

CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA MÀNG SnO ĐƯỢC CHẾ TẠO BỞI PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ PHẦN ỨNG MAGNETRON DC

*Phạm Hoài Phương¹
Nguyễn Thị Hải Yến¹
Nguyễn Thị Phương Thúy²
Trần Quang Trung²*

TÓM TẮT

Màng mỏng SnO được chế tạo bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron DC với bia phún xạ kim loại thiếc và khí phản ứng oxy, nhiệt độ đế (T_s) thay đổi từ 150°C đến 300°C trong suốt quá trình phún xạ. Khi nhiệt độ đế thay đổi từ 150°C đến 300°C thì có sự xuất hiện các pha ngoại lai β -Sn và SnO₂ trong cấu trúc màng SnO. Các đặc trưng của màng SnO_x được đánh giá thông qua phổ UV-Vis, giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), hiệu ứng Hall, hình thái bề mặt bằng ảnh AFM. Màng SnO chế tạo ở nhiệt độ 250°C có tính chất điện tốt nhất, có nồng độ hạt tải $N_H = 1,552 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, độ linh động $\mu = 7,581 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, điện trở suất $\rho = 5,31 \text{ } (\Omega\text{cm})$ và độ dẫn $\sigma = 0,19 \text{ } (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$ và không xuất hiện hiện các pha ngoại lai, β -Sn và SnO₂ đủ điều kiện cơ bản ứng dụng làm lớp thu lỗ trống trong linh kiện quang điện

Từ khóa: Tin oxide thin films, P type SnO, N type SnO₂, reactive DC magnetron sputtering

1. Giới thiệu

Màng mỏng oxit dẫn điện trong suốt (TCOs) đã được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi trong chế tạo các linh kiện quang điện như: pin mặt trời, màn hình phẳng, cảm biến khí và cửa sổ thông minh bởi những tính chất dẫn điện và quang vượt trội của nó. Hầu hết các loại TCOs có độ linh động hạt tải cao thường là bán dẫn loại n như là In₂O₃, ZnO, SnO₂ và những loại vật liệu này dễ dàng tăng nồng độ hạt tải điện, hay tăng độ dẫn điện bằng việc pha tạp kim loại (như Sn, Al, Ag...) hay phi kim (F, N...) đã được nghiên cứu và triển khai ứng dụng rộng rãi như ITO, AZO và FTO [1]. Đáng tiếc, tính chất dẫn điện bằng lỗ trống (bán dẫn loại P) của các vật liệu TCOs chưa được nghiên cứu

hiều (gần như bị lãng quên) trong một khoảng thời gian dài xuyên suốt quá trình phát triển vật liệu TCOs do tính kém bền điện của chúng trong môi trường. Cụ thể, trong những năm gần đây việc nghiên cứu chế tạo và khảo sát TCO loại P điển hình là màng ZnO pha tạp N được nhiều nhóm nghiên cứu quan tâm nhưng kết quả chưa như mong muốn để có thể triển khai ứng dụng rộng rãi trong tương lai gần do các sai hỏng cấu trúc thể hiện tính chất điện loại P (khi thay thế O bởi N) của màng khá phức tạp dẫn đến độ bền điện kém [2], [3], [4], [5].

Trong vài năm gần đây, vật liệu SnO là chất bán dẫn loại P tự nhiên, lỗ trống hình thành do nút khuyết thiếc (V_{Sn}) và nguyên tử oxy ngoài mạng

¹Trường Đại học Đồng Nai

Email: hoailinh0607@gmail.com

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh

(O_i). Do có sự lai hóa giữa vân đạo Sn 5s và O 2p làm cho độ linh động hạt tải trong màng SnO cao và năng lượng hình thành nút khuyết Sn thấp nên nồng độ lỗ trống trong màng lớn, độ rộng vùng cấm quang nằm trong khoảng 2,5-3,4 eV. Đây là các yếu tố quan trọng quyết định tính chất dẫn điện bằng lỗ trống của màng SnO cao và là ứng cử viên sáng giá cho vật liệu dẫn trong suốt loại P [6], [7].

Một số phương pháp chế tạo màng mỏng SnO loại P phổ biến như: Bốc bay bằng chùm electron trong chân không cao (electron beam), lắng đọng xung laser, phún xạ magnetron và lắng đọng lớp nguyên tử [8]. Trong đó phương pháp phún xạ phản ứng magnetron DC (direct current) có nhiều ưu điểm như: Bia phún xạ kim loại Sn dễ chế tạo, khí phản ứng oxy không độc..., và cấu trúc màng SnO có xu hướng chuyển thành SnO₂ tùy thuộc vào nhiệt độ đế trong quá trình chế tạo màng. Do đó thông số nhiệt độ đế trong phương pháp phún xạ phản ứng magnetron DC có vai trò quan trọng và chúng tôi chọn khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đế đến cấu trúc, tính chất điện - quang của màng SnO được chế tạo bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron DC trong báo cáo này.

2. Thực nghiệm

Màng SnO được chế tạo bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron DC với oxy là khí phản ứng và bia kim loại. Bia kim loại Sn được chế tạo thành dạng đĩa tròn đường kính 7,5cm và độ dày 0,5cm thông qua quá

trình nấu chảy và đổ khuôn trong chân không từ kim loại Sn ở dạng hạt có độ tinh khiết là 99,995%. Các thông số lắng đọng màng tối ưu, áp suất lắng đọng màng $P = 5.10^{-3}$ torr, công suất lắng đọng ($p = U.I$) $p = 30W$, áp suất khí riêng phần oxy theo tỉ lệ phần trăm ($P_O = \frac{F_{O_2}}{F_{Ar} + F_{O_2}} 100\%$ với F là lưu lượng khí (sccm)), $P_O = 12\%$ tất cả các thông chế tạo này đều giữ không đổi trong quá trình chế tạo màng, chỉ duy nhất thông số nhiệt độ đế (T_s) thay đổi từ 150°C đến 300°C. Trong quá trình chế tạo màng chúng tôi điều chỉnh thời gian sao cho độ dày của các màng bằng nhau (300 nm) thông qua phép đo độ dày trực tiếp dao động thạch anh, độ dày màng sau đó được kiểm chứng lại thông qua phép đo Talorstep profilometer (Rank- Taylor-Hobson, UK). Tính chất điện của màng (nồng độ hạt tải, độ linh động hạt tải, điện trở suất) được xác định bằng phép đo Hall trên máy BIO-RAD HL5500IU. Cấu trúc tinh thể của màng được phân tích thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Tính chất quang của màng được đánh giá qua phổ truyền qua UV- Vis (JASCO, V-550, Japan) trong dải bước sóng từ 200 nm đến 1100 nm.

3. Kết quả và thảo luận

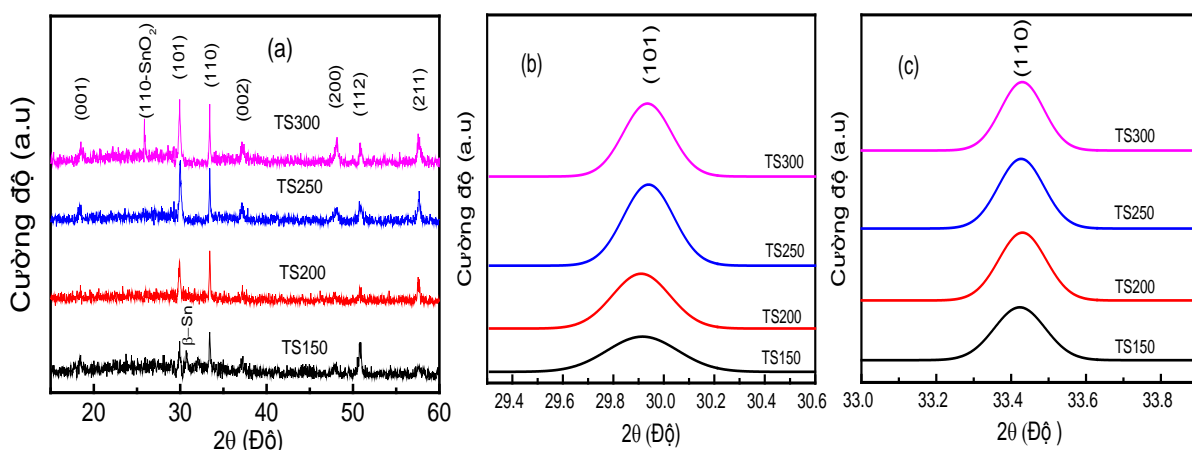
3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đế trong quá trình phún xạ đến cấu trúc của màng SnO loại P

Nhiệt độ đế trong quá trình phún xạ thay đổi ảnh hưởng rất lớn đến sự phát triển của vi tinh thể trong quá trình hình thành màng hay cấu trúc màng được

đánh giá thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và được trình bày trong hình 1. Giản đồ XRD chỉ ra hình 1(a) cho thấy trong quá trình phát triển màng không hình thành pha của các loại oxit trung gian khác như là Sn_3O_4 , và Sn_2O_8 [9]. Tất cả các mẫu được đo XRD đều có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho SnO với cấu trúc bốn phương, và hướng ưu tiên của mặt (110) phát triển mạnh. Hơn nữa khi nhiệt độ để tăng từ 150°C đến 300°C thì cường độ đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của mặt (101) ứng với góc $2\theta = 29,9^\circ$ tăng dần và độ bán rộng phổ (FWHM) của màng giảm dần từ 0,32 rad đến 0,22 rad hay kích thước tinh thể (tính từ công thức Scherrer) tăng tương ứng từ 41,94 nm đến 62,17 nm, được thể hiện trong hình 1(b), (c) có thể giải thích như sau: Khi nhiệt độ tăng từ 150°C đến 300°C với công suất phún xạ không đổi 30W làm cho các nguyên tử

Sn và O cấu thành lên phân tử SnO có năng lượng chuyển động nhiệt lớn, nên tăng khả năng khuếch tán và di chuyển trong quá trình hình thành màng làm tinh thể SnO phát triển đồng bộ với hai hướng ưu tiên của mặt (110) và (101) [10].

Ngoài ra, khi lắng đọng ở nhiệt độ thấp 150°C kết quả XRD cho thấy xuất hiện đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta = 30,5^\circ$, đặc trưng cho pha $\beta\text{-Sn}$ [11], [12]. Sự xuất hiện pha $\beta\text{-Sn}$ khi phún xạ ở nhiệt độ thấp là do lượng nguyên tử kim loại Sn không được oxy hóa hết, còn khi lắng đọng ở nhiệt độ cao 300°C kết quả phân tích XRD của màng cho thấy suất hiện đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho mặt mạng (110) của SnO_2 là $2\theta = 25,9^\circ$. Nói khác đi khoảng nhiệt độ tốt nhất để hình thành màng SnO loại P với 2 mặt định hướng ưu tiên phát triển là (101) và (110) nằm trong khoảng 200°C đến 250°C .



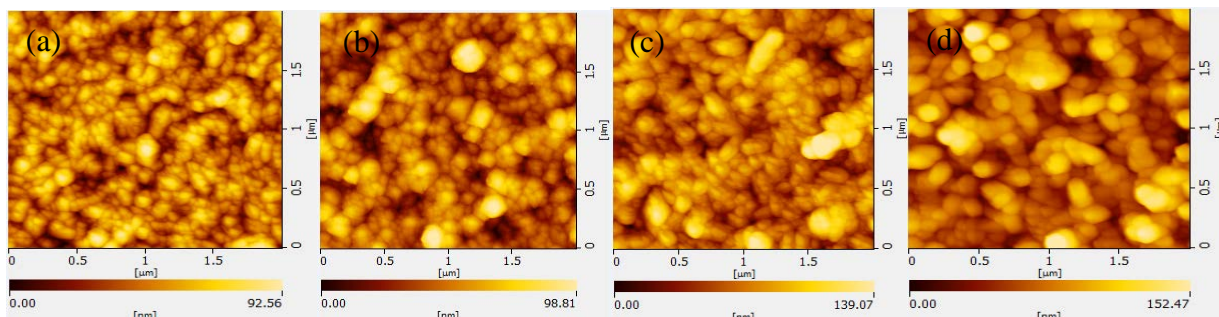
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng P-SnO theo nhiệt độ (a), đỉnh phổ đã được làm khớp Gauss ứng với mặt mạng (101) (b), và mặt mạng (110) (c)

Ảnh AFM là phép đo hiệu quả trong việc đánh giá hình thái học bề mặt của vật liệu ở cấu trúc vi tinh thể. Kết

quả đo AFM của màng P-SnO theo nhiệt độ để tương ứng với (a) 150°C , (b) 200°C , (c) 250°C , (d) 300°C trình bày

trong Hình 2 cho thấy rõ ràng kích thước hạt tăng khi nhiệt độ chế tạo tăng. Kết quả này một lần nữa tái khẳng định kết quả rút ra từ phép đo XRD được trình

bày ở trên. Sự tăng kích thước tinh thể theo nhiệt độ sẽ tác động tích cực đến tính chất quang và điện của màng sẽ được kiểm chứng trong phần sau.

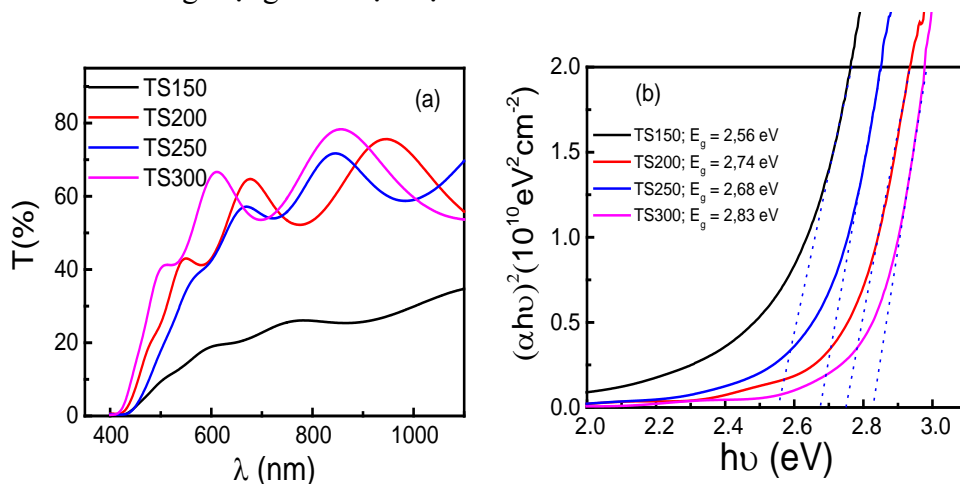


Hình 2: Ảnh AFM-2D của màng P-SnO theo nhiệt độ chế tạo (a) 150°C, (b) 200°C, (c) 250°C, (d) 300°C

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ chế tạo trong quá trình phun xạ đến tính chất quang của màng SnO loại p

Tính chất quang của màng P-SnO theo nhiệt độ chế tạo được đánh giá thông qua phổ truyền qua UV-Vis. Kết quả được trình bày trong hình 3 cho thấy mẫu TS150 lắng đọng ở nhiệt độ chế

thấp (150°C) có độ truyền qua kém (25%) và có xu hướng tăng độ truyền qua (65%) khi nhiệt độ chế tạo tăng lên tới 200°C, sau đó giảm nhẹ độ truyền qua khi tăng nhiệt độ lên tới 250°C, tuy nhiên nếu tiếp tục tăng nhiệt độ lên tới 300°C thì độ truyền qua lại tăng trở lại đến 70%.



Hình 3: Phổ truyền qua UV-Vis (a) và đường biểu diễn $(\alpha hv)^2$ theo $h\nu$ của màng P-SnO với nhiệt độ chế tạo khác nhau (b)

Màng TS150 lắng đọng ở nhiệt độ thấp có độ truyền qua không cao và độ rộng vùng cấm quang học nhỏ vì trong màng có tồn tại pha β -Sn ứng với đỉnh nhiễu xạ ở góc $2\theta = 30,5^\circ$. Như đã chỉ ra trong phổ XRD của phần trên (hình 1), với sự hình thành pha kim loại trong màng dưới dạng hạt hay mảng sẽ tăng khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến [12]. Mẫu TS300 lắng đọng ở nhiệt độ cao 300°C sẽ hình thành pha SnO_2 với mặt (110) ứng với đỉnh nhiễu xạ ở góc $2\theta = 25,9^\circ$ như đã chỉ trong phổ XRD trong hình 1 làm cho độ rộng vùng cấm quang và độ truyền qua của chúng cao hơn.

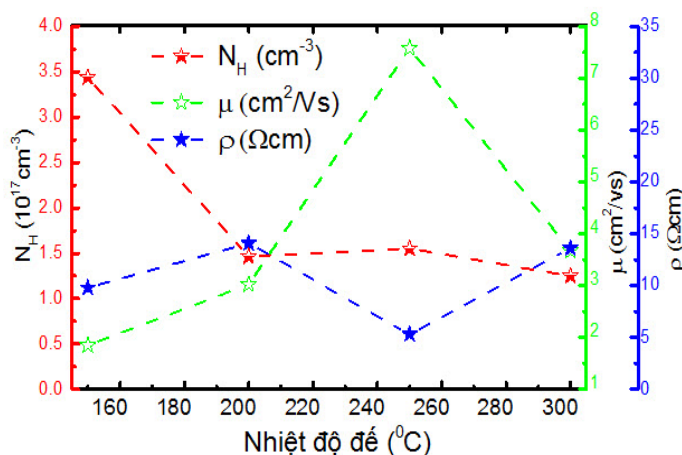
Phù hợp với phần nghiên cứu về cấu trúc, các mẫu TS250 lắng đọng ở 250°C và TS200 lắng đọng ở 200°C không bị các biến thể tạp khác là pha thiếc β -Sn và pha SnO_2 làm ảnh hưởng đến tính chất quang và điện của chúng. Đối với 2 mẫu trên, bờ hấp thụ của mẫu TS250 dịch về ánh sáng đỏ tương ứng độ rộng vùng cấm quang (2,68 eV) nhỏ hơn so với mẫu TS200 (2,74 eV). Kết quả này phù hợp với hiệu ứng kích thước vi tinh thể trong màng tăng khi tăng nhiệt độ để lắng đọng. Cụ thể kích thước tinh thể của màng lắng đọng ở 250°C là 58,99 nm lớn hơn kích thước

tinh thể của màng lắng đọng ở 200°C là 51,59 nm [13], [14], [15].

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ để trong quá trình phun xạ đến tính chất điện của màng SnO loại P

Tính chất điện (nồng độ hạt tải, độ linh động và điện trở suất) của màng SnO loại P được xác định thông qua phép đo Hall, từ kết quả đo Hall của màng SnO loại P theo nhiệt độ lắng đọng được trình bày trong hình 4 cho thấy chúng rất phù hợp với kết quả đo quang học. Cụ thể khi lắng đọng ở nhiệt độ thấp 150°C , lượng thiếc “tồn đọng” β -Sn cao nên nồng độ hạt tải ($3,44 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$) của mẫu TS150 đo được lớn hơn những mẫu khác nhưng độ linh động ($1,851 \text{cm}^2/\text{Vs}$) lại giảm đáng kể do chính các tâm tán xạ β -Sn không hòa vào cấu trúc mạng SnO. Ngược lại lắng đọng ở nhiệt độ cao 300°C , nồng độ lỗ trống thấp nhất ($1,25 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$) vì có lẫn pha (110) của SnO_2 đồng thời độ linh động không cao ($3,673 \text{cm}^2/\text{Vs}$).

Đối với 2 mẫu TS200 và TS250 được chế tạo tại nhiệt độ 200°C và 250°C thì nồng độ lỗ trống tăng nhẹ ($1,461 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ và $1,552 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$) nhưng mẫu TS250 có độ linh động ($7,581 \text{cm}^2/\text{Vs}$) cao hơn hẳn mẫu TS200 ($3,025 \text{cm}^2/\text{Vs}$) do kích thước hạt lớn hơn.



Hình 4: Các đại lượng đặc trưng cho tính chất điện của màng P-SnO theo nhiệt độ đế

4. Kết luận

Thông qua việc phân tích tính chất quang từ phổ truyền qua UV-Vis, tính chất điện từ phép đo Hall, khảo sát cấu trúc từ giản đồ nhiễu xạ tia X các kết quả thu được đều khẳng định các đặc trưng màng thiếc oxit chế tạo bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron DC chịu tác động mạnh bởi nhiệt độ đế. Ở nhiệt độ đế thấp trong màng “tồn đọng” pha β -Sn, còn khi nhiệt độ đế qua cao thì trong màng xuất hiện pha SnO_2 cả hai pha này đều tác động xấu đến tính chất điện quang của

màng SnO. Kích thước tinh thể tăng khi nhiệt độ đế tăng và chính sự tăng kích thước tinh thể dẫn đến tăng độ linh động và độ dẫn của màng. Trên cơ sở của các phép phân tích đã trình bày ở trên cho thấy màng SnO chế tạo ở nhiệt độ 250°C có tính chất điện tốt nhất, có nồng độ hạt tải $N_H = 1,552 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, độ linh động $\mu = 7,581 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, điện trở suất $\rho = 5,31 (\Omega\text{cm})$ và độ dẫn $\sigma = 0,19 (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ và không xuất hiện hiện các pha ngoại lai, β -Sn và SnO_2 đủ điều kiện cơ bản ứng dụng làm lớp thu lỗ trống trong linh kiện quang điện.

*** Nghiên cứu này được tài trợ kinh phí từ Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh (VNU-HCM) với mã số đề tài C 2017-18-01

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. Um and S. E. Kim, “Homo-Junction pn Diode Using P-Type SnO and n-Type SnO_2 Thin Films”, *ECS Solid State Lett.*, vol. 3, no. 8, pp. P94–P98, 2014
2. S. Dutta, S. Chattopadhyay, A. Sarkar, M. Chakrabarti, D. Sanyal, and D. Jana, “Role of defects in tailoring structural, electrical and optical properties of ZnO”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 1, pp. 89–136, 2009

3. S. J. Jokela and M. D. McCluskey, "Unambiguous identification of nitrogen-hydrogen complexes in ZnO", no. November, pp. 6–9, 2007
4. A. Janotti and C. G. Van De Walle, "Native point defects in ZnO," no. April, pp. 1–22, 2007
5. T. Yang *et al.*, "Preparation and application in p-n homojunction diode of p-type transparent conducting Ga-doped SnO₂ thin films", *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 19, pp. 5542–5545, 2010
6. A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, and K. Tatsumi, "First-principles calculations of native defects in tin monoxide", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, no. 19, pp. 1–8, 2006
7. J. B. Varley, A. Schleife, A. Janotti, and C. G. Van De Walle, "Ambipolar doping in SnO", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 8, 2013
8. H. Hosono, Y. Ogo, H. Yanagi, and T. Kamiya, "Bipolar Conduction in SnO Thin Films", *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 14, no. 1, p. H13, 2011
9. T. Yang *et al.*, "Preparation and characterization of p-type transparent conducting SnO thin films", *Mater. Lett.*, vol. 139, pp. 39–41, 2015
10. L. R. Shaginyan, J. G. Han, V. R. Shaginyan, and J. Musil, "Evolution of film temperature during magnetron sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 24, no. 4, pp. 1083–1090, 2006
11. J. A. Caraveo-Frescas, P. K. Nayak, H. A. Al-Jawhari, D. B. Granato, U. Schwingenschlögl, and H. N. Alshareef, "Record mobility in transparent p-type tin monoxide films and devices by phase engineering", *ACS Nano*, vol. 7, no. 6, pp. 5160–5167, 2013
12. H. Luo, L. Y. Liang, H. T. Cao, Z. M. Liu, and F. Zhuge, "Structural, Chemical, Optical, and Electrical Evolution of SnO_x Films Deposited by Reactive rf Magnetron Sputtering", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 10, pp. 5673–5677, 2012
13. M. Ghanashyamkrishna and A. K. Bhattacharyan, "Quantum Confinement Effects on the Optical Properties of Ion Beam Sputtered Nickel Oxide Thin Films", *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 15, no. 2, pp. 191–200, 2001
14. S. Anandh Jesuraj, S. Devadason, and M. Melvin David Kumar, "Effect of quantum confinement in CdSe/Se multilayer thin films prepared by PVD technique", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 64, no. October 2016, pp. 109–114, 2017
15. W. Guo *et al.*, "Microstructure, optical, and electrical properties of P-type SnO thin films", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 4, pp. 12–15, 2010

**FABRICATION AND INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF
TEMPERATURE ON THE CHARACTERISTICS OF THE SnO_x THIN FILMS
PREPARED BY DC MAGNETIC SPUTTERING**

ABSTRACT

The SnO_x thin films were fabricated by reactive DC magnetron sputtering from tin target and oxygen reactive gas. The temperature of substrate varied from 150°C to 300°C during sputtering. When the substrate temperature changes from 150°C to 300°C, there are the phase β-Sn and the phase SnO₂ in the structure of the SnO_x thin films. The X-ray diffraction (XRD), Hall effect measurement, UV-vis spectra and AFM image, were used to analyse the characteristics of SnO_x films. The P-type SnO film prepared at 250°C has the best electrical properties, with hole concentration ($N_H = 1,552.10^{17} \text{ cm}^{-3}$), mobility of hole ($\mu_H = 7,581 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), resistivity ($\rho = 5.31 \text{ }\Omega\text{cm}$) and conductivity ($\sigma = 0.19 \text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) and without the appearance of phases, β-Sn and SnO₂ are eligible for basic applications for collection holes in photovoltaic components.

Keywords: Tin oxide thin films, P type SnO, N type SnO₂, reactive DC magnetron sputtering

(Received: 18/4/2019, Revised: 24/8/2019, Accepted for publication: 11/9/2019)