

# Chế tạo và khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất quang và điện của màng dẫn điện trong suốt SnO<sub>2</sub>:Ga (GTO) loại p được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron DC

- Đặng Hữu Phúc
- Phạm Văn Nhân
- Lê Văn Hiếu
- Lê Trần

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 29 tháng 08 năm 2015, nhận đăng ngày 02 tháng 12 năm 2016)

## TÓM TẮT

Màng SnO<sub>2</sub> pha tạp Ga (GTO) được chế tạo từ bia gồm hỗn hợp (SnO<sub>2</sub> + Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bằng phương pháp phun xạ magnetron DC trong khí nền Ar ở áp suất  $4 \cdot 10^{-3}$  torr. Ảnh nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp đo Hall Van Der Pauw và phổ truyền qua UV-Vis được sử dụng để khảo sát đặc trưng của màng. Màng GTO được lắng đọng trực tiếp theo nhiệt độ để từ nhiệt độ phòng đến 400 °C để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất quang và điện, cấu trúc tinh thể của màng. Sau đó màng GTO được lắng đọng ở nhiệt độ để 400 °C và được ủ ở các nhiệt độ cao hơn

**Từ khóa:** phun xạ magnetron DC, GTO, loại p

để khắc phục hiện tượng bù giữa hai loại hạt tải. Tính chất điện loại p màng GTO được khẳng định bởi đặc trưng I-V của tiếp xúc dị thể p-GTO/n-Si. Kết quả cho thấy, màng GTO có tính chất điện loại p ở nhiệt độ để dưới 400 °C, không dẫn điện ở nhiệt độ để 400 °C và có tính chất điện loại p tốt nhất với điện trở suất  $0,63 \Omega \cdot \text{cm}$ , độ linh động  $3,01 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , nồng độ lỗ trống  $3,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , ở nhiệt độ ủ tối ưu 550 °C. Màng GTO có cấu trúc tinh thể bốn phương rutile của màng SnO<sub>2</sub> và có độ truyền qua trên 80 %.

## MỞ ĐẦU

Oxide thiếc (SnO<sub>2</sub>) là một trong những vật liệu dẫn điện trong suốt quan trọng, được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu do tính chất hóa lý nổi trội như có độ rộng vùng cấm lớn (3,6–4,3 eV), dẫn điện tốt, độ truyền qua cao trong vùng ánh sáng khả kiến, không độc hại, dư thừa trong tự nhiên, bền nhiệt và giá thành thấp.

Tính chất vật lý của SnO<sub>2</sub> được điều chỉnh theo nhu cầu ứng dụng bằng cách pha tạp các cation như galium (Ga) [8, 10], Indium (In) [4], aluminium (Al) [5], Zinc (Zn) [6], antimony (Sb)

[1], tantalum (Ta) [2] hay anion fluoride (F) [3]...Tùy thuộc vào loại tạp pha vào (donor hay acceptor), SnO<sub>2</sub> sẽ đóng vai trò dẫn điện loại n hay loại p. Cho đến thời điểm hiện tại, vật liệu SnO<sub>2</sub> pha tạp loại n đã được nghiên cứu rộng rãi và đạt kết quả khả quan như điện trở suất  $10^{-3}$ - $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  và độ truyền qua trong vùng khả kiến 80-90 % [1-3], kết quả này có thể ứng dụng làm điện cực trong suốt trong pin mặt trời, Leds, Laser diode, cảm biến khí và các thiết bị quang điện khác. Trong khi đó SnO<sub>2</sub> pha tạp loại p chỉ mới

được nghiên cứu trong những năm gần đây với số lượng công trình còn hạn chế [4-10]. Trong đó SnO<sub>2</sub> pha tạp nitrogen (N) [7] được lắng đọng bằng phương pháp phún xạ magnetron RF trong hỗn hợp khí Ar + N<sub>2</sub>, mặc dù kết quả khá tốt với nồng độ lỗ trống 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> nhưng theo lý thuyết N rất khó chèn vào mạng do năng lượng hình thành Sn-N cao hơn Sn-O, còn SnO<sub>2</sub> pha tạp Zn đạt được kết quả nồng độ lỗ trống 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> nhưng do sai khác về bán kính ion giữa Zn<sup>2+</sup> và Sn<sup>4+</sup> nên dễ gây ra lệch mạng. Ngoài ra các kim loại nhóm III như Al, Ga, In, Sb khi được pha tạp vào SnO<sub>2</sub> cũng góp phần tạo ra lỗ trống.

Trong các loại tạp nhóm III kể trên, Ga được chú ý nhiều nhất bởi vì ion Ga<sup>3+</sup> và Sn<sup>4+</sup> có bán kính xấp xỉ bằng nhau (0,62 Å và 0,69 Å), nên Ga có thể được pha tạp vào SnO<sub>2</sub> mà không gây ra ứng suất do lệch mạng như đã đề cập trong các công trình [4, 6, 7], tuy nhiên các thông số chế tạo chưa thật sự được nghiên cứu một cách hệ thống cũng như các cơ chế hình thành lỗ trống chưa được rõ ràng vì bên cạnh lỗ trống hình thành do sự thay thế của tạp vào trong mạng còn tồn tại cơ chế tự bù. Hơn nữa đa phần các công trình sử dụng phương pháp chế tạo là phún xạ magnetron RF, phún xạ phản ứng, một số ít sử dụng phương pháp hóa học như sol-gel, nhưng chưa có công trình nào nghiên cứu bằng phương pháp phún xạ magnetron DC từ bia gốm. Vì vậy trong công trình này, màng SnO<sub>2</sub> pha tạp Ga (GTO) được lắng đọng trên đế thạch anh từ phương pháp phún xạ magnetron DC từ bia gốm hỗn hợp SnO<sub>2</sub> và Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và tính chất quang, điện và cấu trúc tinh thể của màng được khảo sát một cách chi tiết.

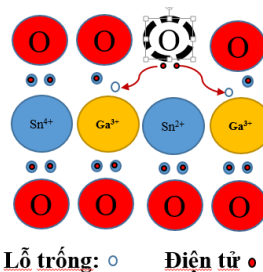
### VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Màng GTO được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron DC từ bia gốm hỗn hợp (SnO<sub>2</sub> và Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), với 15 % phần trăm khối lượng (%wt) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, trong hệ tạo màng Univex 450. Để được làm sạch bằng dung dịch NaOH 10 % và acetone để loại bỏ tạp bản, 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 trong thời gian 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 GTO được chia thành hai giai đoạn: Giai đoạn đầu, màng GTO được lắng đọng trực tiếp với nhiệt độ để khác nhau. Giai đoạn thứ hai, màng GTO được lắng đọng ở 400 °C sau đó được ủ trong môi trường Ar theo nhiệt độ để.

Độ dày màng được xác định bằng phần mềm Scout thông qua phổ truyền qua UV-VIS. Các màng có bề dày khoảng 400 nm. 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 Van der Pauw trên máy đo HMS3000. Đặc trưng I-V của tiếp xúc dị thể p-GTO/n-Si được khảo sát bằng máy Keithley 2400.



**Hình 1.** Biểu diễn sự thay thế Ga<sup>3+</sup> vào vị trí Sn<sup>4+</sup> và sự hình thành khuyết

### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### Khảo sát tính chất điện của màng GTO theo nhiệt độ

Theo giản đồ năng lượng Ellingham [15], năng lượng tự do Gibbs ở 300 K hình thành Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-158 Kcal) âm hơn so với SnO<sub>2</sub> (-125 Kcal), nên khả năng Ga<sup>3+</sup> thay thế Sn<sup>4+</sup> rất lớn, vì

thể cấp nhiệt cho để trong quá trình lắng đọng cần được khảo sát với mong muốn tìm được lượng Ga chèn vào trong mạng SnO<sub>2</sub> nhiều nhất có thể.

Bảng 1 cho thấy màng SnO<sub>2</sub> luôn có tính chất dẫn điện loại n khi được lắng đọng theo nhiệt độ để. Trong khi đó màng GTO chỉ có tính chất dẫn điện loại n ở nhiệt độ để dưới 400 °C và trở nên không dẫn điện ở 400 °C (nhiệt độ này tạm gọi là nhiệt độ tới hạn). Điều này là do hiện tượng bù hạt tải dương của acceptor Ga<sup>3+</sup> và hạt tải âm của các khuyết oxygen (V<sub>o</sub>) lân cận được sinh ra từ sự thay thế Ga<sup>3+</sup> ở vị trí Sn<sup>4+</sup> (Hình 1),

vì oxygen ở vị trí lân cận V<sub>o</sub> có độ âm điện lớn, đồng thời tương tác giữa V<sub>o</sub> và Sn<sup>2+</sup> giảm so với tương tác giữa cation Sn<sup>4+</sup> và anion O<sup>2-</sup> của mạng chủ, cho nên hai điện tử của V<sub>o</sub> dễ dàng rời khỏi vị trí và bị bẫy bởi acceptor Ga<sup>3+</sup>, dẫn đến màng GTO có điện trở vô cùng lớn ở nhiệt độ để 400 °C. Trên nhiệt độ tới hạn, tốc độ tái bay hơi của những nguyên tử bia hấp phụ trên để lớn hơn tốc độ lắng đọng màng, nên màng không thể hình thành, đây chính là hạn chế của phương pháp chế tạo màng có nhiệt độ để cao trong quá trình lắng đọng, vì thế đại đa số các công trình chọn giải pháp ủ màng sau khi chế tạo [4-10].

**Bảng 1.** Kết quả đo Hall của màng SnO<sub>2</sub> và màng GTO được làm từ bia chứa 15 % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được lắng đọng theo nhiệt độ để

T (°C)	Màng SnO <sub>2</sub>				Màng GTO			
	ρ (Ω.cm)	μ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	n/p (cm <sup>-3</sup> )	Loại hạt tải	ρ (Ω.cm)	μ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	n/p (cm <sup>-3</sup> )	Loại hạt tải
tp	∞				2,40	2,62	-1,0×10 <sup>18</sup>	n
200	1,0	1,391	-4,5×10 <sup>18</sup>	n	0,52	4,66	-2,6×10 <sup>18</sup>	n
300	3,5	0,519	-3,4×10 <sup>18</sup>	n	0,70	2,94	-2,1×10 <sup>18</sup>	n
400	0,5	2.217	-5,2×10 <sup>18</sup>	n	∞			

**Bảng 2.** Kết quả đo Hall của màng SnO<sub>2</sub> và màng GTO được làm từ bia chứa 15 % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được lắng đọng ở 400 °C sau đó ủ ở 500 °C, 550 °C, 600 °C 1 giờ trong môi trường Ar

T (°C)	Màng SnO <sub>2</sub>				Màng GTO			
	ρ (Ω.cm)	μ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	n/p (cm <sup>-3</sup> )	Loại hạt tải	ρ (Ω.cm)	μ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	n/p (cm <sup>-3</sup> )	Loại hạt tải
500	19,5	1,78	-1,86×10 <sup>17</sup>	n	40,9	3,82	3,69×10 <sup>16</sup>	p
550	56,2	1,84	-6,05×10 <sup>16</sup>	n	9,0	0,43	1,60×10 <sup>18</sup>	p
600	7,06	1,91	-4,63×10 <sup>17</sup>	n	3,3	3,01	-6,33×10 <sup>17</sup>	n

Bảng 2 cho thấy màng SnO<sub>2</sub> có nồng độ hạt tải âm giảm dần do sự bù giữa các donor tự nhiên với lỗ trống của acceptor Sn<sup>3+</sup> (pha Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ở nhiệt độ ủ ≤ 550 °C. Nồng độ hạt tải dương tăng theo nhiệt độ ủ, tương ứng với điện trở suất của màng GTO giảm và điện trở suất (ρ) nhỏ nhất là 9 Ω.cm ở nhiệt độ ủ 550 °C, nồng độ lỗ trống

của màng GTO tăng là do ngoài sự đóng góp của acceptor Ga<sup>3+</sup> còn có acceptor Sn<sup>3+</sup>. Tuy nhiên khi nhiệt độ ủ lớn hơn 550 °C, màng GTO lại có tính chất dẫn điện loại n là do tốc độ sinh hạt tải âm tự nhiên lớn hơn tốc độ sinh hạt tải dương, điều này hoàn toàn tương ứng với nồng độ điện tử của màng SnO<sub>2</sub> tăng lên ở nhiệt độ này.

**Bảng 3.** Kết quả đo Hall của màng GTO được lắng đọng ở 400 °C sau đó ủ lên 550 °C ủ trong 1 giờ và 2 giờ trong môi trường khí Ar

Thời gian (giờ)	$\rho$ ( $\Omega$ .cm)	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$n/p$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Loại hạt tải
1	9,0	0,43	$1,6 \times 10^{18}$	p
2	0,63	3,01	$3,3 \times 10^{18}$	p

Để tìm điều kiện tối ưu theo thời gian ủ ở nhiệt độ 550 °C, màng GTO được ủ trong 2 giờ. Kết quả cho thấy điện trở suất giảm từ 9,0  $\Omega$ .cm xuống còn 0,63  $\Omega$ .cm (Bảng 3). Điện trở suất giảm là do sự đóng góp đồng thời của acceptor  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{3+}$  và độ linh động của lỗ trống tăng.

Ngoài nhiệt độ ủ tối ưu tìm được, cần kiểm chứng kết quả đạt được là do cơ chế bù giữa hai loại hạt tải hay do nhiệt độ lắng đọng, màng GTO cần được khảo sát theo nhiệt độ lắng đọng từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ tới hạn (400 °C), sau đó ủ ở 550 °C trong 1 giờ.

**Bảng 4.** Kết quả đo Hall của màng GTO được lắng đọng ở tp, 300 °C, 400 °C và 450 °C sau đó ủ lên 550 °C 1 giờ trong môi trường khí Ar

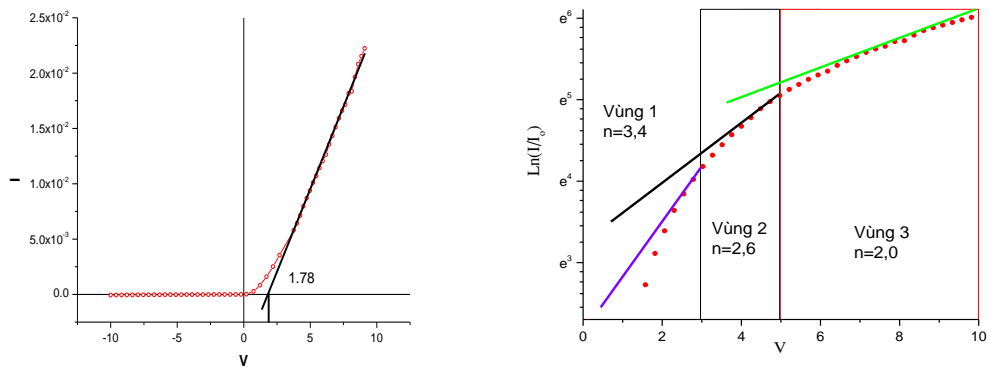
Tên mẫu	$\rho$ ( $\Omega$ .cm)	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$n/p$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Loại hạt tải
GTO tp	$\infty$			
GTO 300 °C	140	2,38	$1,87 \times 10^{16}$	p
GTO 400 °C	9,0	0,43	$1,60 \times 10^{18}$	p

Bảng 4 cho thấy màng GTO có nồng độ lỗ trống cao nhất ở nhiệt độ lắng đọng tới hạn, điều này là do sự chèn của  $\text{Ga}^{3+}$  vào vị trí  $\text{Sn}^{4+}$  tăng theo nhiệt độ lắng đọng, nên ở nhiệt độ ủ như nhau, cơ chế lấp khuyết như nhau, số lỗ trống cao nhất đối với màng được lắng đọng ở nhiệt độ tới hạn là hoàn toàn hợp lý; đặc biệt màng được lắng đọng ở nhiệt độ phòng có điện trở suất vô cùng, chứng minh được  $\text{Ga}^{3+}$  có thể chưa chèn vào vị trí  $\text{Sn}^{4+}$ , nên sau khi cơ chế bù hạt tải xảy ra, thì màng không có hạt tải đại đa số.

Để xác định hơn nữa về tính chất điện loại p của màng GTO, màng được lắng đọng trên đế n-Si với điều kiện tối ưu đã được khảo sát ở trên. Đặc trưng I-V của tiếp xúc dị thể p-GTO/n-Si được trình bày trong Hình 2A.

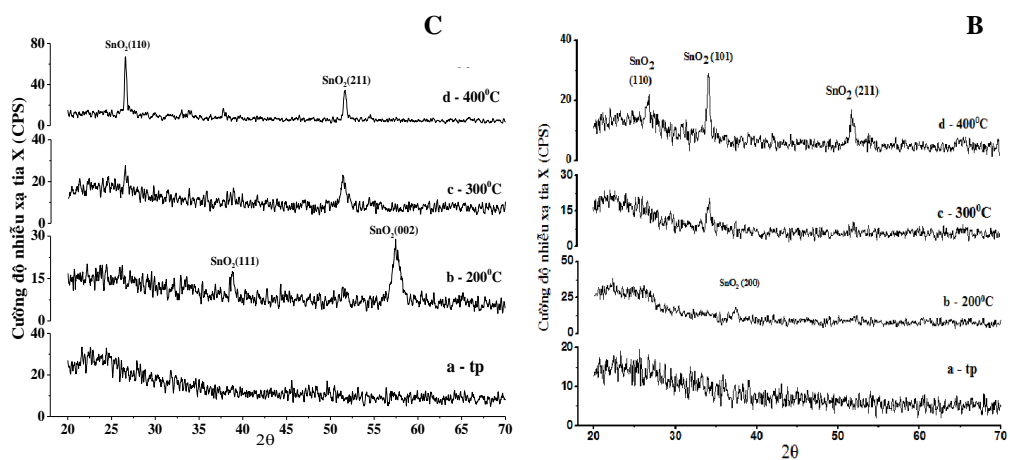
Từ đường cong ở Hình 2A cho tỷ số dòng chính lưu giữa phần thuận và phần nghịch ở thế 5 V là 158, thế mở là 1,78 V và dòng rò nghịch là

$3,8 \cdot 10^{-5}$  A ở thế -5 V. Đặc trưng chính lưu này chứng minh có sự hình thành tiếp giáp p-GTO/n-Si. Mô tả toán học của dòng qua tiếp giáp p-n được cung cấp bởi phương trình diode Shockley  $I = I_0 \exp(qV/nKT - 1)$ , trong đó n là hệ số lý tưởng được xác định từ đồ thị  $\log(I/I_0) - V$  ở Hình 2B. Kết quả cho thấy đặc trưng ba vùng tuyến tính khác nhau phụ thuộc vào n: vùng 1 (0,7–2,5 V, n = 3,4) là vùng đặc trưng chính lưu không hoàn toàn lý tưởng do ngoài dòng giới hạn bởi điện tích không gian còn có tồn tại các bẫy điện tử trong vùng nghèo. Vùng 2 (2,5–4,5 V, n = 2,6) là vùng đặc trưng chính lưu của tiếp giáp p-n gần lý tưởng do những bẫy trong vùng nghèo tiệm cận đến giới hạn lấp đầy. Vùng 3 (4,5–10 V, n = 2,0) là vùng đặc trưng của điện trở series của thiết bị do hạt tải đa số khuếch tán qua tiếp giáp từ lớp n sang lớp p.



Hình 2. Đặc trưng I-V của màng p-GTO/n-Si trên A) hệ I-V và B) hệ  $\ln(I/I_0)$ -V

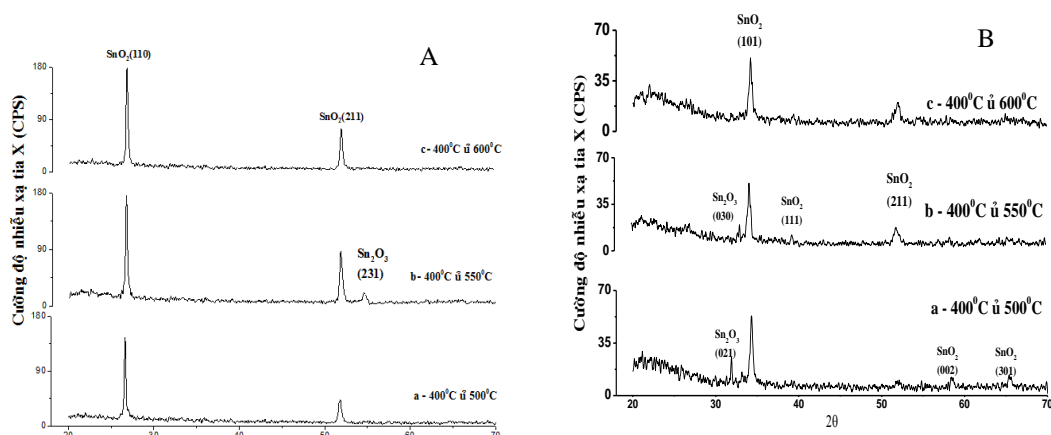
**Khảo sát cấu trúc tinh thể của màng GTO theo nhiệt độ**



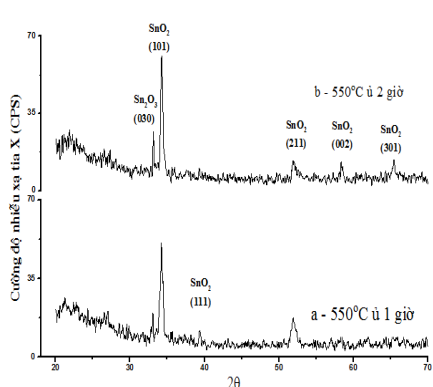
Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X của màng A) SnO<sub>2</sub> B) GTO được lắng đọng theo nhiệt độ để

Hình 3A và 3B biểu diễn ảnh nhiễu xạ tia X của màng SnO<sub>2</sub> và GTO được lắng đọng theo nhiệt độ để. Kết quả cho thấy màng SnO<sub>2</sub> vô định hình ở nhiệt độ phòng (tp) và tinh thể ở nhiệt độ để 200 °C với cấu trúc tứ giác rutile của SnO<sub>2</sub> (JCPDS No. 41-14445) bao gồm mặt mạng SnO<sub>2</sub> (002) và (111), đặc biệt màng tinh thể cao ở nhiệt độ để 400 °C với hai mặt mạng SnO<sub>2</sub> (110) và (211), trong đó mặt (110) phát triển mạnh là do số lượng ion Sn<sup>4+</sup> tăng lên bởi lượng ion Sn<sup>2+</sup> bị

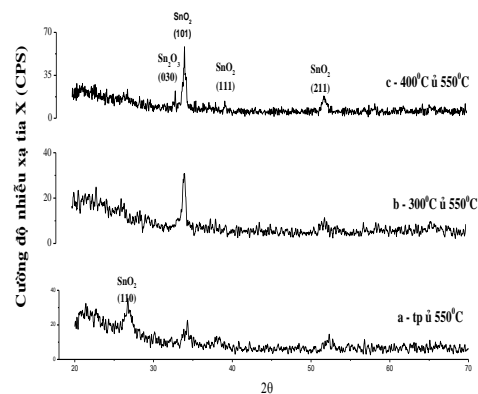
oxy hóa thành Sn<sup>4+</sup>. Mặt (110) được gọi là mặt oxy hóa như công trình [20] đã đề cập. Trong khi đó, màng GTO tinh thể ở nhiệt độ để 300 °C, với mặt mạng (101) chiếm ưu thế, sự thay đổi mặt (110) thành mặt (101) do sự thay thế của tạp Ga<sup>3+</sup> vào vị trí Sn<sup>4+</sup> tương tự sự thay thế Sn<sup>4+</sup> bởi Sn<sup>2+</sup> được giải thích ở công trình [20]. Sự thay thế Ga<sup>3+</sup> vào vị trí Sn<sup>4+</sup> rõ ràng hơn khi nhiệt độ để cao hơn 300 °C, thể hiện qua mặt (101) có cường độ nhiễu xạ cao hơn.



Hình 4. Phổ nhiễu xạ tia X của màng A) SnO<sub>2</sub>, B) GTO được lắng đọng ở 400°C sau đó ủ theo nhiệt độ



Hình 5. Phổ nhiễu xạ tia X của màng GTO được lắng đọng ở 400 °C sau đó ủ ở 555 °C trong 1 giờ và 2 giờ



Hình 6. Phổ nhiễu xạ tia X của màng GTO được lắng đọng ở tp, 300 °C, 400 °C sau đó ủ lên 550 °C 1 giờ trong môi trường khí Ar

Hình 4A và 4B trình bày cấu trúc tinh thể của màng SnO<sub>2</sub> và màng GTO được lắng đọng ở nhiệt độ tới hạn, rồi ủ lên các nhiệt độ cao hơn. Kết quả cho thấy màng SnO<sub>2</sub> có cấu trúc tứ giác rutile của SnO<sub>2</sub> (JCPDS No. 41-14445), với hướng phát triển theo thứ tự ưu tiên là (110) và (211), các mặt này tăng dần theo nhiệt độ ủ do số lượng ion Sn<sup>2+</sup> bị oxy hóa thành Sn<sup>4+</sup> tăng, và khi nhiệt độ ủ đạt 550 °C, mặt mạng Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (231) xuất hiện là do sự phân ly của SnO<sub>2</sub>. Trong khi đó màng GTO có mặt mạng (101) chiếm ưu thế ở tất cả các nhiệt độ ủ, đồng thời pha Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xuất hiện với mặt mạng (021) ở nhiệt độ ủ 500 °C và (030) ở nhiệt độ ủ 550 °C. Điều này có thể giải thích rằng khi

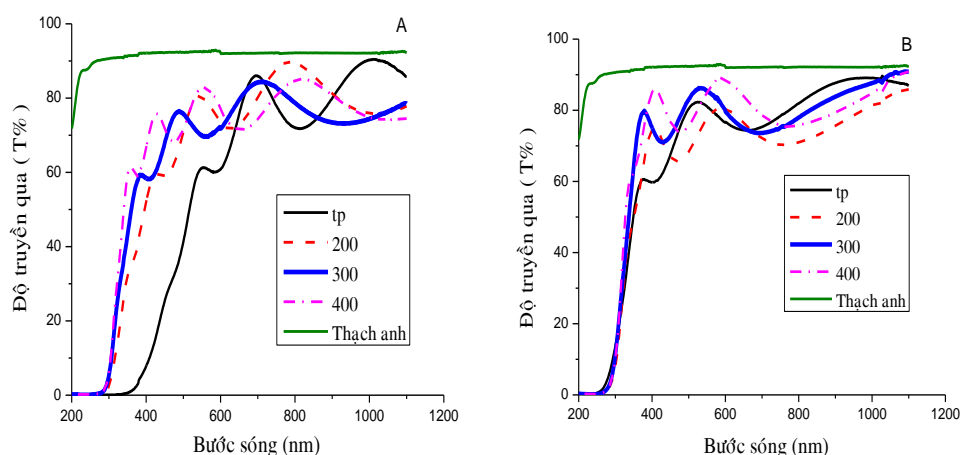
nhiệt độ ủ tăng từ 500 °C lên 550 °C, Ga<sup>3+</sup> chèn vào mạng SnO<sub>2</sub> đáng kể, cho nên cường độ đỉnh SnO<sub>2</sub> (101) phát triển mạnh, đồng thời năng lượng tỏa ra làm phân ly SnO<sub>2</sub> thành Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, năng lượng này đóng góp vào sự chuyển từ mặt Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (021) thành mặt Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (030). Năng lượng giải phóng này cũng góp phần làm oxy hóa Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hoàn toàn thành SnO<sub>2</sub>, làm cho số lỗ trống tự nhiên Sn<sup>3+</sup> biến mất, đồng thời khuyết oxygen dương V<sub>O</sub><sup>••</sup> xuất hiện nhiều bù với lỗ trống có được từ acceptor Ga<sup>3+</sup> ở nhiệt độ ủ 600 °C.

Hình 5 biểu diễn ảnh nhiễu xạ tia X của màng GTO được lắng đọng ở nhiệt độ tới hạn, sau đó ủ ở 550 °C trong 1 và 2 giờ. Kết quả cho

thấy màng GTO được ủ trong 2 giờ tinh thể hơn so với màng ủ trong 1 giờ, điều này thể hiện qua cường độ nhiễu xạ của mặt  $\text{SnO}_2$  (101),  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  (030) của màng được ủ trong 2 giờ tăng chút ít so với màng được ủ trong 1 giờ.

Hình 6 biểu diễn phổ nhiễu xạ tia X của màng GTO được lắng đọng theo nhiệt độ từ  $t_p$  đến  $400^\circ\text{C}$ , sau đó màng được ủ ở cùng nhiệt độ  $550^\circ\text{C}$  trong 1 giờ, kết quả cho thấy cường độ nhiễu xạ các đỉnh  $\text{SnO}_2$  (101) tăng theo nhiệt độ lắng đọng, đó là do  $\text{Ga}^{3+}$  chèn vào vị trí nút mạng  $\text{Sn}^{4+}$  của màng GTO tăng. Như vậy nồng độ hạt tải dương tăng là do sự thay thế của  $\text{Ga}^{3+}$  vào vị trí  $\text{Sn}^{4+}$  trong quá trình lắng đọng lẫn quá trình ủ. Tuy nhiên, màng được lắng đọng ở nhiệt độ phòng có cấu trúc tinh thể kém, vì  $\text{Ga}^{3+}$  ngoài nút mạng  $\text{SnO}_2$  hình thành nên những đám  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ở dạng vô định hình, xen lẫn với pha  $\text{SnO}_2$ .

#### Khảo sát tính chất quang của màng GTO theo nhiệt độ

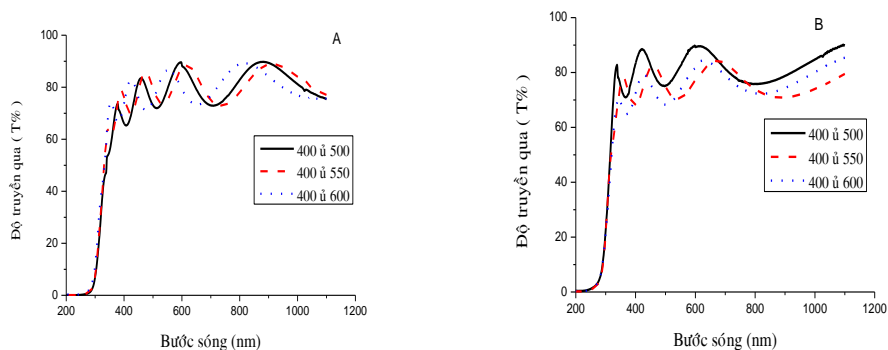


Hình 7. Phổ truyền qua của màng A)  $\text{SnO}_2$  và B) GTO được lắng đọng theo nhiệt độ để

Hình 8A và 8B, biểu diễn phổ truyền qua trong vùng bước sóng 200–1100 nm của màng  $\text{SnO}_2$  và màng GTO được lắng đọng ở  $400^\circ\text{C}$  sau đó được ủ theo nhiệt độ trong khí Ar. Kết quả cho thấy độ truyền qua của màng  $\text{SnO}_2$  ủ ở các nhiệt độ khác nhau gần xấp xỉ nhau và trên 80 %

Hình 7A và 7B biểu diễn phổ truyền qua trong vùng bước sóng 200–1100 nm của màng  $\text{SnO}_2$  và GTO được lắng đọng theo nhiệt độ để trong khí Ar. Kết quả cho thấy ở nhiệt độ phòng, bờ hấp thụ dịch về phía bước sóng dài, điều đó chứng tỏ mức acceptor  $\text{Sn}^{2+}$  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 [18, 19]. Trong khi đó màng GTO có bờ hấp thụ dịch về bước sóng ngắn điều này là do  $\text{Ga}^{3+}$  chèn vào vị trí nút mạng  $\text{Sn}^{4+}$ , làm giải phóng năng lượng, cung cấp cho acceptor  $\text{Sn}^{2+}$  và vì thế nó chuyển thành  $\text{Sn}^{4+}$ . Khi nhiệt độ để trên  $200^\circ\text{C}$ , pha SnO nhận đủ năng lượng và chuyển dần thành  $\text{SnO}_2$  vì thế bờ hấp thụ dịch về vùng bước sóng ngắn. Trong khi đó hiện tượng dịch bờ hấp thụ không xảy ra ở màng GTO, chỉ có độ truyền qua của màng tăng lên do sự đóng góp của năng lượng nhiệt, khẳng định pha SnO chuyển hoàn toàn thành  $\text{SnO}_2$ , và vì thế bờ hấp thụ thẳng đứng.

Trong khi đó, độ truyền qua của màng GTO trên 80 % ở nhiệt độ ủ  $500^\circ\text{C}$ , nhưng độ truyền qua của màng giảm khi nhiệt độ ủ lớn hơn  $500^\circ\text{C}$ , đó là do bậc tinh thể của màng tăng phù hợp với cấu trúc tinh thể của màng được trình bày ở mục Hình 4B.

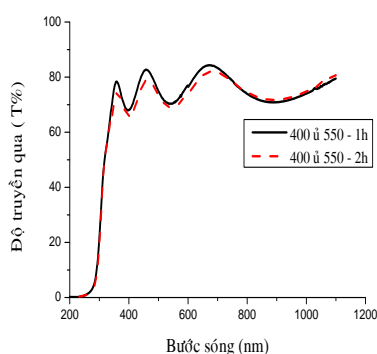


**Hình 8.** Phổ truyền qua của màng A) SnO<sub>2</sub> và B) GTO được lắng đọng ở 400 °C sau đó ủ 1 giờ theo nhiệt độ trong khí Ar

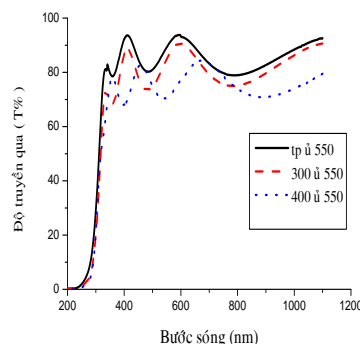
Hình 9 biểu diễn phổ truyền qua của màng GTO được lắng đọng ở 400 °C sau đó ủ lên 550 °C trong 1 giờ và 2 giờ trong môi trường khí Ar, cho thấy độ truyền qua của màng GTO được ủ trong 2 giờ thấp hơn màng được ủ trong 1 giờ, điều này hoàn toàn phù hợp với sự phát triển tinh thể của màng như được trình bày trong Hình 4A.

Hình 10 biểu diễn phổ truyền qua của màng GTO được lắng đọng ở các nhiệt độ, rồi ủ ở 550

°C trong 1 giờ. Kết quả cho thấy độ truyền qua của màng giảm dần theo độ tinh thể của màng tăng, và có giá trị thấp nhất ở nhiệt độ lắng đọng 400 °C tương ứng với màng tinh thể cao nhất như đã đề cập trong Hình 6. Kết quả này cho thấy độ tinh thể của màng không chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ ủ sau cùng mà còn phụ thuộc vào nhiệt độ lắng đọng.



**Hình 9.** Phổ truyền qua của màng GTO được lắng đọng ở 400 °C sau đó ủ 550 °C trong 1 giờ và 2 giờ



**Hình 10.** Phổ truyền qua của màng GTO được lắng đọng ở tp, 300 °C và 400 °C sau đó ủ lên 550 °C 1 giờ trong môi trường khí Ar

## KẾT LUẬN

Bài báo đã chỉ ra ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất quang điện và cấu trúc của màng GTO, điện trở màng dẫn điện vô cùng lớn ở nhiệt độ để 400 °C và dẫn điện loại n ở nhiệt độ để dưới 400 °C. Màng GTO đạt được tính chất điện loại p tốt nhất khi được lắng đọng ở 400 °C và ủ ở nhiệt độ tối ưu 550 °C trong hai giờ với điện trở suất,

nồng độ lỗ trống và động linh động của hạt tải tương ứng là 0,63 Ω.cm,  $3,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3,01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Màng GTO được tạo đều có cấu trúc đa tinh thể rutile, định hướng tốt theo phương (101) bắt đầu từ 300 °C. Độ truyền qua của màng trong vùng khả kiến 80 %, kết quả này đáp ứng được tiêu chuẩn của màng dẫn điện trong suốt. Đặc trưng I-V của màng GTO được chế tạo ở



điều kiện tối ưu trên đế loại n Silic cho đặc trưng chính lưu với hệ số lý tưởng  $n=2,6$  và thế mở là  $V_{on} = 1,78$  V.

*Lời cảm ơn:* Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số C2014-18-27.

# Fabricating and investigating the influence of the temperature on electrical and optical properties of the p-type $\text{SnO}_2:\text{Ga}$ (GTO) thin films prepared by DC magnetron sputtering

- Dang Huu Phuc
- Pham Van Nhan
- Le Van Hieu
- Le Tran

University of Science, VNU-HCM

## ABSTRACT

*Transparent Ga-doped tin oxide (GTO) thin films were fabricated on quartz glasses from ( $\text{SnO}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ ) mixture ceramic target by direct current (DC) magnetron sputtering in Ar gas at the pressure of  $4.10^{-3}$  torr. X ray diffraction (XRD), Hall - effect and UV-vis spectra measurements were performed to characterize the deposited films. Films were deposited directly with different temperatures in order to investigate the influence of temperature on their electrical and optical properties. After that GTO films were deposited at  $400^\circ\text{C}$  and then were annealed in Ar gas at different temperature in*

*order to eliminate acceptor and donor compensation. Deposited films showed p-type electrical property, polycrystalline tetragonal rutile structure and their average transmittance above 80 % in visible light range at the optimum annealing temperature of  $550^\circ\text{C}$ . In addition, p-type conductivity was also confirm by the non-linear characteristics of a p-type GTO/n Si. The best electrical properties of film were obtained on 15 % wt  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{SnO}_2$  target with its resistivity, hole concentration and Hall mobility were  $0,63 \Omega\text{cm}$ ,  $3,3.10^{18} \text{cm}^{-3}$  and  $3,01 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectively.*

**Keyword:** p-type transparent conducting oxide, Ga-doped  $\text{SnO}_2$  thin film, DC magnetron sputtering, X-ray diffraction, photoluminescence

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. F. Chen, N. Li, Q. Shen, C. Wang, L. Zhang, Fabrication of transparent conducting ATO films using the ATO sintered targets by pulsed Laser deposition, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 105, 153–158 (2012).
- [2]. Y. Muto, S. Nakatomi, N. Oka, Y. Iwabuchi, H. Kotsubo, Y. Shigesato, Amorphous structure and electrical performance of low temperature annealed amorphous indium zinc oxide transparent thin film transistors, *Thin Solid Films*, 520, 10, 3746–3750 (2012).
- [3]. Z. Remes, M. Vanecek, H.M. Yates, P. Evans, D.W. Sheel, Optical properties of  $\text{SnO}_2:\text{F}$  films deposited by atmospheric pressure CVD, *Thin Solid Films*, 517, 23, 6287–6289 (2009).

- [4]. Z. Ji, Z. He, Y. Song, K.Liu, Z. Ye, Fabrication and characterization of indium doped p-type SnO<sub>2</sub> thin films, *Journal of Crystal Growth* 259, 282–285 (2003).
- [5]. K.Y. Park, G.W. Kim, Y.J. Seo, S.N. Heo, H.J. Ko, S.H. Lee, T.K. Song, B.H. Koo, Effect of annealing temperature on properties of p-type conducting Al/SnO<sub>2</sub>/Al multilayer thin films deposited by sputtering, *Journal of Ceramic Processing Research*, 13, 2, 385–389 (2012).
- [6]. J.M. Ni, X.J. Zhao, J. Zhao, Structural, Electrical and optical properties of p-type transparent conducting SnO<sub>2</sub>:Zn film, *Journal Inorg Organomet Polym*, 22–21, 26 (2012).
- [7]. S.S. Pan, S. Wang, Y.X. Zhang, Y.Y. Luo, F.Y. Kong, S.C. Xu, J.M. Xu, G.H. Li, p-type conduction in nitrogen-doped SnO<sub>2</sub> films grown by thermal processing of tin nitride films, *Appl Phys A*, 109, 267, 271 (2012).
- [8]. F. Finanda, Damisih, H.C. Ma, H.Y. Lee, Characteristics of p-type gallium tin oxide (GTO) thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Journal of Ceramic Processing Research*, 13, 2, 181–185 (2012).
- [9]. Y. Huang, Z. Ji, C. Chen, Preparation and characterization of p-type transparent conducting tin-gallium oxide films, *Applied Surface Science*, 253, 4819–4822 (2007).
- [10]. T. Yang, X. Qin, H. Wang, Q. Jia, R. Yu, B. Wang, J. Wang, K. Ibrahim, X. Jiang, Q. He, Preparation and application in p–n homojunction diode of p-type transparent conducting Ga-doped SnO<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films*, 518, 5542–5545 (2010).
- [11]. C.Y. Tsay, S.C. Liang, Fabrication of p-type conductivity in SnO<sub>2</sub> thin films through Ga doping, *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 644–650 (2015).
- [12]. S.N. Vidhya, O.N. Balasundaram, M. Chandramohan, Structural and optical investigations of gallium doped tin oxide thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 293–296 (2015).
- [13]. S. Pan, G. Li, Recent Progress in p-Type Doping and optical properties of SnO<sub>2</sub> nanostructures for optoelectronic device applications, *Recent Patents on Nanotechnology*, 5, 138–161 (2011).
- [14]. Q. Mao, Z. Ji, L. Zhao, Mobility enhancement of p-type SnO<sub>2</sub> by In–Ga co-doping, *Phys. Status Solidi B* .247, 2, 299–302 (2010).
- [15]. J. Russell, R. Cohn, *Ellingham Diagram*, Book on Demand Ltd (2012).
- [16]. S.S. Pan, G.H. Li, L.B. Wang, Y.D. Shen, Y. Wang, Atomic nitrogen doping and p-type conduction in SnO<sub>2</sub>, *Applied Physics letter*, 95, 222112 (2009).
- [17]. J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, B. Liu, Electrical, structural, photoluminescence and optical properties of p-type conducting, antimony-doped SnO<sub>2</sub> thin films, *Acta Materialia*, 57, 278–285 (2009).
- [18]. W. Guo, L. Fu, Y. Zhang, K. Zhang, L.Y. Liang, Z.M. Liu, H.T. Cao, X.Q. Pan, Microstructure, optical, and electrical properties of p-type SnO thin films, *Appl. Phys. Lett*, 96, 042113 (2010)
- [19]. P.C. Hsu, W.C. Chen, Y.T. Tsai, Y.C. Kung, C.H. Chang, C.J. Hsu, C.C. Wu, H.H. Hsieh, Fabrication of p-type SnO thin-film transistors using sputtering and practical metal electrodes, *Japanese Journal of Applied Physics*, 52 (2013).
- [20]. J. Montero, C. Guill'en, C.G. Granqvist, J. Herrero, G.A. Niklasson, Preferential Orientation and surface oxidation control in reactively sputter deposited nanocrystalline SnO<sub>2</sub>:Sb films: Electrochemical and optical results, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 151-153 (2014).