

KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA ĐỒNG PHA TẠP INDIUM, GALLIUM VÀ HYDRO LÊN CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT ĐIỆN VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG MỎNG ZnO ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON DC

NGUYỄN CÔNG HỢI

BPQL Khu TH-TN, Đại học An Giang, Tỉnh An Giang

NGUYỄN HỮU TRƯƠNG, TRẦN CAO VINH

PTN. Vật liệu Kỹ thuật cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM.

Ngày nhận bài: 9/1/2019 - Ngày gửi phản biện: 15/1/2019

Tóm tắt

Màng mỏng HIGZO được chế tạo từ bia gốm ZnO đồng pha tạp 3 nguyên tố Ga, In và H trên đế thủy tinh bằng phương pháp phun xạ magnetron DC, với hàm lượng tạp chất In thay đổi (0.05 - 0.1) at.%, Ga (0.05 - 0.35) at.% và tỉ lệ áp suất khí riêng phần $H_2/(Ar+H_2)$ từ (0% - 3.5%). Tính chất điện, cấu trúc tinh thể, đặc biệt là độ linh động điện tử phụ thuộc rất lớn vào hàm lượng pha tạp Ga, In và khí H_2 sử dụng trong quá trình chế tạo. Kết quả cho thấy màng mỏng thu được từ bia ZnO đồng pha tạp 0.1 at.% Ga và 0.05 at.% In, ở nhiệt độ đế 100°C và tỉ lệ khí $H_2/(H_2+Ar) = 3.5%$ (HIZO) cho kết quả tốt nhất. Độ linh động điện tử thu được đạt 50 cm^2/Vs , cao hơn nhiều so với màng IGZO ở các tỉ lệ pha tạp khác và so với màng IZO khi chưa pha tạp khí H_2 . Điện trở suất và điện trở mặt của màng với độ dày 1000 nm lần lượt là $\rho = 4.4 \times 10^{-4} \Omega cm$ và $R_s = 4.3 \Omega/\square$, độ truyền qua trung bình trong khoảng bước sóng 400 - 1100 nm là 81%.

Từ khóa: Màng mỏng ZnO, đồng pha tạp, phun xạ magnetron.

Abstract

HIGZO thin films are prepared from ceramic ZnO target co-doping 3 elements Ga, In and H on glass substrates by dc magnetron sputtering, with varying impurity contents: In (0.05 - 0.1) at.%, Ga (0.05 - 0.35) at.% and partial pressure ratio $H_2/(Ar+H_2)$ from (0% - 3.5%). The electrical properties, crystalline structure, especially electron mobility depend strongly on the impurities content during deposition process. As a result, the thin films obtained from 0.1 at.% Ga and 0.05% at.% In co-doped ZnO target, at substrate temperature of 100°C and $H_2/(H_2+Ar) = 3.5%$ (HIGZO) showed the best results. The electron mobility of 50 cm^2/Vs was much higher than that of IGZO film and IZO film without H_2 . The resistivity and sheet resistances of the films with thickness of 1000 nm were $\rho = 4.4 \times 10^{-4} \Omega cm$ and $R_s = 4.3 \Omega/\square$, the average transmittance in the range of 400 - 1100 nm was 81%.

Key words: ZnO thin films, co-doping, magnetron sputtering.

1. Đặt vấn đề

Màng mỏng dẫn điện trong suốt trên nền ZnO pha tạp được ứng dụng rộng rãi trong các thiết bị quang điện tử như màn hình hiển thị phẳng, điốt phát quang (LED), pin mặt trời nhờ vào độ trong suốt cao, không độc hại, giá thành thấp và bền trong môi trường plasma hydro. Tuy nhiên, màng ZnO thuần có điện trở suất cao do nồng độ hạt tải thấp. Để cải thiện độ dẫn điện, các nguyên tố nhóm III(A) như Al, Ga, In^[7, 8] thường được sử dụng để pha tạp. Ngoài ra, tạp chất hydro cũng đã được chứng minh vừa cung cấp hạt tải, vừa thụ động hóa các sai hỏng trong cấu trúc màng ZnO làm độ linh động điện tử tăng đáng kể^[4]. Tuy nhiên, do bán kính ion In³⁺ (0.81Å) và độ dài liên kết cộng hóa trị In-O (2.1Å) lớn hơn bán kính ion Zn²⁺ (0.74Å) và Zn-O (1.97Å), trong khi, Ga³⁺ (0.62Å) và Ga-O (1.92Å) nhỏ hơn Zn²⁺ và Zn-O. Khi Ga hoặc In tham gia vào mạng ZnO, làm biến dạng cấu trúc mạng tinh thể, đồng thời nồng độ hạt tải tăng do sự đóng góp điện tử của tạp chất, đây chính là nguyên nhân làm giảm độ linh động cũng như độ truyền qua của màng. Dựa vào đặc tính trên, chúng tôi tiến hành đồng pha tạp cả ba nguyên tố In, Ga và H, với mong muốn có sự kết hợp hài hòa giữa các tạp chất vào mạng ZnO, cho cấu trúc tinh thể tốt hơn, từ đó cải thiện độ dẫn điện đồng thời vẫn đảm bảo độ trong suốt cao.

Trong nghiên cứu này, màng HIGZO được lắng đọng trên đế thủy tinh bằng phương pháp phun xạ magnetron DC với tỉ lệ pha tạp khác nhau. Ảnh hưởng của tỉ lệ pha tạp lên cấu trúc, tính chất điện và tính chất quang của màng HIGZO được nghiên cứu chi tiết.

2. Thực nghiệm

Màng HIGZO được lắng đọng trên đế thủy tinh (Marienfeld, Germany) với độ dày 1000nm, nhiệt độ đế 100°C từ các bia gồm IGZO pha tạp theo tỉ lệ trong bảng 1. Trước khi lắng đọng, đế thủy tinh được đánh siêu âm lần lượt với xà phòng, acetone và nước cất hai lần. Khoảng cách bia - đế 5 cm, áp suất nền 4.05x10⁻⁶ torr, áp suất làm việc 5x10⁻³ torr, công suất phun xạ 60W và tỉ lệ H₂/(H₂+Ar) 3,5% được cố định trong nghiên cứu này.

Bảng 1. Bia gồm ZnO pha tạp In₂O₃ và Ga₂O₃ với tỉ lệ phần trăm nguyên tử khác nhau.

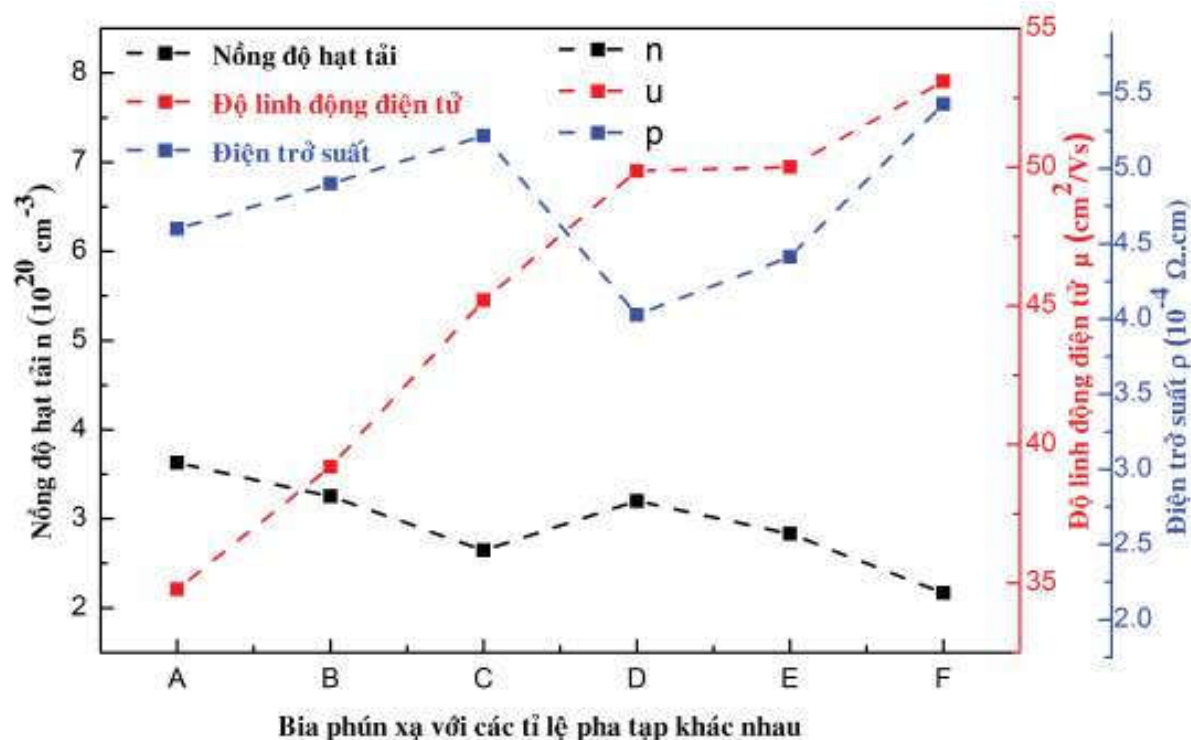
Tỷ lệ pha tạp In ₂ O ₃ và Ga ₂ O ₃ vào ZnO						
Tên bia	A	B	C	D	E	F
% In	0.10			0.05		
% at Ga	0.35	0.25	0.15	0.15	0.10	0.05

Sau khi chế tạo, chúng tôi dùng phương pháp Stylus (Dektak 6M) để xác định độ dày màng. Tính chất điện được khảo sát bằng phép đo Hall (Ecopia HMS-3000) và phương pháp bốn mũi dò. Hệ UV-Vis (Jasco V-530) được dùng để xác định một số tính chất quang trong khoảng bước sóng từ 340-1100nm. Cấu trúc và độ tinh thể được xác định thông qua phổ nhiễu xạ tia X, bằng cách sử dụng hệ D8 ADVANCE-BRUKER với bức xạ CuK α ($\lambda = 0.1542$ nm).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Tính chất điện của màng mỏng HIGZO

Nồng độ hạt tải, độ linh động và điện trở suất của các màng HIGZO phụ thuộc vào hàm lượng pha tạp In và Ga được thể hiện trong hình 1.



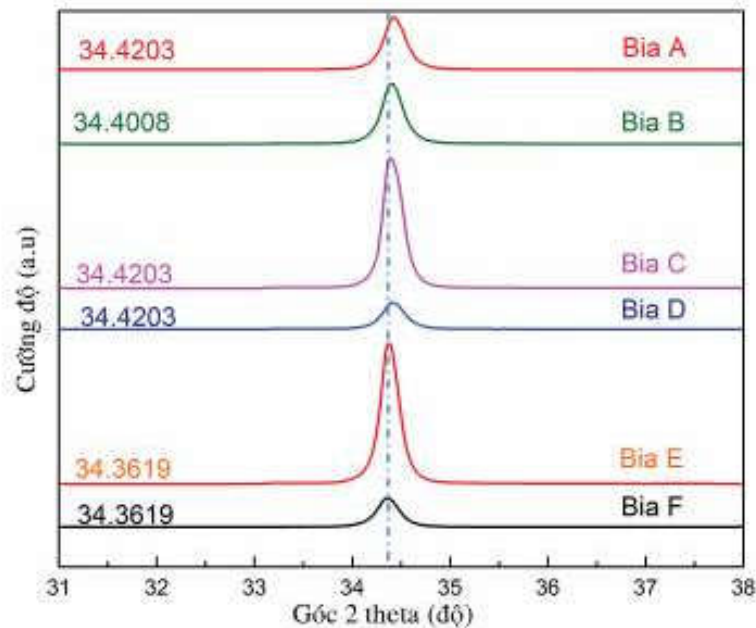
Hình 1: Sự phụ thuộc của nồng độ hạt tải, độ linh động và điện trở suất vào hàm lượng tạp chất.

Từ hình 1 cho thấy khi giảm hàm lượng Ga, nồng độ hạt tải có xu hướng giảm, trong khi đó độ linh động điện tử tăng tương ứng. Báo cáo trước đây^[2] cũng cho thấy, đối với các màng điện cực truyền qua (TCOs) nói chung và đối với màng ZnO pha tạp nói riêng, nồng độ hạt tải trong màng được đóng góp từ hai nguồn chính: từ các sai hỏng hoặc khuyết tật mạng (intrinsic defects) như khuyết oxy (oxygen vacancies) hoặc các vị trí kim loại xen kẽ (metal-interstitials) và từ sự thay thế vào vị trí Zn của các nguyên tử tạp chất hóa trị III (như In, Ga, Al, B...). Trong khi đó, độ linh động của điện tử bị ảnh hưởng bởi các cơ chế tán xạ như: tán xạ biên hạt, tán xạ ion tạp chất, tán xạ do dao động mạng, tán xạ điện tử tự do. Thông qua sự thay đổi về nồng độ hạt

tải và độ linh động có thể thấy, sự thay đổi tỷ lệ tạp chất In và Ga đã có ảnh hưởng nhất định đến khả năng sinh điện tử tự do của các donor cũng như sự cải thiện độ linh động của điện tử của màng.

3.2. Cấu trúc của màng HIGZO

Phổ XRD của các màng HIGZO phụ thuộc vào hàm lượng In và Ga pha tạp được thể hiện trong hình 2. Tất cả các màng đều phát triển ưu tiên theo mặt mạng (002), vuông góc với đế. Ngoài ra không phát hiện bất kỳ đỉnh nào liên quan đến hợp chất In_2O_3 hoặc Ga_2O_3 . Điều này chứng tỏ Ga^{3+} và In^{3+} đã thay thế vào vị trí Zn^{2+} hoặc các ion của chúng chiếm các vị trí xen kẽ trong ZnO hay bị cô lập tại các vùng phi tinh thể ở biên hạt hình thành liên kết Ga-O và In-O^[9, 10].



Hình 2: Phổ XRD của các màng HIGZO theo tỷ lệ pha tạp.

Kích thước trung bình tinh thể (D) và quãng đường tự do trung bình của điện tử (MFP) trong bảng 2 được tính toán từ FWHM của đỉnh nhiễu xạ (002) sử dụng công thức Debye-Scherrer^[1].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Trong đó D , λ , β và θ lần lượt là kích thước trung bình tinh thể, bước sóng tia X (1.5418Å), FWHM tính bằng radian và góc nhiễu xạ Bragg.

$$\text{Và } [5] \text{ MFP} = \frac{h}{2\pi e} (3\pi^2 n)^{1/3} \mu \quad (2)$$

Trong đó, h là hằng số Planck, e là điện tích nguyên tố (với $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$), n là nồng độ hạt tải và μ là độ linh động điện tử.

Từ kết quả trong bảng 2 cho thấy, tất cả các màng có độ kết tinh tốt với kích thước tinh thể khá lớn và độ chênh lệch không nhiều giữa các màng. Xét về mối liên hệ với độ linh động trong hình 1, có thể thấy rằng quy luật thay đổi độ linh động không tương đồng với quy

luật thay đổi kích thước tinh thể của các màng HIGZO khi tỷ lệ pha tạp thay đổi.

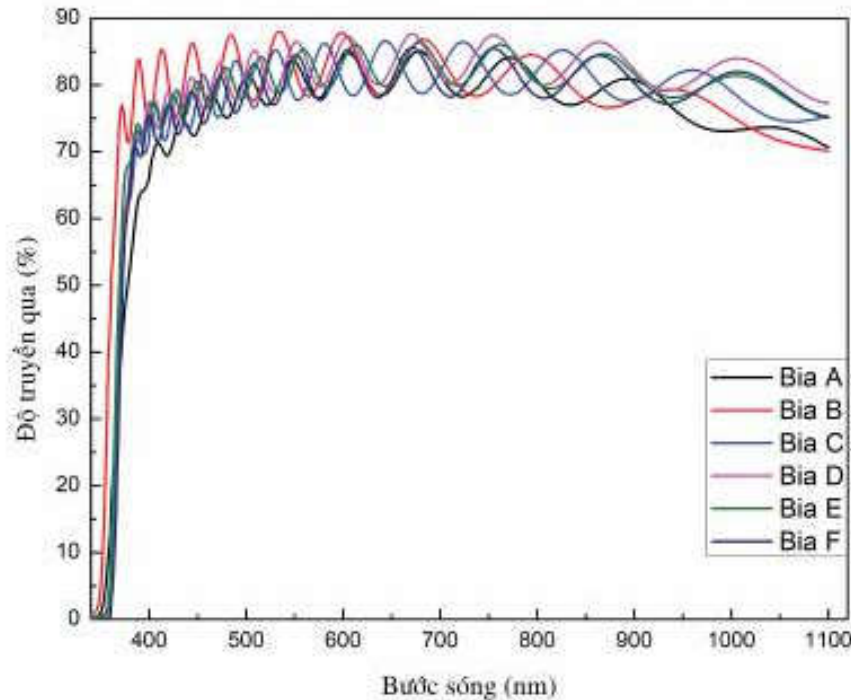
Bảng 2: Kích thước trung bình tinh thể và quãng đường tự do trung bình điện tử.

Mẫu	A	B	C	D	E	F
D (nm)	31.0	37.5	31.1	37.3	33.0	32.4
MFP (nm)	5.0	5.5	5.9	7.4	6.6	6.5

Bên cạnh đó quãng đường tự do trung bình của điện tử (MFP) nhỏ hơn nhiều so với kích thước tinh thể. Do đó, độ linh động của điện tử trong màng HIGZO ít bị chi phối bởi cơ chế tán xạ biên hạt. Thông thường đối với vật liệu TCOs, sự biến thiên độ linh động điện tử liên hệ mật thiết với sự thay đổi trong cấu trúc tinh thể của màng. Chúng tôi cho rằng sự tăng độ linh động là do cơ chế tán xạ tạp chất ion trong màng giảm, sự tán xạ này xảy ra chủ yếu bên trong hạt tinh thể (nội tinh thể) được quyết định bởi các sai hỏng và tạp chất.

3.3. Độ trong suốt của màng HIGZO

Độ truyền qua của các màng HIGZO trong vùng khả kiến và cận hồng ngoại được thể hiện trong hình 3.



Hình 3: Độ truyền qua của các màng HIGZO trong vùng bước sóng 340 -1100nm.

Độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến và hồng ngoại gần của đa số các màng đều trên 80%. Thêm vào đó, sự dịch chuyển bờ hấp thụ về phía bước sóng ngắn theo hiệu ứng Burstein-Moss [3, 6] phù hợp với giá trị nồng độ hạt tải thu được của các màng, như kết quả đã được thể hiện trong bảng 1. Nói cách khác, vị trí mức Fermi E_F của các màng có nồng độ hạt tải lớn bị dịch vào trong vùng dẫn khiến độ rộng vùng cấm quang học của màng được mở rộng do sự lấp đầy một phần đáy vùng dẫn của các electron.

Từ kết quả phổ truyền qua có thể thấy, với hàm lượng nhỏ tạp chất In và Ga pha tạp có ảnh hưởng lớn đến tính chất điện và cấu trúc, nhưng lại không ảnh hưởng nhiều đến độ truyền qua của màng.

4. Kết luận

Ảnh hưởng của việc đồng pha tạp In và Ga lên một số tính chất điện, tính chất quang và cấu trúc của màng HIGZO đã được nghiên cứu. Tất cả các màng đều phát triển ưu tiên theo mặt mạng (002) đặc trưng cho cấu trúc hexagonal wurtzite của ZnO. Kết quả phân tích cấu trúc tinh thể và một số tính chất quang phù hợp với tính chất điện của màng, với tỉ lệ đồng pha tạp 0.1 at.% Ga và 0.05 at.% In, ở nhiệt độ đế 100°C và tỉ lệ khí $H_2/(H_2+Ar) = 3.5\%$ (HIGZO) cho kết quả tốt nhất. Độ linh động điện tử đạt 50 cm^2/Vs , điện trở suất và điện trở mật của màng với độ dày 1000 nm lần lượt là $\rho = 4.4 \times 10^{-4} \Omega cm$ và $R_s = 4.3 \Omega/\square$, độ truyền qua trung bình trong khoảng bước sóng 400 - 1100 nm là 81%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. [1] V. K. Jayaraman, A. M. Álvarez, Y. M. Kuwabara, and Y. J. M. S. i. S. P. Koudriavstev, (2016) "Effect of co-doping concentration on structural, morphological, optical and electrical properties of aluminium and indium co-doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis," 47, 32-36.
2. [2] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, and H. Morkoç, (2010) "Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices," *Superlattices and Microstructures*, 48, 458-484.
3. [3] Y. Liu, Y. Li, and H. Zeng, (2013) "ZnO-based transparent conductive thin films: doping, performance, and processing," *Journal of Nanomaterials*, 2013.
4. [4] Y. R. Park, J. Kim, and Y. S. Kim, (2009) "Effect of hydrogen doping in ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, 255, 9010-9014.
5. [5] D. P. Pham, H. T. Nguyen, B. T. Phan, S. Maenosono, and C. V. Tran, (2015) "Influence of addition of indium and of post-annealing on structural, electrical and optical properties of gallium-doped zinc oxide thin films deposited by direct-current magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, 583, 201-204.
6. [6] M. Saha, S. Ghosh, V. D. Ashok, and S. De, (2015) "Carrier concentration dependent optical and electrical properties of Ga doped ZnO hexagonal nanocrystals," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 16067-16079.
7. [7] K. U. Sim, S. W. Shin, A. Moholkar, J. H. Yun, J. H. Moon, and J. H. Kim, (2010) "Effects of dopant (Al, Ga, and In) on the characteristics of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering system," *Current Applied Physics*, 10, S463-S467.
8. [8] X. Wang, X. Zeng, D. Huang, X. Zhang, and Q. Li, (2012) "The properties of Al doped ZnO thin films deposited on various substrate materials by RF magnetron sputtering," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23, 1580-1586.
9. [9] W. Yang *et al.*, (2009) "Room-temperature deposition of transparent conducting Al-doped ZnO films by RF magnetron sputtering method," *Applied Surface Science*, 255, 5669-5673.
10. [10] Z. You and G. Hua, (2012) "Electrical, optical and microstructural properties of transparent conducting GZO thin films deposited by magnetron sputtering," *Journal of Alloys and Compounds*, 530, 11-17.