

ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ Ủ NHIỆT LÊN TÍNH CHẤT ĐIỆN, QUANG VÀ CẤU TRÚC CỦA MÀNG MỎNG ZnO ĐỒNG PHA TẠP NHÔM VÀ HYDRÔ

Hoàng Văn Dũng^{1*}, Phạm Thanh Tuấn Anh¹, Đỗ Thị Nga^{1,3,4}, Nguyễn Hữu Trương¹, Phan Bách Thắng^{1,2}, Nguyễn Duy Khánh^{1,3}, Lê Thị Nhung^{1,3}, Đinh Nguyễn Quyết Tiên^{1,3}, Lê Toàn^{1,3}, Lê Đăng Tùng^{1,3}, Trần Cao Vinh¹

¹Phòng Thí Nghiệm Vật Liệu Kỹ Thuật Cao, Trường ĐH Khoa học tự nhiên, 227 Nguyễn Văn Cừ, Tp.HCM.

²Trung tâm nghiên cứu vật liệu cấu trúc nano và phân tử (INOMAR), KP. 6, Linh Trung, Thủ Đức, Tp.HCM.

³Khoa Vật lý – Vật lý kỹ thuật, Trường ĐH Khoa học tự nhiên, 227 Nguyễn Văn Cừ, Tp.HCM.

⁴Viện Vật lý Tp.HCM, Số 1 Mạc Đĩnh Chi, Tp.HCM.

*Email: hvdung@hcmus.edu.vn

Tóm tắt

Màng mỏng ZnO pha tạp nhôm được phún xạ trong môi trường khí argon (AZO) và trong hỗn hợp khí (Ar+H₂) (AZO-H) ở nhiệt độ phòng trên đế thủy tinh. Sau khi chế tạo, màng được ủ nhiệt từ 200 – 500°C trong không khí. Các màng sau khi ủ 200°C có nồng độ hạt tải, độ linh động và điện trở suất không thay đổi so với màng chưa ủ nhiệt. Khi nhiệt độ ủ trên 300°C, màng AZO-H có nồng độ hạt tải giảm dần từ $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (tại 200°C) xuống $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (500°C). Trong khi đó, độ linh động giảm mạnh từ $52 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (200°C) xuống $\sim 4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (500°C), tương tự giá trị điện trở suất tăng từ $6 \times 10^{-4} \text{ ohm.cm}$ (200°C) lên $2.23 \times 10^{-2} \text{ ohm.cm}$ (300°C) và $8.5 \times 10^{-2} \text{ ohm.cm}$ (500°C). Màng AZO cũng có sự thay đổi tương tự với mức độ ít hơn đối với giá trị độ linh động và điện trở suất, tuy nhiên giá trị nồng độ hạt tải lại tăng từ $2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ lên $5.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ khi tăng nhiệt độ nung từ 200°C lên 300°C và sau đó lại giảm. Độ truyền qua trung bình trong vùng bước sóng 400-1100 nm trên 81% với tất cả các mẫu. Tác động của sự ủ nhiệt lên tạp chất hydrô dẫn đến sự thay đổi tính chất điện, quang và cấu trúc trong màng mỏng AZO và AZO-H sẽ được đánh giá chi tiết trong nghiên cứu này.

Từ khóa: phún xạ, màng mỏng, ZnO pha tạp Al và hydrô.

GIỚI THIỆU

Hiện nay, vật liệu ZnO pha tạp các nguyên tố kim loại nhóm III (Al, Ga, In) để tăng cường độ dẫn điện đang được nghiên cứu rộng rãi trên thế giới [1]–[3] nhằm mục đích thay thế cho vật liệu ITO (Sn pha tạp indium) có giá thành cao. Trong các nguyên tố nhóm III thì nhôm là vật liệu pha tạp được nghiên cứu phổ biến vì đặc tính không độc hại, rẻ tiền và nguồn cung dồi dào trong tự nhiên. Để tăng cường độ dẫn điện thì ZnO thường được pha tạp nhôm với hàm lượng lớn hơn 2 wt % để tăng nồng độ hạt tải, tuy nhiên điều này lại làm giảm độ truyền qua trong vùng cận hồng ngoại do hiệu ứng hấp thụ hạt tải tự do [4]. Theo biểu thức $\sigma = 1/\rho = n\mu e$ (1) (trong đó σ là độ dẫn điện, ρ là điện trở suất ($\Omega \cdot \text{cm}$), n là nồng độ hạt tải điện tử (cm^{-3}), μ là độ linh động điện tử ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) và e là điện tích điện tử) để tăng σ mà không làm giảm độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến và cận hồng ngoại thì có thể tăng giá trị của μ . Trong nghiên cứu trước đây [5], chúng tôi đã làm tăng μ và tăng hạn chế n bằng cách đưa thêm hydrô vào màng ZnO pha tạp một lượng nhỏ nhôm (AZO). Chúng tôi đã đạt được màng AZO có giá trị μ là $60 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

với độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến và cận hồng ngoại trên 80% (màng có độ dày 1300 nm) và giá trị ρ là $2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Để có thể đưa màng mỏng AZO vào ứng dụng làm điện cực trong các thiết bị quang - điện tử thì việc đánh giá độ bền nhiệt cũng như hiểu rõ vai trò của hydrô trong việc cải thiện tính chất điện - quang của màng mỏng AZO là điều hết sức cần thiết. Vì vậy, trong nghiên cứu này, phương pháp phún xạ magnetron dc được sử dụng để chế tạo các màng mỏng AZO và AZO pha tạp hydro ở nhiệt độ phòng, sau đó các màng được ủ ở các nhiệt độ khác nhau trong môi trường không khí để đánh giá độ bền nhiệt và sự thay đổi đột ngột giá trị độ linh động của màng mỏng AZO pha tạp hydro so với màng AZO.

THỰC NGHIỆM

Màng mỏng AZO được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron dc trên hệ phún xạ UNIVEX 450. Màng được lắng đọng trên đế thủy tinh với độ dày 800 nm ở nhiệt độ phòng từ bia gồm AZO (thieu kết từ hỗn hợp ZnO 99.99% và 0.25 wt% Al₂O₃ 99.99%) trong môi trường khí argon (AZO) và hỗn hợp khí argon + hydro (AZO-H). Để thủy tinh được làm sạch cơ học

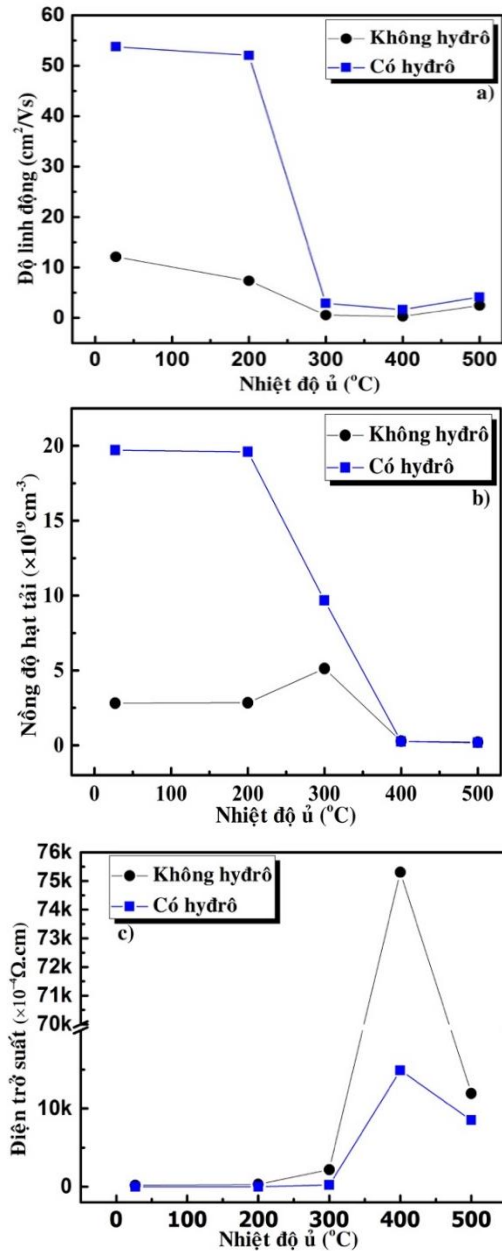
bằng dung dịch NaOH loãng, acetone và nước cất trong bể siêu âm, sau đó được đưa vào buồng chân không và tẩy rửa bằng phương pháp plasma trước khi phun xạ. Áp suất nền được hút tới giá trị nhỏ hơn 6×10^{-6} torr và áp suất phun xạ là 5×10^{-3} torr. Khoảng cách bia để được giữ ở giá trị 5 cm. Trong nghiên cứu này, hai loạt mẫu AZO và AZO-H sau khi chế tạo được đem ủ nhiệt 2 giờ trong môi trường không khí ở các nhiệt độ từ 200 – 500°C. Các mẫu sau khi ủ nhiệt sẽ được đánh giá các tính chất điện như nồng độ hạt tải, độ linh động, điện trở suất và điện trở mặt bằng phép đo Hall và phép đo bốn mũi dò. Độ truyền qua trung bình của mẫu được xác định trong vùng bước sóng từ 340 – 1100 nm bằng phép đo Uv-vis.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sự ảnh hưởng của nhiệt độ ủ lên độ linh động μ , nồng độ hạt tải điện tử n và điện trở suất ρ của màng AZO và AZO-H được thể hiện trong Hình 1. Ở nhiệt độ ủ 200°C, các giá trị μ , n , ρ của màng AZO và AZO-H bị ảnh hưởng không đáng kể. Tuy nhiên, khi nhiệt độ ủ tăng lên 300°C thì bắt đầu có sự giảm mạnh giá trị μ từ 52 cm^2/Vs xuống còn 3 cm^2/Vs đối với màng AZO-H, điều này chứng tỏ tại nhiệt độ này hydro đã thoát ra khỏi màng hoặc tồn tại ở dạng hydro xen kẽ trong màng tạo ra các tâm tán xạ làm giảm độ linh động [6]. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ ủ lên 400°C thì μ tiếp tục giảm nhẹ, tuy nhiên khi tăng nhiệt độ ủ lên 500°C thì μ lại tăng trở lại lên 4 cm^2/Vs , điều này có thể được giải thích ở nhiệt độ cao cấu trúc màng AZO-H trở nên kết tinh tốt hơn dẫn đến việc tăng giá trị μ . Trong khi đó, màng AZO cũng có sự thay đổi đáng kể giá trị μ khi nhiệt độ tăng từ 200°C lên 300°C, từ 7 cm^2/Vs xuống 0.5 cm^2/Vs , điều này cũng có thể được giải thích do ảnh hưởng của hydro dư có trong màng AZO trong quá trình chế tạo thoát ra ngoài hoặc tạo thành các tâm tán xạ trong màng AZO.

Nồng độ hạt tải của màng AZO-H giảm liên tục khi tăng nhiệt độ ủ từ 200°C lên 400°C, điều này có thể được giải thích do sự thoát ra hoặc đứt gãy liên kết của các hydro, bởi vì theo các quan điểm hiện nay thì việc hydro xuất hiện trong màng một cách có chủ ý hoặc không thì sẽ liên kết tạo thành các donor nông góp phần tạo hạt tải điện tử [7]–[9]. Đối với màng AZO, khi nhiệt độ tăng từ 200°C lên 300°C, giá trị n có xu hướng tăng nhẹ. Giá trị n của màng AZO và AZO-H hầu như không thay đổi khi tăng nhiệt độ từ 400°C lên 500°C, vì ứng với 2 ngưỡng nhiệt độ này hydro đã hoàn toàn thoát ra khỏi màng do đó không

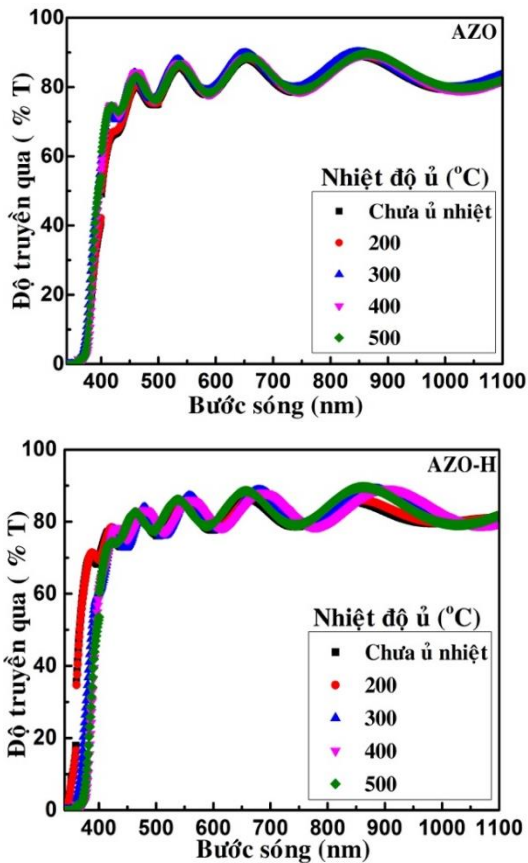
còn có sự thay đổi về giá trị n . Việc ủ nhiệt làm giảm đồng thời giá trị n và μ , điều này khiến giá trị của ρ tăng mạnh, cụ thể đạt giá trị cao nhất ở 400°C sau đó thì giảm nhẹ ở 500°C do sự tăng trở lại của μ . Như vậy hydro có vai trò quan trọng trong việc tăng cao μ trong cả màng AZO và AZO-H tuy nhiên độ bền nhiệt lại rất kém khi nhiệt độ ủ nhiệt lớn hơn 200°C.



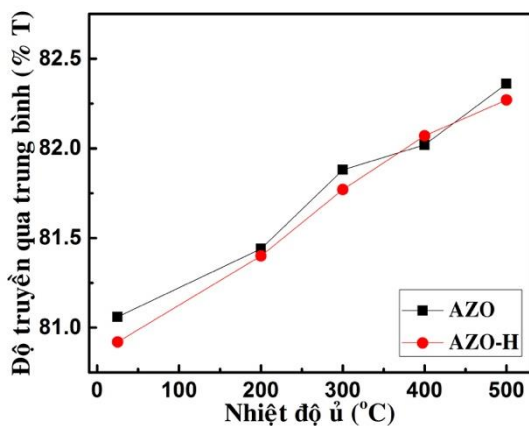
Hình 1: Đồ thị mô tả sự ảnh hưởng của nhiệt độ ủ lên a) độ linh động, b) nồng độ hạt tải điện tử, c) điện trở suất của màng AZO (chấm tròn đen) và AZO-H (chấm vuông xanh).

Hình 2 thể hiện phổ truyền qua trong vùng bước sóng từ 340 – 1100 nm của mẫu AZO và AZO-H ở các nhiệt độ ủ khác nhau. Đối với màng AZO, phổ truyền qua hầu như không thay đổi khi được ủ nhiệt, do không có sự thay đổi nhiều về giá trị

n . Trong khi đó màng AZO-H có sự dịch bờ hấp thụ từ vùng bước sóng ngắn sang vùng bước sóng dài do sự suy giảm n khi tăng nhiệt độ ủ, điều này có thể được giải thích bởi hiệu ứng Burstein-Moss.



Hình 2: Phổ truyền qua của màng AZO và AZO-H theo nhiệt độ ủ.



Hình 3: Độ truyền qua trung bình của màng AZO và AZO-H được tính trong vùng phổ từ 400 – 1100 nm.

Từ Hình 3 có thể thấy rằng độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến và cận hồng ngoại (400- 1100 nm) của các màng luôn lớn hơn 80% và có xu hướng tăng một cách tuyến tính khi tăng nhiệt độ ủ, bởi vì việc ủ nhiệt giúp màng có độ kết tinh tốt hơn.

Độ truyền qua trung bình của mẫu AZO-H có xu hướng cao hơn màng AZO ở nhiệt độ ủ bởi do nồng độ hạt tải màng AZO-H cao hơn màng AZO gây ra hiệu ứng hấp thụ hải tử tự do.

KẾT LUẬN

Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ lên tính chất điện, quang của màng mỏng AZO và AZO-H được chế tạo ở nhiệt độ phòng đã được khảo sát chi tiết. Nhiệt độ ủ nhiệt ảnh hưởng rất lớn lên sự thay đổi tính chất điện của màng. Cụ thể giá trị μ của cả màng AZO và AZO-H đều giảm mạnh trong vùng nhiệt độ ủ từ 200°C lên 300°C, điều này đã thể hiện rõ vai trò của hydro khi bị nhiệt độ tác động. Giá trị n của màng AZO lại có xu hướng tăng khi tăng nhiệt độ từ 200°C lên 300°C. Cần phải có những nghiên cứu chuyên sâu hơn bằng các phép phân tích chuyên sâu để đánh giá một cách đầy đủ sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên tính chất điện màng mỏng AZO và AZO-H.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của Đại học quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh với mã số đề tài B2017-18-09.

Tài liệu tham khảo

- [1] B. Paul, B. Singh, S. Ghosh, and A. Roy, *Thin Solid Films*, vol. 603, pp. 21–28, Mar. 2016.
- [2] D. P. Pham *et al.*, *Adv. Condens. Matter Phys.*, vol. 2014, pp. 1–7, 2014.
- [3] D. P. Pham, H. T. Nguyen, B. T. Phan, V. D. Hoang, S. Maenosono, and C. V. Tran, *Thin Solid Films*, vol. 583, pp. 201–204, 2015.
- [4] T. Koida, T. Kaneko, and H. Shibata, *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 2, p. 141, Feb. 2017.
- [5] Hoang Van-Dung, Nguyen Duy-Khanh, and T. Cao-Vinh, *J. Sci. Technol. - Viet Nam Acad. Sci. Technol.*, vol. 54, no. 1A, pp. 160–167, 2016.
- [6] S. H. Lee, T. S. Lee, K. S. Lee, B. Cheong, Y. D. Kim, and W. M. Kim, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, no. 9, p. 95303, May 2008.
- [7] F. Herklotz, E. V. Lavrov, and J. Weber, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 404, no. 22, pp. 4349–4353, 2009.
- [8] D. Hofmann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 4, p. 45504, Jan. 2002.
- [9] Van De Walle CG, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 5, pp. 1012–5, Jul. 2000.