

Th c m c xin a lên di n àn t i: www.myyagy.com/mientay

**TR NG IH C KHOA H C T NHIÊN TP.HCM
B MÔN V T LÝ NG D NG**

www.mientayvn.com

SEMINAR PH NG PHÁP TH C NGHI M CHUYÊN NGÀNH:

**NGHIÊN C U CH T O MÀNG M NG ZnO LO I P
B NG PH NG PHÁP PHÚN X MAGNETRON**

HVBC: NGUY N MINH QUÂN

GVHD: TS. LÊ TR N

Th c m c xin a lên di n àn t i: www.myyagy.com/mientay

TP.HCM, Tháng 4 N m 2010

LÝ DO CHỌN TÀI

phát triển các linh kiện quang điện tử, mối liên quan trực tiếp của các giá trị quy tắc là chất bán dẫn loại p có điện trở thấp và tính chất bán dẫn có vùng cấm rộng như GaN (3.4eV), ZnSe (2.58eV) – những chất bán dẫn khác thì không phù hợp vì xu hướng hiện tại. Vì vậy ZnO loại p là một sự lựa chọn vì những tính năng ưu việt của nó như nguồn vật liệu dồi dào, giá thành rẻ và có độ bền rất tốt.

GIỚI THIỆU VỀ ZnO

ZnO là tinh thể hình thành từ một nguyên tố nhóm II (Zn) và nguyên tố nhóm VI (O), nó liên kết chặt chẽ với nhau bằng liên kết Madelung. ZnO có những tính chất đặc biệt như độ dẫn cao: có cấu trúc vùng valence, liên kết exciton vào khoảng 60meV- nhỏ hơn GaN(25meV) và liên kết nhớt nhớt phòng là 26(meV). Nó cũng có thể làm bom phát xạ exciton hiệu quả trong phòng thí nghiệm. Như một kết quả thú vị, ZnO cũng chứa

ZnO là hợp chất ion có cấu trúc mạng sáu phối trí. Các số đo mạng sáu phối trí là khi liên kết trục c góc vuông góc là $a = 3,24265 \text{ \AA}$, $c = 5,1948 \text{ \AA}$, có 2 nguyên tử Zn và hai nguyên tử O trong ô mạng đơn vị hexagonal ngược.

Hình 2.1 cấu trúc wurtzite của ZnO

ZnO PHÁT PHÓNG

Theo lý thuyết, có thể tạo ra chất bán dẫn loại p thì có thể chọn những nguyên tố nhóm I hay nhóm V làm chất pha tạp. Chúng là những nguyên tố có thể thay thế vị trí của Zn hay O trong mạng tinh thể ZnO, nhưng thì số lượng nguyên tử mà nó thay thế, vì vậy có thể thu được chất bán dẫn loại p.

Theo những thí nghiệm của Su-Huai Wei và các đồng nghiệp thì các nguyên tố có thể pha tạp bán dẫn loại p phù hợp là N và Li.

Khi pha tạp các tạp chất vào trong tinh thể của ZnO, sẽ làm thay đổi liên kết Madelung của ZnO, điều này là sự thay đổi liên kết Madelung của ZnO theo loại tạp chất đưa vào:

Tạp chất	Liên kết Madelung(eV)
Pha tạp ion	
Al _{Zn}	-6.44
Ga _{Zn}	-13,72
In _{Zn}	
Pha tạp p	
N _O	+ 0.79
Li _{Zn}	+ 12.61

Năng lượng Madelung trong các hợp chất ion là năng lượng liên kết chủ yếu và quyết định nhiều nhất cấu trúc tinh thể của những hợp chất này, các hợp chất có khuynh hướng làm tăng năng lượng Madelung làm cho tinh thể có khuynh hướng không nóng chảy.

Trong các hợp chất phát quang, ZnO:Li có năng lượng Madelung là 12,61eV, khá cao và có thể phá hủy tinh thể nếu nồng độ của ZnO:N chỉ là 0,79eV có thể chấp nhận được và có thể dùng để chế tạo ZnO loại p.

ZnO PHA T P NIT

Một trong những yếu tố quan trọng quyết định thành công hay thất bại trong việc chế tạo bán dẫn loại p ZnO:N chính là sự hòa tan vào trong tinh thể ZnO của N và trạng thái của Nitơ hòa tan trong mạng tinh thể của ZnO./ và khi Nitơ hòa tan vào mạng tinh thể và sẽ gây ra những thay đổi như thế nào bên trong mạng tinh thể ZnO.

Khi phát tạp Nitơ vào tinh thể ZnO có thể làm thay đổi hình sắc mạng. Có thể lý giải như sau: khi đưa vào mạng tinh thể nguyên tử Nitơ có bán kính nhỏ hơn bán kính nguyên tử Oxy, điều này làm cho dải liên kết Zn-N nhỏ hơn dải liên kết Zn-O, do đó hình sắc mạng giảm đi.

Sự thay đổi cấu trúc của chất bán dẫn tạp B.Yao, màng mỏng ZnO:N có thể chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron RF ở nhiệt độ 510K trên đế sạch và xác định cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.

Hình 2.5 Phân tích nhiễu xạ của ZnO

Hình sắc mạng của tinh thể ZnO:N có chi phối đáng kể so với tinh thể ZnO thuần túy này. Khi trạng thái tạp Nitơ trong mạng tinh thể là trạng thái phân tử N_2 .

Phân tử Nitơ không như trạng thái nguyên tử, khi đưa vào mạng tinh thể ZnO, thay vì hình thành mức acceptor và hình thành bán dẫn loại p thì lại hình thành mức donor, kết quả là hình thành bán dẫn loại n.

Ngoài sự thay đổi hình sắc mạng, N trong ZnO còn làm thay đổi tính chất quang của màng. Điều đáng chú ý nhất là thay đổi phổ truyền qua của màng. Để phân tích truyền qua ta nhận thấy:

So với màng ZnO thuần túy, màng ZnO:N có:

+ Bước sóng hấp thụ chuyển từ phía ánh sáng có bước sóng dài

+ Truyền qua thấp hơn

Hình 2.6 Phân tích truyền qua của màng mỏng ZnO

Ngoài ra khi phát tạp N vào ZnO còn làm thay đổi các tính chất vật lý của ZnO

ZnO NG PHA T P DONOR VÀ ACCEPTOR

Vì các pha tạp duy nhất acceptor n vào trong tinh thể ZnO cũng chính là gì thì pháp khác thì vì khi ó s làm tăng năng lượng Madelung dẫn tính bất cân bằng tinh thể, vì thế mà tính pháp khác của nó là các pha tạp acceptor và donor theo tỉ lệ A:D = 2:1

Hình ảnh 2.10 cấu trúc tinh thể ZnO(2N,Ga)

Vì các pha tạp nhậm hai mục đích:

Thứ nhất, góp phần tăng cường tính hấp thụ của các acceptor, chính này đòi hỏi phải có liên kết acceptor và chất pha tạp phải có năng lượng cao

Entanpi thành lập của ZnO (-348,28kJmol⁻¹) lớn hơn entanpi thành lập của Zn₃N₂(-20kJmol⁻¹), vì vậy để hình thành liên kết Zn-N. Vì vậy, việc hòa tan tạp N vào tinh thể ZnO.

Năng lượng liên kết của AlN và GaN tương ứng là 2,28eV và 2,24eV lớn hơn năng lượng liên kết ZnO(1,89eV). Vì vậy Al và Ga là hai donor pha tạp phù hợp với N. Ngoài ra, liên kết của Al-N và Ga-N trong mạng tinh thể gần với liên kết của Zn-O sẽ làm giảm đóng góp của bind năng lượng thành lập nguyên tử acceptor N vị trí O. Như vậy sự hiện diện của Ga trong tinh thể ZnO làm tăng tính hấp thụ của N vào trong ZnO

Thứ hai, vì các pha tạp donor và acceptor là tăng cường sự hòa tan của acceptor. Donor pha tạp vào không phải khi tính dẫn điện mà họ hóa acceptor

Hình 2.9 giới thiệu vùng năng lượng của bán dẫn pha tạp p

Một cấu hình tam phân A-D-A

Hình ảnh minh họa các kỹ thuật pha tạp ZnO loại p

TH C NGHI M T NG H P MÀNG ZnO LO I P

Trong phần này sẽ trình bày về các nghiên cứu thực nghiệm về màng ZnO, ZnO:Al,Ga để tìm kiếm những màng ZnO:N có tính dẫn điện

1. Vật liệu khởi

Bảng kê thu thập thông tin về các vật liệu ZnO(99.9%), Al₂O₃(99.99%) và Ga₂O₃(99.99%) được dùng để tổng hợp màng ZnO, ZnO:Al(AZO) (0.75%wt, 1%wt, 1.5%wt và 3.5%wt) và ZnO:Ga(GZO) (0,5%wt) làm bia cho quá trình phun xịt vào màng mỏng ZnO pha tạp N và pha tạp Al-N hoặc Ga-N

Các oxit thành phần của nghiên cứu bằng phương pháp nghiên cứu vi máy nghiên cứu nhanh loại mẫu trong thời gian 5 giây. Bột sau nghiên cứu sấy khô trong tủ sấy 200°C nhũ cho bay hết hơi nước và lọc qua rây lọc cho bột mịn như bột nhão. Các oxit của cân bằng cân chính xác 5.0 theo hàm lượng nhôm và các thành phần máy trộn quay-spin 4 giây trong vòng hai giây cho hỗn hợp các oxit trộn với nhau. Sau đó bột các thành phần theo tỷ lệ 130g hỗn hợp bột và 20ml nước trong vòng 1 giây và ép viên có 400kg/cm² tạo hình viên khi cho vào lò nung 1800°C nhiệt độ 1350°C trong vòng 6 giây. Sản phẩm sau nung có dạng viên tròn kính cắt các bia có đường kính 7,7cm phù hợp làm bia trong quá trình phun xạ magnetron tạo màng.

2. Chế tạo màng ZnO pha tạp N bằng phương pháp phun xạ RF trên đế Corning 7059

Màng ZnO pha tạp N được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron pha tạp RF trên đế tinh Corning 7059

Các bia ZnO, AZN, GZN được dùng làm bia phun xạ. Và khí phun xạ là khí hay hỗn hợp các khí hay nhũ khí từ các nguồn khí Ar, O₂, N₂, N₂O. Trong đó N₂ và N₂O được dùng như nguồn pha tạp N

Các điều kiện phun xạ tạo màng

Áp suất buồng	< 5.10 ⁻⁶ torr
Áp suất nền	1,5.10 ⁻⁵ torr
Áp suất phun xạ	6.10 ⁻³ torr
Khí phun xạ	N ₂ , N ₂ O, Ar
Đế	Corning 7059
Khoảng cách phun xạ	5.0cm
Công suất phun xạ RF	80W
Nhiệt độ	300°C

Màng sau khi phun xạ được tiến hành đo độ dày bằng phương pháp stylus, đo phổ truyền qua UV-VIS trong vùng bước sóng 200nm - 1100nm, đo độ dẫn điện và hiệu ứng Hall. Kết quả của các phép đo giúp xác định tính chất quang, tính chất điện và năng suất của màng

3. Kết quả thực nghiệm

a. Màng ZnO:N

Kết quả thu được màng bán dẫn loại p có truyền qua trung bình là 70% trong vùng ánh sáng khả kiến hàm lượng khí N₂ đưa vào là 40% và 50% (hình ảnh phổ truyền qua của màng ZnO:N)

Kết quả thực nghiệm:

M u	Khí phún x	(cm)	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$n(\text{cm}^{-3})$	T(%)
Z1	40%N ₂	12.29	1.23	$4,14.10^{17}$	70
Z2	50%N ₂	33.96	2.94	$6,24.10^{16}$	68

b. Màn hình ZnO pha tạp N-Al:

Chúng tôi tiến hành tổng hợp màng pha tạp tibia g m ZnO với hàm lượng Al₂O₃ lần lượt là 0,75%, 1,5%, 3,5% và thu được các màng có tính dẫn điện có kết quả như sau:

%Al	Khí phún x	(cm)	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$n(\text{cm}^{-3})$	T(%)
0,75%	30%N ₂	0,0852	5,42	$1,35.10^{18}$	61
0,75%	60%N ₂	1,6860	1,42	$2,61.10^{17}$	55
0,75%	30%N ₂ O	2,948	3,42	$6,19.10^{17}$	80
0,75%	50%N ₂ O	20,61	2,60	$1,16.10^{17}$	81
1,5%	30%N ₂	0,0668	5,43	$1,72.10^{19}$	57
1,5%	50%N ₂ O	6,233	15,11	$6,62.10^{16}$	81
3,5%	35%N ₂	0,0838	2,81	$2,65.10^{19}$	61
3,5%	45%N ₂	0,3596	1,61	$1,08.10^{19}$	58
3,5%	50%N ₂ O	6,224	6,82	$1,47.10^{17}$	83

Hình ảnh chụp qua

c. Màn hình ZnO pha tạp N-Ga

Ngoài việc tạo màng ZnO pha tạp N-Al, chúng tôi cũng tiến hành tạo màng ZnO pha tạp N-Ga tibia g m GZO. Kết quả thu được các màng có tính dẫn điện

M u	Khí phún x	(cm)	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$n(\text{cm}^{-3})$	T(%)
GZ1	40%N ₂	1,580	9,95	$3,97.10^{17}$	64
GZ2	50%N ₂	5,955	2,22	$4,70.10^{17}$	60
GZ3	20%N ₂ O	3,395	0,49	$3,75.10^{18}$	80
GZ4	30%N ₂ O	36,44	1,34	$1,28.10^{16}$	82
GZ5	40%N ₂ O	69,44	6,11	$1,47.10^{16}$	81

Hình ảnh chụp qua