

TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ TP HCM
KHOA VẬT LÝ
Bộ Môn Vật Lý Giảng dạy

BÀI TẬP LUẬN

**NGHIÊN CỨU CHẤT O MÀNG ITO
BẰNG PHƯƠNG PHÁP
PHỦ X MAGNETRON**

**GVHD: TS. Lê Trần
HVTH: Nguyễn Thanh Tú**

Tp.HCM Tháng 5/2010

www.mientayvn.com

M C L C

Chương 1. T NG QUAN.....	3
1.1. Gi i thi u s l c v ph ng pháp t o màng d n i n trong su t	3
1.1.1. Các ph ng pháp	3
1.1.2. Ph ng pháp phún x magnetron DC.....	3
1.2. Gi i thi u màng ITO	4
1.2.1. Gi i thi u màng trong su t d n i n (TCO)	4
1.2.2. Gi i thi u màng ITO.....	4
Chương 2. TH C NGHI M VÀ PH NG PHÁP NGHIÊN C U.....	6
2.1. T o màng b ng ph ng pháp phún x trong h Univex 450	6
2.1.1. H t o màng m ng Univex 450	6
2.1.2. Quy trình t o màng	7
2.2. Các phép o xác nh tính ch t c a màng.....	9
Chương 3. K T QU VÀ BÀN LU N.....	10
3.1. nh h ng c a quá trình ch t o lên tính ch t i n và quang c a màng ITO trong ph ng pháp phún x magnetron DC	10
3.1.1. Kho ng cách bia - và áp su t phún x	10
3.1.2. Công su t phún x	13
3.1.3. Nhi t	15
3.1.4. dày màng	17
3.1.5. Khí Ôxi.....	20
3.1.6. X lý nhi t sau khi ph	22
3.2. K t lu n	25

TÀI LI U THAM KH O

Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu sơ lược về phương pháp tạo màng mỏng trong suốt

1.1.1. Các phương pháp

Hiện nay có nhiều phương pháp tạo màng oxide trong suốt dẫn điện (TCO) như:

- Phương pháp solgel
- Phương pháp xung laser
- Phương pháp phún xạ
- Phương pháp bay hơi ngưng tụ hóa học
- Phương pháp bốc bay nhiệt, bốc bay bằng chùm electron
- Phương pháp màng ion hóa tính

Mỗi phương pháp đều có những đặc điểm riêng, vì vậy lựa chọn phương pháp phụ thuộc vào nhu cầu cụ thể khác nhau như:

- Loại vật liệu tạo màng
- Kích thước, vật liệu
- Các tính chất lý, hóa cần đạt
- Tính bền vững trong chế tạo

1.1.2. Phương pháp phún xạ magnetron DC

Tài liệu này sẽ đề cập về phương pháp phún xạ magnetron DC. Tại đây chúng ta chọn phương pháp này vì nó có những ưu điểm sau:

- Nhiệt độ thấp, có thể xử lý nhiệt độ phòng
- Bám dính tốt của màng trên
- Vận tốc phun cao, có thể tới 12 μm /phút
- Dễ dàng thay đổi khí
- Các hợp kim và hợp chất của các vật liệu với áp suất hơi khác nhau có thể dễ dàng phún xạ
- Phương pháp có chi phí không cao
- Có khả năng phun màng trên diện tích rộng, có thể tới 3m x 6m

Phương pháp phún xạ magnetron là phương pháp phún xạ có tính chọn lọc cao trong quá trình. Trong phương pháp này sẽ xảy ra quá trình gia nhiệt của các nguyên tử ion hóa trên bề mặt bia lên nhiệt độ dẫn đến quá trình bốc bay của vật liệu phún xạ so với phương pháp phún xạ thông thường.

Ngoài ra vì mật độ ion hóa cao trong vùng không gian trên bề mặt bia nên các phản ứng hóa học trong vùng này cũng xảy ra do năng lượng và xác suất va chạm cao, điều này cho phép khi thay đổi khí trong các quá trình tạo màng có kích thước phù hợp.

Trong phương pháp phun x Magnetron người ta phân ra làm hai loại là :
phun x DC và phun x RF. Vì vật liệu d n i n có thể dùng hai phương pháp.
Phương pháp RF dùng cho vật liệu không d n i n

1.2. **Giới thiệu màng ITO**

1.2.1. **Giới thiệu màng trong suốt d n i n (TCO)**

Màng oxide trong suốt d n i n có rất nhiều loại trong kỹ thuật quang
i n, ví dụ như màng t o b n g v t l i u: tin oxide (SnO_2), indium oxide, zinc
oxide (ZnO)...

ứng dụng quan trọng của màng trong suốt d n i n TCO dựa trên ưu điểm
nhận truyền qua cao, số photon xuyên ng người cao và d n i n cao. Ba yêu
cầu chính :

- Bước sóng vùng cảm nhận 3,1 eV
- D n i n b n g elctron trong vùng d n và m t r n g thái trong
vùng d n p h i l n
- Electron d n trong tinh thể oxide có thể b n g cách thay thế các
ion d n g h o c ion âm b n g các ion khác loại h o c t o thêm
không truyền oxi h o c không truyền ion âm

Trong tất cả các loại màng TCO thì màng Indium tin oxide (ITO) được
quan tâm nhiều vì ngoài yếu tố d n i n cao và truyền qua cao thì nó
có những tính chất như trở kháng thấp, bám dính chắc và có r n.

1.2.2. **Giới thiệu màng ITO**

a. **Cấu tạo**

Màng ITO được tạo thành từ hai loại b t oxide: Indium oxide
(In_2O_3) và Tin Oxide (SnO_2), trong đó In và O là những thành phần cơ bản,
thêm Sn nh là tạp chất donor

b. **Chỉ d n i n**

Chỉ d n i n của ITO chủ yếu do các electron trong vùng d n. Những
electron này được sinh ra do có sự phát p donor hoặc do sự thiếu oxi trong cấu
trúc màng

Khi phát p ch t thì nguyên tử p ch t p h i có electron hóa trị l n h n
hoặc b n g 4, do nguyên tử phát p có 4 electron hóa trị s thay thế cho m t
nguyên tử In có 3 electron hóa trị, khi đó thiếu m t electron hóa trị, ch c n
m t nh i t nào đó thì i n t c g i i phóng và chuyển n g t do trong
tinh thể và d n i n.

c. **Ứng dụng**

Màng ITO đã được nghiên cứu rất lâu và cho n nay vẫn được xem là
vật liệu tốt nhất về tính chất quang, tính chất i n và b n c hóa nên vẫn
được sử dụng rất nhiều trong ứng dụng.

Do có truyền qua cao vùng khả kiến và i n t r s u t th p th n g c
dùng làm i n c c trong suốt trong các loại màn hình, pin mặt trời màng mỏng,

và gần đây cũng đang chú ý trong công nghệ màn hình phẳng (FPD), đi-ốt phát quang huỳnh quang (OLED).

d. t v n nghiên cứu

Hiện nay, ngoài việc tìm các vật liệu khác thay thế cho ITO như ZnO và SnO₂ pha tạp, nhiều nghiên cứu vẫn tiếp tục tiến hành trên ITO để giảm điện trở suất bề mặt (~10⁻⁴ Ω cm) trong khi vẫn duy trì độ trong suốt vùng cao (> 85% trên thị trường).

Ngoài ra, mối quan hệ khác nhau liên quan đến hình dạng cấu trúc khác nhau về tính chất điện, quang học của cấu trúc tinh thể của màng ITO, do đó việc nghiên cứu sự ảnh hưởng của phương pháp và điều kiện chế tạo lên các tính chất của cấu trúc tinh thể, sự ảnh hưởng tinh thể, tính chất bề mặt, tính chất cơ học, biến hóa học,... là cần thiết nhằm tìm kiếm những ứng dụng ITO cho các linh kiện trong thế kỷ 21.

Nhiệm vụ của nghiên cứu sự ảnh hưởng của điều kiện chế tạo lên tính chất quang và tính chất điện của màng ITO.

Chương 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. T o m à n g b ã n g p h ả n g p h á p p h ứ n x ả t r o n g h ả U n i v e x 4 5 0

2.1.1. H ả t o m à n g m ả n g U n i v e x 4 5 0 (H ì n h 2.1)



Hình 2.1 Hệ thống màng mùng Univex 450

Hệ thống bơm chân không:

- Bơm sơ cấp TRIVAC D40B, loại bơm rotor lá g t, làm việc môi trường áp suất $760 - 10^{-3}$ torr, vận tốc bơm $46 \text{ m}^3/\text{h}$.
- Bơm Turbo phân tử TURBOVAC 1000, loại bơm chân không cao, áp suất bình thường là 10^{-6} torr trong điều kiện môi trường ẩm cao (độ ẩm tương đối RH 60 - 90%), vận tốc bơm 1000 l/s .

Buồng chân không:

- Buồng có dạng hình trụ, đường kính 450 mm, cao 500 mm.
- Buồng có các lỗ nối với các thiết bị đo đặt bên ngoài vào.
- Buồng có hệ thống ngăn cách nhiệt trên thành buồng phía ngoài.
- Lắp đặt bơm bằng hệ thống motor.

Thiết bị đo áp suất:

- Trong vùng áp suất cao $760 - 10^{-2}$ torr: sử dụng áp kế Pirani

- Trong vùng áp suất thấp $10^{-2} - 10^{-9}$ torr: sử dụng áp kế Penning
- Bơm khí nitrogen và hiđrô kỹ thuật: Combivac CM31

Thiết bị làm sạch khí làm việc: Tylan 2900C

- Khả năng lưu chuyển lưu lượng 0 – 100 sccm, khí nitrogen và hiđrô.

Thiết bị cấp nhiệt:

- Ống kính tia cao là 100 mm
- Khoảng nhiệt: nhiệt phòng 450°C , sai số 0.1°C
- Cảm biến nhiệt độ, bộ phận bơm khí nitrogen và màn hình hiđrô kỹ thuật

s

Thiết bị làm sạch bề mặt bằng phóng điện khí: C2000

- Điện thế 0 – 2000 V, dòng tia 60 mA, áp suất phóng điện làm sạch thông thường là 10^{-2} torr khoảng cách cathode là 6 cm.

Thiết bị đo vận tốc lắng đọng và bề dày màng: XTM/2

- Hoạt động dựa trên nguyên tắc tia dao động cao tần để đo thành phần thay đổi theo khối lượng lắng đọng trên bề mặt tinh thể.

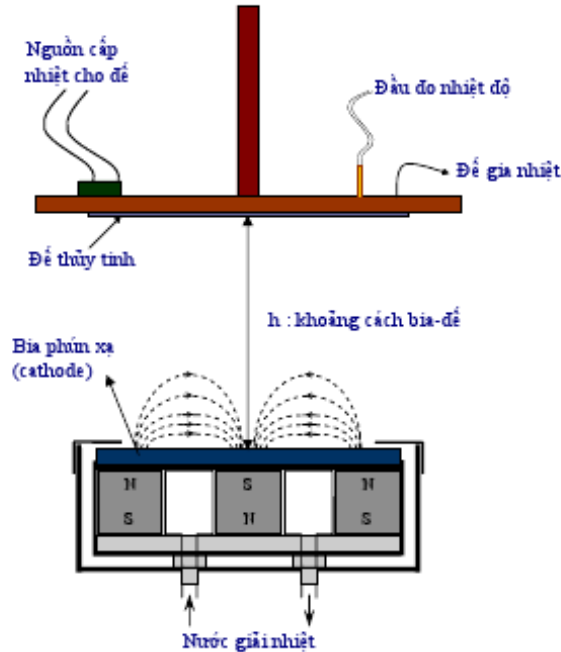
Hệ magnetron DC (Direct Current)

- Cathode phát xạ bán kính 76 mm cho bia (target) kích thước 76mm
- Trường từ trên bề mặt bia $B = 450 - 750$ G, tùy độ dày bia
- Công suất tia: 1000 W
- Bơm hiđrô và khí nitrogen công suất kỹ thuật. Hệ thống lưu chuyển thông số phát xạ, cho phép chế tạo màng trong 3 thông số: công suất, điện thế và dòng phát xạ.

2.1.2. Quy trình tạo màng

Các điều kiện chung:

- Thiết lập song song vị trí bia như Hình 2.2 với khoảng cách bia- trong khoảng 4 – 9 cm. Khoảng cách thông thường 5 cm, là tia điện tử vị trí kích thước cathode phát xạ như (ống kính 76 mm) và lưu ý vị trí của màng sử dụng trong thực nghiệm của tài liệu này.



Hình 2.2 Mô hình bố trí bia và đế trong thí nghiệm

– Khí làm vi c chính là Ar tinh khiết 99.999 % với lưu lượng khí vào màng c gi c nh là 25 sccm. Giá trị này c ch n d a trên tiêu chí gi m t i a nh h ng c a khí còn l i trong bu ng nh ng không làm quá t i b m Turbo phân t khí v n t c b m chân không l n (van chính c m r ng).

– Áp su t n n tr c khí t o màng $(4-7) \times 10^{-6}$ torr thông th ng t c sau h n 2 gi b m chân không trong i u ki n m cao.

– Áp su t khí làm vi c trong quá trình t o màng có th i u ch nh trong kho ng r ng tùy theo yêu c u kh o sát. Áp su t i n hình cho k t qu t t trong thí c nghi m này là kho ng 3×10^{-3} torr.

– Làm s ch tr c khí t o màng: c làm s ch qua hai giai o n:

✓ Làm s ch b ng dung môi: u tiên t y r a v i dung d ch NaOH 1% b ng máy siêu âm trong 20 phút, sau ó t y r a b ng xà phòng, n c c t, acetone và sau ó s y khô.

✓ X lý b ng phóng i n: tr c khi ph màng c t y r a b ng phóng i n trong bu ng chân không v i khí Ar áp su t $p = 10^{-2}$ torr, dòng $I = 10$ mA, th $V = 2000$ V trong th i gian $t = 24$ phút.

– Làm s ch b m t bia tr c khi phún x (presputtering): thông th ng khi trong môi tr ng không khí b m t bia đ h p th t p ch t do ó c n c làm s ch tr c khi a vào ph . Ngoài ra trong nhi u tr ng h p ph màng nhi u thành ph n, quá trình phún x t y b m t là c n thi t m b o s ng nh t v thành ph n nguyên t gi a màng ph và bia v t li u. Th i gian t c s cân b ng tùy thu c vào v t li u bia và v n t c phún x . Trong ph n thí c nghi m này th i gian phún x làm s ch trong vòng 3-10 phút.

Các bước tạo màng

- Dùng bơm sục p hút áp suất khoảng 10^{-2} torr trong khoảng thời gian từ 10 đến 12 phút tùy thuộc vào kích thước của môi trường thí nghiệm.
- Khi bơm Turbo phân tử trong khoảng hơn 10 phút.
- Khi bơm Turbo đã khởi động xong thì mở van chính ra bơm tiếp tục hút áp suất đến $(4-7) \times 10^{-6}$ torr.
- Tiến hành phóng điện làm sạch (trước đó đã cấy ra hóa học bằng NaOH và rửa siêu âm bên ngoài buồng chân không).
- Tiến hành phun xạ: Cho khí Ar vào buồng với lưu lượng 25 sccm, phun xạ làm sạch bề mặt, đặt van vị trí chính để nạp bia phun xạ. Công suất phun xạ, áp suất làm việc, nhiệt độ, thời gian phun xạ thay đổi tùy theo yêu cầu.

2.2. Các phép đo xác định chất lượng màng

- Phép đo độ dày 4 micromet bằng kính hiển vi điện tử quét màng.
- Phép đo độ dày van der Pauw với máy HMS 3000: kính hiển vi quét xác định hình dạng và linh kiện Hall của hạt.
- Phép đo độ dày: bằng máy Stylus Dektak 6M.
- Phép đo nhiễu xạ tia X: cấu trúc tinh thể của hạt và màng mỏng xác định bằng nhiễu xạ tia X trên máy Siemens D5.
- Phép đo quang trong vùng phổ 190 – 1100 nm bằng máy UV-Vis Jasco V-530.
- Phép đo quang và phân tích trong vùng hồng ngoại bằng phổ hồng ngoại 0.65-1.8 μm bằng máy FTIR Bruker Equinox 55.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của quá trình chế tạo lên tính chất điện và quang của màng ITO trong phương pháp phún xạ magnetron DC

Màng ITO được tổng hợp bằng phương pháp phún xạ magnetron DC từ bia gốm ITO với thành phần $\text{In}_2\text{O}_3 + 10\text{wt} \% \text{SnO}_2$, với tinh khiết 99.99%, trên thu tinh trong buồng chân không Univex 450, với áp suất nền 4×10^{-6} torr, với áp suất làm việc điện hình là 3×10^{-3} torr từ trường xoay chiều theo điều kiện áp suất thay đổi.

3.1.1. Khoảng cách bia - và áp suất phún xạ

Ảnh hưởng của khoảng cách bia- lên điện trở suất và truyền qua của màng ITO được trình bày trong Bảng 3.1 và Hình 3.1 với vị trí song song với bia.

Các điều kiện phôi màng cũng không đổi như

- Công suất phún xạ 50 W,
- Nhiệt độ 350°C ,
- Áp suất phún xạ 3×10^{-3} torr khí Ar.
- Độ dày các màng cũng xếp x nhau tránh sinh ảnh hưởng của nó lên các tính chất của màng.

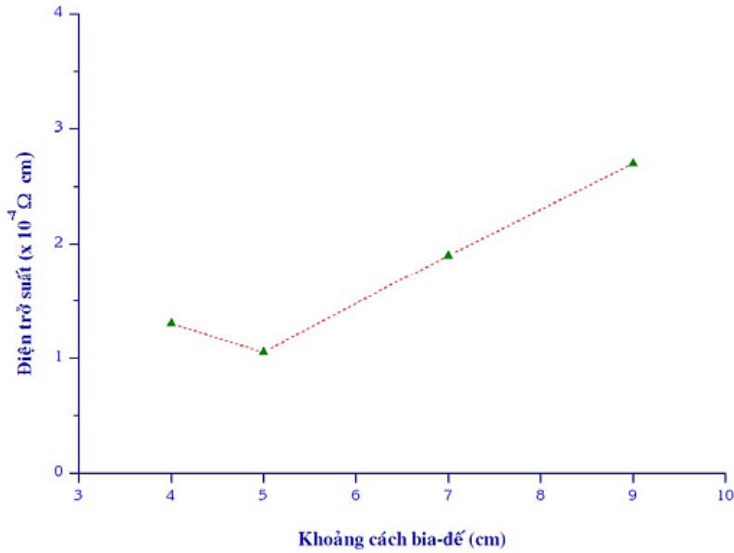
Với hệ magnetron dạng sóng, khoảng cách bia- quá gần sẽ tạo ra sự bắn tung tóe của vật liệu trên đế, plasma phóng điện không ổn định và bắn phá ion trở nên quá lớn.

Trong thí nghiệm này khoảng cách bia- được lựa chọn thay đổi từ 4 đến 9cm phù hợp với kính bia 7.6cm. Nhiệt độ cao 350°C , truyền qua không thay đổi nhiều, trong khi điện trở suất lại thay đổi theo khoảng cách.

Bảng 3.1 Điện trở suất và truyền qua với khoảng cách bia- khác nhau

h (cm)	d (nm)	R_s (Ω/\square)	ρ ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)	T (550nm)
4	488	2.7	1.3	0.86
5	465	2.3	1.1	0.87
7	465	4.2	1.9	0.88
9	491	5.7	2.7	0.89

Giá trị điện trở của ITO trên Hình 3.1 vẽ trí khoảng cách 5 cm cho thấy vị trí thích hợp nhất. Khoảng cách nhỏ hơn 4 cm, mặc dù tác động nhiệt của plasma cao hơn nhưng hiệu ứng bắn phá màng của các ion hoặc hạt trung hòa năng lượng cao đã làm tăng điện trở của màng. Với vị trí này có thể khắc phục được nhược điểm nhiệt cao trong thời gian dài sau khi phóng điện công suất phún xạ. Tuy nhiên cách thức này không cho hiệu quả về thời gian và vận tốc lắng đọng. Vì vậy khoảng cách lớn hơn 5 cm, sẽ làm giảm vị trí các phân tử khí đã làm tăng đáng kể điện trở. Điện trở tăng 21% khi khoảng cách thay đổi từ 5 đến 9 cm.

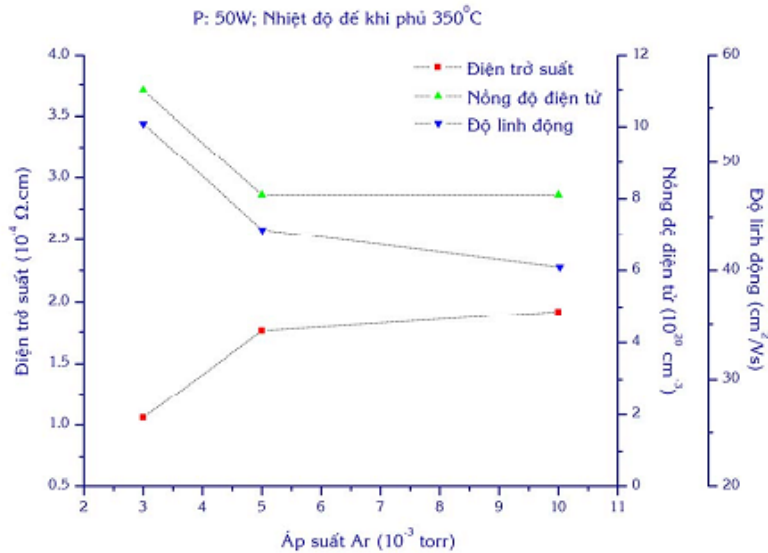


Hình 3.1 Điện trở suất của ITO thay đổi theo khoảng cách bia – đế

Tác động của sự bắn phá hạt phún xạ về nguyên tố khí còn lại có thể nhìn qua hình ảnh của áp suất phún xạ lên tính chất điện của màng trình bày trong Bảng 3.2 và Hình 3.2

Bảng 3.2 Tính chất điện của màng ITO về áp suất phún xạ khác nhau

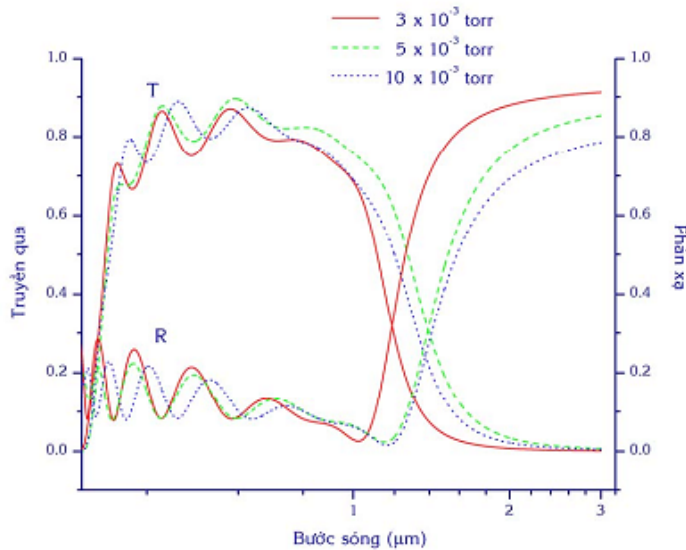
p (10^{-3} torr)	Vận tốc phún xạ (Å/s)	d (nm)	R_s (Ω/\square)	ρ ($10^{-4} \Omega \text{ cm}$)
3	7.3	312	3.4	1.06
5	6.8	325	5.4	1.76
10	5.6	356	5.4	1.92



Hình 3.2 Điện trở suất, nồng độ và độ linh động của màng ITO với áp suất Ar khác nhau khi phủ màng

Trong cùng điều kiện công suất phun 50 W , nhiệt độ 350°C , khoảng cách bia- 5 cm , kết quả cho thấy khi tăng áp suất Ar, vận tốc phun giảm và điện trở của màng tăng. Sự tăng điện trở do sự tăng nồng độ ion và độ linh động.

Ngoài ra, trong thực nghiệm này, áp suất làm việc thực tế của magnetron trong chế độ DC là khoảng $3 \times 10^{-3} \text{ torr}$. Giá trị này là phù hợp với các hệ magnetron thông dụng trong thực tế. Áp suất thấp hơn không duy trì plasma phóng điện. Mục đích của áp suất thấp hơn, cần có thêm các nguồn bổ sung hỗ trợ như phóng xạ, phát xạ nhiệt điện hoặc sử dụng cách bố trí các nam châm để tối ưu hiệu suất của buồng, tuy nhiên điều này làm tăng thêm tính phức tạp và chi phí của hệ thống.



Hình 3.3 Phổ truyền qua và phản xạ của màng ITO chế tạo với áp suất Ar khác nhau khi phủ màng

Phân tích qua và phân tích của màng ITO được thực hiện ở áp suất Ar khác nhau được trình bày trên Hình 3.9. Khác biệt chủ yếu giữa các màng thí nghiệm là phân tích trong vùng hồng ngoại gần.

Bảng 3.3 Phân tích qua T và phân tích R của màng ITO khi áp suất thay đổi.

P (10^{-3} torr)	T trung bình (0.4-0.7 μ m)	R (3 μ m)
3	0.82	0.91
5	0.84	0.85
10	0.85	0.78

3.1.2. Công suất phun xạ

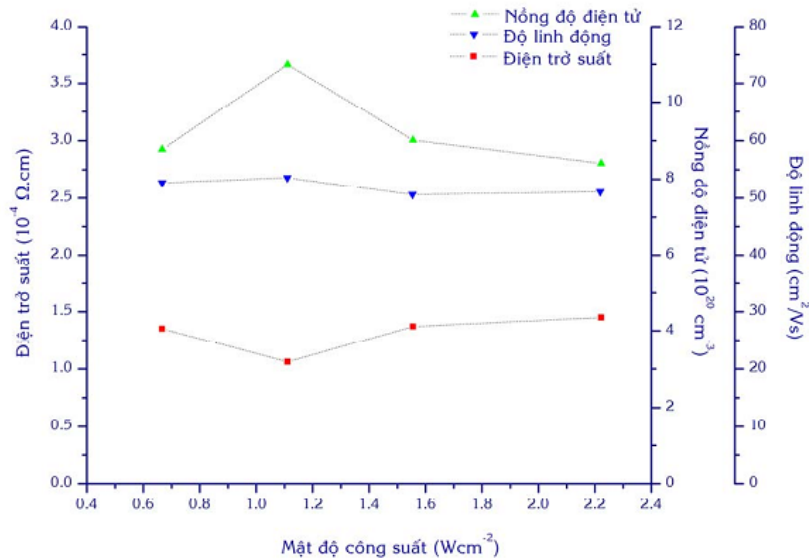
Công suất phun xạ quyết định vận tốc lắng đọng màng. Khảo sát ảnh hưởng của công suất phun xạ lên tính chất điện và quang học tiến hành trong điều kiện:

- Khoảng cách bia- : 5 cm
- Áp suất khí phun xạ : 3×10^{-3} torr
- Nhiệt độ Ts: 350 $^{\circ}$ C

Kết quả việc khảo sát tính chất điện được trình bày trên Bảng 3.3 và Hình 3.4. Hình 3.4 có các dữ kiện trên suất công suất 50W riêng về điện trở và linh kiện điện tử. Điều này xảy ra là do tác động của vận tốc hạt phun xạ. Nhiệt độ nhất định, vận tốc lắng đọng cũng có thể thích hợp cho màng tính chất tốt nhất. Ngoài ra sự bắn phá màng bởi các ion trong quá trình phun xạ cũng ảnh hưởng lớn đến tính chất điện. Công suất quá lớn, thì sự bắn phá của ion làm giảm tính chất điện của màng.

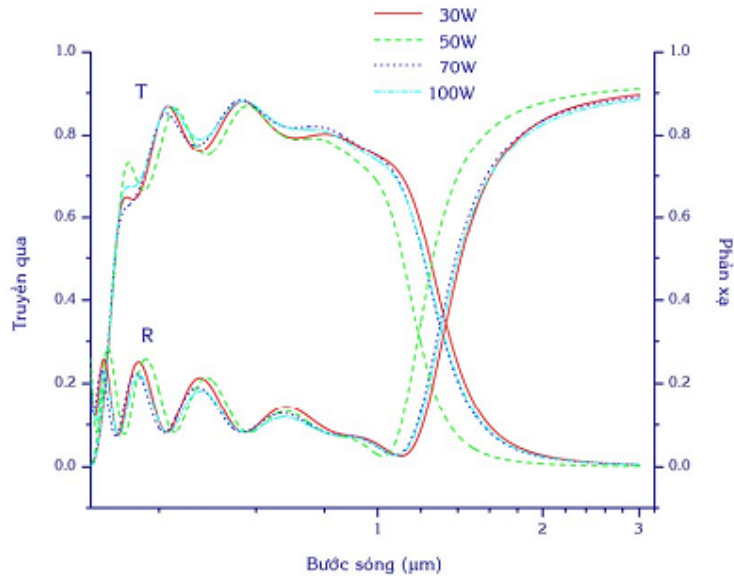
Bảng 3.4 Tính chất điện của màng ITO với công suất phun xạ khác nhau

P (W)	Mật độ (Wcm^{-2})	Vận tốc (Å/s)	d (nm)	R_s (Ω/\square)	ρ ($10^{-4} \Omega cm$)
30	0.7	4.3	304	4.5	1.35
50	1.1	7.3	312	3.4	1.06
70	1.6	10.2	311	4.4	1.37
100	2.2	14.4	321	4.5	1.45



Hình 3.4 Tính chất điện của màng ITO theo mật độ công suất phun

Phân tích qua và phản xạ của các màng với công suất khác nhau được thể hiện trên Hình 3.5. Phân tích qua trung bình của các phổ trong vùng khả kiến (400 – 700 nm) không thay đổi, xấp xỉ 82 - 84%. Phản xạ hồng ngoại ~ 90% ở bước sóng 3 μm.



Hình 3.5 Phân tích qua và phản xạ của màng ITO với công suất khác nhau khi phủ màng

Bảng 3.5 Phân tích qua và phản xạ của màng ITO với công suất phun khác nhau

P (W)	T trung bình (0.4-0.7μm)	R (3μm)
30	0.83	0.90
50	0.82	0.91

70	0.84	0.89
100	0.83	0.88

Kết quả khảo sát in-trở suất theo khoảng cách bia- , áp suất khí Ar làm việc và công suất, cho phép chọn khoảng cách bia- 5 cm, áp suất phún x 3×10^{-3} torr và công suất phún x 50 W (mật 1.1 W/cm²) làm in-trở suất o màng ban đầu cho các khảo sát tiếp theo.

3.1.3. Nhiệt

Nhiệt là một thông số rất quan trọng khi chế tạo màng ITO. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt T_S khi phún màng có tiến hành các in-trở suất sau:

- Khoảng cách bia- 5 cm,
- Công suất 50 w,
- Áp suất phún x 3×10^{-3} torr,
- Bề dày màng khoảng 310 – 340 nm,
- T_S thay đổi nhiệt phòng n 410⁰C.

Bảng 3.6 Tính chất điện của màng ITO chế tạo nhiệt khác nhau

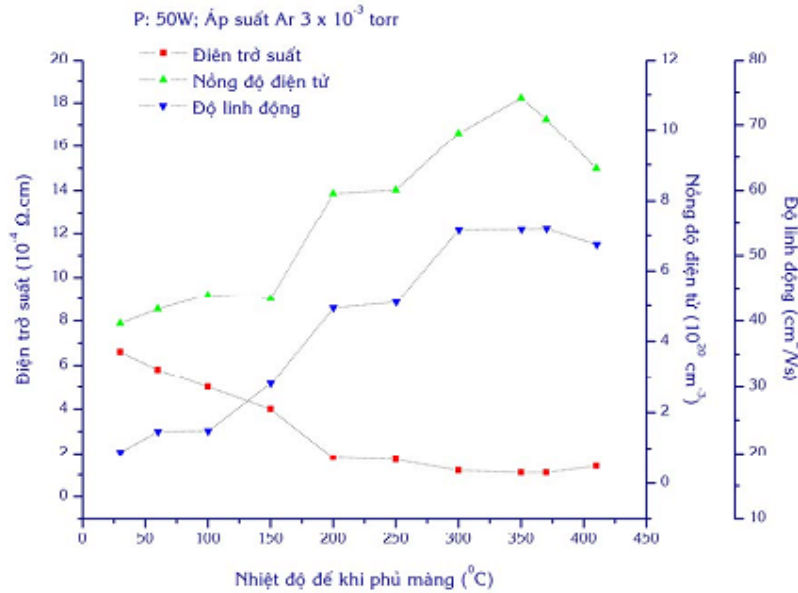
Nhiệt độ đế (°C)	d (nm)	R_s (Ω/\square)	ρ ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)	N (10^{20}cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
30	320	20.7	6.6	4.5	20.2
60	317	17.2	5.8	4.9	23.3
100	318	15.9	5.0	5.3	23.4
150	301	13.1	4.0	5.2	30.5
200	332	5.5	1.8	8.2	41.9
250	338	5.1	1.7	8.3	42.8
300	318	3.7	1.2	9.9	53.9
350	312	3.4	1.1	10.9	53.6
370	334	3.4	1.1	10.3	54.5
410	311	4.4	1.4	8.9	51.7

th Hình 3.6 cho thấy có sự giảm in-trở suất khi tăng nhiệt T_S , chứng tỏ có sự thay đổi lớn trong cấu trúc của màng nên có thể quan sát trong giản nhiệt như trên Hình 3.6.

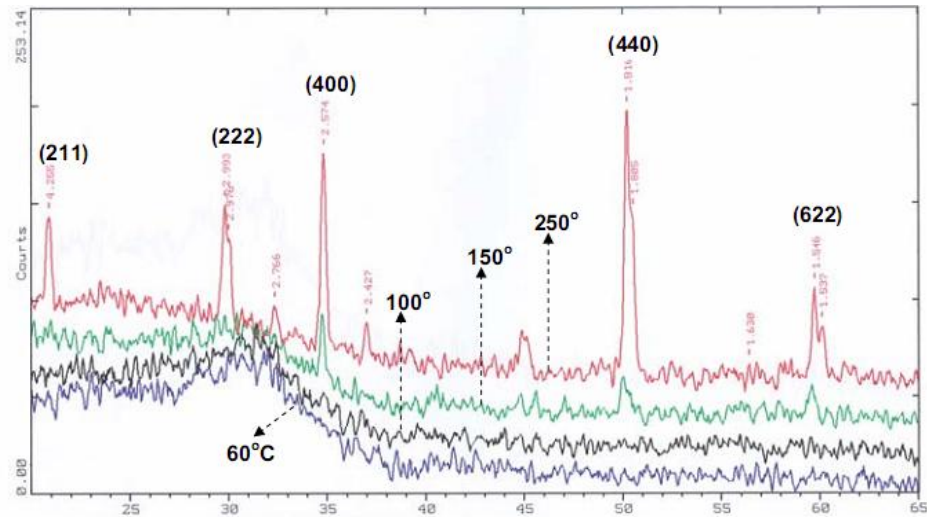
Khi $T_S > 150^{\circ}\text{C}$ xuất hiện các hiện tượng cho sự chuyển pha từ trạng thái vô định hình sang tinh thể trong vật liệu ITO, màng bắt đầu tinh thể hóa mạnh. Trạng thái kết tinh từng phần đã làm giảm tán xạ bề mặt, ảnh hưởng quan trọng hơn là các nguyên tử pha tạp Sn có sự xâm nhập vào vùng vị trí thay thế, đã kích hoạt lên trạng thái donor làm gia tăng nồng độ in-trở suất do trong màng.

Ảnh hưởng nhiệt cao hơn in-trở suất có xu hướng bão hòa và đạt giá trị thấp

nhật lẫn cận nhiệt 350⁰C. Khi tăng nhiệt cao hơn nữa, năng lượng và linh kiện giảm, in tr suất bắt đầu tăng do nh h ng c a ng suất nhiệt gia màng và , hoc do s bi nd ng m nh c a th y tinh.



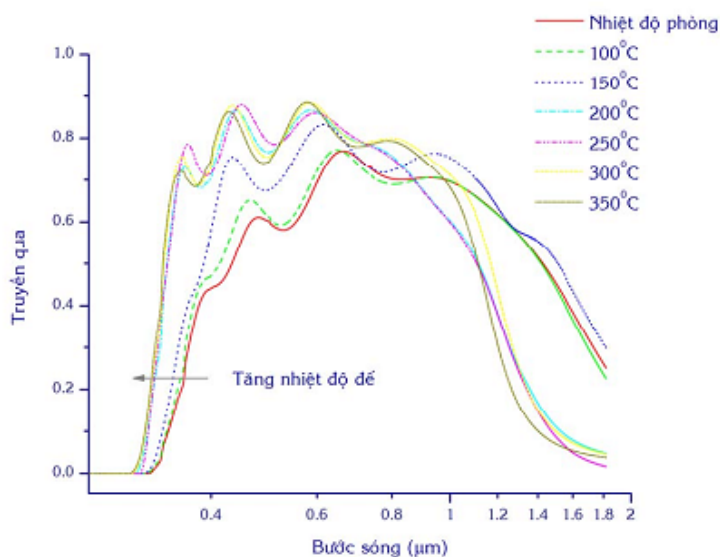
Hình 3.6 in tr suất, năng lượng và linh kiện của màng ITO khi các chế độ nhiệt khác nhau



Hình 3.7 Hình nhiễu xạ của màng ITO khảo sát các nhiệt khác nhau

Hình 3.7 cho thấy sự tăng trưởng tinh thể rõ rệt xảy ra khi $T_s > 150^{\circ}\text{C}$

S thay đổi trong cấu trúc của màng ITO theo nhiệt độ có thể quan sát qua phụ trợ qua Hình 3.8 nhiệt độ thấp cấu trúc ITO là vô định hình, phụ trợ qua trong vùng kính nhiệt độ vì hình ảnh không rõ nét và mờ vào vùng kính. Khi nhiệt độ cao hơn 150⁰C, hình ảnh thành hình và dịch về phía bước sóng ngắn, thì hình ảnh sẽ như trong cấu trúc tinh thể của màng ITO và sự tăng trưởng tinh thể.



Hình 3.8 Phổ truyền qua của các màng ITO khi nhiệt độ thay đổi khác nhau

Bảng 3.7 Truyền qua và phản xạ của các màng ITO ở các nhiệt độ khác nhau.

T_s (°C)	T	R (3μm)
30	0.64	
100	0.66	
150	0.75	0.62
200	0.82	0.77
250	0.83	0.82
300	0.83	0.84
350	0.82	0.91

truyền qua trung bình trong vùng khả kiến (400-700 nm) thay đổi từ 64% ở nhiệt độ thấp đến 83% ở nhiệt độ cao, phản xạ ở bước sóng 3 μm tăng từ 62% đến 91%

3.1.4. Ảnh hưởng của độ dày màng

Để khảo sát ảnh hưởng của độ dày lên tính chất của màng, các màng có độ dày trong khoảng 60 nm đến 1000 nm được khảo sát trong cùng điều kiện:

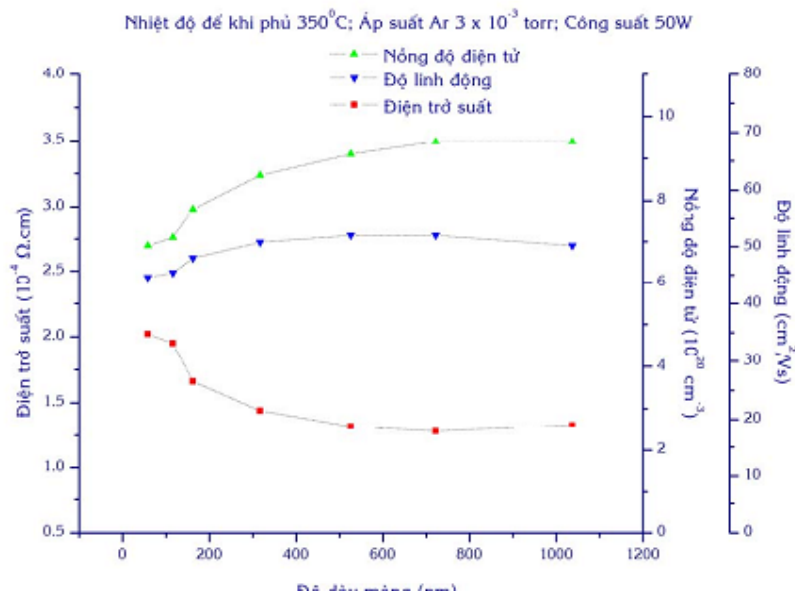
- Khoảng cách bia- : 5 cm
- Nhiệt độ T_s : 350°C
- Công suất phún xạ : 50 w
- Áp suất khí phún xạ : 3×10^{-3} torr

Sơ liệu về tính chất điện theo độ dày được thể hiện trong Bảng 3.8 và trên Hình 3.9. Một điểm chung của màng mỏng khác về vật lý khi là tính chất của nó thay đổi theo độ dày do những thay đổi quá mức kích thước tinh thể của nó nên tán xạ biên hạt và tán xạ bề mặt đóng vai trò quan trọng.

trng. i v i màng ITO, màng càng dày i n tr su t càng gi m và ti n t i giá tr n nh khi dày l n h n vài tr m nanomet.

d (nm)	R _s (Ω/□)	ρ (10 ⁻⁴ Ωcm)
58	34.8	2.02
116	16.8	1.95
162	10.4	1.66
317	4.5	1.44
526	2.5	1.32
722	1.8	1.28
1037	1.3	1.33

B ng 3.8 Tính ch t i n c a màng ITO ch t o v i các dày khác nhau

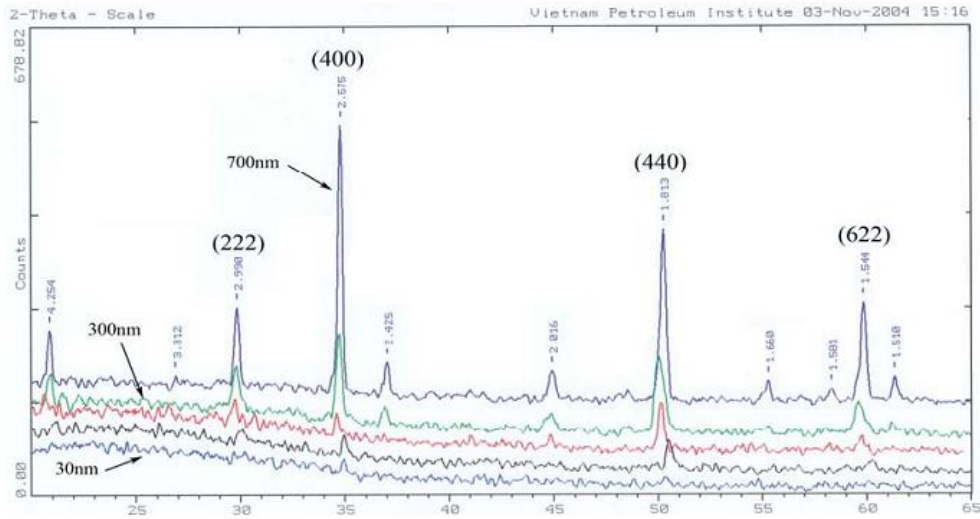


Hình 3.9 i n tr su t, n ng và linh ng i n t c a màng ITO khi c ch t o v i dày khác nhau

Khi t ng dày c u trúc màng t t h n, kích th c h t tinh th t ng làm gi m tán x b m t, gi m tán x biên h t.

S t ng tr ng tinh th c a màng ITO theo dày c th hi n qua gi n nhi u x Hình 3.10. Kh o sát nhi u x tia X c a màng ITO theo dày t 30 nm n 700 nm, cho th y s t ng tr ng tinh th rõ r t c a màng theo dày. V i b dày màng nh h n 15 nm thì ph nhi u x cho th y màng có c u trúc vô nh hình, khi b dày t ng lên kho ng 30 nm thì th y b t u xu t hi n nh (400), ti p t c t ng b dày màng kho ng 50 nm thì nh (222) m i xu t hi n. Khi b dày màng càng t ng thì c ng các nh u t ng, và cho th y màng a tinh th v i s phát tri n c a nhi u nh, tuy nhiên cho th y có s v t tr i h n c a nh (400), i u này có th lý gi i do s b t ng h ng c a

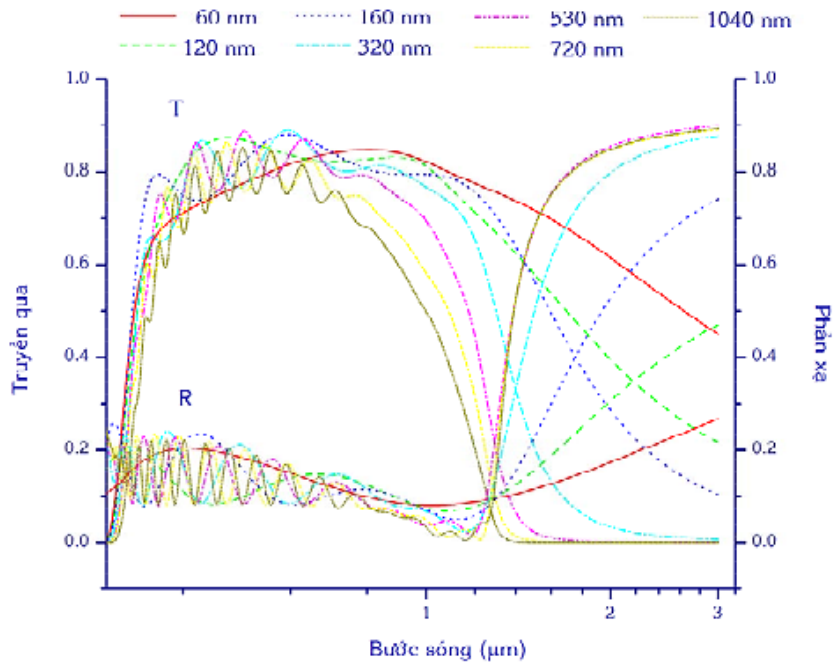
ng l ng b m t. Tính ch t i n c a màng có liên quan ch t ch v i c u trúc tinh th c a màng. Khi t ng dày c n ng và linh ng i n t u t ng, tuy nhiên t giá tr bão hòa dày l n h n vài tr m nanomet.



Hình 3.10 Gi n nhi u x màng ITO theo các dày khác nhau

Ph truy n qua và ph n x c a màng ITO theo dày c trình bày trên Hình 3.11. Các màng quá m ng ho c quá dày cho truy n qua không cao. Tán x b m t m nh màng quá m ng và h p th quá l n màng dày là nguyên nhân ch y u.

Quan sát trên Hình 3.11 s th y r ng màng có dày trong kho ng t 300 n d i 600 nm là phù h p vì t t c tính ch t quang và i n, th hi n m c truy n qua cao trong vùng kh i n và ph n x m nh trong vùng h ng ngo i.



Hình 3.11 Ph truy n qua và ph n x c a màng ITO khi t o v i dày khác nhau

3.1.5. Khí Ôxi

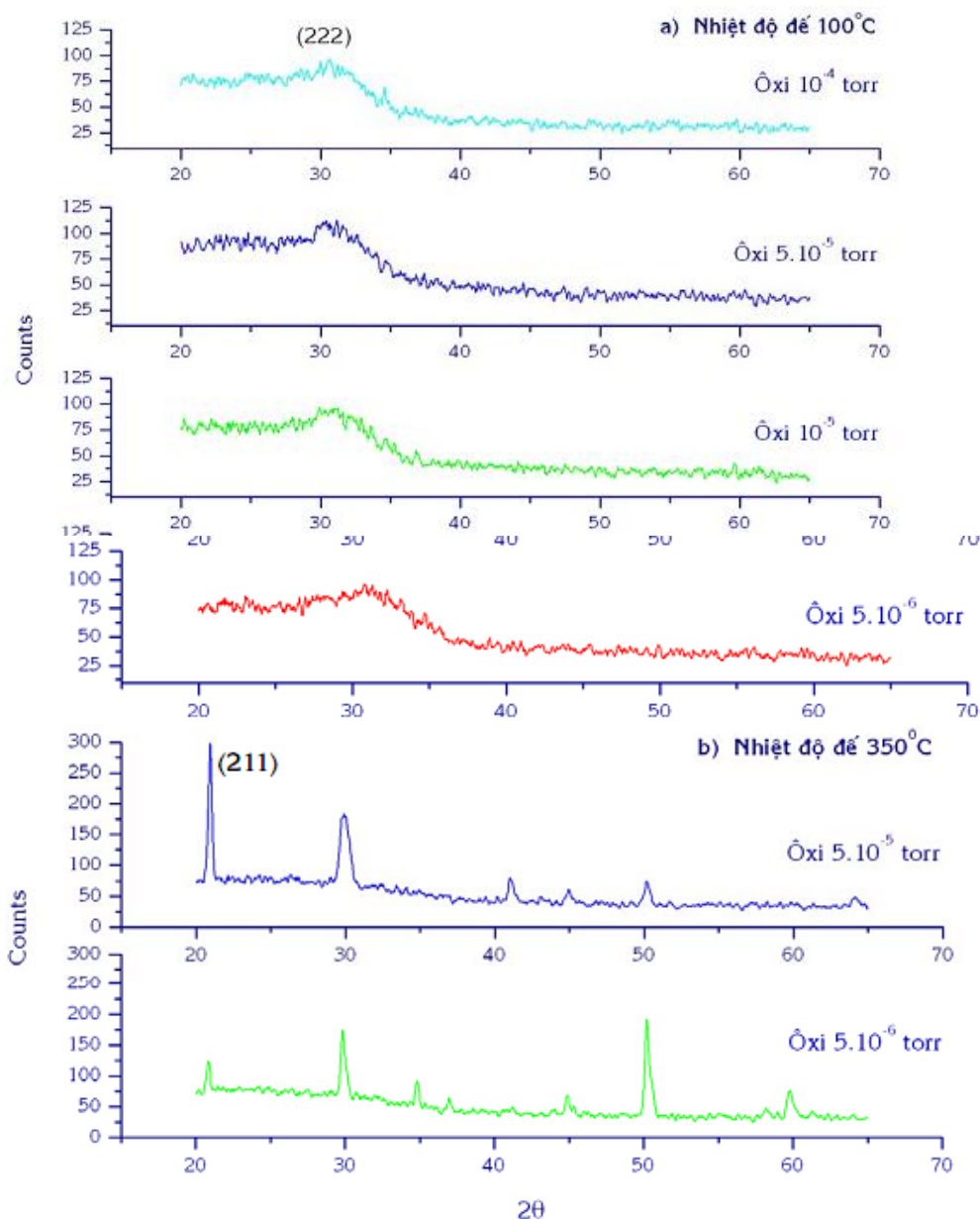
nh h ng c a ôxi lên tính ch t màng c kh o sắt i u ki n:

- Áp su t làm vi c c a h nh p Ar + O là 3×10^{-3} torr

- Công su t phún x 50 W

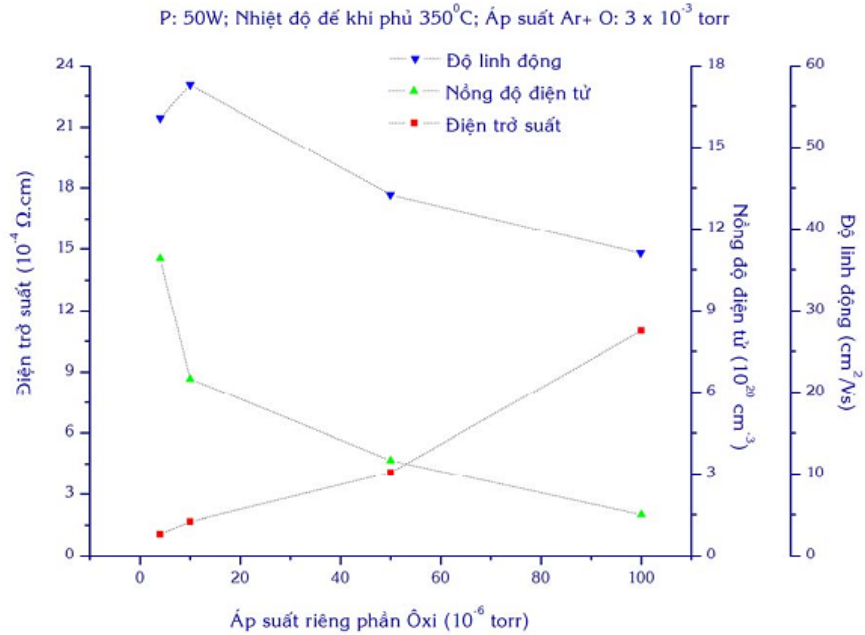
K t qu kh o sát c u trúc tinh th l n l t c bi u th trên hình 3.12 i v i các m u t o nhi t 100°C và 350°C .

Áp su t riêng ph n ôxi thay i t $\sim 10^{-6}$ n 10^{-4} torr t ng ng hàm l ng ôxi trong h nh p Ar-O₂ t 0 n 3%. nhi t 100°C màng t o thành tr ng thái vô nh hình dù l ng ôxi a vào là r t l n. Màng ch có c u trúc tinh th khi nhi t ph màng l n ($> 150^{\circ}\text{C}$). Gi n nhi u x cho th y trong môi tr ng có ôxi màng phát tri n theo m t (211) và (222), trong khi c ng i u ki n ch t o nh nhau màng ITO phát tri n theo m t (400) khi môi tr ng không có ôxi.



Hình 3.12 Giá trị hiệu suất Xc của màng ITO trong điều kiện nhiệt và áp suất riêng phần ôxi khác nhau

Kết quả khảo sát tính chất của màng ITO chế tạo nhiệt 350°C trong môi trường ôxi khác nhau trong Bảng 3.10 và Hình 3.13.



Hình 3.13 Ảnh hưởng của nồng độ và độ linh động của màng ITO khi chế tạo ở các hàm lượng ôxi khác nhau

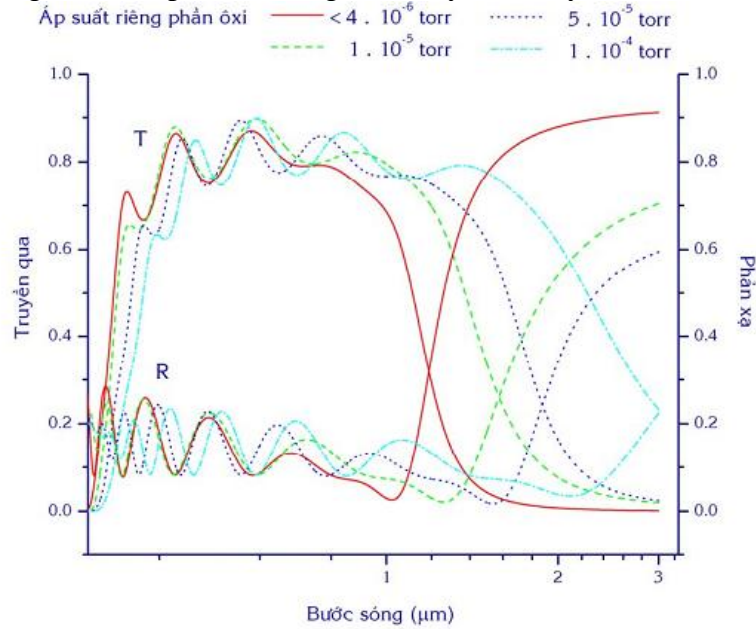
Bảng 3.10 Tính chất của màng ITO chế tạo ở các hàm lượng ôxi khác nhau

Ôxi (10^{-6} torr)	d (nm)	R_s (Ω/\square)	ρ ($10^{-4} \Omega.cm$)
< 4	312	3.4	1.1
10	309	5.4	1.7
50	424	9.6	4.1
100	449	24.5	11.0

Kết quả còn cho thấy sự ảnh hưởng của hàm lượng ôxi thích hợp đến độ linh động của điện tử có thể tăng lên do làm giảm sai lệch trong quá trình hình thành màng. Như vậy khi phún xạ trong môi trường có khí ôxi, tính chất của màng sẽ biến đổi tùy thuộc theo cấu trúc màng ITO trong trạng thái vô định hình hay tinh thể. Khi nhiệt độ thấp, màng không phát triển thành tinh thể trong khoảng

hàm lượng ôxi ckh o sát. nhiệt cao, màng mỏng theo m t (222).

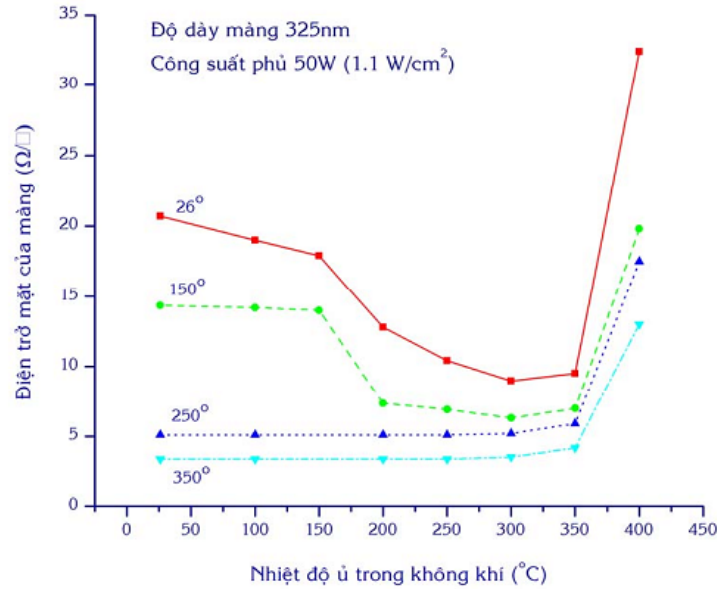
Ph truyền qua trên Hình 3.14 cho thấy hiệu ứng dịch chuyển Burstein-Moss khi tăng áp suất ôxi. Áp suất ôxi càng tăng thì bước sóng dịch chuyển về phía bước sóng dài. Hiệu ứng này chỉ tăng nhanh khi tăng hàm lượng ôxi. Ph phản xạ cho thấy hiệu ứng này.



Hình 3.14 Ph truyền qua và phản xạ của màng ITO khi có hàm lượng ôxi khác nhau

3.1.6. X lý nhiệt sau khi ph

Kh o sát tính chất của màng ITO khi trong môi trường không khí, với nhiệt độ $T_s < 150^{\circ}\text{C}$, cho thấy sau khi xử lý, vị trí suất và truyền qua thay đổi một cách rõ rệt. Hình 3.15 cho kết quả khảo sát sự thay đổi vị trí suất theo nhiệt độ trong môi trường không khí với các màng ITO có nhiệt độ khác nhau (26°C , 150°C , 250°C và 350°C).



Hình 3.15 Điện trở mặt của màng ITO theo nhiệt độ ủ trong không khí

Quan sát 2 mẫu ở nhiệt độ $T_s \sim 26^\circ\text{C}$ và $T_s \sim 150^\circ\text{C}$ trong chân không, cho thấy tỉ lệ nhiệt độ $T_n \sim 150^\circ\text{C}$ điện trở màng bắt đầu thay đổi lớn, điều này giúp khẳng định thêm rằng nhiệt độ chuyển pha của ITO từ vô định hình sang tinh thể xảy ra $>150^\circ\text{C}$.

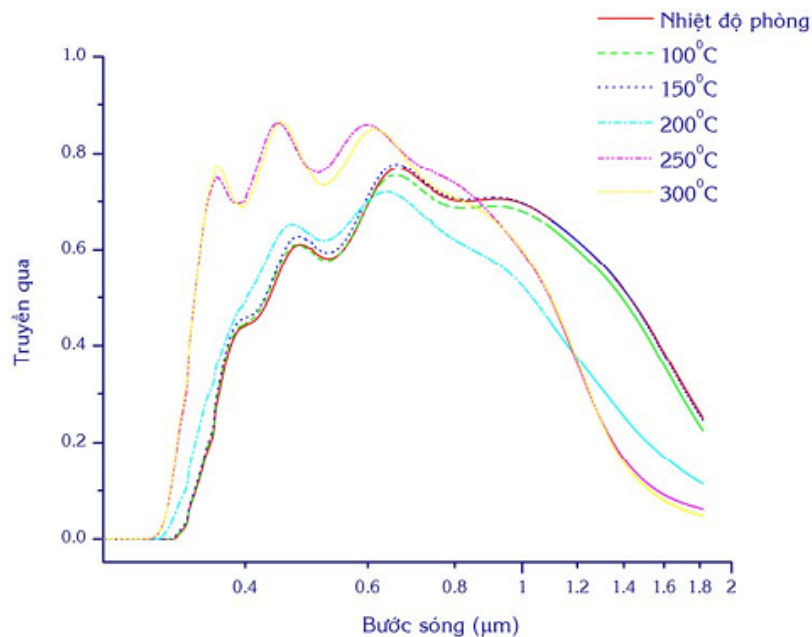
Với các mẫu ở nhiệt độ $T_s > 250^\circ\text{C}$ trong chân không, khi nung trong không khí giá trị điện trở suất không thay đổi theo nhiệt độ cho đến giá trị $T_n \sim 300^\circ\text{C}$.

Khi $T_n > 300^\circ\text{C}$ thì có sự tăng lên nhanh chóng của điện trở suất. Điều này cho thấy khi màng đã tinh thể hóa thì nung trong môi trường nhiệt độ oxy sẽ dẫn đến tăng điện trở do oxy hấp thụ trong biên hạt và hình thành các tâm bẫy điện tử. Ngoài ra sự biến dạng của thủy tinh nhiệt độ cao cũng ảnh hưởng đến tính chất của màng.

Bảng 3.11 Tính chất điện của màng ITO chế tạo ở nhiệt độ phòng, sau ủ nhiệt trong môi trường không khí

Nhiệt độ	R_s (Ω/\square)	ρ ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)	N (10^{20}cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	T ($0.4 - 0.7 \mu\text{m}$)
Nhiệt độ phòng	20.7	6.7	4.6	20.2	0.63
100°C	19.0	6.2			0.63
150°C	17.9	5.8	4.8	22.4	0.65
200°C	12.8	4.2			0.65
250°C	10.3	3.5	7.1	25.2	0.81
300°C	9.0	2.9	8.3	25.8	0.80
350°C	9.5	3.0			0.81
400°C	32.4	10.5	2.0	29.8	0.81

Khi tăng nhiệt độ, truyền qua trung bình trong vùng khả kiến tăng đáng kể 63% đến 80% như có thể quan sát Hình 3.16. Sự biến đổi này phụ thuộc vào cho thấy sự chuyển đổi trong cấu trúc tinh thể khi tăng nhiệt độ trong không khí. Trong trường hợp chế tạo màng nhiệt độ phòng cần phải nung mẫu trên 250°C cho tính chất quang học tốt.



Hình 3.16 Sự thay đổi đặc tính truyền qua của màng ITO theo nhiệt độ trong môi trường không khí

3.2. Kết luận

Qua quá trình khảo sát thực nghiệm rút ra một số kết luận như sau:

- ✚ Màng mỏng ITO có chất lượng quang học pháp phun x magnetron DC có trong suốt cao màng trên 80% trong vùng khả kiến và trong suốt này phụ thuộc không nhiều vào điều kiện chế tạo.
- ✚ Nhiệt độ tinh thể hóa của màng ITO trên 150⁰C. Nhiệt độ khi phun màng hay nhiệt độ trong không khí chế tạo giá trị trên 150⁰C thì màng ITO mới có tính chất tốt.
- ✚ Trong các điều kiện tối ưu về điện và trong suốt, trong cấu trúc tinh thể, màng ITO luôn ưu tiên phát triển nh hướng theo mặt (400).
- ✚ Sự có mặt của ôxi trong thành phần khí phun x với áp suất riêng phần lớn hơn 10⁻⁵ torr luôn làm giảm điện trở hay tăng điện trở suất.
- ✚ Điện trở suất thấp nhất đạt $\sim 1.1 \times 10^{-4}$ cm nhiệt độ $\sim 350^{\circ}\text{C}$, trong điều kiện tối ưu:
 - ❖ Công suất 50 W
 - ❖ Áp suất Ar phun x 3×10^{-3} torr,
 - ❖ Khoảng cách bia là 5 cm
 - ❖ Và dày trên 300 nm.
- ✚ Truyền qua quang học trên 80% trong vùng 0.4 - 0.7 μm , phản trên 90% bức xạ sóng lớn hơn 3 μm .

Tài liệu tham khảo

1. Trần Cao Vinh (2008), *Tạo màng điện tử trong suốt bằng phương pháp phun x Magnetron*, Luận án tiến sĩ vật lý quang học, Trường HKHTN-HQG Tp.HCM
2. Cao Thị M Dung (2002), *Tổng hợp màng trong suốt điện tử ITO trên thủy tinh bằng phương pháp phun x Magnetron*, Luận văn tốt nghiệpปริญญา học, Trường HKHTN- HQG Tp.HCM
3. Nguyễn Ngọc Anh, *Vật lý và kỹ thuật màng mỏng*, NXB HQG HN