

## Nghiên cứu cấu trúc của màng ZnO: Ag chế tạo bằng phương pháp phún xạ r.f. magnetron

Study structure of ZnO: Ag thin films prepared by r.f magnetron sputtering

Trần Thị Ngọc Anh<sup>a</sup>, Hồ Khắc Hiếu<sup>b,d</sup>, Nguyễn Thị Diệu Thu<sup>c</sup>, Nguyễn Thị Hồng Hạnh<sup>a</sup>,  
Trịnh Ngô Minh Thăng<sup>a</sup>, Phạm Nguyên Hải<sup>a</sup>, Nguyễn Việt Tuyền<sup>a</sup>, Trần Thị Hà<sup>a,c\*</sup>  
Tran Thi Ngoc Anh<sup>a</sup>, Ho Khac Hieu<sup>b,d</sup>, Nguyen Thi Dieu Thu<sup>c</sup>, Nguyen Thi Hong Hanh<sup>a</sup>,  
Trinh Ngo Minh Thang<sup>a</sup>, Pham Nguyen Hai<sup>a</sup>, Nguyen Viet Tuyen<sup>a</sup>, Tran Thi Ha<sup>a,c\*</sup>

<sup>a</sup>Khoa Vật lý, Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội  
<sup>a</sup>Faculty of Physics, Vietnam National University, University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi

<sup>b</sup>Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>b</sup>Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

<sup>c</sup>Khoa Khoa học Cơ bản, Đại học Mỏ - Địa chất, 18 Phố Viên, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

<sup>c</sup>Faculty of Fundamental Science, Hanoi University of Mining and Geology, 18 Vien Street, North Tu Liem, Hanoi

<sup>d</sup>Khoa Môi trường và Khoa Học Tự nhiên, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>d</sup>Department of Environment and Natural Science, Duy Tan University, Danang Vietnam

(Ngày nhận bài: 28/02/2021, ngày phản biện xong: 22/3/2021, ngày chấp nhận đăng: 09/5/2021)

### Tóm tắt

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu chế tạo màng mỏng trong suốt ZnO: Ag (0% - 4%) trên đế thủy tinh hoặc Si, bằng phương pháp phún xạ r.f. magnetron. Ảnh hưởng của 3 mức công suất phún xạ là 125W, 150W, 175W lên tính chất của màng mỏng chế tạo trong môi trường Ar ở áp suất cố định 1 Pa đã được khảo sát. Cấu trúc của màng mỏng được nghiên cứu bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X và tán xạ Raman. Kết quả cho thấy màng thu được có độ kết tinh tốt, có thể ứng dụng trong lĩnh vực điện tử hoặc quang điện tử.

Từ khóa: ZnO pha tạp Ag; phún xạ; Raman; nhiễu xạ tia X.

### Abstract

In this paper, we report the results of preparation of transparent ZnO:Ag (0% - 4%) on sodalime glass or silic substrate by r.f magnetron sputtering method. The effect of sputtering power (125, 150 and 175W) on the as-prepared thin films was studied while pressure of Ar gas was kept constant at 1 Pa. Structure of the ZnO: Ag thin films was studied by Xray diffraction and Raman scattering. The results showed that the as prepared thin films were well crystalized and potential of applications in electronics and optoelectronics fields.

Keywords: Ag doped ZnO; sputtering; Raman; Xray diffraction.

\* Corresponding Author: Tran Thi Ha; Faculty of Physics, Vietnam National University, University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi; Faculty of Fundamental Science, Hanoi University of Mining and Geology, 18 Vien Street, North Tu Liem, Ha Noi.

Email: tranthiha@humg.edu.vn;

## 1. Giới thiệu

Phương pháp phún xạ dòng xoay chiều có thể sử dụng để chế tạo các màng mỏng bán dẫn hoặc kim loại có chất lượng cao. Phương pháp phún xạ sử dụng một nguồn điện xoay chiều với công suất lớn giúp tạo trạng thái plasma của khí trơ như Ar, He. Các ion khí này có năng lượng cao nên khi va chạm với các nguyên tử vật liệu trên bia thể rắn làm bật các nguyên tử này và lắng đọng chúng trên đế. Thông thường, năng lượng của các nguyên tử bật ra từ bia khi đến đế còn khoảng  $1\div 2\text{eV}$ , cao hơn năng lượng của quá trình bốc bay khoảng hai bậc. Năng lượng này đủ lớn giúp cho các nguyên tử tự động sắp xếp và bám vào đế mẫu chắc hơn. Các ion hoặc nguyên tử, dưới tác dụng của khí mang có trong buồng mẫu và lực từ của nam châm điện, sẽ bay lên và hình thành mạng tinh thể trên bề mặt đế được đặt ở phía trên. Chân không trong hệ phún xạ RF được đặt khá cao cỡ  $10^{-4}\text{-}10^{-6}\text{Pa}$ . Do đó, các màng mỏng được chế tạo bằng phương pháp phún xạ thường có độ đồng đều cao. Công suất của hệ phún xạ có thể thay đổi giúp tạo các màng mỏng ở các điều kiện khác nhau.

Phương pháp phún xạ dòng xoay chiều RF rất hiệu quả trong việc chế tạo các màng mỏng bán dẫn ôxit pha tạp như ZnO [1–3], SnO<sub>2</sub> [4,5], TiO<sub>2</sub> [6,7], ITO [8],... với diện tích rộng và độ đồng nhất cao [9]. Phương pháp phún xạ được dùng nhiều hơn phương pháp bốc bay nhiệt trong công nghệ chế tạo màng mỏng vì các vật liệu có nhiệt độ nóng chảy cao hoặc vật liệu cách điện với tần số cao có thể được phún xạ từ các bia dạng rắn, đồng thời quá trình bắn phá nhưng nhiệt độ bia không cao, sản phẩm màng tạo thành tương ứng với cấu trúc của bia. Tuy vậy, do việc phún xạ phụ thuộc vào nhiều yếu tố (áp suất chân không, áp suất khí hiếm,...) nên khó không chế thành phần khi tạo ra màng chứa nhiều nguyên tố.

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu cấu trúc của các màng mỏng ZnO: Ag bằng phương pháp phún xạ r.f. magnetron. Các màng ZnO pha tạp Ag ở các nồng độ khác nhau (0, 1, 2, 4%) đã được chế tạo với các công suất phún xạ khác nhau. Cấu trúc của các màng thu được đã được nghiên cứu chi tiết bằng các phép đo như nhiễu xạ tia X, tán xạ Raman. Kết quả cho thấy màng thu được có độ kết tinh tốt để có thể ứng dụng trong lĩnh vực điện tử hoặc quang điện tử.

## 2. Thực nghiệm

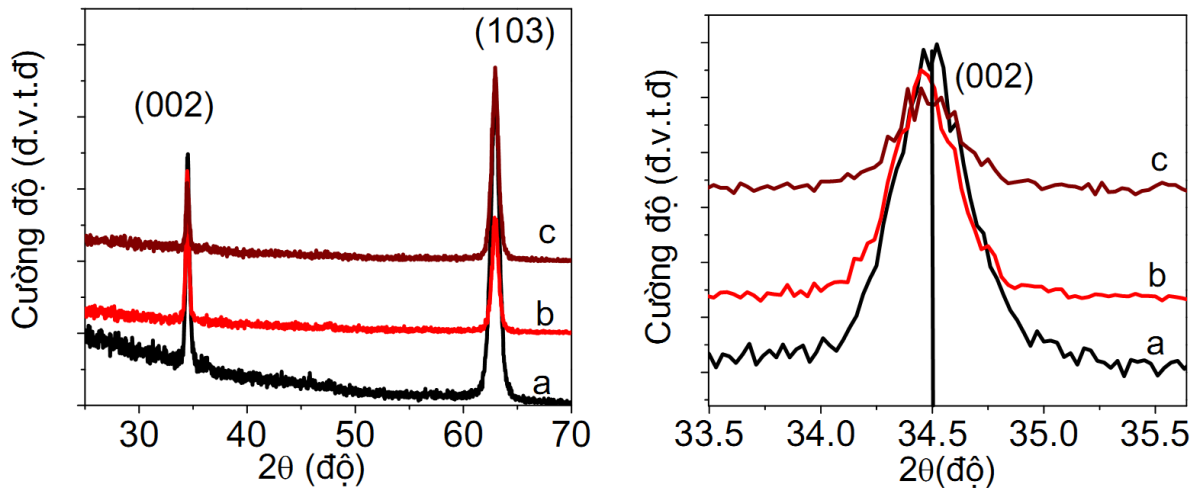
Trong bài báo này, các màng mỏng ZnO: Ag (0%, 1%, 2%, 4%) được chế tạo trên thiết bị phún xạ mini Sputter của hãng ULVAC (Nhật). Trước khi phún xạ, cả buồng mẫu sẽ được hút chân không làm sạch ở áp suất  $10^{-4}\text{Pa}$ . Sau đó, khí hiếm Ar được nạp vào buồng với áp suất thấp cỡ 1Pa để dùng cho quá trình phún xạ. Các màng được lắng đọng trên đế thủy tinh hoặc Si với công suất khác nhau: 125W, 150W, 175W trong thời gian cố định 20 phút, không gia nhiệt để trong quá trình chế tạo. Cấu trúc của các màng đã chế tạo được nghiên cứu bằng nhiễu xạ kế tia X Bruker D5005, phổ kế tán xạ Raman HR 800 LabRam, Horiba Jobin Yvon.

## 3. Kết quả và thảo luận

Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) đặc trưng của các màng ZnO pha 4% Ag khi phún xạ với các công suất khác nhau (a: 125W, b: 150W, c: 175W). Giản đồ XRD trên tất cả các màng mỏng cho thấy sự xuất hiện đỉnh cực đại nhiễu xạ ở hướng tinh thể [002] và [103] đặc trưng của vật liệu ZnO có cấu trúc lục giác wurzite [1]. Cường độ đỉnh cực đại nhiễu xạ ứng với mặt (103) lớn hơn so với cường độ đỉnh nhiễu xạ ứng với mặt (002), cho thấy các màng mỏng ZnO: Ag đa tinh thể có định hướng phát triển ưu tiên theo hai hướng tinh thể trên. Mặc dù hạn chế của thiết bị phún xạ là không có khả năng gia nhiệt để ở nhiệt độ

cao khi phún xạ tạo màng, nhưng nhiệt độ nội tại do chùm plasma tạo ra trên đế lắng đọng khi diễn ra quá trình phún xạ đã giúp cho sự kết tinh ZnO định hướng xảy ra. Công suất phún xạ càng cao thì nhiệt độ chùm plasma tạo ra trên đế cao hơn làm cho sự kết tinh của ZnO cũng tốt hơn. Điều đó thể hiện rõ trên Hình 1 khi đường nền của giản đồ XRD dâng cao ở phía

góc nhiễu xạ thấp khi công suất RF là 125W, và giảm đáng kể khi công suất nguồn RF tăng lên 150W và 175W. Các kết quả đo nhiễu xạ tia X gợi ý rằng mẫu chế tạo ở công suất 150W có chất lượng tốt nhất vì có độ rộng ở nửa cực đại của đỉnh (002) nhỏ và nền phễu thấp do đó chúng tôi tiến hành nghiên cứu mẫu này chi tiết hơn bằng phép đo Raman.



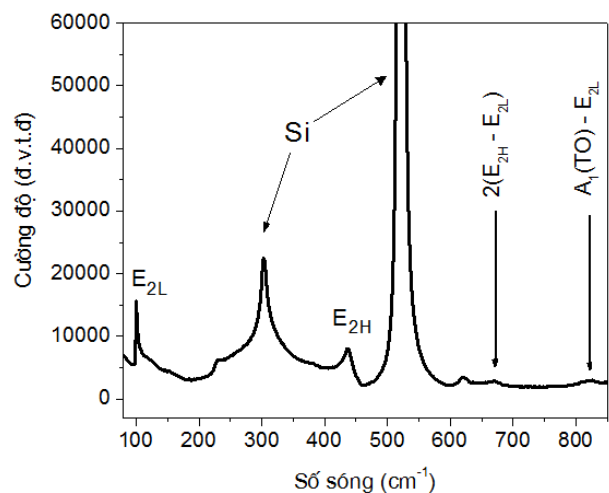
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X (hình bên trái) và phóng đại đỉnh (002) (hình bên phải) của các màng ZnO pha 4% Ag khi phún xạ với các công suất khác nhau (a: 125W, b: 150W, c: 175W)

Tinh thể ZnO có 8 mode phonon quang tại điểm  $\Gamma$  của vùng Brillouin [10]:

$$\Gamma = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2$$

Trong đó:  $A_1$ ,  $E_1$  phân thành các nhánh quang dọc (longitudinal optical- LO) và quang ngang (transversal optical- TO) với các tần số khác nhau. Các mode  $E_2$  với chế độ tần số thấp ( $E_{2L}$ ) liên quan đến ion  $Zn^{2+}$  và mode tần số cao ( $E_{2H}$ ) liên quan đến dao động của ion  $Ox^{2-}$  quanh vị trí nút mạng.

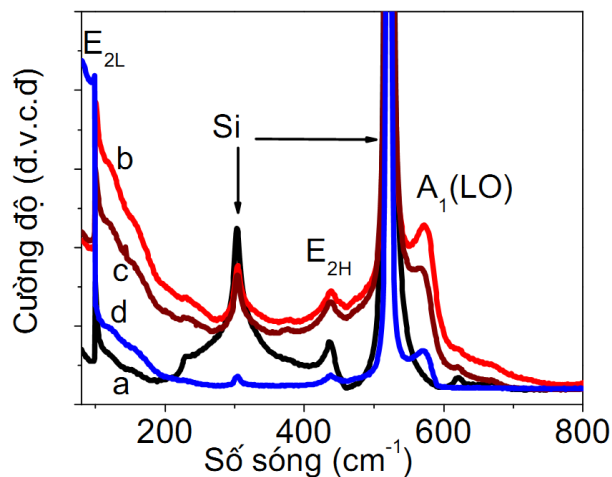
Theo một số công trình đã công bố về phổ Raman của vật liệu ZnO [10–13], vật liệu này có 4 đỉnh Raman đặc trưng tại các vị trí  $100cm^{-1}$ ,  $380cm^{-1}$ ,  $437cm^{-1}$ ,  $580cm^{-1}$  tương ứng với  $E_{2L}$ ,  $A_1(TO)$ ,  $E_{2H}$ ,  $A_1(LO)$ . Đây là các mode dao động phonon cơ bản của ZnO. Ngoài ra còn có các đỉnh tại  $331cm^{-1}$ ,  $508cm^{-1}$ ,  $664cm^{-1}$ ,  $822cm^{-1}$  tương ứng với mode:  $3E_{2H} - E_{2L}$ ,  $E_1(TO) + E_{2L}$ ,  $2(E_{2H} - E_{2L})$ ,  $A_1(TO) + 2E_{2L}$ .



Hình 2. Phổ Raman của màng ZnO phún xạ ở công suất 150W.

Chúng tôi đã đo phổ Raman của màng ZnO và ZnO: Ag để so sánh với phổ Raman chuẩn của vật liệu ZnO. Hình 2 trình bày kết quả đo phổ Raman trên mẫu màng ZnO phún xạ ở công suất RF 150W trên đế Si, ta thấy màng ZnO chỉ có một số đỉnh đặc trưng cho dao động

trong mạng ZnO:  $E_{2L}$ ,  $E_{2H}$ ,  $2(E_{2H} - E_{2L})$ ,  $A_1(TO) + E_{2L}$ . Ngoài ra, màng còn có đỉnh tại  $302\text{cm}^{-1}$  và  $520\text{cm}^{-1}$  đây là các đỉnh Raman từ đế Si gây ra [14].



Hình 3. Phổ Raman của mẫu màng ZnO (a) và ZnO pha tạp Ag: 1% (b); 2% (c) và 4% (d) phún xạ ở công suất 150W.

Hình 3 trình bày phổ Raman của màng ZnO: Ag với các nồng độ khác nhau phún xạ ở 150W. Hai mode  $E_{2L}$  ( $\sim 100\text{cm}^{-1}$ ) và mode  $E_{2H}$  ( $\sim 437\text{cm}^{-1}$ ) đặc trưng của ZnO [15]. Tuy nhiên, ta quan sát thấy có sự dịch đỉnh phổ nhỏ của mode  $E_{2L}$ . Mode  $E_{2L}$  xuất hiện tại số sóng  $\sim 99,94\text{cm}^{-1}$  của màng ZnO và tại số sóng  $98,43\text{cm}^{-1}$  của màng ZnO: Ag (4%) khi công suất phún xạ tạo màng là 150W. Độ dịch đỉnh phổ nhỏ cho thấy tạp Ag khuếch tán vào mạng tinh thể ZnO nhưng không làm thay đổi nhiều kích thước mạng nền ZnO như đã chỉ ra với các kết quả đo nhiễu xạ tia X. Ngoài các vạch phổ Raman đặc trưng cho tinh thể ZnO và đế Si, chúng tôi không phát hiện thấy phổ Raman đặc trưng cho pha tinh thể khác trong phạm vi độ nhạy của thiết bị đo.

#### 4. Kết luận

Màng mỏng ZnO pha tạp Ag đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phún xạ. Kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy công suất phún xạ lớn hơn 150W cho màng có độ kết tinh cao. Sự thay thế thành công của Ag vào vị trí của Zn được chứng minh bằng sự dịch đỉnh của tán xạ

Raman. Các màng ZnO: Ag đã chế tạo có khả năng ứng dụng làm các linh kiện điện tử dạng màng mỏng như transistor hay cửa sổ của pin mặt trời.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi trường Đại học Mở - Địa chất thông qua đề tài mã số T21-05. Nghiên cứu sinh Trần Thị Hà được tài trợ bởi Tập đoàn Vingroup - Công ty CP và hỗ trợ bởi chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), Viện Nghiên cứu Dữ liệu lớn (VinBigdata), mã số VINIF. 2020. TS.93.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] D.R. Sahu, Studies on the properties of sputter-deposited Ag-doped ZnO films, *Microelectronics J.* 38 (2007) 1252–1256. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2007.09.025>.
- [2] J.H. Lim, C.K. Kong, K.K. Kim, I.K. Park, D.K. Hwang, S.J. Park, UV electroluminescence emission from ZnO light-emitting diodes grown by high-temperature radiofrequency sputtering, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2720–2724. <https://doi.org/10.1002/adma.200502633>.
- [3] T.T. Ngọc Anh, T. Thi Ha, N. Viet Tuyen, P. Nguyen Hai, Characteristics of Ag Doped ZnO Thin Films Prepared by Sputtering Method, *VNU J. Sci. Math. - Phys.* 35 (2019) 87–92. <https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4365>.
- [4] M. Di Giulio, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, R. Rella, P. Siciliano, SnO<sub>2</sub> thin films for gas sensor prepared by r.f. reactive sputtering, *Sensors Actuators B. Chem.* 25 (1995) 465–468. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)01397-7](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01397-7).
- [5] A. Alhuthali, M.M. El-Nahass, A.A. Atta, M.M. Abd El-Raheem, K.M. Elsabay, A.M. Hassanien, Study of topological morphology and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by RF sputtering technique, *J. Lumin.* 158 (2015) 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.09.044>.
- [6] J. Singh, S.A. Khan, J. Shah, R.K. Kotnala, S. Mohapatra, Nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering for photocatalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 422 (2017) 953–961. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.068>.
- [7] A.S. Hassanien, A.A. Akl, Optical characterizations and refractive index dispersion parameters of annealed TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by RF-sputtering technique at different flow rates of the

- reactive oxygen gas, *Phys. B Condens. Matter.* 576 (2020).  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411718>.
- [8] A.P. Amalathas, M.M. Alkaisi, Effects of film thickness and sputtering power on properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering without oxygen, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 11064–11071.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-5223-9>.
- [9] D.K. Maurya, A. Sardarinejad, K. Alameh, Recent developments in R.F. magnetron sputtered thin films for pH sensing applications-an overview, *Coatings.* 4 (2014) 756–771.  
<https://doi.org/10.3390/coatings4040756>.
- [10] R. Sánchez Zeferino, M. Barboza Flores, U. Pal, Photoluminescence and raman scattering in ag-doped zno nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 109 (2011).  
<https://doi.org/10.1063/1.3530631>.
- [11] N.V. Tuyen, N.N. Long, T.T.Q. Hoa, N.X. Nghia, D.H. Chi, K. Higashimine, T. Mitani, T.D. Canh, Indium-doped zinc oxide nanometre thick disks synthesised by a vapour-phase transport process, *J. Exp. Nanosci.* 4 (2009) 243–252.  
<https://doi.org/10.1080/17458080802627482>.
- [12] H.Q. Bian, S.Y. Ma, Z.M. Zhang, J.M. Gao, H.B. Zhu, Microstructure and Raman scattering of Ag-doping ZnO films deposited on buffer layers, *J. Cryst. Growth.* 394 (2014) 132–136.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.02.036>.
- [13] L.N. Dem'yanets, R.M. Zakalyukin, B.N. Mavrin, Growth and Raman spectra of doped ZnO single crystals, *Inorg. Mater.* 47 (2011) 649–653.  
<https://doi.org/10.1134/s0020168511060070>.
- [14] B. Li, D. Yu, S. Zhang, Raman spectral study of silicon nanowires, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 59 (1999) 1645–1648.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1645>.
- [15] L.N. Wang, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, Y. Qiu, Y. Lang, G.Q. Liu, J.Y. Ji, J.X. Ma, Z.W. Zhao, Studying the Raman spectra of Ag doped ZnO films grown by PLD, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 14 (2011) 274–277.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2011.05.004>.