

NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO MÀNG MỎNG OXIT NIKEN BẰNG KỸ THUẬT PHÚN XẠ TỪ TRƯỜNG SỬ DỤNG NGUỒN XUNG CÔNG SUẤT LỚN

Nguyễn Đức Tường*, Vũ Ngọc Pi

Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp – ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Màng mỏng bán dẫn ôxit niken được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực điện tử, quang điện tử và đóng vai trò như một điện cực trong suốt hay lớp đệm điện cực trong các tế bào quang điện. Trong nghiên cứu này, bán dẫn ôxit niken được lắng đọng trên nền ôxit thiếc pha tạp indium bằng phương pháp Phún xạ từ trường trong môi trường chân không, sử dụng nguồn điện xung công suất lớn (HiPIMS-High Power Impulse Magnetron Sputtering). Độ rộng xung của nguồn điện thay đổi từ 15 μ s tới 45 μ s. Kết quả nghiên cứu cho thấy, tính chất của màng mỏng NiO phụ thuộc nhiều vào điều kiện phún xạ. Cụ thể, khi tăng độ rộng xung từ 15 μ s tới 45 μ s cấu trúc tinh thể thay đổi mạnh theo hướng phản xạ (111), (200) và (220), tăng khoảng cách giữa cấu trúc đơn vị, tham số mạng, kích thước hạt cũng như độ nhám bề mặt. Tỷ lệ nguyên tử (O/Ni) giảm dần từ 1,15 tới xấp xỉ 1. Ngoài ra, chúng tôi cũng đã xác định được loại bán dẫn của lớp màng NiO_x đã tạo ra là bán dẫn loại p, có năng lượng vùng cấm biến thiên từ 3,28 eV tới 4,18 eV khi độ rộng xung nguồn thay đổi từ 15 μ s tới 45 μ s.

Từ khóa: Màng mỏng NiO, lớp đệm điện cực dương, phún xạ nguồn xung công suất lớn; bay hơi vật lý; bán dẫn ôxit niken

MỞ ĐẦU

Màng mỏng ôxit niken (NiO) có cấu trúc tinh thể dạng tinh thể muối NaCl. Những năm gần đây, màng mỏng NiO đã được các nhà khoa học quan tâm, nghiên cứu do nó có một số đặc tính quan trọng có thể ứng dụng trong các lĩnh vực khoa học kỹ thuật như điện tử, quang điện tử [1], điện cực trong suốt dẫn điện [2], cảm biến khí [3], điện cực giả tụ điện [4], tế bào năng lượng mặt trời nhạy sáng. Nhờ vào một số tính chất đặc biệt như siêu ổn định về tính hóa, lý, quang. Ứng dụng trong một số ứng dụng quan trọng như tạo ra các bán dẫn kích thước nano, màng mỏng trong suốt dẫn điện [5], điện cực cho tế bào quang điện [6], các bộ cảm biến hóa học [7], kính chuyển đổi quang học và hiển thị điện tử [8], điều khiển hiệu quả các đầu vào/ra của một số công trình năng lượng, ô tô và hàng không vũ trụ [9] và đặc biệt là lớp đệm trong tế bào quang điện và pin quang điện [10]. Hiện nay, có khá nhiều kỹ thuật trồng màng NiO như bay hơi nhiệt, phún xạ âm cực, phương pháp Sol-gel, phương pháp nhiệt phân và một số phương pháp hóa-điện tử và bay hơi hóa học [11].

Loại màng mỏng NiO là một bán dẫn vô cơ có băng dẫn điện là 1,8 eV và băng hóa trị là 5,4 eV [12]. Trong nghiên cứu của chúng tôi mô tả việc chế tạo màng NiO_x bằng phương pháp bay hơi vật lý (PVD) nhờ việc ứng dụng kỹ thuật phún xạ từ trường điện cực âm (Magnetron Sputtering Cathodic) bằng nguồn điện xung công suất lớn (HiPIMS). Tiếp đó là nghiên cứu sự thay đổi một số đặc tính của màng NiO_x như tính thù hình, thành phần hóa học, tính chất quang và tính dẫn điện của chúng theo độ rộng xung của nguồn điện.

THỰC NGHIỆM

Chế tạo màng NiO_x

Trong nghiên cứu chúng tôi sử dụng nền ôxit thiếc Indium (ITO) kích thước 2x2 cm của nhà sản xuất SOLEMS. Nền ITO có độ dày 100 nm, điện trở suất 25 Ohm.cm⁻¹, độ truyền quang trung bình trong vùng ánh nhìn thấy 93%, công thoát là 4,7 eV [13]. Vật liệu nền được làm sạch bằng xà phòng và rửa bằng nước tinh khiết (pH=7), nền sẽ được thổi khô bằng khí nitơ, sau đó được đưa vào buồng phún xạ để phủ màng mỏng NiO. Để tạo ra lớp màng mỏng NiO trên bề mặt của nền ITO,

* Tel: 0913 709900, Email: d.t.nguyen@tnut.edu.vn

chúng tôi đã dùng phương pháp phun xạ từ trường điện cực âm với nguồn dòng xung công suất lớn, bia phun xạ là loại niken của hãng Neyco, có độ tinh khiết 99,99%, đường kính 2 inch. Khoảng cách phun xạ từ bia (điện cực âm) tới vật liệu nền (đế) là 3 cm. Hỗn hợp khí argon và oxy được đưa vào buồng phun xạ để tạo plasma và tạo phản ứng với lưu lượng khí argon đặt cố định là 10 sccm và được điều khiển bằng máy tính trung tâm. Các tham số phun xạ được chọn như trong bảng 1.

Bảng 1. Tham số phun xạ

Nguồn - HiPIMS	HiP3 Solvix
Công suất (W)	100
Tần số (Hz)	500
Áp suất riêng (mtorr)	6
Áp suất tổng (mtorr)	6,4
Độ rộng xung (μ s)	15-45

Các kỹ thuật đo đặc tính

Hình thái học của màng mỏng NiO được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (XRD) loại SIEMENS D5000, tia nhiễu xạ loại Cu K α với bước sóng $\lambda = 0,15406$ nm. Độ dày của mẫu được đo bằng profilometer (DEKTA8) và được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử quét JEOL-760F.

Phân tích thành phần hóa học bằng kỹ thuật phân tích phổ nhiễu xạ điện tử (EDS-Electron Diffraction Spectroscopy). Hình thái học của mẫu NiO được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy - SEM) loại JEOL 7600F.

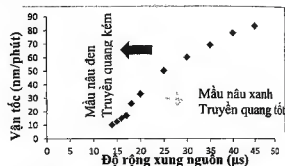
Loại bán dẫn được xác định bằng phân tích phổ quang điện tử tia X (XPS) và kiểm tra bằng phương pháp đầu dò nóng.

KẾT QUẢ THẢO LUẬN

Sự phụ thuộc tốc độ phun xạ vào độ rộng xung nguồn

Tốc độ phun xạ phụ thuộc vào năng lượng của nguồn dòng kích thích và được phản ánh qua độ rộng xung của tín hiệu. Trên hình 1 cho thấy khi tăng độ rộng xung từ 14 μ s tới 45 μ s thì tốc độ phun xạ tăng từ 10 nm/phút tới 80 nm/phút.

Mẫu thu được trong khoảng xung này được phân thành 2 loại bán dẫn có các đặc tính tương đối khác nhau. Loại mẫu NiO $_x$ giàu oxy có màu nâu sẫm, độ truyền quang thấp, cấu trúc nguyên tử thừa oxy, tốc độ phun xạ thấp khi độ rộng xung của nguồn nhỏ hơn 20 μ s. Khi độ rộng xung lớn hơn 20 μ s thì các mẫu thu được là loại màng NiO màu nâu xanh, có độ truyền quang tốt hơn và tiệm cận cân bằng hóa học.



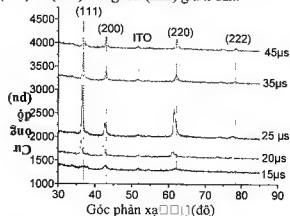
Hình 1. Đường cong quan hệ tốc độ phun xạ-độ rộng xung nguồn $v = f(T)$

Tốc độ phun xạ có ảnh hưởng trực tiếp tới tính chất của mẫu thu được. Điều đó có thể giải thích rằng với độ rộng xung ngắn, gia tốc của các nguyên tử argon không đủ năng lượng để giải thoát các nguyên tử niken ra khỏi bề mặt bia với số lượng lớn, làm cho tốc độ xói mòn (erosion) bề mặt đích thấp hơn tốc độ oxy hóa bề mặt bởi các phân tử oxy. Khi đó mẫu thu được là màng bán dẫn NiO $_x$ giàu oxy. Ngược lại, khi tăng độ rộng xung nguồn thì tốc độ giải thoát các nguyên tử và ion Ni $^{2+}$ từ bề mặt bia tăng theo và dần đạt tới tỉ lệ cân bằng giữa các hạt (ion và nguyên tử) niken/nguyên tử oxy và như vậy mẫu thu được là các mẫu tiệm cận cân bằng hóa học của NiO. Việc giải thích như vậy cho thấy hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu của S. Konstantinidis khi nghiên cứu trên vật liệu bia là titan tinh khiết [14], phản ứng trên bề mặt âm cực mà chúng có thể gây ra một trong hai trạng thái của bề mặt đích hoặc trạng thái kim loại hoặc trạng thái ôxít kim loại [15].

Phân tích hình thái của phim NiO

Cấu trúc tinh thể NiO được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X được cho trong

hình 2. Trong nghiên cứu này sử dụng cấu hình Bragg-Brentano (θ - 2θ). Từ kết quả nghiên cứu cho thấy, cấu trúc tinh thể của NiO là lập phương tâm mặt (FCC-Face-Centered Cubic), ứng với mặt phản xạ (111), (200), (220) và (222) như hình 2. Khi độ rộng xung từ $20\mu s$ trở lên có sự thay đổi mạnh về cấu trúc theo xu hướng tăng mặt phản xạ (111), (200) và (220) trong khi (222) giảm dần.



Hình 2. Phổ XRD của phim NiO ứng với độ rộng xung từ $15\mu s$ – $40\mu s$

Phân tích phổ DRX hình 2, xác định được các thông tin về cấu trúc tinh thể như khoảng cách các mặt phản xạ (d) theo công thức Scherrer cho trên hình 3 và tham số mạng tinh thể (a) được cho trên hình 4.

Công thức Scherrer:

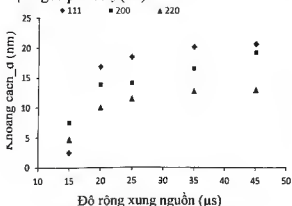
$$d = 0,9 \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2)$$

Trong đó: d là khoảng cách tinh thể (nm),

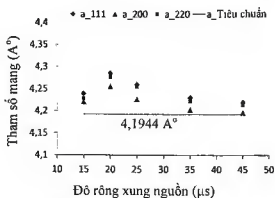
$\lambda = 0,15406$ là bước sóng tia X (nm),

β là độ rộng nửa đỉnh (rad),

θ là góc phản xạ (độ).



Hình 3. Khoảng cách mặt phản xạ

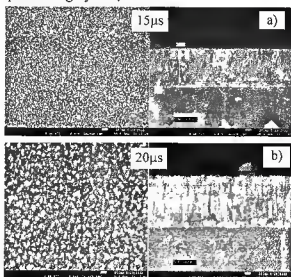


Hình 4. Tham số mạng tinh thể NiO_x

Hình ảnh bề mặt của màng NiO

Hình ảnh bề mặt và mặt cắt của phim NiO cho thấy quá trình trồng phim phụ thuộc vào độ rộng xung điện áp nguồn.

Trên hình hình 5a và 5b cho thấy, khi áp dụng điện áp nguồn có độ rộng xung $15\mu s$, khả năng kết tinh kém hơn so với các phim áp dụng độ rộng xung nguồn từ $20\mu s$ trở lên và bề mặt phim ít nhám hơn. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu hình thái của phim bằng kỹ thuật XRD



Hình 5. Hình ảnh SEM,

a. Hình ảnh bề mặt và mặt cắt của màng $NiO_{15\mu s}$,

b. Hình ảnh bề mặt và mặt cắt của màng $NiO_{20\mu s}$

Các phim ứng với nguồn điện áp $15\mu s$, kích thước hạt nhỏ hơn và có khoảng cách mặt phản xạ $d_{(111)} = 2,5$ nm, $d_{(200)} = 4,8$ nm và $d_{(220)} = 7,5$ nm (hình 3). Khi độ rộng xung nguồn tăng tới $20\mu s$ thì kích thước hạt tăng mạnh, đặc biệt với mặt phản xạ (111) có khoảng cách mặt tinh thể tăng từ 2,5 nm đến 17 nm.

Phân tích thành phần hóa học

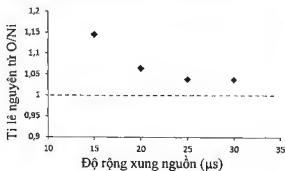
Nghiên cứu về thành phần hóa học của màng NiO_x dựa trên đo lường và phân tích phổ năng lượng tia X (EDS). Năng lượng của chùm điện tử tới được đặt cố định 5 keV và quét trên bề mặt mẫu có kích thước $5 \times 5 \mu\text{s}$.

Bảng 2. Tỷ lệ phần trăm O_2/Ni

Stt	T (μs)	Nguyên tố	Tỷ khối (%)	Tỷ lệ nguyên tử (%)
1	15	Ôxy	23,77	53,36
		Niken	76,23	46,64
2	20	Ôxy	22,47	51,53
		Niken	77,53	48,47
3	25	Ôxy	22,04	50,92
		Niken	77,96	49,08
4	30	Ôxy	22,03	50,89
		Niken	77,97	49,11

Với mức năng lượng này, chùm tia điện tử bắn sâu vào bề mặt mẫu khoảng 300 nm. Do vậy, với những phim NiO chế tạo có độ dày 400 nm sẽ không bị ảnh hưởng từ vật liệu nền. Kết quả phân tích được cho thấy phim xuất hiện 3 nguyên tố ôxy ở mức năng lượng 2 keV, niken ở mức năng lượng 2,3 keV và cacbon ở mức năng lượng 0,5 keV. Trong phim NiO có xuất hiện nguyên tố cacbon là do hấp thụ từ không khí.

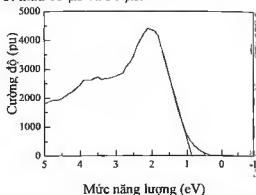
Tỷ khối và tỷ lệ giữa nguyên tử ôxy và niken có trong phim NiO được cho trong bảng 2. Trong đó, T là độ rộng xung nguồn. Từ kết quả phân tích trên, xác định được chỉ số "x" trong phân tử ôxít niken NiO_x như sau: mẫu 1 là $\text{NiO}_{1,44}$; mẫu 2 là $\text{NiO}_{1,063}$; mẫu 3 là $\text{NiO}_{1,037}$ và mẫu 4 là $\text{NiO}_{1,036}$. Qua đó nhận thấy khi độ rộng xung nguồn tăng từ 15 μs tới 30 μs thì thu được các mẫu NiO tiệm cận tới mức cân bằng hóa học, mức độ cân bằng hóa học được thể hiện trên đồ thị hình 6.



Hình 6. Mức độ cân bằng hóa học của các mẫu

Xác định loại bán dẫn

Kết quả phân tích XPS ở dải năng lượng hóa trị (band valence) xác định được các mẫu thu được là bán dẫn loại p, có mức năng lượng Fermi $E_F = 0,98 \text{ eV}$ (hình 7) và 1,2 eV ứng với mẫu 15 μs và 30 μs .



Hình 7. Mức năng lượng Fermi (E_F) của mẫu 15 μs

Phân tích này phù hợp với những nghiên cứu trước đây được thực hiện với nguồn điện áp một chiều (DC), xác định được các mẫu NiO là bán dẫn có vùng năng lượng cấm E_g (band gap) thay đổi từ 3,2 đến 3,8 eV [16] và 3,28 đến 4,18 eV [17].

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã trồng màng mỏng NiO bằng kỹ thuật bay hơi vật lý với phương pháp phún xạ từ trường điện cực âm, áp dụng nguồn điện áp xung công suất lớn. Trong khoảng xung nguồn đã nghiên cứu, các mẫu NiO thu được đều kết tinh tốt ứng với mặt phan xạ ưu tiên (111) và (200) tăng dần theo độ rộng của xung nguồn, đồng thời tiệm cận mức độ cân bằng hóa học. Qua kết quả thực nghiệm cho thấy, khi điều chỉnh độ rộng xung nguồn hoàn toàn có thể chế tạo được bán dẫn loại p với đặc tính khác nhau nhằm ứng dụng cho các lĩnh vực điện tử, quang điện tử hay tế bào quang điện. Đặc biệt, quá trình chế tạo hoàn toàn kiểm soát được độ dày của phim theo mong muốn.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin gửi lời cảm ơn chân thành nhất tới Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp và Viện Công nghệ Vật liệu Jean Rouxel (IMN) đã tài trợ cho dự án này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Sawaby A. et al (2010), "Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films", *Physica B Condensed Matter*, 405(16), tr. 3412-3420.
2. Joseph D. P. et al (2008), "Spray deposition and characterization of nanostructured Li doped NiO thin films for application in dye-sensitized solar cells", *Nanotechnology*, 19(48), 485707.
3. Fasaki I., Kandyla M., Kompitsas M. (2012), "Properties of pulsed laser deposited nanocomposite NiO:Au thin films for gas sensing applications", *Applied Physics A*, 107(4), tr. 899-904.
4. Vijayakumar S. et al (2013), "Supercapacitor studies on NiO nanoflakes synthesized through a microwave route", *ACS Appl Mater Interfaces*, 5(6), tr. 2188-2196.
5. H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada (1993), "Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, 236(1), tr. 27-31.
6. Yan-Na Nuli, Sheng-Li Zhao, Qi-Zong Qin (2003), "Nanocrystalline tin oxides and nickel oxide film anodes for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 25(1), tr. 113-120.
7. H. Kumagai, M. Matsumoto, K. Toyoda, and M. Obara (1996), "Preparation and characteristics of nickel oxide thin film by controlled growth with sequential surface chemical reactions", *Journal of Materials Science Letters*, 15(12), tr. 1081-1083.
8. P. C. Yu, G. Nazri, and C. M. Lampert (1987), "Spectroscopic and electrochemical studies of electrochromic hydrated nickel oxide films", *Solar Energy Materials Letters*, 16(3), tr. 1-17.
9. M. K. Carpenter, R. S. Conell, and D. A. Corrigan (1987), "The electrochromic properties of hydrous nickel oxide", *Solar Energy Materials*, 16(4), tr. 333-346.
10. D. T. Nguyen et al (2014), "Effect of the deposition conditions of NiO anode buffer layers inorganic solar cells, on the properties of these cells", *Applied Surface Science*, 311(1), tr. 110-116.
11. K. Nakaoka, J. Ueyama, K. Ogura (2004), "Semiconductor and Electrochromic Properties of Electrochemically Deposited Nickel Oxide Films", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 571(1), tr. 93-99.
12. M. S. Ryu, J. Jang (2011), "Enhanced efficiency of organic photovoltaic cells using solution-processed metal oxide as an anode buffer layer" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(11), tr. 3015-3020.
13. V. Vancoppenolle, P.-Y. Jouan, et al (2003), "Oxygen active species in an Ar-O₂ magnetron discharge for titanium oxide deposition", *Applied Surface Science*, 205(1), tr. 249-255.
14. Konstantinidis, J. P. Dauchot, et al (2006), "Transport of ionized metal atoms in high-power pulsed magnetron discharges assisted by inductively coupled plasma", *Applied Physics Letters*, 88 (2), 021501.
15. I. Safi (2000), "Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review", *Surface and Coatings Technology*, 127(2), tr. 203-218.
16. S.P. Anthony, J.I. Lee, J.K. Kim (2007), "Optical Properties of Self-Assembled ZnO Nanocrystals Embedded in a p-Phenylene Biphenyltetracarboximide Polyimide Layer", *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(6), tr. 103-107.
17. D.T. Nguyen (2013), *Utilisation d'un oxyde comme couche tampon à l'interface électrode/semi-conducteur organique dans une cellule photovoltaïque*, Presses Académiques Francophones, Cộng hòa liên bang Đức.

SUMMARY

STUDY AND FABRICATION OF NICKEL OXIDE

BY HIGH-POWER IMPULSE MAGNETRON SPUTTERING TECHNIQUES

Nguyễn Đức Tường*, Vu Ngọc Pi

University of Technology - TNU

Nickel oxide semiconductor films are widely used in the electronics and optoelectronics fields and act as a transparent electrode or electrode buffer layers in photovoltaic cells. In this study, the nickel oxide semiconductor was deposited on the indium tin oxide substrate by High-Power Impulse Magnetron Sputtering methods. The deposition process was carried out in vacuum. The pulse width varies from 15 μs to 45 μs . The results show that the properties of NiO thin films depend on sputtering conditions. Specifically, when increasing the pulse width from 15 μs to 45 μs , the crystalline structure significantly changes in the direction (111), (200) and (220), as well as increased crystal size and lattice parameter. The atomic ratio of oxygen/nickel (O/Ni) decreases from 1.15 to approximately 1. In addition, we have also determined the semiconductor type of the NiO_x film created as semiconductor type p. The band gap increased from 3.28 eV to 4.18 eV when the pulse width varies from 15 μs to 45 μs .

Keywords: NiO thin films; electrode buffer layers; High-Power Impulse Magnetron Sputtering; physical evaporation; nickel oxide semiconductors

Ngày nhận bài: 09/11/2017; Ngày phản biện: 28/11/2017; Ngày duyệt đăng: 30/11/2017

* Tel: 0913 709900, Email: d.t.nguyen@tnut.edu.vn