

CHẾ TẠO MÀNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT ZnO:Ti ĐỂ NÂNG CAO ĐỘ DẪN ĐIỆN CỦA MÀNG

Hồ Văn Bình⁽¹⁾, Lê Vũ Tuấn Hùng⁽¹⁾, Nguyễn Thị Ngọc Nhiên⁽¹⁾, Huỳnh Thành Đạt⁽²⁾,
 Dương Ái Phương⁽¹⁾, Lê Văn Hiếu⁽¹⁾

(1) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(2) ĐHQG-HCM

TÓM TẮT: *Màng ZnO:Ti được chế tạo trên đế thủy tinh từ các bia gồm ZnO pha tạp với nồng độ Ti khác nhau và bằng phương pháp phun xạ magnetron DC. Kết quả thực nghiệm cho thấy đây là các màng trong suốt dẫn điện với độ truyền qua khá cao. Với nồng độ pha tạp Ti thích hợp (~1.5% Ti), ta có thể làm gia tăng độ dẫn điện của màng. Độ truyền qua của màng và độ rộng vùng cấm E_g của màng có thể xác định bằng phương pháp đo truyền qua UV-Vis, cấu trúc màng được xác định bằng nhiễu xạ tia X, độ dẫn điện của màng được xác định bằng phương pháp 4 đầu dò, và độ mập mô bề mặt của màng được xác định bằng phương pháp đo AFM.*

Từ khóa: *nồng độ, độ dẫn điện, bia.*

1. GIỚI THIỆU:

Màng ZnO loại n được xem là loại màng oxide dẫn điện trong suốt (TCO) và thường được dùng để thay thế màng ITO. Nó có độ rộng vùng cấm lớn khoảng 3.3 eV, điện trở của màng khá thấp khoảng $10^{-6} \Omega m$, hệ số hấp thụ của màng trong vùng khả kiến khoảng $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ [1]. Tuy vậy, màng ZnO pha tạp vẫn còn là lĩnh vực nghiên cứu mới mẻ và còn đang tiếp tục phát triển. Các màng pha tạp thường tập trung vào các nguyên tố pha tạp nhóm IIIA như là Al, Ga, In, và các nguyên tố nhóm IA như Li, Ni.

Trong báo cáo này chúng tôi chú trọng vào nguyên tố pha tạp Ti. Do khi pha tạp Ti vào màng ZnO, ion Ti^{4+} sẽ thay thế cho ion Zn^{2+} dẫn đến làm gia tăng nồng độ hạt tải tự do trong màng và tính chất dẫn điện của màng được cải thiện nhiều hơn. Ngoài ra, màng ZnO:Ti được tạo trên đế thủy tinh có nhiều ứng dụng trong tế bào quang điện, chất lân quang xanh, các loại cảm biến khí, màng hình hiển thị phẳng...

2. THỰC NGHIỆM:

Bia gồm được chế tạo từ bột ZnO và TiO_2 , trộn với các tỷ lệ khác nhau, sau đó nghiền trong 4h với nước cất, và được ép trong khuôn vuông cạnh 8.5cm với áp lực 400 kg/cm^2 . Mẫu ép được nung ở nhiệt độ 1350°C ủ nhiệt trong 3 giờ sẽ thiêu kết lại và cho sản phẩm bia gồm ZnO – TiO_2 (ZnO:Ti). Mẫu bia thu được có độ nén chặt khá tốt khoảng 91% đạt yêu cầu để chế tạo màng (độ nén chặt của bia là tỷ số giữa khối lượng riêng của bia với khối lượng riêng của vật liệu khối).

Đế thủy tinh được xử lý bằng axit HF 10% để loại bỏ các chất bẩn, sau đó được rửa qua với axeton và nước cất, sấy khô với không khí. Xử lý bề mặt đế bằng plasma phóng điện khí.

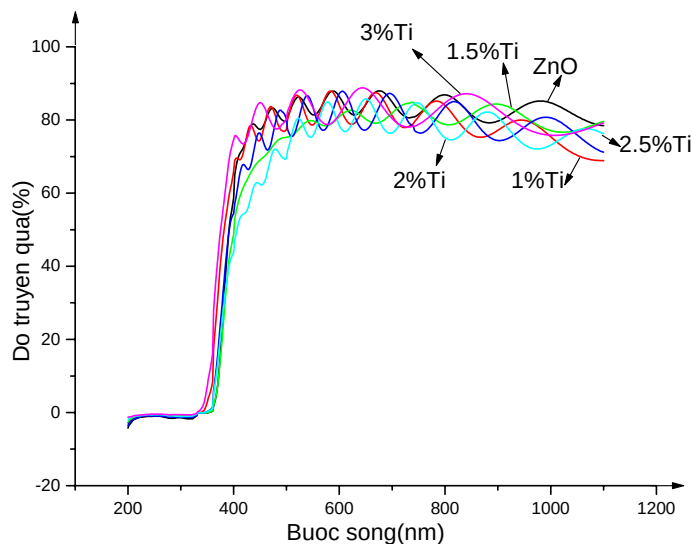
Chúng tôi tạo các màng ZnO:Ti trên đế thủy tinh bằng phương pháp phun xạ magnetron d.c từ bia gồm ZnO:Ti, với cùng các thông số chế tạo tối ưu. Tính chất quang của màng được khảo sát bằng phương pháp đo UV-VIS, cấu trúc màng được xác định bằng nhiễu xạ X-Ray,

độ mấp mô bề mặt (RMS) xác định bằng phương pháp AFM, độ dẫn điện của màng được xác định bằng phương pháp bốn đầu dò, bề dày của màng được đo bằng phương pháp stylus.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN:

3.1 Khảo sát tính chất quang của màng:

Các màng ZnO:Ti được chế tạo với các thông số như nhau. Áp suất làm việc $P=10^{-3}$ torr; dòng phún xạ: $I=0.2A$; khoảng cách giữa bia và đế: $h=5cm$; khí Ar = 100%, thời gian phún xạ $t=21$ phút; hiệu điện thế $U=310-350$ V, nhiệt độ đế $T_s=170^{\circ}C$.



Hình 1. Phổ truyền qua của các màng ZnO:Ti với nồng độ pha tạp 1% wt TiO₂, 1.5% wt TiO₂, 2% wt TiO₂, 2.5% wt TiO₂, 3% wt TiO₂.

Từ hình 1, ta nhận thấy độ truyền qua của các màng khá cao gần 90% trong vùng khả kiến và hồng ngoại gần. Các màng được chế tạo đều trong suốt.

Chúng tôi đã dùng phương pháp đo bề dày Stylus để xác định bề dày của các màng, đồng thời dùng phương pháp Swanepole để xác định chiết suất cũng như bề dày của chúng như trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Độ dày, chiết suất và độ rộng vùng cấm của các màng ZnO:Ti

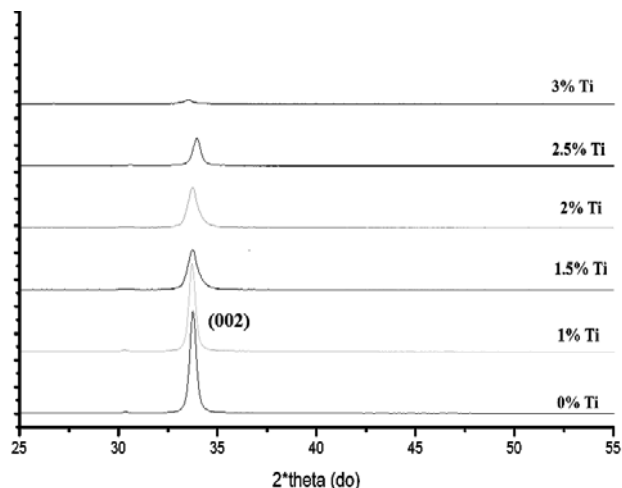
Mẫu	ZnO 0%Ti	ZnO:Ti 1%Ti	ZnO:Ti 1.5%Ti	ZnO:Ti 2%Ti	ZnO:Ti 2.5%	ZnO:Ti 3%Ti
Độ dày màng d(nm)	700	750	740	700	720	600
Chiết suất màng (n)	1.79	1.81	1.89	1.85	1.87	1.78
Năng lượng vùng cấm Eg(eV)	3.34	3.33	3.30	3.31	3.34	3.40

Từ bảng 1, Ta nhận thấy độ rộng vùng cấm của màng ZnO:Ti (1.5%) là nhỏ nhất, hiện tượng này các nhà khoa học gọi là dịch chuyển đỏ. Theo tác giả Jeng-Lin Chung [8], do sự khác biệt về cấu hình điện tử giữa Ti [Ar]3d²4s² và Zn [Ar]3d¹⁰4s², nguyên tử Ti thay thế Zn

trong mạng tinh thể, làm cho các điện tử liên kết yếu với nguyên tử, làm gia tăng mật độ electron tự do, dẫn đến vùng năng lượng bị pha tạp và mở rộng ra, tiến tới bờ vùng dẫn.

3.2 Khảo sát cấu trúc màng ZnO:Ti:

Chúng tôi tiến hành chụp nhiễu xạ tia X các mẫu đã tạo ra ở trên, kết quả được trình bày dưới đây:



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của màng ZnO và các màng ZnO:Ti, phún xạ cùng điều kiện ở trên.

Qua hình phổ nhiễu xạ tia X trên hình 2, ta nhận thấy cấu trúc tất cả các màng đều định hướng theo mặt mạng (002) và có cấu trúc hexagonal wurtzite và không xuất hiện đỉnh phổ của TiO_2 hay Zn_2TiO_4 . Điều này chứng tỏ nguyên tử Ti đã được thay thế hoàn toàn nguyên tử Zn trong mạng nguyên tử. Tuy vậy nếu nồng độ Ti trong màng quá cao, có thể làm giảm cấu trúc của màng. Kết quả thu được cũng phù hợp với các kết quả nghiên cứu của tác giả J.J.Lu [17].

Ta có thể nhận thấy sự thay đổi cấu trúc màng một cách trực quan hơn qua phép đo độ mấp mô bề mặt AFM như trong hình 3 và hình 4 sau đây



Hình 3. Ảnh AFM của màng ZnO - độ mấp mô bề mặt khoảng 9.7 nm.



Hình 4. Ảnh AFM của màng ZnO: Ti (3%) - độ mấp mô bề mặt khoảng 4.5 nm

Từ các hình 3 và hình 4, ta nhận thấy độ mấp mô bề mặt cũng như kích thước hạt của màng pha tạp (3%) giảm rõ rệt khi so với màng ZnO không pha tạp. Điều này cũng khá phù hợp với kết quả chụp nhiễu xạ tia X đã trình bày ở trên.

3.3 Khảo sát độ dẫn điện của màng hợp chất ZnO:Ti :

Với các màng ZnO và ZnO:Ti chế tạo ở trên, chúng tôi khảo sát điện trở suất của chúng bằng phương pháp 4 đầu dò, kết quả thu được như trong bảng 2 dưới đây:

Bảng 2: Bảng số liệu điện trở suất và độ dày các màng

Mẫu	ZnO 0%Ti	ZnO:Ti 1%	ZnO:Ti 1.5%	ZnO:Ti 2%	ZnO:Ti 2.5%	ZnO:Ti 3%
Độ dày (nm)	700	750	740	700	720	600
Điện trở suất $\Omega\text{cm}\times 10^{-3}$	10.04	8.03	3.15	5.88	7.3	30.35

Từ kết quả bảng 2, ta nhận thấy điện trở suất của màng ZnO:Ti nhỏ nhất khi nồng độ pha tạp Ti là 1.5%, do nguyên tử Ti thay thế vị trí nguyên tử Zn trong cấu trúc mạng làm gia tăng số điện tử tự do và do đó độ dẫn điện của màng được cải thiện. Tuy nhiên với nồng độ pha tạp Ti cao hơn 1.5% thì điện trở suất của màng lại có khuynh hướng gia tăng (độ dẫn điện giảm) do số nguyên tử Ti dư thừa (không kết mạng) gây cản trở sự phát triển tinh thể và độ dẫn điện.

Kết quả này cũng khá phù hợp với kết quả của các tác giả khác, chẳng hạn như tác giả Yang- Ming Lu [9], khi chế tạo màng ZnO:Ti bằng phương pháp phún xạ magnetron đồng thời (co-sputtering), màng dẫn điện tốt nhất khi nồng độ Ti pha tạp 2.5% là $3.78\times 10^{-2}\Omega\text{cm}$. Hay tác giả J.J. Lu [17], chế tạo bằng phương pháp phún xạ r.f và d.c, kết quả thu được là màng dẫn điện tốt nhất có điện trở suất là $3.82\times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ với nồng độ Ti pha tạp là 1.3%.

4. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN:

Sau quá trình thực nghiệm chế tạo màng ZnO:Ti dẫn điện trong suốt từ bia gốm tự tạo, chúng tôi nhận thấy:

- Các màng ZnO:Ti đều trong suốt, có độ truyền qua khá cao trong vùng khả kiến và hồng ngoại gần khoảng 90%. Với nồng độ pha tạp Ti là 1.5%, độ rộng vùng cấm của màng giảm xuống còn 3.3 eV.
- Các màng đều có cấu trúc hexagonal wurtzite, định hướng mạnh (002). Khi nồng độ tạp Ti gia tăng, cấu trúc tinh thể sẽ giảm dần.

- Do sự thay thế Ti^{4+} cho Zn^{2+} trong mạng làm gia tăng các hạt tải tự do, các màng pha tạp có nồng độ thích hợp đã cải thiện đáng kể tính chất dẫn điện của màng. Cụ thể trong nghiên cứu này, màng ZnO:Ti với nồng độ Ti là 1.5% là thích hợp nhất.

Các kết quả thu được khá phù hợp với các công trình nghiên cứu ở nước ngoài, nó có thể làm cơ sở để chúng tôi tiếp tục nghiên cứu các tính chất dẫn điện của màng ZnO pha tạp bán dẫn loại n và loại p.

STUDYING THE TRANSPARENT AND ELECTRICAL PROPERTIES OF ZnO:Ti THIN FILM WHICH IS PREPARED BY DC MAGNETRON SPUTTERING

Ho Van Binh⁽¹⁾, Le Vu Tuan Hung⁽¹⁾, Nguyen Thi Ngoc Nhen⁽¹⁾, Huynh Thanh Đạt⁽²⁾,
Duong Ai Phuong⁽¹⁾, Le Van Hieu⁽¹⁾

(1) University of Science, VNU-HCM

(2) VNU-HCM

ABSTRACT: *The Ti-doped ZnO films were deposited onto glass substrates from ceramic targets ZnO with various Ti concentrations using a DC magnetron sputtering. The experimental results show that all thin films are transparent and conductive oxide films. with the appropriate Ti concentration (~ 1.5% Ti), the conductance of films can be improved. Optical characteristics of thin films was determined by UV-Vis spectroscopy. The thickness of thin films was measured by Stylus method. The electrical resistivity was measured by four-point probe, and the roughness of films was determined by AFM.*

Keywords: *doped, concentration, conductance, target.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S. Goldsmith, 2006, "Filtered vacuum are deposition of undoped and doped ZnO thin films: Electrical, optical, and structural properties," Surface and Coatings Technology 201, pp 3993-3999.
- [2]. Da Young Yang, 2008, "Properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films sputtered in different gases," Applied Surface Science 254, 2146-2149.
- [3]. Wen Chen, 2007, "Influence of doping concentration on the properties of ZnO:Mn thin films by sol-gel method," Vacuum 81, p.894-898.
- [4]. Hu -Jie-Jin, 2004, "Unidirectional variation of lattice constants of Al-n codoped ZnO films by RF magnetron sputtering," Applied Surface Science 254, p.2207-2210.
- [5]. L. El Mir, 2007, "Preparation and characterization of n type conductive (Al, Co) co-doped ZnO thin films deposited by sputtering from aerogel nanopowders," Applied Surface Science 254, p.570-573.
- [6]. Mtsui, 2004, "Thermal stability of electrical resistance of (ZnO:Ga,Y)/(ZnO:Ga)/(ZnO:Ga,Y) multilayers for electrically heated windows," Vacuum 74, p.747-751.

- [7]. Loren Wellington Rieth, 2001, "*Sputter deposition of ZnO thin films*," luận văn tiến sĩ trường Đại Học Florida.
- [8]. Jeng-Lin Chung, 2008, "*The influence of titanium on the properties of zinc oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering*," Applied Surface Science 254, pp 2615-2620.
- [9]. Yang-Ming Lu, 2004, "*Improving the conductance of ZnO thin films by doping with Ti*," Thin Solid Films 447-448, pp 56-60.
- [10]. H. Takikawa, K. Kimura, R. Miyano, 2000, *Thin Solid Films* 377-378, pp 74
- [11]. R. Miyano, K. Kimura, K. Izumi, H. Takikawa, 2000, *Vacuum* 59, 159.
- [12]. X.L. Xu, S.P. Lau, J.S.Chen, G.Y. Chen, B.K. Tay, 2001, *Growth* 223, 201.
- [13]. Y.G. Wang, S.P. Lau, H.W. Lee, S.F. Yu, B.K. Tay, X.H. Zhang, K.Y. Tse, H.H. Hng, 2001, *J. Appl. Phys.* 94 1597.
- [14]. T. David, S. Goldsmith, R.L. Boxman, 2004, *Thin Solid Films* 447-448, pp 61.
- [15]. H.W. Lee, S.P. Lau, Y.G.Wang, B.K. Tay, H.H. Hng, 2004, *Thin Solid Films* 458, pp 15.
- [16]. T. David, S. Goldsmith, R.L. Boxman, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005), pp 2407.
- [17]. J.J Lu, 2007, "*Conductivity enhancement and semiconductor – metal transition in Ti-doped ZnO films*," *Optical Materials* 29, pp 1548-1552
- [18]. Su-Shia Lin, 2005, "*The effect of thickness on the properties of Ti-doped ZnO films by simultaneous r.f. and d.c. magnetron sputtering*," *Surface and Coatings Technology*, 190, pp 372-377.