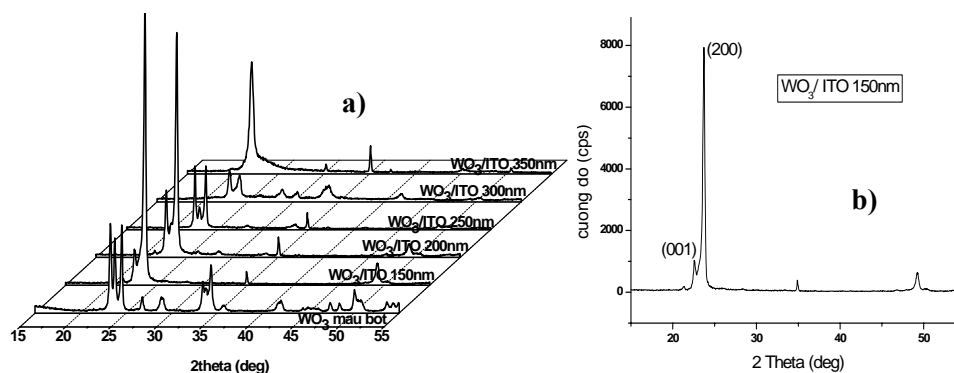
Bảng 1: Một số pha cấu trúc tinh thể mạng peropskit của WO_3 .

Cấu trúc	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α ($^\circ$)	β ($^\circ$)	γ ($^\circ$)	Tham khảo
Triclinic	0,730	0,752	0,769	88,83	90,92	90,93	[13,16]
Triclinic	0,7310	0,7524	0,7685	88,85	90,91	90,93	[17]
Monoclinic	0,730	0,753	0,768	90	90,90	90	[13,16]
Monoclinic	0,7285	0,7517	0,3835	90	90,15	90	[17]
Orthorhombic	0,735	0,756	0,387	90	90	90	[13,16]

Trên hình 4a là phổ XRD của mẫu bột WO_3 dạng m- WO_3 và màng ITO trên đế thủy tinh. Một đặc điểm đáng lưu ý là vị trí góc nhiễu xạ của đỉnh ITO(440) ở $2\theta = 50^\circ$ trùng với vị trí của nhóm ba đỉnh nhiễu xạ dính sát nhau $WO_3(002)$; $WO_3(040)$; $WO_3(400)$. Kết quả thực nghiệm này cũng cho thấy rằng khoảng cách giữa các mặt ITO(440) rất gần với khoảng cách W-O trong mạng m- WO_3 như đã tính toán ở trên. Tuy nhiên khoảng cách giữa các mặt ITO(440) này không hoàn toàn nhỏ hơn khoảng cách W-O trong mạng m- WO_3 mà nó vẫn có thể lớn hơn khoảng cách giữa các mặt $WO_3(400)$. Hình 4b là phổ XRD của màng WO_3 được phủ trên lớp ITO 350nm. Từ hình 4b cho thấy lớp ITO cho đỉnh (400) mạnh nhất chứng tỏ màng phát triển chủ yếu theo hướng mặt mạng (400). Màng WO_3 hầu như chỉ cho một đỉnh rất mạnh là (001) cho thấy màng phát triển chủ yếu theo hướng mặt mạng $WO_3(001)$. Tuy nhiên đường phông của đỉnh XRD $WO_3(001)$ này ở vị trí ứng với các đỉnh (020) và (200) cho thấy có sự xuất hiện của các pha tinh thể có định hướng theo các mặt này nhưng có kích thước rất nhỏ. Một đặc trưng nổi bật của sự hợp mạng WO_3 /ITO trong công trình này là nhiệt độ tinh thể hóa của màng WO_3 khá thấp. Ở nhiệt độ đế khoảng $250^\circ C$ trong giai đoạn lắng đọng màng, màng WO_3 kết tinh khá tốt trên đế ITO tuy nhiên trên đế thủy tinh thì chỉ cho dấu hiệu có sự kết tinh trên phổ XRD với những đỉnh nhỏ không rõ ràng trên “đường đồi” của vùng góc nhiễu xạ 20° đến 25° .

3.3 Ảnh hưởng của độ dày lớp ITO lên định hướng phát triển của màng WO_3 .

Trên hình 5 là phổ XRD của các màng WO_3 được phủ trên các lớp đệm ITO với các độ dày khác nhau: 150; 200; 250; 300 và 350nm. Với lớp ITO khoảng 350nm sự phát triển màng hầu như là đơn hướng theo mặt mạng (001) nhưng với khoảng cách giữa các mặt mạng khá lớn 0,400nm. Với lớp ITO khoảng 300nm sự phát triển màng WO_3 có sự bất thường về tính định hướng so với các màng khác do có sự xuất hiện của một số đỉnh ở vùng góc nhiễu xạ lớn. Với độ dày của lớp ITO giảm dần: 250, 200, 150 (nm), phổ XRD của các màng này cho thấy có sự giảm dần cường độ của đỉnh (001) và đồng thời tăng mạnh dần của đỉnh (200). Riêng đỉnh (020) nằm xen giữa hai đỉnh (001) và (200) không xuất hiện rõ ràng mà “nấp” vào chân của đỉnh (200) hoặc xuất hiện nhưng rất yếu trên lớp ITO 250nm. Hình 5b là phổ XRD của màng WO_3 trên lớp ITO dày 150nm. Phổ cho đỉnh (200) rất mạnh và đỉnh (001) tương đối yếu chứng tỏ màng phát triển cấu trúc ưu tiên theo hướng mặt mạng (200).



Hình 5: a) Phổ XRD của các màng WO_3 trên các lớp ITO có độ dày khác nhau;
b) Màng WO_3 phát triển theo hướng mặt mạng (200)

Trong sự hợp mạng phát triển màng WO_3 trên ITO này, sự chuyển hướng phát triển ưu tiên từ hướng mặt (001) ứng với độ dày lớp ITO 350nm sang hướng mặt (200) ứng với độ dày lớp ITO 150nm không thể giải thích được nếu chỉ dựa vào các lập luận về các kích thước mạng

cho phép sự hợp mạng trên. Tuy nhiên điều này cũng có thể giải thích được nếu ta kết hợp thêm sự biến dạng dư bên trong lớp ITO cũng như sự giãn nở nhiệt của đế thủy tinh ($\alpha_{\text{thủy tinh}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) và màng ITO ($\alpha_{\text{ITO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [12,18].

Ở nhiệt độ 400°C để màng WO_3 chuyển từ pha vô định hình sang tinh thể, đế thủy tinh có hệ số nở dài lớn hơn nên giãn nở nhiều hơn ITO. Khi đó ở mặt tiếp giáp với bề mặt thủy tinh mạng tinh thể ITO bị kéo căng ra, kích thước mạng trên các mặt song song bề mặt màng do đó cũng tăng và trong màng xảy ra ứng suất căng. Ứng suất căng gây nên biến dạng dư trong màng ITO đồng thời làm cho các mặt mạng song song với đế thủy tinh có xu hướng co về kích thước riêng của nó. Kết quả là các mặt mạng càng xa đế thủy tinh thì chịu ứng suất căng càng nhỏ và bị kéo giãn càng ít. Một yếu tố khác cũng góp phần rất đáng kể vào sự giảm ứng suất căng trên bề mặt màng chính là các sai hỏng bên trong màng [18]. Màng càng dày thì đóng góp này càng đáng kể và nhờ vậy khoảng cách giữa các nút oxy trên bề mặt ở màng ITO dày sẽ nhỏ hơn so với ở màng ITO mỏng.

Ở lớp ITO mỏng 150nm, khoảng cách giữa các nút oxy trên mặt ITO giãn rộng đến giá trị gần với khoảng cách giữa các nút W trên trục c hơn so với trục a nên sự hợp mạng xảy ra theo cách ưu tiên liên kết với các trục b và c của WO_3 . Do vậy màng phát triển ưu tiên theo hướng mặt mạng (200). Ở lớp ITO dày 350nm, khoảng cách giữa các nút oxy trên mặt ITO giãn ra kém hơn và gần với khoảng cách giữa các nút W trên trục a hơn so với trục c nên sự hợp mạng xảy ra theo cách ưu tiên liên kết với các trục a và b của WO_3 . Do vậy màng phát triển ưu tiên theo hướng mặt mạng (001). Ở các lớp ITO có độ dày trong khoảng từ 150nm đến 350nm, khoảng cách giữa các nút oxy trên mặt ITO kém dần khi độ dày tăng. Sự hợp mạng không đồng nhất giữa bề mặt ITO với các nút W sẽ tạo ra sự biến dạng bề mặt màng ITO. Mạng lưới oxy của bề mặt ITO sẽ bị biến dạng do sự chèo kéo của các nút W kết hợp với sự tồn tại của các vị trí khuyết oxy cũng như sự phát triển các sai hỏng bên trong lớp ITO. Kết quả là màng WO_3 được tạo thành có cấu trúc đa tinh thể với sự xuất hiện của cả ba hướng phát triển (001); (020); (200) ở đó sự phát triển theo hướng mặt (020) là khá yếu.

4. KẾT LUẬN

Công trình này đã phát hiện được sự “hợp mạng không đồng nhất của màng WO_3 trên ITO” và cũng đã tiến hành thực nghiệm trên đế thủy tinh thường. Kết quả cho thấy có sự phù hợp khá tốt giữa thực nghiệm với nhận định đã đưa ra ban đầu.

Kết quả thực nghiệm cũng cho thấy rằng trong phạm vi độ dày lớp ITO từ khoảng 150nm đến 350nm, có sự ảnh hưởng rất đáng kể của độ dày của ITO lên sự hợp mạng của WO_3 trên nó. Sự ảnh hưởng này cũng đã được giải thích dựa trên sự khác biệt giữa hệ số nở nhiệt của đế thủy tinh so với của màng ITO kết hợp với sự ảnh hưởng của các sai hỏng trong màng ITO trong khoảng độ dày này.

Màng WO_3 được phủ trên ITO có cấu trúc tinh thể định hướng theo hướng của mặt $\text{WO}_3(200)$ hoặc $\text{WO}_3(001)$. Với độ dày của lớp ITO thấp (cỡ lân cận dưới 150nm), màng WO_3 phát triển chủ yếu theo hướng mặt mạng (200), khi đó các kênh rỗng có kích thước lớn nhất dọc theo trục a của mạng tinh thể WO_3 hướng vuông góc với màng. Ở độ dày lớp ITO lớn (cỡ lân cận 350nm), màng WO_3 phát triển chủ yếu theo hướng mặt mạng (001).

Khi phủ trên các lớp ITO có độ dày trong khoảng từ 150nm đến 350nm, màng WO_3 nhìn chung có cấu trúc đa tinh thể với ba hướng phát triển chủ yếu là (001); (020) và (200). Tuy nhiên trong khoảng độ dày của lớp ITO đã nêu trên, màng WO_3 khi phát triển trên các lớp ITO có độ dày lớn hơn thì sự phát triển màng theo hướng mặt mạng (200) sẽ giảm đi và sự phát triển theo hướng mặt mạng (001) sẽ tăng lên.

HETEROEPITAXIAL GROWTH OF WO₃ FILMS ON ITO(400) SURFACES AND THE EFFECT OF THICKNESS OF ITO LAYER, COATED ON GLASS SUBSTRATES ON GROWTH ORIENTATION OF WO₃ LATTICE

**Le Van Ngoc⁽¹⁾, Tran Cao Vinh⁽¹⁾, Tran Tuan⁽¹⁾, Huynh Thanh Đạt⁽²⁾,
Duong Ai Phuong⁽¹⁾, Le Quang Toai³, Bach Van Hoa⁴**

(1) University of Science, VNU-HCM

(2) VNU-HCM

(3) Voronezh State University, Russia.

(4) Go Vap High School, Ho Chi Minh city.

ABSTRACT: *WO₃ films were deposited by rf magnetron sputtering method onto ITO(400)-coated glass substrates. Experiments showed that the growth orientation of WO₃ crystalline lattice depends on the thickness of ITO layer. In this paper, this dependence will be discussed further.*

Keywords: *WO₃(200) plan, WO₃/ITO/glass, WO₃ structure.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Văn Ngọc, Lê Quang Trí, Trần Tuấn, Huỳnh Thành Đạt, Dương Ái Phương, Nguyễn Văn Đền, Tạp chí phát triển khoa học và công nghệ, ĐHQG Tp.HCM, Tập 11, Số 06-2008, 67-72.
- [2]. Nguyen Thi Bao Ngoc, Nguyen Van Nha, Nguyen Van Minh, Proc. 2nd IWOMS 1995, 341-344.
- [3]. Nguyen Van Nha, Nguyen Thi Bao Ngoc, Nguyen Van Hung, Thin Solid Film 334 (1998), 113.
- [4]. K. Bange, Solar Energy Materials & Solar Cells 58 (1999) 1-131.
- [5]. Le Van Ngoc, Tran Cao Vinh, Le Quang Toai, Nguyen Duc Thinh, Huynh Thanh Dat, Tran Tuan, Duong Ai Phuong, VNU Journal of science, Mathematics – Physics 25, (2009), 47-55.
- [6]. Lê Văn Ngọc, Trần Tuấn, Nguyễn Văn Đền, Dương Ái Phương, Huỳnh Thành Đạt, Trần Cao Vinh, Cao Thị Mỹ Dung. Tạp chí Phát Triển Khoa Học & Công Nghệ ĐHQG Tp.HCM, Tập 8, Số 08-2005, 29-33.
- [7]. Trần Cao Vinh, Nguyễn Hữu Chí, Cao Thị Mỹ Dung, Tạ Thị Kiều Hạnh, Proc. HNVLCR toàn quốc - Vũng Tàu (2007), trang 325-328.
- [8]. R.W.G. Wyckoff, in “Crystall Structure”, 2nd ed., vol. 2, Krieger, Malaba, FL, 1986.
- [9]. M. Marezio, Acta Crystallogr., 20 (1966) 273.
- [10]. Elfallal, R. D. Pilkington, A. E. Hill, Thin solid films 223 (1993) 304.
- [11]. K.L. Chopra, S. Major, and D.K. Pandya, Thin Solid film 102, 1 (1983).
- [12]. H. Kim, C.M. Gilmore, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, and D.B. Chrisey, J. Appl. Phys. 86, 6451 (1999).
- [13]. JCPDS, JCPDS diffraction tables, International Centre for Diffraction Data, 1997.
- [14]. W.-F. Wu, B.-S. Chiou, and S.-T. Hsieh, Semicond. Sci. Technol. 9, 1242 (1994).

- [15]. K. Bange, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 58 (1999) 28–30.
- [16]. S.C. Moulzolf, L.J. LeGore, R.J. Lad, *Thin solid films*, 400 (2001) 56-63.
- [17]. Praise Sibuyi, *Magister Scientiae*, Faculty of Science University of Western Cape (2006), 22-24.
- [18]. Hari Singh Nalwa, *Handbook of Thin film Materials*, Vol.1, Academic Press (2002), 180.