

I H C QU C GIA TP.HCM
TR NG H KHOA H CT NHIÊN

❖❖❖❖

KHOA V TLÝ
BM V TLÝ NG D NG

MÔN : CÁC PH NG PHÁP TH C NGHI M CHUYÊN NGÀNH

BÁO CÁO TI ULU N :

NGHIÊN C U CH T O
MÀNG M NG ZnO LO I n

www.mientay.vn.com

GVHD : TS Lê Tr n

HVTH : Võ Kiên Trung

TP.H Chí Minh

ngày 25 tháng 04 n m 2010

I. GI I THI U MÀNG ZnO

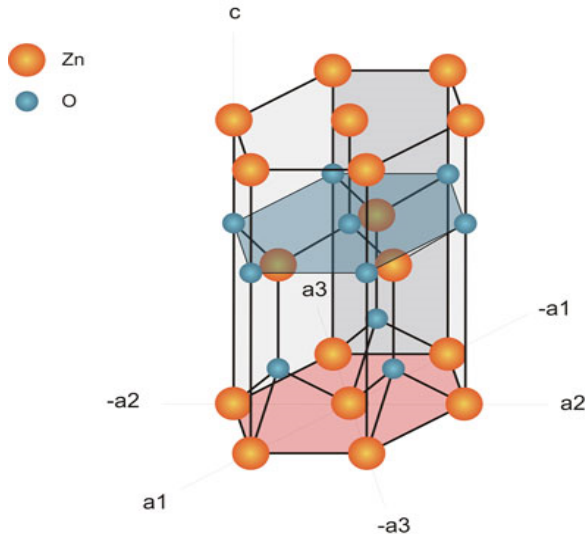
Ngày nay, màng m ng oxyt d n i n trong su t (TCO) có nhi u ng d ng nh k thu t màn hình ph ng , kính ki n trúc , n ng l ng m t tr i...M t trong nh ng v t li u làm màng m ng thông d ng hi n nay là ZnO pha t p v i các c tính nh thân thi n môi tru ng ,ngu n d i dào , trong su t vùng kh ki n và d n i n cao .

Có nhi u t p ch t có th pha vào ZnO nh Al,Ga,In,Sc..b ng nhi u ph ng pháp. Nhi u công trình nghiên c u cho th y màng ZnO-Al phún x b ng ph ng pháp magnetron t c tính ch t cao v d n i n c ng nh truy n qua, tuy nhiên do cách b trí bia- (tránh s b n phá c a ion âm) nên v n t c phún x th p, tiêu t n v t li u nhi u, c ng nh không có b n nhi t khi x lý nhi t cao trong môi tru ng không khí , do ó màng ZnO-Ga ang c nghiên c u kh c ph c các nh c i m trên.Trong bài này xin gi i thi u màng m ng ZnO pha Ga b ng ph ng pháp phún x magnetron.

1. M t s tính ch t c a màng ZnO :Ga

1.1.Nh ng c tr ng c b n c a ZnO:

ZnO có 3 d ng c u trúc tinh th : haxagonal wurtzite , zinc blende , rocksalt. Trong ó c u trúc wurtzite có tính ch t nhi t ng l c n nh



Hình 1: C u trúc wurtzite c a ZnO

M t s thông s c a ZnO :

Tính ch t c b n (Fundamental Properties):

- Kh i l ng riêng (Density): 5,67 g/cm³
- Kh i l ng phân t (Molecular weight): 81,38 u
- Bán kính ion (Ion radii):

- $r_{Zn^{2+}} = 0,60 \text{ \AA}$
- $r_{O^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$
- Cấu hình i n t (Electronic configuration):
- Zn: $[Ar] 3d^{10}4s^2$
- O: $[He] 2s^22p^4$

M ng tinh th (Crystal lattice):

- Hexagonal (Wurzit)
- Space group: $P6_3mc - C^4_6$
- H ng s m ng (Lattice constants):
 - $a = 3,24 \text{ \AA}$
 - $c = 5,20 \text{ \AA}$

Tính ch t i n (Electronic Properties):

- r ng vùng c m (Band gap):
 - $E_g = 3.27 \text{ eV}$ (300 K)
 - $E_g = 3.44 \text{ eV}$ (6 K)
- Hall mobility
 -
 - $\mu_{na} = 70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Dünfilm)
 - $\mu_{nc} = 170 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Kristall)
 - $\mu_{na} = 150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Kristall)
- Effective masses:
 - Electrons: $m_n^* = 0.28 m_e$
 - Holes: $m_h^* = 0.59 m_e$
- H ng s i n môi (Dielectric constants)
 - $(\epsilon)_a = 7,80$
 - $(\epsilon)_c = 7,85$
 - $(\epsilon)_a = 3,70$
 - $(\epsilon)_c = 3,75$

Tính ch t nhi t (Thermal properties):

- nhi t nóng ch y (Melting point): 2242 K
 - $1/\alpha = 9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$
 - thermal conductivity: $\kappa = 54 \text{ W/mK}$

T o màng (Thin film preparation)

- Phún x (Sputtering), tráng ph b ng xung laser (pulsed laser deposition), MBE on sapphire
- 450 °C T 750 °C, $p(O_2) = 8 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$

- Pha t p (Dopants):
 - n-doping: Al, Ga, In... ($n = 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^3$)
 - p-doping: N,P,As...
 - Li, Mn

Thông s m ng c a ZnO : Trong m i ô n v c a ZnO có ch a 2 nguyên t Oxy và 2 nguyên t Zn

Zn (0,0,0) và Zn (2/3, 1/3, 1/2)

O (0,0,u) và O (2/3, 1/3, 1/2+u)

V i a = b = 0,3249nm , c = 0,5205nm => u = 0,379

1.2 Nh ng c tr ng c a màng ZnO:Ga

Khi pha t p Ga vào m ng tinh th ZnO : các ion Ga^{3+} và Zn^{2+} có bán kính x p x g n b ng nhau ($0,53\text{Å}^0$ và $0,72\text{Å}^0$) do ó ion Ga^{3+} đ thay th Zn^{2+} mà không phân bi t c u trúc n v c u thành . M i ion Ga^{3+} khi thay vào v trí c a Zn^{2+} s cho m t electron t do => ZnO : Ga là bán d n lo i n .

2.Ph ng pháp t o màng :

Có nhi u ph ng pháp t o màng , m i ph ng pháp có u i m và h n ch riêng tu m c ích ch t o . Trong bài này xin trình bày ph ng pháp phún x magnetron không cân b ng.

2.1. Ph ng pháp phún x magnetron :

Phún x là quá trình ánh b t m t nguyên t hay phân t ra kh i v t li u bia b ng các ion c gia t c t m t plasma kích thích , sau ó ng ng t trên đ ng nguyên thu hay bi n i . Có các cách gia t c ion nh b ng tr ng DC , b ng i n áp xoay chi u t n s radio (RF). T tr ng dùng trong phún x magnetron có th t o ra b ng nam châm v nh c u ho c nam châm i n , bên trong hay ngoài bia.

2.2. Ph ng pháp phún x magnetron không cân b ng:

gia t ng plasma vùng xa cathode ng th i tránh tích t i n tích trê b m t bia và tránh nhi m b n , tích t v t li u ph c h p trên b m t cathode ,ng i ta tác đ ng ng th i th rf và th DC vào cathode .

3. nh h ng c a các thông s công ngh n tính ch t màng:

- 3.1 nh h ng c a áp su t t ng
- 3.2 nh h ng c a áp su t riêng ph n
- 3.3 nh h ng c a công su t
- 3.4 nh h ng c a i n áp
- 3.5 nh h ng c a t c phún x
- 3.6 nh h ng c a quá trình tỉ n x lý bia
- 3.7 nh h ng c a b dày màng
- 3.8 nh h ng c a kho ng cách bia
- 3.9 nh h ng c a nhi t

II. CÁC PH NG PHÁP XÁC NH TÍNH CH T C A MÀNG

1. Xác nh c u trúc màng : Dùng nhi u x tia X

2. ánh giá tính chất quang : đo hệ số truyền qua T, hệ số phản xạ R, hệ số hấp thụ bằng cách đo quang năng.

3. Tính chất điện:

Phép đo điện trở bằng phương pháp đo dòng

$$\rho = F2\pi l \frac{U}{I} \text{ với } F : \text{thông số hiệu chỉnh phụ thuộc bề dày màng, khoảng}$$

cách hai điện trở, khoảng cách giữa hai điện trở.



Hình 4 : Thí nghiệm đo điện trở màng mỏng HBKHN

4. ánh giá bám dính

III. THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ

1. Th nghiệm :

Màng ZnO-Ga được phủ trên đế tinh thể bia siêu sạch ($ZnO + 4.4\% \text{ at. Ga}$) nhiệt độ $1500^{\circ}C$ trong không khí. Bia tròn có đường kính 7.6 cm, dày 2.5 mm, đã được cất ở phòng thí nghiệm^[2]. Hệ thống màng là hệ chân không UNIVEX 450 (1 Torr), áp suất nền 3×10^{-6} Torr, áp suất làm việc 3×10^{-3} Torr, lưu lượng khí làm việc Ar (99.999%) là 25 sccm, nhiệt độ nhiệt độ phòng $300^{\circ}C$, công suất phủ RF 200W.

Trước khi phủ màng, thực hiện cấy rả bằng phóng điện plasma trong chân không với dòng 15mA, thế 2000V trong thời gian khoảng 10 phút. Bia và đế bố trí song song nhau với khoảng cách 4.5 cm. Tính chất điện được xác định bằng phép đo điện trở, tính chất quang được xác định bằng phép truyền qua UV-Vis, cấu trúc màng được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (XRD).

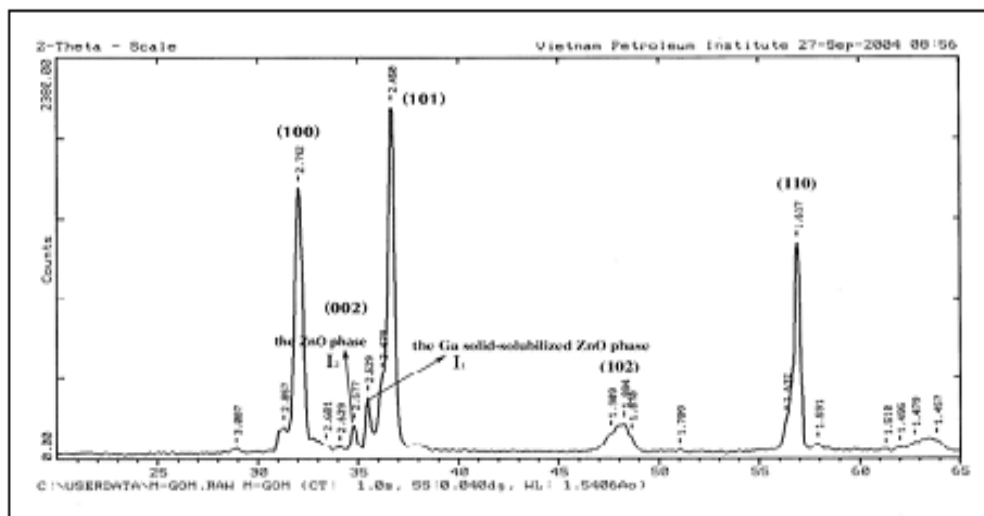
2. Kết quả và bàn luận :

Màng ZnO-Ga là màng bán dẫn loại n, do sự pha tạp donor Ga hay sự hình thành lỗ trống oxy.

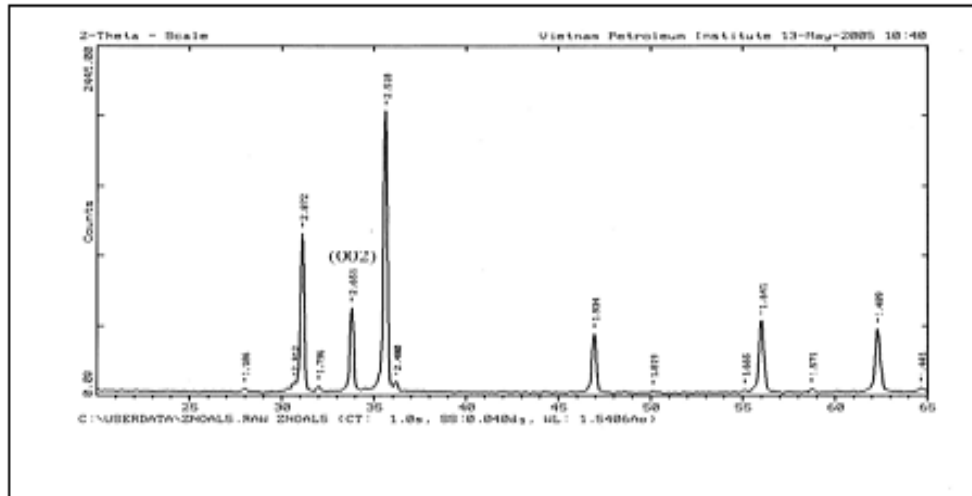
Bảng 1. Màng tạo ở công suất phun xạ RF 200W

| Mẫu | Thời gian (phút) | Độ dày (nm) | Nhiệt độ để sau khi phủ (°C) | Điện trở mặt (Ω) | | $\rho \times 10^{-4}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) | | T (%) |
|-----|------------------|-------------|------------------------------|---------------------------|---------------|--|---------------|-------|
| | | | | tại tâm bia | cách tâm 2 cm | tại tâm bia | cách tâm 2 cm | |
| GR8 | 3 | 350 | 62 | 14.5 | 16 | 5.0 | 5.6 | ~85 |
| GR7 | 5 | 600 | 65 | 7.6 | 8.6 | 4.6 | 5.2 | ~85 |
| GR9 | 7 | 850 | 75 | 4.9 | 5.9 | 4.2 | 5.0 | ~85 |

Ta có thể nói sự khác nhau trong cách bố trí thí nghiệm giữa hai màng ZnO-Al và ZnO-Ga là do sự khác nhau trong bán kính ion tạp chất (Ga^{3+} 0.062nm, Al^{3+} 0.057nm^[3]). Ion Ga khi thay thế Zn trong mạng ZnO sẽ làm mạng có xu hướng co lại (Zn^{2+} 0.083nm), thể hiện trên phổ nhiễu xạ hình 2. Ngược lại tích phân cường độ (002) của pha ZnO hòa tan r n Ga là I₁, cường độ tích phân cường độ (002) của pha ZnO là I₂ thì tỉ lệ I₁/I₂ trong công trình này là 1.51, số liệu tài liệu^[4] ta thấy tho i u kiện có sự hòa tan r n. Do sự hòa tan tốt nên không dễ dàng tạo thành nút trống Schottky, ngược lại Ga khó khuếch tán ra mặt ngoài tinh thể, nh v y bề mặt bia có thể xem như ng nh t hóa học, công thoát i n t trung bình h u nh không i kh p bề mặt bia. Phổ nhiễu xạ bia ZnO + 3.15% at. Al thì không thấy xuất hiện vạch pha I₁, chứng tỏ không có sự hòa tan của Al trong mạng tinh thể ZnO



Hình 2. Phổ nhiễu xạ của bia ZnO-Ga.



Hình 3. Phổ nhiễu xạ của bia ZnO-Al.

Ngoài ra, tính toán cho thấy $r_{Al}/r_{ZnO} = 0.057/0.1625 = 0.35$, tức này nhỏ hơn 0.414 tức là Al chỉ hòa tan xen kẽ vào mạng ZnO. Do đó, trong bia ZnO-Al không có sự hòa tan r n thay thế của Al, phần lớn chúng kết tủa xen kẽ giữa các nút mạng hoặc trên biên hạt. Điều này chứng tỏ rằng, chúng khuếch tán ra mặt ngoài, tích tụ ở mặt ngoài của hạt nên bề mặt của bia không đồng nhất hóa học, chúng tạo thành vật có công thoát khác nhau, trên diện tích vật thể. Nếu công thoát trên bề mặt khác nhau thì giá trị khác nhau và thay đổi.

$$(\phi_{\text{min}} \cdot S \cdot \sqrt{cE}) \gg kT.$$

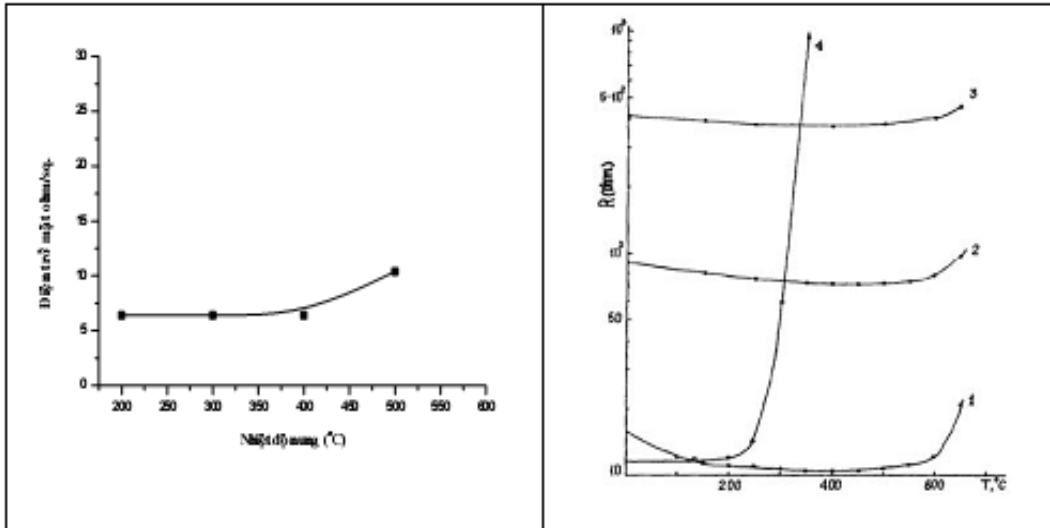
thì mật độ dòng ion âm phát xạ vật có dạng

$$i_{\text{e}} = c\bar{A} \exp\left\{\frac{c(S + \sqrt{cE} - \bar{\phi})}{kT}\right\}$$

$$\bar{A} = NA \sum_{\lambda} f_{\lambda} \exp\left\{\frac{c(\bar{\phi} - \phi_{\lambda})}{kT}\right\}$$

Theo các tài liệu nghiên cứu tham khảo thì nhiệt độ và nhiệt độ màng lên tính chất điện trở nhiệt vào phương pháp tạo màng công nghệ chế tạo màng. Theo [1] đã tạo 3 màng ZnO-Ga có cùng điều kiện tạo màng khác nhau nhiệt độ là: nhiệt độ phòng, 300°C trong chân không và màng 300°C trong không khí, thực nghiệm cho thấy 3 màng có điện trở suất ($\sim 4.6 \times 10^{-4} \text{ cm}$) và cường độ nhiễu xạ (002) là tương đương nhau (chứng tỏ rằng hướng phát xạ magnetron có năng lượng cao). Tính chất điện trở của màng gần như không phụ thuộc vào nhiệt độ. Chế tạo màng ch yếu là hạt nhỏ do sinh ra do sự phân bố donor hoặc do sự hình thành lỗ trống oxy. Màng ZnO-Ga chế tạo bằng phương pháp donor, nên không bền vững trong không khí. Trong khi

ó, màng ZnO-Al do không hoà tan r n thay th t t nên bị n d ng m ng t ng, s hình thành l tr ng oxy nhi u, khi nung trong môi tr ng oxy hoá, s l tr ng oxy gi m nên i n tr su t c a màng t ng m nh khi $T > 200^{\circ}\text{C}$. ki m tra b n nhi t cao, ta t i n hành t o màng ZnO-Ga trên Si, sau ó em nung trong môi tr ng không khí v i th i gian nhi t là 20 phút . th cho th y i n tr m t c a màng ZnO-Ga b t u thay i ít khi nhi t $T > 400^{\circ}\text{C}$.



Hình 5. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi của điện trở mặt của màng ZnO-Ga trên đế Si theo nhiệt độ xử lý trong môi trường không khí.

Hình 6. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi của điện trở theo nhiệt độ xử lý trong môi trường không khí của ZnO-Al (đường cong số 4) [1]

IV. K TLU N :

Màng ZnO-Ga c t o b ng ph ng pháp phún x magnetron có i n tr su t kho ng $4-5 \times 10^{-4}$ cm , truy n qua trung bình vùng kh ki n $T \sim 85\%$. Màng cho tính ch t quang i n t t ngay c khi c phún x nhi t phòng. Tính ch t i n c a màng cho th y màng ít b nh h ng b i s b n phá c a ion âm, c ng nh có b n nhi t t t khi x lý trong môi tr ng không khí, i u này có th lí gi i d a trên bán kính c a ion t p ch t so v i bán kính c a ion nguyên t n n d n n s hoà tan r n thay th t t. Bia- c b trí song song nên v n t c t o màng cao, ng u i n tr t t, t i t ki m v t li u, d dàng ng d ng trong công nghi p.

TÀI LI U THAM KH O

- [1]. Cao Th M Dung, Tr n Cao Vinh, Nguy n H u Chí - Tr ng i h c Khoa H c T Nhiên, HQG – HCM , *nh h ng c a s pha t p Ga lên tính ch t i n c a màng ZnO b ng ph ng pháp phún x magnetron (2007)*
- [2]. Tr n H u Ngh ,Lu n v n th c s (2006)
- [3]. Lê Th M H nh , Lu n v n th c s (2008)
- [4]. J.-E. Sundgren, Structure And Properties Of Tin Coatings, *Thin Solid Films*, (1985).
- [5]. H.K. Pulker, *Coating on Glass*, Elsevier, (1984).
1. Conductive Zinc Oxide Films for Transparent Electrode Applications Prepared by rf Magnetron Sputtering”, *J. Appl. Phys.*, 66 (1989) 2027 - 2031.
 2. M. A. Martinez, J. Herrero and M. T. Gutierrez, “Deposition of Transparent and Conductive Al-doped ZnO Thin Films for Photovoltaic Solar Cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 45 (1997) 75-86.
 3. J. C. Lee, K. H. Kang, S. K. Kim, K. H. Yoon, I. J. Park and J. Song, “RF Sputter Deposition of the High-quality Intrinsic and n-type ZnO Window Layers for Cu(In,Ga)Se₂-based Solar Cell Applications”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 64 (2000) 185 -195.
 4. S. Maniv and A. Zangvil, “Controlled Texture of Reactively rf-sputtered ZnO Thin Films”, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 2787-2792.
 5. N. Croitoru, A. Seidman and K. Yassin, “Some Physical Properties of ZnO Sputtered Films”, *Thin Solid Films*, 150 (1987) 291 -301.
 6. Y. Igasaki and H. Saito, “The Effects of Deposition Rate on the Structural and Electrical Properties of ZnO:Al Films Deposited on (110) Oriented Sapphire Substrates”, *J. Appl. Phys.*, 70 (1991) 3613-3619.
 7. J. H. Jou and M. Y. Han, “Substrate Dependent Internal Stress in Sputtered Zinc Oxide Thin Films”, *J. Appl. Phys.*, 71 (1992) 4333-4336.

8. K. B. Sundaram and A. Khan, "Characterization and Optimization of Zinc Oxide Films by r.f. Magnetron Sputtering", *Thin Solid Films*, 295 (1997) 87-91.
9. P. S. Reddy, G. R. Chetty, S. Uthanna, B. S. Naidu and P. J. Reddy, "Optical Properties of Spray Deposited ZnO Films, *Solid State Commun.* 77 (1991) 899-901.
10. F. D. Paraguay, W. L. Estrada, D. R. N. Acosta, E. Andrade and M. Yoshida, "Growth, Structure and Optical Characterization of High Quality ZnO Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis", *Thin Solid Films*, 350 (1999) 192-202.
11. M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila and R. Gavrilă, "Optical and Structural Investigation of ZnO Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition (CVD)", *Thin Solid Films* 403-404 (2002) 485-488.
12. J. S. Kim, H. A. Marzouk, P. J. Reucroft and C. E. Hamrin, "Characterization of High Quality c Axis Oriented ZnO Thin Films Grown by Metal Organic Chemical Vapor Deposition Using Zinc Acetate as Source Material", *Thin Solid Films*, 217 (1992) 133-137.
13. C. R. Gorla, N. M. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wra back and H. Shen, "Structural, Optical, and Surface Acoustic Wave Properties of Epitaxial ZnO Films Grown on (012) Sapphire by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", *J. Appl. Phys.*, 85 (1999) 2595-2602.
14. Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi and H. Watanabe, "Hetero-epitaxial Growth of ZnO Thin Films by Atmospheric Pressure CVD Method", *J. Cryst. Growth*, 221 (2000) 431-434.
15. R. Ondo-Ndong, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, A. Giani and A. Foucaran, "Structural Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by r.f. Magnetron Sputtering", *Mater. Sci. & Eng. B*, 97 (2003) 68-73.
16. K. Yasui, N. Ninagawa and T. Akahane, "Improvement of the Crystallinity of 3C -SiC Films by Lowering the Electron Temperatures in Afterglow Plasma Region Using Triode Plasma CVD", *J. Electron. Mater.*, 26 (1997) 178-182.
17. K. Yasui, N. V. Phuong, Y. Kuroki, M. Takata and T. Akahane, "Improvement in Crystallinity of ZnO Films Prepared by rf Magnetron Sputtering with Grid Electrode", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 (2005) 684-687.
18. E. Burstein, "Anomalous Optical Absorption Limit in InSb", *Phys. Rev.*, 93 (1986) 632-633.