

# ĐẶC TÍNH CỦA MÀNG MỎNG NiO<sub>x</sub> PHỤ THUỘC ĐIỀU KIỆN PHÚN XẠ TỪ TRƯỜNG XUNG CÔNG SUẤT LỚN (HiPIMS)

Nguyễn Đức Tường

Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp – Đại học Thái Nguyên

## TÓM TẮT

Khi nghiên cứu một số đặc tính của màng mỏng Oxit Niken (NiO<sub>x</sub>) được lắng đọng bằng phương pháp Phún xạ Từ trường điện cực âm, sử dụng nguồn xung công suất lớn (HiPIMS-High Power Impuls Magnetron Sputtering). Chúng tôi nhận thấy rằng tính chất của màng mỏng NiO<sub>x</sub> phụ thuộc nhiều vào điều kiện phún xạ. Cụ thể, một số tính chất như hình thái, đặc tính quang đặc tính điện phụ thuộc mạnh vào độ rộng xung của nguồn điện phún xạ như: khi tăng độ rộng xung từ 15  $\mu$ s tới 45  $\mu$ s cấu trúc thay đổi mạnh theo hướng phản xạ (111), (200) và (220) như tăng khoảng cách giữa cấu trúc đơn vị, tham số mạng tăng, tăng kích thước hạt cũng như độ nhám bề mặt. Tỷ lệ nguyên tử (O/Ni) giảm dần từ 1,15 tới xấp xỉ 1. Bằng phương pháp phún xạ này chúng tôi cũng đã xác định được loại bán dẫn của lớp màng NiO<sub>x</sub> đã tạo ra là bán dẫn loại n có vùng cấm (band gap) khá cao biến thiên từ 3,28 eV tới 4,18 eV khi độ rộng xung nguồn thay đổi từ 15  $\mu$ s tới 45  $\mu$ s.

Key word: Organic photovoltaic cells, anode buffer layer, NiO thin films, DC sputtering, forming process, annealing.

## Chữ viết tắt

sccm	Standard Cubic Centimeter per Minute
ITO	Indium Tin Oxide
SEM	Hiển vi điện tử quét
XPS	Phổ quang điện tử

## 1. Mở đầu

Oxide Nickel (NiO) được trồng dưới dạng màng mỏng 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 các đặc tính quan trọng có thể ứng dụng trong các lĩnh vực khoa học kỹ thuật như điện tử, quang-điện... 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<sup>1</sup>, vật liệu phản sắt từ<sup>2</sup>, điện cực cho tế bào quang điện<sup>3</sup>, các bộ cảm biến hóa học<sup>4</sup>, kính chuyển đổi quang học và hiển thị điện tử<sup>5</sup>, điều khiển hiệu quả các đầu vào/ra của một số công trình năng lượng, ô tô và hàng không vũ trụ<sup>6</sup> và đặc biệt đóng vai trò quan trọng trong nghiên cứu, lớp đệm trong tế bào quang điện và pin quang điện<sup>7</sup>. 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<sup>8,9,10,11,12</sup>.

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<sup>13</sup>. Trong nghiên cứu của chúng tôi mô tả việc chế tạo màng NiO<sub>x</sub> bằng phương pháp bay hơi vật lý (PVD) nhờ việc ứng dụng kỹ thuật phún xạ Từ trường điện cực âm (Magnetron Sputtering Cathode) bằng nguồn điện xung công suất lớn (HiPIMS). Tiếp đó là nghiên cứu sự thay

đổi một số đặc tính của màng NiOx như tính thù hình, thành phần hóa học, tính chất quang và tính dẫn điện của chúng theo độ rộng xung của nguồn điện.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Chế tạo màng NiOx

Trong nghiên cứu chúng tôi nền kính và ôxit thiếc Indium (ITO) kích thước 2x2 cm của nhà sản xuất SOLEMS. ITO có độ dày 100 nm, điện trở suất 25 Ohm.cm<sup>-1</sup>, độ truyền quang trung bình trong vùng ánh nhìn thấy 93%, công thoát là 4,7 eV<sup>14</sup>. Sau khi điện cực 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 chúng tôi đã dùng phương pháp phún xạ từ trường điện cực âm với nguồn dòng xung, đích là loại niken có độ tinh khiết 99,99%, đường kính 2 inch, khoảng cách từ đích (điện cực âm) tới đế là 3 cm. Hỗn hợp khí argon và oxy được đưa vào buồng phún xạ để tạo plasma và tạo phản ứng, được điều khiển quá trình phún xạ bằng hệ thống khí và máy tính trung tâm. Các tham số phún xạ được chọn như trong bảng:

Bảng 1

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 (μs)	15-45

### 2.2 Các kỹ thuật đặc tính hóa

Cấu trúc của màng mỏng NiO được phân tích bằng nhiễu xạ tia X loại SIEMENS D5000, tia nhiễu xạ loại Cu Kα với bước sóng λ = 0,15406 nm. Độ dày của mẫu được đo bằng profilometer (DEKTAK8) và được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử quét JEOL-760F.

Đặc tính quang được đo bởi máy quang phổ Perkin Elmer Lambda 1050 trong vùng cực tím/nhìn thấy/cận hồng ngoại (UV/Vis/NIR) có bước sóng từ 300-1200 nm.

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

Liên kết của các thành phần hóa học được đo lường bằng phân tích phổ quang điện tử XPS loại Kratos Nova nguồn đơn sắc Al Kα = 1486,6 eV. Việc phân tích phổ của mẫu được thực hiện bằng phần mềm CASA-XPS.

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. Điện trở suất của phim NiO được xác định bởi phương pháp 4 điểm theo cấu hình Vander Pauw.

## 3. Kết quả thực nghiệm

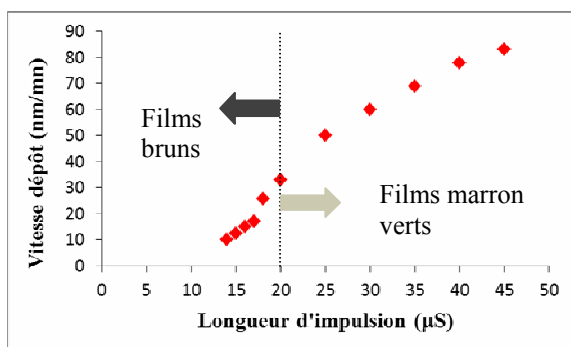
### 3.1 Ảnh hưởng của tốc độ phún xạ

Trong quá trình thực nghiệm thí nghiệm các thông số làm việc được cho trong bảng 1. Việc duy trì áp suất riêng phần và toàn phần được đặt cố định lưu lượng khí argon là 10 sccm. Áp suất riêng phần của oxy được xác định theo biểu thức (1):

$$\%O_2 = 100\% \cdot \text{flux}O_2 / (\text{flux}O_2 + \text{flux}Ar) \quad (1)$$

Tốc độ phún xạ phụ thuộc vào năng lượng của nguồn dòng kích thích được phản ánh qua độ rộng xung của tín hiệu. Trên hình 1 cho thấy khi tăng độ rộng xung từ 14 μs tới 45 μs thì tốc độ phún xạ tăng từ 10 nm/phút tới 80 nm/phút. Mẫu thu được trong khoảng xung này được phân thành 2 loại có các đặc tính tương đối khác nhau. Loại mẫu NiOx giàu oxi có màu nâu sẫm, độ truyền quang thấp, cấu trúc nguyên tử thừa oxi, tốc độ phún xạ thấp khi độ rộng xung của nguồn nhỏ hơn 20 μs. Khi độ rộng xung lớn hơn 20 μs thì các mẫu thu được là loại màng NiO

màu nâu xanh truyền quang tốt, tiệm cận cân bằng hóa học.



Hình 1: Đường cong quan hệ tốc độ phún xạ-độ rộng xung nguồn  $V = f(t)$

Tốc độ phún xạ có ảnh hưởng trực tiếp tới tính chất của mẫu thu được có thể giải thích rằng với độ rộng xung ngắn sẽ không đủ thời gian và năng lượng để giải thoát các nguyên tử Nickel ra khỏi bề mặt đích với số lượng lớn làm cho tốc độ xói mòn (erosion) bề mặt đích thấp hơn tốc độ oxy hóa bề mặt bởi các nguyên tố oxy. Khi đó mẫu thu được là màng bán dẫn NiOx 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 tăng theo và dần đạt tới tỉ lệ cân bằng giữa ion (và nguyên tử) nickel/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 đích là Titan tinh khiết<sup>15</sup> avec une cible de titane 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 oxit kim loại<sup>16</sup>.

### 3.2. Phân tích hình thái của phim NiO bằng nhiễu xạ tia X (DRX).

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 ( $\theta$ - $2\theta$ ). Từ kết quả cho thấy, cấu trúc tinh thể của NiO là lập phương tâm mặt (FCC-Face-Centered Cubic) trên nền kính và nền ITO ứng với

mặt phản xạ (111), (200), (220) và (222). Tuy nhiên, 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.

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 và thông số cấu mạng ( $a$ ) được cho tương ứng trên hình 3a và 3b.

Công thức Scherrer:

$$d = 0,9 \lambda / (\beta \cdot \sin \phi) \quad (2)$$

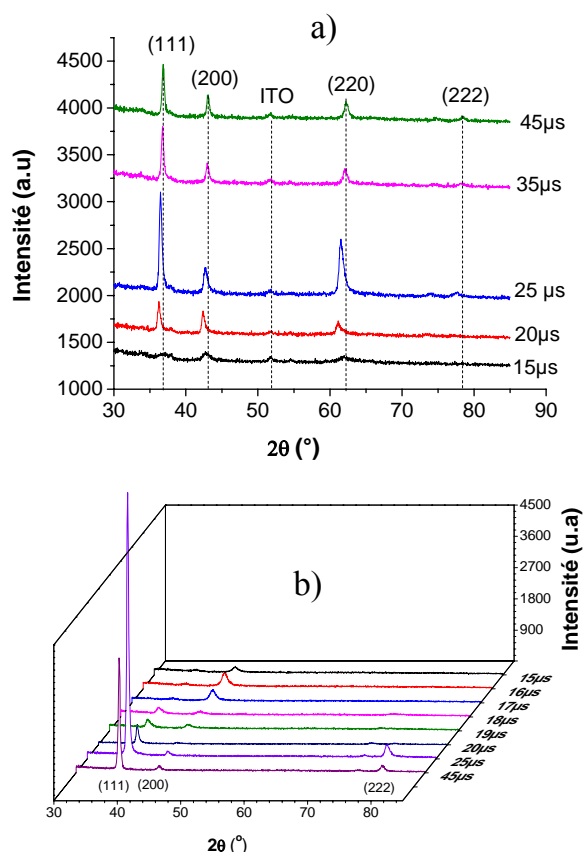
Trong đó:

$d$  là khoảng cách tinh thể (nm),

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

$\beta$  là độ rộng nửa đỉnh (rad),

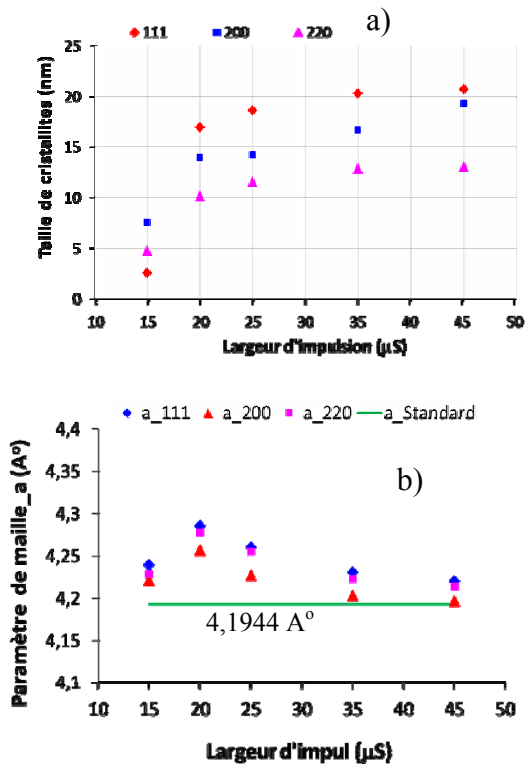
$\phi$  là góc phản xạ (độ).



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

a. NiO/kính

b. NiO/ITO



Hình 3: a. Khoảng cách mặt phản xạ, b. Thông số cấu trúc tinh thể.

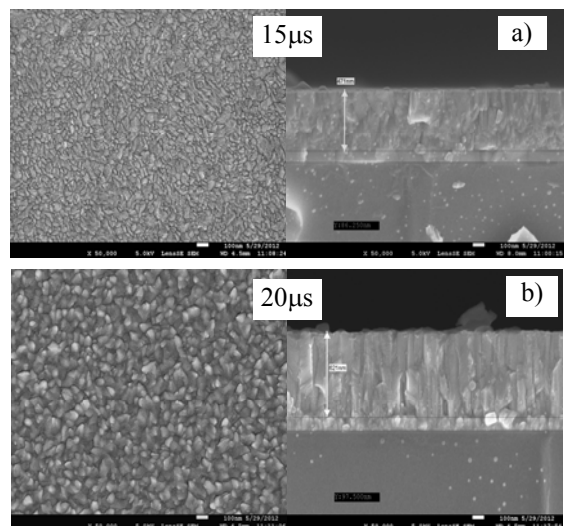
### 3.3. Hình ảnh NiO chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).

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. Đối với xung 15 μs cho thấy bề mặt phim tương đối nhẵn do kích thước hạt nhỏ ứng với khoảng cách  $d_{(111)} = 2,5$  nm,  $d_{(200)} = 4,8$  nm và  $d_{(220)} = 7,5$  nm (hình 3a). Ngược lại, khi độ rộng xung điện áp nguồn từ 20 μs thì kích thước hạt tăng mạnh đặc biệt với mặt (111) khoảng cách mặt tinh thể tăng từ 2,5 nm lên 17 nm. Chúng ta có thể quan sát kích thước và hình dạng hạt qua kết quả phân tích SEM trên hình 4a và 4b.

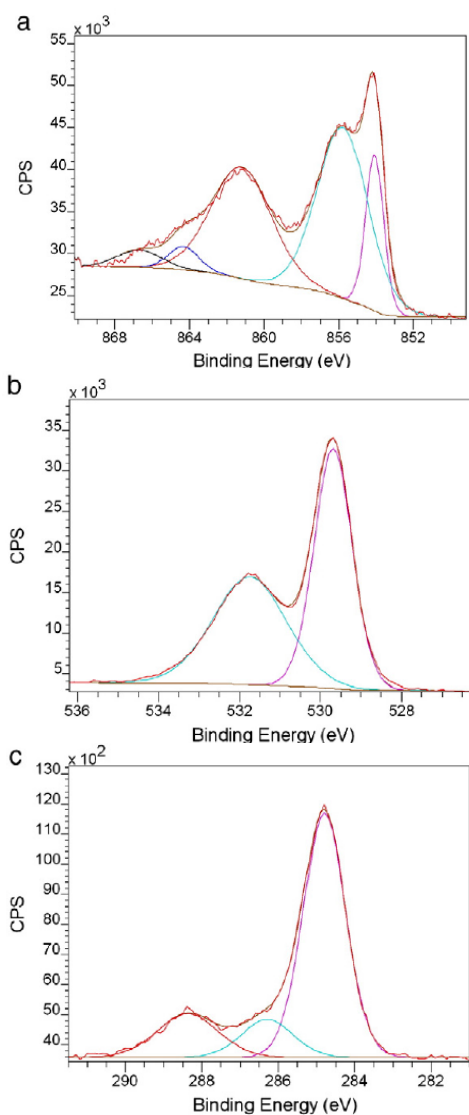
### 3.4. Phân tích thành phần hóa học của phim NiOx bằng XPS.

Nghiên cứu về thành phần và cấu tạo hóa học của NiO dựa trên đo lường và phân tích phổ tia X (XPS) trên cơ sở phổ điện hình (năng lượng liên kết của điện tử) của các điện tử của các nguyên tố như Ni<sub>2p</sub>, O<sub>1s</sub>

và C<sub>1s</sub>. Trong đó đỉnh chính của C<sub>1s</sub> được lấy làm một đại lượng qui chuẩn ứng với mức năng lượng bằng 284,8 eV<sup>17</sup>. Các tương quan về vị trí (mức năng lượng liên kết), cường độ và độ rộng cực đại nửa đỉnh (FWHM) được phân tích phù hợp với tài liệu<sup>17, 18</sup>. Trên hình 5 là phổ của các điện tử nhận được khi đo quét tia X lên bề mặt mẫu (NiO) có độ dày 150 nm ứng với độ rộng xung 15 và 30 μs. Từ kết quả phân tích cho thấy (hình 5c), bề mặt mẫu (NiO) bao gồm C=C với năng lượng liên kết 284,8 eV, và 2 mức năng lượng khác ở vị trí 286,3 eV và 288 eV tương ứng với liên kết CO và COO thuộc nhóm hữu cơ. Điều này giải thích rằng Carbon có trong màng NiOx là do hấp thụ từ môi trường không khí và phản ứng với các nguyên tử Oxi có trong phim NiOx. Phân tích phổ năng lượng liên kết của O<sub>1s</sub> thành 2 thành phần ứng với mức năng lượng liên kết, một có mức năng lượng 529,7 eV ứng với liên kết Ni-O trong mẫu (NiO), một ở 231,7 eV ứng với năng lượng của Oxi do lỗi cấu trúc tinh thể (vị trí nút nguyên tử Oxi được thay bằng nguyên tử Ni hoặc ngược lại) hoặc do liên kết C=O. Đối với Ni<sub>2p3/2</sub> trong hình 5a được phân tích thành 5 thành phần được thống kê với các mẫu cho trong bảng 2.



Hình 4: Hình ảnh SEM, a. NiO\_15 μs, b. NiO\_20 μs

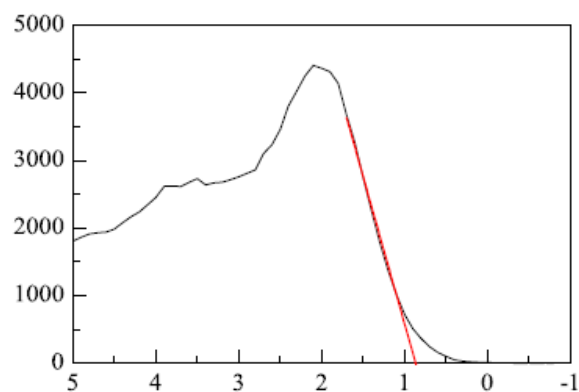


**Hình 5: a. Phổ năng lượng Ni<sub>2p</sub>,  
b. Phổ năng lượng O<sub>1s</sub>,  
c. Phổ năng lượng C<sub>1s</sub>.**

**Bảng 2**

Đỉnh	Năng lượng liên kết (eV)		Thành phần hóa học
	30 $\mu$ s	15 $\mu$ s	
1	854,1	854,3	NiO
2	855,6	855,9	Ni(OH) <sub>2</sub> NiOOH (2 <sup>+</sup> )
3	860,8	861,1	NiO
4	864,2	863,9	NiO
5	866,8	867,5	Ni(OH) <sub>2</sub>

Ngoài ra, khi phân tích XPS ở dải năng lượng hóa trị (band valance) xác định được các mẫu thu được là bán dẫn loại p (semiconductor type p) có mức năng lượng Fermi  $E_F = 0,98$  eV (hình 6) và 1,2 eV ứng với mẫu 15  $\mu$ s và 30  $\mu$ s. 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<sup>19</sup> và 3,28 đến 4,18 eV<sup>20</sup>.



**Hình 6: Mức năng lượng Fermi ( $E_F$ ) của mẫu 15  $\mu$ s**

Khi so sánh vị trí các đỉnh (XPS) của Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> giữa các mẫu 15  $\mu$ s và 30  $\mu$ s (bảng 2) với các vị trí tương ứng của mẫu NiO cân bằng hóa học có mức năng lượng là 853,7 eV<sup>17</sup> lớn hơn từ 4 đến 6 eV, cho thấy rằng mức độ oxy hóa của cation Ni<sup>x+</sup> với  $x > 2$ . Kết quả nghiên cứu này hoàn toàn phù hợp với các mẫu thu được là bán dẫn loại p với cấu trúc tinh thể Ni<sub>1- $\epsilon$</sub> O khuyết nguyên tử Ni (với  $\epsilon < 1$  là phần trăm khuyết nguyên tử oxy trong cấu trúc mạng tinh thể).

Để tường minh về điều này, chúng tôi sử dụng kỹ thuật phân tích EDS để xác định giá trị  $\epsilon$  của các mẫu. Kết quả phân tích phổ EDS được cho trong hình 7.

#### 4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã trồng màng mỏng NiO bằng kỹ thuật bay hơi vật lý với phương pháp phun xạ từ trường điện cực âm áp dụng nguồn điện áp xung (HiPIMS). Bằng cách thay đổi độ rộng xung từ 15  $\mu\text{s}$  đến 45  $\mu\text{s}$ , chúng tôi đã thu được các mẫu màng mỏng NiO là bán dẫn loại p

có năng lượng vùng cấm biến thiên từ 3,28 eV đến 4,18 eV. Trong khoảng xung này các mẫu NiO kết tinh tốt với mặt phản xạ ưu tiên (111) và (200) tăng dần theo độ rộng của xung nguồn, đồng thời tiệm cận mức độ cân bằng hóa học.



Hình 7: Kết quả phân tích EDS của các mẫu Ni<sub>x</sub>O 15  $\mu\text{s}$ , 20  $\mu\text{s}$ , 25  $\mu\text{s}$ , 30  $\mu\text{s}$ .

## TS. Nguyễn Đức Tường

Khoa Điện - Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp Thái Nguyên

Điện thoại: 0913.70.99.00

Email: d.t.nguyen@tnut.edu.vn

nguyenductuonghtd@yahoo.com.vn

- 
- <sup>1</sup> H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, *Thin Solid Films*, 236 (1993), 27.
  - <sup>2</sup> E. Fujii, A. Tomozawa, H. Torii, and R. Takayama, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, 35 (1996).
  - <sup>3</sup> Y.-N. Nuli, S.-L. Zhao, and Q.-Z. Qin, *J. Power Sources*, 114 (2003).
  - <sup>4</sup> H. Kumagai, M. Matsumoto, K. Toyoda, and M. Obara, *J. Mater. Sci. Lett.*, 15 (1996), 1081.
  - <sup>5</sup> P.C. Yu, G. Nazri, and C.M. Lampert, *Solar Energy Materials Letters*, 16 (1987).
  - <sup>6</sup> M. K. Carpenter, R. S. Conell, and D. A. Corrigan, *Solar Energy Materials Letters*, 16 (1987).
  - <sup>7</sup> I. Hancox, L.A. Rochefort, D. Clare, P. Sullivan, T.S. Jones, *Appl. Phys. Lett.* (2011), 99, 013304.
  - <sup>8</sup> K.-S. Ahn, Y.-C. Nah, and Y.-E. Sung, *Appl. Surf. Sci.*, 199 (2002).
  - <sup>9</sup> D. Mutschall, S.A. Berger, and E. Obermeier, in *Proc. of 6th international meeting on chemical sensors* (Gaithersburg, 1996), p. 28.
  - <sup>10</sup> K. Nakaoka, J. Ueyama, and K. Ogura, *J. Electroanal. Chem.*, 571 (2004).
  - <sup>11</sup> B. Sasi, K. G. Gopchandran, P. K. Manoj, P. Koshy, P. Prabhakara Rao, and V. K. Vaidyan, *Vacuum*, 68 (2003).
  - <sup>12</sup> J. S. E. M. Svensson, and C. G. Granqvist, *Solar Energy Materials Letters*, 16 (1987).
  - <sup>13</sup> M.S. Ryu, J. Jang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2011), 95, 3015.
  - <sup>14</sup> V. Vancoppenolle, P.-Y. Jouan, A. Ricard, M. Wautelet, J.-P. Dauchot, M. Hecq, *Appl. Surf. Sci.* 205 (2003) 249.
  - <sup>15</sup> S. Konstantinidisa, J. P. Dauchot, M. Ganciu, and M. Hecq, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006).
  - <sup>16</sup> I. Safi, *Surf. Coat. Technol.* 127 (2000) 203.
  - <sup>17</sup> Mark C. Biesinger, Brad P. Payne, Leo W.M. Lau, Andrea Gersonb, and Roger St. C. Smart, 'X-Ray Photoelectron Spectroscopic Chemical State Quantification of Mixed Nickelmetal, Oxide and Hydroxide Systems', *Surface and Interface Analysis*, 41 (2009), 324-32.
  - <sup>18</sup> D. Benzeggouta, M.C. Hugon, J. Bretagne, M. Ganciu, *Plasma Sources Sci. Technol.* 18 (2009) 045025.
  - <sup>19</sup> S.P. Anthony, J.I. Lee, J.K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 103107.
  - <sup>20</sup> D.T. Nguyen, "Utilisation d'un oxyde comme couche tampon à l'interface électrode/semi-conducteur organique dans une cellule photovoltaïque", (2013).