

# Tối ưu hóa tính chất quang điện màng dẫn điện trong suốt SnO<sub>2</sub>:Sb (ATO) loại p được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron

- Đặng Hữu Phúc
- Nguyễn Văn Dẫn
- Nguyễn Sĩ Hoài Vũ
- Lê Trần
- Lê Văn Hiếu

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

( Bài nhận ngày 02 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 22 tháng 06 năm 2015)

## TÓM TẮT

Màng SnO<sub>2</sub> pha tạp Sb (ATO) được chế tạo từ bia gốm hỗn hợp (SnO<sub>2</sub>+ Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bằng phương pháp phún xạ magnetron dòng một chiều (DC) trong khí nền Ar ở áp suất  $2 \cdot 10^{-3}$  torr. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD), hiệu ứng Hall và phổ truyền qua UV-VIS được sử dụng để khảo sát đặc trưng của màng. Nhiệt độ đế của màng được khảo sát theo hai cách, cách thứ nhất màng được ủ trong khí Ar sau khi được lắng đọng ở nhiệt độ phòng, cách thứ hai màng được lắng đọng trực tiếp theo nhiệt

**Từ khóa:** Bán dẫn loại p, phún xạ, antimony.

độ đế. Kết quả cho thấy, màng ATO được tạo theo cách thứ nhất dễ dàng cho loại p hơn. Màng có tính chất điện loại p, có cấu trúc đa tinh thể bốn phương (tetragonal – tứ giác) rutile của màng SnO<sub>2</sub> tinh khiết, và có độ truyền qua trong vùng khả kiến trên 80 % ở nhiệt độ ủ tối ưu 500 °C. Tính chất điện của màng tốt nhất với điện trở suất, nồng độ lỗ trống và độ linh động tương ứng là 0,55 Ω.cm,  $1,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  và  $0,54 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  và phần trăm Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tối ưu trong bia là 10 % wt.

## GIỚI THIỆU

Trong những năm đầu của thế kỷ 21, các loại màng dẫn điện trong suốt(TCO) loại n như ITO[26], ZnO pha tạp kim loại nhóm III[12], SnO<sub>2</sub> pha tạp kim loại nhóm V[24] hoặc Flo(F)[25] đã phát triển đến đỉnh cao và đạt đến mức bão hòa với điện trở suất cỡ  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , nồng độ hạt tải âm cỡ  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , độ truyền qua trong vùng ánh sáng khả kiến trên 80 %. Kết quả đạt được này đã được ứng dụng vào thực tiễn như điện cực trong suốt cho pin mặt trời, các loại LED, cửa sổ điện sắc, màn hình hiển thị phẳng [2, 5]... Chính vì sự bão hòa của TCO loại n

cũng như công nghệ bán dẫn cần được phát triển rộng hơn trong tương lai, TCO loại p được các nhà khoa học tập trung nghiên cứu trong những năm gần đây, với hy vọng kết hợp được cả hai loại TCO nhằm tạo ra các thiết bị quang điện đa dạng hơn.

TCO loại p được quan tâm nghiên cứu trước nhất là vật liệu có cấu trúc delafositte AMO<sub>2</sub> hoặc AMO<sub>2</sub> pha tạp kim loại, nhưng những kết quả nghiên cứu về loại vật liệu chỉ đáp ứng được tính chất điện của TCO, chẳng hạn CuY<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2</sub>

[7], CuScO<sub>2</sub> [8], CuCrO<sub>2</sub> [10], CuCr<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>2</sub> [9, 10] đạt được điện trở suất nhỏ hơn 1 Ω.cm nhưng độ truyền qua trong vùng khả kiến dưới 50 %, riêng CuAlO<sub>2</sub> [19] có điện trở suất khoảng 1 Ω.cm nhưng độ truyền qua cũng chỉ dưới 70 % trong vùng khả kiến. Do những hạn chế của vật liệu delafosite, ZnO pha tạp N hoặc đồng pha tạp kim loại nhóm III và N đã được quan tâm nghiên cứu, nhưng kết quả không như mong muốn vì tính chất điện kém bền do tạp acceptor giảm dần theo thời gian [6, 13, 16, 20]. Một loại vật liệu triển vọng có khả năng đáp ứng được tính chất điện và quang của TCO loại p chính là SnO<sub>2</sub> bởi vì chúng có độ rộng vùng cấm lớn khoảng 3,6 eV, độ bền cơ, nhiệt và hóa cao. Hơn nữa SnO<sub>2</sub> pha tạp các kim loại nhóm III dễ hình thành loại p do Sn có hóa trị IV.

Những năm gần đây, màng SnO<sub>2</sub> loại p pha tạp các kim loại nhóm III bước đầu được một số tác giả nghiên cứu như SnO<sub>2</sub> pha tạp Al của Bon Heun Koo [21], SnO<sub>2</sub> pha tạp Ga của Hee Young Lee [22] và Zhenguo Ji [14], SnO<sub>2</sub> pha tạp In của tác giả Zhenguo Ji [11], hay SnO<sub>2</sub> pha tạp Sb của J. Ni, X. Zhao [15]. Ngoài ra SnO<sub>2</sub> còn được pha tạp kim loại nhóm II như Zn của Jia Miao Ni [23], và đồng pha tạp 2 kim loại In và Ga với mục đích tăng độ linh động của Zhenguo Ji [17]. Đại đa số các công trình sử dụng phương pháp chế tạo là phún xạ RF [23], chỉ một vài công trình sử dụng các phương pháp sol-gel [11], spray-pyrolysis [17]...

Trong các công trình sử dụng phương pháp RF đã nêu trên, các thông số chế tạo màng như công suất phún xạ, áp suất phún xạ, đặc biệt nhiệt độ ủ màng đã được khảo sát nhưng nhiệt độ ủ màng, thời gian ủ màng và đặc biệt nhiệt độ áp trực tiếp trên đế trong quá trình lắng đọng rất khác nhau ở các công trình khác nhau. Vấn đề này chưa thấy công trình nào giải thích một cách rõ ràng, hơn nữa phương pháp phún xạ

magnetron DC chưa được công trình nào nghiên cứu. Vì vậy, trong công trình này chúng tôi nghiên cứu tính chất quang điện, cấu trúc tinh thể của màng SnO<sub>2</sub> pha tạp antimony (Sb) được lắng đọng trên đế thạch anh bằng phương pháp phún xạ magnetron DC từ bia gồm hỗn hợp SnO<sub>2</sub> và Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Các thông số cần được khảo sát như nhiệt độ để trực tiếp trong quá trình chế tạo, nhiệt độ ủ màng và phần trăm pha tạp Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong bia.

## THỰC NGHIỆM

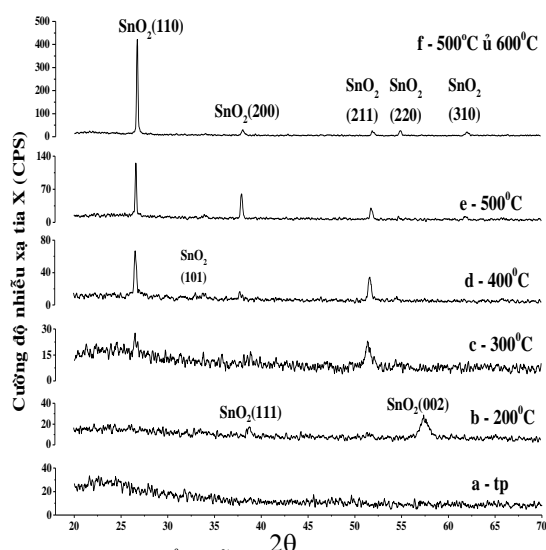
Màng SnO<sub>2</sub>:Sb (ATO) được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron dc từ bia gồm hỗn hợp (SnO<sub>2</sub> và Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), với phần trăm khối lượng (% wt) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thay đổi từ 0 % đến 15 %, trong hệ tạo màng Univex 450. Để được làm sạch bằng dung dịch NaOH 10 % và acetone để loại bỏ chất bẩn, rồi được rửa bằng nước cất và được sấy khô trước khi được đưa vào buồng chân không. Trước khi tiến hành phún xạ tạo màng, bia vật liệu được tẩy bề mặt bằng phóng điện plasma trong môi trường khí Argon ở áp suất khoảng 10<sup>-3</sup> torr. Thời gian tẩy bia kéo dài khoảng 15 phút. Áp suất khí nền ban đầu đạt 10<sup>-5</sup> torr, áp suất làm việc 10<sup>-3</sup> torr, công suất phún xạ là 15 W và khoảng cách giữa bia và đế 7 cm.

Quá trình tạo màng ATO được chia thành hai quy trình: Quá trình đầu, màng ATO được lắng đọng trực tiếp với nhiệt độ đế khác nhau. Quá trình thứ hai, màng ATO được lắng đọng ở nhiệt độ phòng sau đó được ủ trong môi trường Ar theo nhiệt độ đế.

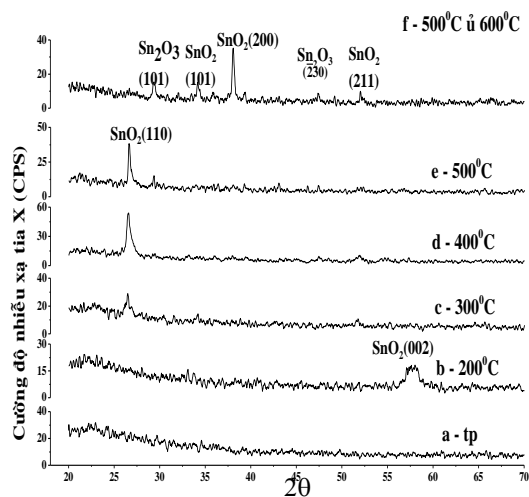
Độ dày màng được xác định bằng phần mềm Scout thông qua phổ truyền qua UV-VIS. Cấu trúc tinh thể của màng được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy D8-ADVANCE. Phổ truyền qua trong vùng từ 200÷1100 nm được đo bằng máy UV-Vis Jasco V-530. Tính chất điện được xác định bằng phép đo Hall trên máy đo HMS3000.

## KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

## Khảo sát cấu trúc màng ATO



Hình 1. A) Phổ nhiễu xạ tia X của màng SnO<sub>2</sub> được lắng đọng theo nhiệt độ để.

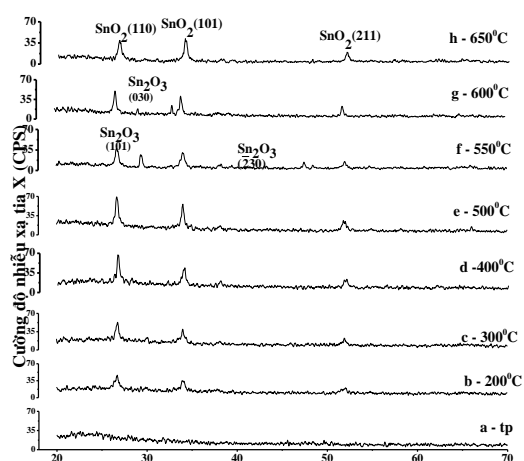


Hình 1. B) Phổ nhiễu xạ tia X của màng ATO được chế tạo theo nhiệt độ để.

Hình 1A và 1B biểu diễn ảnh nhiễu xạ tia X của màng SnO<sub>2</sub> và màng SnO<sub>2</sub> pha tạp Sb (ATO) được lắng đọng trên đế thạch anh theo nhiệt độ để. Trong đó, tất cả các màng được áp nhiệt độ trực tiếp trong quá trình chế tạo, riêng màng f được lắng đọng ở nhiệt độ 500 °C sau đó được ủ lên 600 °C, vì tốc độ bay hơi của vật liệu lắng đọng trên đế lớn hơn tốc độ ngưng tụ của chúng ở nhiệt độ để trên 500 °C, nên màng không thể hình thành được. Hình 1A cho thấy màng vô định hình ở nhiệt độ phòng, và bắt đầu tinh thể ở nhiệt độ để 200 °C trở lên với cấu trúc tứ giác rutile của SnO<sub>2</sub> (JCPDS No. 41-14445), đặc biệt màng tinh thể cao ở nhiệt độ để 400 °C trở lên với mặt tinh thể ưu tiên là (110) và mặt này phát triển cao nhất khi màng được ủ từ 500 °C lên 600 °C. Trong khi đó, Hình 1B cho thấy chiều hướng phát triển tinh thể của màng ATO tương tự màng SnO<sub>2</sub>, nhưng có điểm khác biệt là cường độ nhiễu

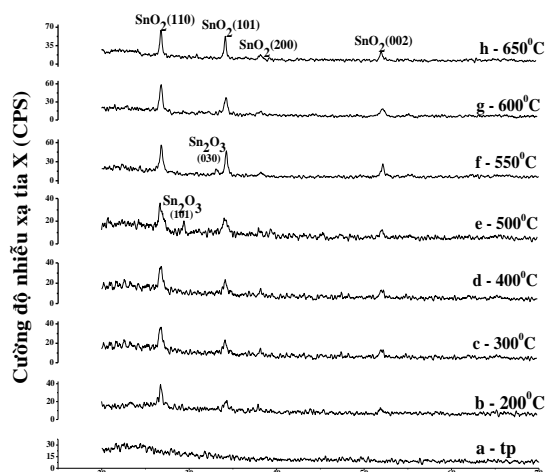
xạ tia X của các màng SnO<sub>2</sub> pha tạp Sb luôn luôn thấp hơn màng không pha tạp, và ảnh nhiễu xạ tia X cũng cho thấy không tồn tại đỉnh tạp Sb hoặc các oxit của chúng. Rõ ràng Sb có chèn vào mạng SnO<sub>2</sub>, thể hiện rõ khi màng cho tính chất bán dẫn loại p ở nhiệt độ để 500 °C, đặc biệt khi màng được ủ từ 500 °C lên 600 °C, nồng độ lỗ trống của màng tăng lên và ảnh nhiễu xạ tia X (Hình 1B) cho thấy mặt (110) của SnO<sub>2</sub> biến mất, thay vào đó có sự xuất hiện của hai mặt (101) và (230) của Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và các mặt (101) (200) (211) của SnO<sub>2</sub>.

Từ kết quả trên rút ra rằng: màng ATO có thể là bán dẫn loại p khi chúng được ủ sau khi được chế tạo. Chính vì vậy để tránh vật liệu bị bay hơi ngược xảy ra trên đế khi màng được lắng đọng ở nhiệt độ cao, màng có thể được lắng đọng ở nhiệt độ phòng sau đó được ủ theo nhiệt độ.



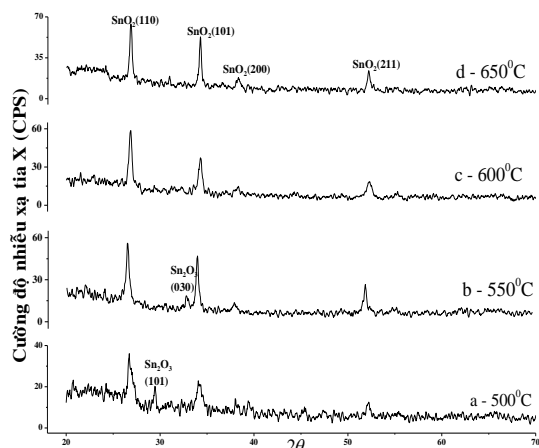
**Hình 2. A)** Phổ nhiễu xạ tia X của màng SnO<sub>2</sub> được ủ theo nhiệt độ trong khí Ar sau khi được lắng đọng ở nhiệt độ phòng.

Hình 2A cho thấy màng SnO<sub>2</sub> có cấu trúc tứ giác rutile, đa tinh thể với các mặt phát triển là (110), (101) và (211) khi nhiệt độ ủ dưới 550 °C, ở nhiệt độ ủ 550 °C pha tinh thể Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xuất hiện do SnO<sub>2</sub> phân ly tạo thành đồng thời tạo ra khuyết Oxy, với các mặt ưu tiên (110) và (2-30) và mặt (2-30) chuyển sang mặt ưu tiên (030) khi màng được ủ ở 600 °C và trên nhiệt độ này, pha Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có khả năng bị oxy hóa gần như hoàn toàn thành SnO<sub>2</sub> do khí Oxy nhả ra từ thành buồng. Sự xuất hiện pha Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đóng góp hạt tải dương cho màng do sự thay thế vị trí Sn<sup>4+</sup> bởi Sn<sup>3+</sup> tạo ra mức acceptor trong mạng, trong khi đó khuyết Oxy dễ bị lấp đầy bởi Oxy của khí nền ở nhiệt độ cao. Vì vậy hạt tải dương do Sn<sup>3+</sup> đóng góp vào màng tạo ra bán dẫn loại p với điện trở suất của chúng rất cao 278 Ω.cm và 153 Ω.cm tương ứng với nhiệt độ ủ 550 °C và 600 °C và nồng độ hạt tải dương cỡ 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> ở những nhiệt độ này (Bảng 2).

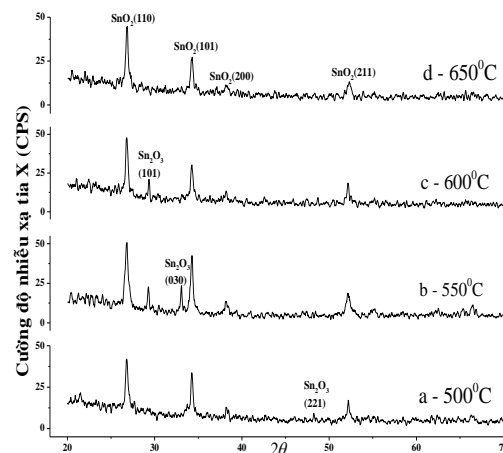


**Hình 2. B)** Phổ nhiễu xạ tia X của màng ATO được ủ theo nhiệt độ trong khí Ar sau khi được lắng đọng ở nhiệt độ phòng.

Hình 2B cho thấy cường độ nhiễu xạ của tất cả các đỉnh phổ của màng ATO luôn thấp hơn so với màng SnO<sub>2</sub> được chế tạo trong cùng điều kiện, điều này cho thấy Sb có chèn vào mạng SnO<sub>2</sub>, và kết quả rõ nhất khi nhiệt độ ủ đạt 500 °C vì lúc này số hạt tải dương chiếm đại đa số, màng cho tính chất điện loại p với số hạt tải dương cỡ 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> (Bảng 2). Sự xuất hiện của pha Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ở nhiệt độ này cho thấy khi Sb chèn vào mạng đáng kể, làm giải phóng năng lượng góp phần làm phân ly SnO<sub>2</sub> thành Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, điều này không thấy ở màng SnO<sub>2</sub> được chế tạo trong cùng điều kiện, năng lượng giải phóng từ sự thay thế Sb vào vị trí Sn cũng góp phần làm oxy hóa Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thành SnO<sub>2</sub> đối với các màng được ủ ở 550 °C và 600 °C. Màng ATO cho điện trở suất thấp nhất ở nhiệt độ ủ 550 °C (Bảng 2), có chứa pha tinh thể Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nhưng để khẳng định hơn nữa sự đóng góp của hạt tải dương của Sn<sup>3+</sup> có đáng kể hay không, cần tăng thời gian ủ của các màng ATO loại p có và không có pha tinh thể Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> từ 1 giờ lên 2 giờ.



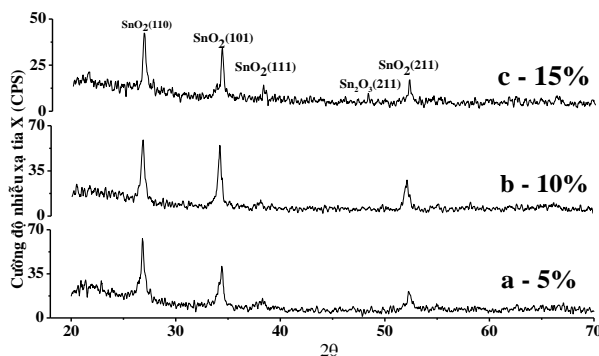
**Hình 3. A)** Phổ nhiễu xạ tia X của màng ATO ủ trong 1 giờ theo nhiệt độ.



**Hình 3. B)** Phổ nhiễu xạ tia X của màng ATO ủ trong 2 giờ theo nhiệt độ.

Khi màng được ủ trong 2 giờ, Sb tiếp tục thay thế Sn trong mạng SnO<sub>2</sub> dẫn đến cường độ nhiễu xạ tia X của màng giảm chút ít so với cường độ của màng được ủ trong 1 giờ (Hình 3A và 3B), đồng thời nhiệt tỏa ra góp thêm năng lượng cho màng. Đó là lý do pha Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được chuyển thành SnO<sub>2</sub> ở nhiệt độ ủ 500 °C do oxy hóa, pha Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xuất hiện ở nhiệt độ ủ 600 °C do SnO<sub>2</sub> phân ly, và pha Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phát triển tốt nhất ở nhiệt độ ủ 550 °C với 2 mặt ưu tiên (030) và (101) có cường độ cao hơn so với một mặt (030) của màng được ủ trong 1 giờ. Tuy nhiên, điều

khác biệt lớn là điện trở suất tăng chút ít khi pha Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong màng ATO phát triển tốt hơn ở nhiệt độ ủ 550 °C trong 2 giờ so với 1 giờ. Điều này có thể kết luận rằng vai trò dẫn điện loại p của pha Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> không đáng kể và màng có điện trở suất nhỏ nhất khi được lắng đọng từ bia ATO chứa 10 % wt Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, đó là do số hạt tải tăng lên từ sự thay thế Sn<sup>4+</sup> bởi Sb<sup>3+</sup>. Vấn đề còn lại cần khảo sát để tìm ra phần trăm tạp Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tối ưu trong bia sao cho Sb thay thế Sn trong màng ATO nhiều nhất.



**Hình 4.** Phổ nhiễu xạ tia X của màng ATO được khảo sát theo % wt Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong bia ở nhiệt độ ủ 500 °C trong 2 giờ

Hình 4 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của các màng được lắng đọng từ bia ATO chứa phần trăm khối lượng  $Sb_2O_3$  khác nhau ở nhiệt độ ủ 500 °C trong 2 giờ. Kết quả cho thấy pha  $Sn_2O_3$  không tồn tại đối với các màng được lắng đọng từ bia ATO chứa 5 và 10 %wt  $Sb_2O_3$ . Đó là do  $Sb^{3+}$  thay thế  $Sn^{4+}$  đủ nhiều nên năng lượng tỏa đủ lớn dẫn đến pha  $Sn_2O_3$  vừa xuất hiện do  $SnO_2$  bị phân ly thì bị oxy hóa ngay. Ngược lại, màng được tạo từ bia ATO chứa 15 %wt  $Sb_2O_3$  có số hạt tải dương tăng không đáng kể do bị bù trừ bởi hạt tải âm  $Sb^{3+}$  dư thừa nằm xen kẽ trong mạng đồng thời năng lượng tỏa ra đủ dư để phân ly  $SnO_2$  thành  $Sn_2O_3$  tương ứng với mặt (211). Vậy điều kiện tốt nhất để màng dẫn điện loại p khi được lắng đọng từ bia ATO chứa 10 %wt  $Sb_2O_3$  ở nhiệt độ ủ 500 °C.

### Tính chất điện của màng ATO

Kết quả (Bảng 1) cho thấy tất cả màng  $SnO_2$  được lắng đọng trực tiếp từ nhiệt độ phòng (tp) lên 500 °C đều có tính chất điện loại n, kể cả mẫu được ủ lên 600 °C sau khi được tạo ở 500 °C. Trong khi đó, màng được tạo từ bia ATO chứa 15 %wt  $Sb_2O_3$  cho kết quả dẫn điện loại p khi nhiệt độ để đạt 500 °C, rõ ràng Sb bắt đầu thay thế Sn trong mạng  $SnO_2$  ở nhiệt độ này, điều này đã đề cập ở phần “Khảo sát cấu trúc màng ATO”, và nồng độ lỗ trống tăng từ bậc  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  lên bậc  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , đồng thời độ linh động giảm 6 lần khi màng được lắng đọng ở nhiệt độ để 500 °C rồi ủ lên 600 °C trong khí Ar trong 1 giờ, điều này khẳng định Sb thay thế Sn đáng kể khi màng được ủ nhiệt. Chính vì vậy tính chất điện của màng cần được khảo sát theo nhiệt độ ủ sau khi màng được tạo ở nhiệt độ phòng.

**Bảng 1.** Kết quả đo Hall của màng  $SnO_2$  và màng ATO được làm từ bia chứa 15 %  $Sb_2O_3$  được lắng đọng theo nhiệt độ để.

Tên mẫu	Nhiệt độ để (°C)	Màng $SnO_2$				Màng ATO			
		Điện trở suất ( $\Omega.cm$ )	Độ linh động ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )	Nồng độ hạt tải ( $cm^{-3}$ )	Loại hạt tải	Điện trở suất ( $\Omega.cm$ )	Độ linh động ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )	Nồng độ hạt tải ( $cm^{-3}$ )	Loại hạt tải
a	tp	$\infty$				$\infty$			
b	200	1,0	1,391	$-4,5.10^{18}$	n	43,8	0,02	$-7,1.10^{18}$	n
c	300	3,5	0,519	$-3,4.10^{18}$	n	1,2	0,44	$-1,2.10^{19}$	n
d	400	0,5	2,217	$-5,2.10^{18}$	n	1,7	2,79	$-1,3.10^{18}$	n
e	500	0,05	3,9	$-3,6.10^{19}$	n	43,6	19,3	$7,4.10^{15}$	p
f	500 ủ 600	2,81	1,27	$-1,75.10^{18}$	n	26,1	3,49	$6,9.10^{16}$	p

**Bảng 2.** Kết quả đo Hall của màng SnO<sub>2</sub> và ATO với 15 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được lắng đọng ở nhiệt độ phòng đó ù theo nhiệt độ trong môi trường Ar.

Tên mẫu	Nhiệt độ đế (°C)	Màng SnO <sub>2</sub>				Màng ATO			
		Điện trở suất (Ω.cm)	Độ linh động (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Nồng độ hạt tải (cm <sup>-3</sup> )	Loại hạt tải	Điện trở suất (Ω.cm)	Độ linh động (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Nồng độ hạt tải (cm <sup>-3</sup> )	Loại hạt tải
a	tp	∞				∞			
b	200	17,11	2,51	-1,5.10 <sup>17</sup>	n	4,5	0,65	-2,1.10 <sup>18</sup>	n
c	300	∞				12,8	2,61	-1,8.10 <sup>17</sup>	n
d	400	∞				71,8	0,81	1,1.10 <sup>17</sup>	p
e	500	∞				30,6	1,72	1,2.10 <sup>17</sup>	p
f	550	278	1,59	1,4.10 <sup>16</sup>	p	0,83	1,73	4,4.10 <sup>18</sup>	p
g	600	153	3,1	1,3.10 <sup>16</sup>	p	4,2	2,9	5,1.10 <sup>17</sup>	p
h	650	210	5,89	5,1.10 <sup>15</sup>	p	12,8	4,1	1,2.10 <sup>17</sup>	p

Theo kết quả biểu diễn trong Bảng 2, màng SnO<sub>2</sub> không dẫn điện ở nhiệt độ phòng và trở nên dẫn điện loại n khi được ủ ở 200 °C, màng ATO cũng cho kết quả tương tự nhưng điện trở suất nhỏ hơn rất nhiều so với màng SnO<sub>2</sub> ở nhiệt độ ủ 200 °C. Nguyên nhân này do sự tồn tại acceptor Sn<sup>2+</sup> đóng góp hạt tải dương và khuyết Oxy đóng góp hạt tải âm bù trừ nhau khi màng được lắng đọng ở nhiệt độ phòng, và màng trở nên dẫn điện loại n khi màng được ủ lên 200 °C do acceptor Sn<sup>2+</sup> chuyển thành Sn<sup>4+</sup> cho cả SnO<sub>2</sub> và ATO, ngoài ra còn có sự phân ly của pha vô định hình Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thành Sb góp phần cho màng ATO dẫn điện loại n tốt hơn màng SnO<sub>2</sub>. Kết quả Bảng 2 cũng cho thấy màng SnO<sub>2</sub> không dẫn điện khi được ủ từ 300 °C đến 500 °C đó là do Sn<sup>2+</sup> chuyển hoàn toàn thành Sn<sup>4+</sup> cùng với sự lấp đầy khuyết Oxy từ Oxy của khí nền, trong khi đó màng ATO dẫn điện và có tính chất loại n ở nhiệt độ ủ 300 °C và bắt đầu có tính chất điện loại p ở nhiệt độ 400 °C đó là do Sb chèn vào mạng SnO<sub>2</sub>

với số lượng đủ lớn. Ở nhiệt độ ủ 550 °C trở lên màng SnO<sub>2</sub> dẫn điện loại p do sự phân ly của SnO<sub>2</sub> thành Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nhưng điện trở suất cao hơn rất nhiều so với màng ATO được chế tạo trong cùng điều kiện, điều này chứng tỏ vai trò dẫn điện của hạt tải dương chủ yếu là do Sb<sup>3+</sup> thay thế Sn<sup>4+</sup> chứ không do Sn<sup>3+</sup> thay thế Sn<sup>4+</sup> quyết định. Thật vậy, ở nhiệt độ trên 550 °C, nồng độ lỗ trống của màng SnO<sub>2</sub> thuần giảm dần do Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bị oxy hóa tăng dần, đồng thời độ linh động tăng dần lên theo nhiệt độ ủ, điều này trái ngược hoàn toàn với kết quả của màng ATO, ngoại trừ nhiệt độ ủ 650 °C cả hai màng đều có số lỗ trống giảm. Kết quả cho thấy màng có điện trở suất thấp nhất tương ứng với bia ATO chứa 15 % wt Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ở nhiệt độ ủ tốt nhất là 550 °C, nhưng để khẳng định hơn nữa sự đóng góp của hạt tải dương của Sn<sup>3+</sup> có đáng kể hay không, cần tăng thời gian ủ của các màng ATO loại p có và không có pha tinh thể Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> từ 1 giờ lên 2 giờ.

**Bảng 3.** Kết quả đo Hall của màng ATO được lắng đọng ở nhiệt độ phòng sau đó ủ 1 giờ và 2 giờ trong môi trường khí Ar.

Tên mẫu	Nhiệt độ ủ (°C)	Màng ATO ủ trong 1 giờ			Màng ATO ủ trong 2 giờ			Loại hạt tải
		Điện trở suất (Ω.cm)	Độ linh động (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Nồng độ hạt tải (cm <sup>-3</sup> )	Điện trở suất (Ω.cm)	Độ linh động (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Nồng độ hạt tải (cm <sup>-3</sup> )	
e	500	30,6	1,72	1,2.10 <sup>17</sup>	0,78	2,48	3,2.10 <sup>18</sup>	p
f	550	0,83	1,73	4,4.10 <sup>18</sup>	1	1,13	5,5.10 <sup>18</sup>	p
g	600	4,2	2,9	5,1.10 <sup>17</sup>	2,13	1,13	2,6.10 <sup>18</sup>	p
h	650	12,8	4,1	1,2.10 <sup>17</sup>	3,1	0,95	2,1.10 <sup>18</sup>	p

Như đã đề cập ở phần “Khảo sát cấu trúc màng ATO”, vai trò dẫn điện loại p của Sn<sup>3+</sup> có ảnh hưởng đến tính ổn định của màng hay không cần phải được xác định rõ. Kết quả (Bảng 3) khẳng định sự đóng góp của Sn<sup>3+</sup> vào vai trò dẫn điện loại p là không đáng kể thông qua số hạt tải dương của màng ATO không có pha Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tăng

nhiều hơn màng có pha Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ở nhiệt độ ủ trong 2 giờ so với 1 giờ. Vậy nồng độ lỗ trống tăng lên từ sự thay thế Sb<sup>3+</sup> vào vị trí Sn<sup>4+</sup> là chủ yếu và lỗ trống do Sn<sup>3+</sup> đóng góp là thiểu số. Vấn đề còn lại cần xác định %wt Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong bia sao cho khi màng được lắng đọng từ chúng có nồng độ Sb<sup>3+</sup> thay thế Sn<sup>4+</sup> nhiều nhất.

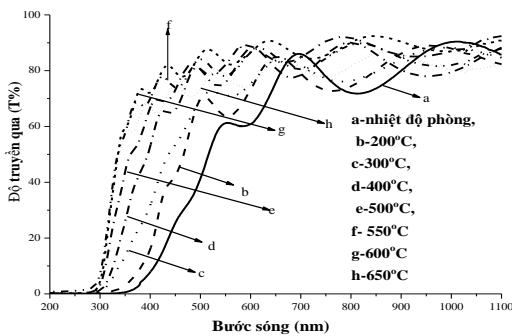
**Bảng 4.** Kết quả đo Hall của màng ATO được lắng đọng ở nhiệt độ phòng từ các bia ATO chứa % wt Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5, 10, 15 %) khác nhau sau đó ủ lên 500 °C trong khí Ar.

Tên mẫu	% wt Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> chứa trong bia ATO	Điện trở suất (Ω.cm)	Độ linh động (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Nồng độ hạt tải (cm <sup>-3</sup> )	Loại hạt tải
a	5	36,8	0,18	9,5.10 <sup>17</sup>	P
b	10	0,55	0,54	1,2.10 <sup>19</sup>	P
c	15	0,78	2,48	3,2.10 <sup>18</sup>	P

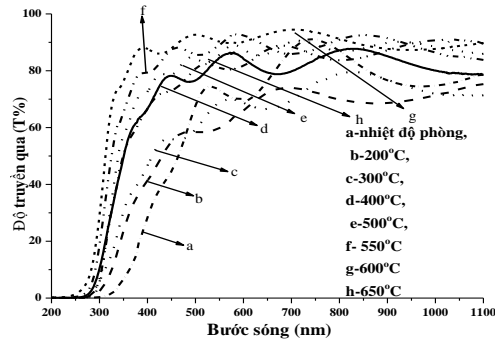
Kết quả (Bảng 4) cho thấy màng có điện trở suất thấp nhất 0,55 Ω.cm với nồng độ lỗ trống cao nhất cỡ 1,2.10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> tương ứng với bia ATO chứa 10 %wt Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rõ ràng số lượng Sb<sup>3+</sup> thay thế Sn<sup>4+</sup> vừa đủ sẽ cho số lỗ trống cao nhất. Còn

khí %wt Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong bia quá lớn, Sb<sup>3+</sup> sẽ không thay thế hết vào mạng tạo ra các hạt tải âm thừa bù trừ bớt các hạt tải dương nên số lỗ trống giảm xuống.

**Tính chất quang của màng ATO**



**Hình 5. A)** Phổ truyền qua của màng SnO<sub>2</sub> được chế tạo từ nhiệt độ phòng sau đó ủ trong khí Ar theo nhiệt độ.



**Hình 5. B)** Phổ truyền qua của màng ATO được chế tạo từ nhiệt độ phòng sau đó ủ trong khí Ar theo nhiệt độ.

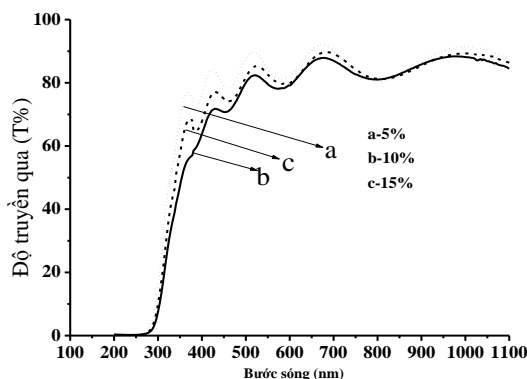


Kết quả về tính chất điện ở phần “Tính chất điện của màng ATO” cho thấy màng ATO có điện trở suất tốt hơn khi chúng được lắng đọng ở nhiệt độ phòng rồi được ủ theo nhiệt độ, vì vậy đề tài này không khảo sát phổ truyền qua trong vùng bước sóng 200 ÷ 1100 nm của các màng SnO<sub>2</sub> và màng ATO được lắng đọng trực tiếp theo nhiệt độ để mà chỉ khảo sát phổ truyền qua của màng SnO<sub>2</sub> và màng ATO được ủ theo nhiệt độ trong khí Ar sau khi được lắng đọng ở nhiệt độ phòng.

Hình 5A biểu diễn phổ truyền qua trong vùng bước sóng 200 ÷ 1100 nm của các màng SnO<sub>2</sub> được ủ theo nhiệt độ trong khí Ar sau khi được lắng đọng ở nhiệt độ phòng. Ở nhiệt độ phòng, màng tạo được chứa pha SnO đúng như giải thích trong phần “Tính chất điện của màng ATO”, nghĩa là mức acceptor Sn<sup>2+</sup> là tâm sâu nên hấp thụ một phần ánh sáng khả kiến có bước sóng nhỏ hơn 450 nm như đã đề cập trong công trình [1, 18], do đó độ rộng vùng cấm của màng

SnO<sub>2</sub> và ATO bị giảm. Trong khi đó màng được ủ ở nhiệt độ để trên 200 °C, pha SnO được cung cấp năng lượng nhiệt chuyển dần thành SnO<sub>2</sub> vì thế độ truyền qua của màng tăng dần lên trên 80 % trong vùng khả kiến đồng thời bờ hấp thụ từ ngoại dịch dần từ vùng khả kiến về vùng bước sóng ngắn hơn khi nhiệt độ ủ tăng dần đến 500 °C, còn trên 500 °C sự biến đổi này không đáng kể, nghĩa là pha SnO gần như không còn.

Trong khi đó phổ truyền qua của màng ATO trong cùng vùng bước sóng 200 ÷ 1100 nm (Hình 5B) cho thấy sự khác biệt so với phổ truyền qua của màng SnO<sub>2</sub> trong cùng vùng bước sóng, cụ thể độ truyền qua trung bình của màng ATO rất thấp khi nhiệt độ ủ dưới 400 °C, đó là do sự phân ly của Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thành Sb, nên ánh sáng bị hấp thụ đều trong toàn vùng khả kiến, điều này hoàn toàn hợp lý với giải thích ở phần “Khảo sát cấu trúc màng ATO”, và khi nhiệt độ ủ đạt 400 °C, Sb bắt đầu chèn dần vào mạng dẫn đến độ truyền qua của màng tăng lên và đạt trên 80 % khi nhiệt độ ủ đạt 500 °C.



**Hình 6.** Phổ truyền qua của màng ATO được khảo sát theo %wt Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong bia ở nhiệt độ ủ 500 °C trong 2 giờ.

Hình 6 biểu diễn phổ truyền qua trong vùng 200÷1100 nm của các màng ATO được lắng đọng ở nhiệt độ phòng từ các bia chứa % wt Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5, 10, 15 %) khác nhau, tất cả màng có độ dày khoảng 400 nm, được ủ ở nhiệt độ 500 °C

sau khi lắng đọng. Nhận thấy các màng có độ truyền qua trong vùng khả kiến trên 80 %, kết quả này đáp ứng được tính chất quang đối với tiêu chuẩn của màng dẫn điện trong suốt.

## KẾT LUẬN

Màng ATO chế tạo được chỉ chứa pha SnO<sub>2</sub> đa tinh thể với cấu trúc bốn phương rutile, có tính chất điện loại p ở nhiệt độ ủ tối ưu 500 °C trong thời gian hai giờ với điện trở suất, nồng độ lỗ trống và độ linh động của hạt tải tương ứng là

0,55 Ω.cm, 1,2.10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>, 0,54 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, độ truyền qua của màng trong vùng khả kiến trên 80 %. Kết quả đạt được này tương ứng với bia ATO chứa 10 % wt Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

# Studying and fabricating p - type transparent conducting antimony - doped SnO<sub>2</sub> thin films by magnetron sputtering

- Dang Huu Phuc
- Nguyen Van Duan
- Nguyen Si Hoai Vu
- Le Van Hieu
- Le Tran

University of Science, VNU-HCM

## ABSTRACT

*Sb doped tin oxide films (ATO) were fabricated on Quart glasses from (SnO<sub>2</sub> + Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mixture ceramic target by direct current (DC) magnetron sputtering in Ar ambient gas at working pressure of 2.10<sup>-3</sup> torr. X ray diffraction (XRD), Hall - effect measurements and UV-vis spectra were performed to characterize the deposited films. The substrate temperature of films was investigated for two ways. Films were annealed in Ar ambient gas after deposited at room temperature in one way. They were deposited directly with different*

**Key words:** p-Type, magnetron sputtering, ATO.

*temperatures in the other. It is found that the fabricated of ATO films in the first way was easier than the other. Deposited films showed p type electrical property, polycrystalline tetragonal rutile structure and their average transmittance was above 80 % in visible light range at the optimum annealing temperature of 500 °C. The best electrical properties of film were obtained on 10 %wt Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped SnO<sub>2</sub> target with its resistivity, hole concentration and Hall mobility are 0.55 Ω.cm, 1.2.10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> and 0.54 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, respectively.*

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Z.M. Jarzebski, *Journal of the Electrochemical Society*, 123, 199-205 (1976).

[2]. S.J. Laverty, H. Feng, Pmaguire, *J Electrochem Soc*, 144, 2165-2173 (1997).

- [3]. A.V. Tadeev, G. Delabouglise, M. Labeau, *Mater. Sci. Eng B*, 57, 76-83 (1998).
- [4]. K. Omura, P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nishio, D. Murojono, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2113-2116 (1999).
- [5]. D.S. Ginley, C. Bright, *MRS Bull.*, 25, 15-18 (2000).
- [6]. T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 199, 623 (2000).
- [7]. M. KJayaraj, A.D. Draeseke, J. Tate, A.W. Sleight, *Thin Solid Films*, 397, 244-248 (2001).
- [8]. N. Duan, A.W. Sleight, M.K. Jayaraj, J. Tate, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000).
- [9]. R. Nagarajan, A.D. Draeseke, A.W. Sleight, J. Tate, *J. Appl. Phys.*, 89, 8022 (2001).
- [10]. R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, A.W. Sleight, *Int. J. Inorg. Mater.*, 3, 265 (2001).
- [11]. Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Liu, Z. Ye, *Journal of Crystal Growth*, 282-285, 259 (2003).
- [12]. V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, P. Vilarinho, *Surface and Coatings Technology*, 659-662, 180-181 (2004).
- [13]. S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Prog. Mat. Sci.*, 293, 50 (2005).
- [14]. Y. Huang, Z. Ji, C. Chen, *Applied Surface Science*, 4819-4822, 253 (2007).
- [15]. J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, B. Liu, *Acta Materialia*, 278-285, 57 (2009).
- [16]. K. Tang, S. LGu, S.M. Zhu, J.G. Liu, H. Chen, J.D. Ye, R. Zhang, Y.D. Zheng, *Appl. Phys. Lett.*, 192106, 95 (2009).
- [17]. Q. Mao, Z. Ji, Lina, *Phys. Status Solidi B*, 299-302, 247 (2010).
- [18]. E. Fortunato, R. Barros, P. Barquinha, V. Figueiredo, S.H.K. Park, C.S. Hwang, R. Martins, *Applied Physics Letters*, 052105, 97 (2010).
- [19]. C.T. Su, H.Y. Lee, B.K. Wu, M.Y. Chern, *Journal of Crystal Growth*, 25-29, 328 (2011).
- [20]. X. Chen, Z. Zhang, B. Yao et al., *Applied Physics Letters*, 091908, 99 (2011).
- [21]. J. Ni, X. Zhao\*, X. Zheng, J. Zhao, B. Liu, Received 15 June 2008, *Journal of Ceramic Processing Research*, 385-389, 13 (2012).
- [22]. F. Finanda, Damisih, H.C. Ma, H.Y. Lee, *Journal of Ceramic Processing Research*, 181-185, 13 (2012).
- [23]. J.M. Ni, X.J. Zhao, J. Zhao, *J Inorg Organomet. Polym.*, 21-26, 22 (2012).
- [24]. G.W. Kim, C.H. Sung, Y.J. Seo, K.Y. Park, S.N. Heo, S.H. Lee, B.H. Koo, *Journal of Ceramic Processing Research*, 394-397, 13 (2012).
- [25]. F.M. Flores, A.G. Cervantes, K.E.N. Zepedab, J.G.Q. Galván, A. Hernández, M. Olvera, M. Meléndez-Lira, *Revista Mexicana de Fisica*, 335-338, 59 (2013).
- [26]. V.G. Kytin, V.A. Kulbachinskii, O.V. Reukova, Y.M. Galperin, T.H. Johansen, S. Diplas, A.G. Ulyashin, *Appl. Phys. A*, 957-964, 114 (2014).