

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐỂ LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA MÀNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON PHẢN ỨNG

Lê Văn Ngọc⁽¹⁾, Phạm Ngọc Hiền⁽¹⁾, Hoàng Lê Thanh Trang⁽¹⁾,
Trần Tuấn⁽¹⁾, Huỳnh Thành Đạt⁽²⁾

(1) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(2) ĐHQG-HCM

TÓM TẮT: *Màng điện cực trong suốt $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ được chế tạo bằng phương pháp phún xạ Magnetron DC phản ứng trên đế thủy tinh. Vật liệu bia là hợp kim Sn (tinh khiết 99,5%) pha Sb (5% khối lượng Sb). Quá trình tạo màng được thực hiện trong hỗn hợp khí Ar (tinh khiết 99,99%) và O_2 (tinh khiết 99,999%). Hệ chân không tạo màng có thể đạt đến áp suất ban đầu khoảng 10^{-5} torr. Nhiệt độ đế trong quá trình tạo màng được giữ ở các giá trị ổn định trong khoảng từ nhiệt độ phòng đến 450°C . Sự phụ thuộc của kích thước hạt tinh thể và tính dẫn điện của màng vào nhiệt độ đế cũng được khảo sát.*

Từ khóa: *màng dẫn điện trong suốt, TCO, $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, Cấu trúc và độ dẫn của $\text{SnO}_2\text{:Sb}$.*

1. GIỚI THIỆU

Với vật liệu màng SnO_2 có hoặc không pha tạp nói chung, độ dẫn điện của màng phụ thuộc vào mức độ thiếu hụt một số vị trí của oxy bên trong màng, mức độ tinh thể hóa của màng và kích thước của các hạt tinh thể. Trong phương pháp tạo màng bằng phún xạ magnetron rf, việc tạo sự thiếu hụt oxy trong màng có thể được điều chỉnh thông qua tốc độ phún xạ và áp suất riêng phần của oxy trong quá trình lắng đọng màng. Tuy nhiên từ thực nghiệm công trình [1] cũng cho thấy việc điều chỉnh này là rất khó khăn vì điện trở suất của màng phụ thuộc rất nhiều vào sự thăng giáng của giá trị của hai thông số trên. Điều này có nghĩa là nó đòi hỏi khả năng đáp ứng với độ chính xác cao của các thiết bị điều chỉnh (lưu lượng khí, công suất phún xạ) cũng như các thiết bị đo. Một hạn chế trong cách chế tạo màng này là luôn có sự xuất hiện của pha SnO. Chính sự tham gia của thành phần SnO này là nguyên nhân gây ra sự hấp thụ ánh sáng trong màng, làm sụt giảm đáng kể độ truyền qua của màng. Ngoài ra, sự tham gia của SnO làm giảm tính ổn định và độ dẫn điện của màng.

Từ thực nghiệm của công trình này cho thấy các ảnh hưởng của pha SnO trên có thể được hạn chế phần nào khi có sự cấp nhiệt cho đế trong quá trình tạo màng. Đối với những màng được

lắng đọng ở nhiệt độ đế trên 200°C và trong môi trường khí làm việc đủ để tạo pha SnO_2 thì điện trở suất của màng phụ thuộc khá yếu vào giá trị của áp suất riêng phần của oxy. Ngoài ra khi được lắng đọng ở nhiệt độ cao, điện trở suất của màng có giá trị thấp và lặp lại tốt hơn so với màng được lắng đọng ở nhiệt độ phòng.

Cùng với sự cấp nhiệt cho đế, sự pha tạp Sb vào trong mạng SnO_2 của màng có tác dụng làm tăng đáng kể và ổn định ở mức cao nồng độ hạt tải (e^-) trong màng. Sự pha tạp này cũng đã cải thiện rất nhiều tính ổn định của độ dẫn điện của màng [2]. Trong công trình này với mục đích là nghiên cứu chế tạo vật liệu màng có tính chất trong suốt, dẫn điện tốt, trơ với các môi trường axit và kiềm và có giá thành thấp hơn nhiều so với vật liệu màng ITO. Vật liệu màng SnO_2 pha tạp Sb đã được chúng tôi tập trung nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

Trong công trình này, màng điện cực trong suốt $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron DC phản ứng trên đế thủy tinh corning ở các nhiệt độ đế khác nhau. Vật liệu bia là hợp kim Sn (tinh khiết 99,5%) pha Sb (5% khối lượng Sb). Quá trình tạo màng được thực hiện trong hỗn hợp khí Ar (tinh khiết 99,99%) và O_2 (tinh khiết 99,999%). Hệ chân không tạo màng có thể đạt được chân không ban

đầu khoảng 10^{-5} torr. Nhiệt độ đế trong quá trình tạo màng được giữ ổn định ở các giá trị trong khoảng từ nhiệt độ phòng đến 420°C . Sự phụ thuộc của kích thước hạt tinh thể và tính dẫn điện của màng vào nhiệt độ đế cũng được khảo sát.

Các thông số của màng như độ dày d được xác định bằng máy đo độ dày Stylus. Điện trở mặt của màng được xác định nhờ phương pháp bốn mũi dò [3], và cấu trúc tinh thể đã được khảo sát bằng phép phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Kích thước hạt tinh thể được xác định bằng công thức Scherrer. Từ kết quả của công trình [1,4], trong quá trình phun xạ tạo màng, áp suất hỗn hợp khí làm việc $\text{Ar}+\text{O}_2$ cần ở mức cao khoảng 10^{-2} torr để tránh ứng suất nén có thể phá hỏng màng. Các thông số tạo màng bằng phương pháp phun xạ magnetron phản ứng trong công trình này được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1. Các thông số tạo màng $\text{SnO}_2:\text{Sb}$

Cường độ dòng phóng điện phun xạ:	0,2 A.
Áp suất hỗn hợp khí làm việc:	$1,3 \cdot 10^{-2}$ torr.
Tỷ lệ mol khí làm việc $n_{\text{O}_2} / n_{\text{Ar}}$:	4 / 6.
Khoảng cách bia - đế :	5 cm.
Thời gian tạo màng:	15 ÷ 30 phút.
Nhiệt độ đế:	150 ÷ 420°C .

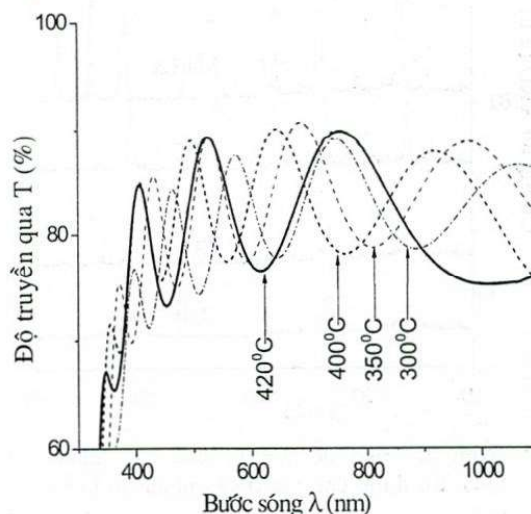
3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Màng sau khi được chế tạo, chúng tôi tiến hành khảo sát một số tính chất quang học của chúng dựa trên các thông số khảo sát được của phổ truyền qua UV - Vis của chúng. Hình 1 là phổ truyền qua UV - Vis của một số màng được lắng đọng trên đế thủy tinh ở các nhiệt độ cao khác nhau. Từ đồ thị cho thấy hầu hết các màng đều trong suốt. Độ truyền qua cực đại của các màng và để thủy tinh đều vào khoảng $86\% \div 88\%$, trong đó độ truyền qua của riêng đế thủy tinh là khoảng 91%. Trên cơ sở các số liệu đo được trên, độ rộng vùng cấm E_g của màng được xác định trong vùng lân cận bờ hấp thụ của phổ truyền qua dựa vào phương trình J. Tauc [5] :

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (1)$$

Trong đó α là hệ số hấp thụ của màng; A là hằng số; n là hệ số mũ phụ thuộc vào loại dịch chuyển quang học. Đối với màng $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, dịch chuyển quang học là dịch chuyển xiên và cho phép nên $n = 2$. Giá trị độ rộng vùng cấm của màng thu được từ phương pháp tính trên là vào khoảng $3,4\text{eV} \div 3,8\text{eV}$. Dựa vào các cực trị giao thoa và kết quả đo độ dày bằng thiết bị đo STYLUS chiết suất của màng ở vùng bước sóng 550nm được xác định bằng phương pháp Swanepoel là khoảng $1,88 \div 1,96$. Các kết quả khảo sát này được tổng kết như trên bảng 2. Từ kết quả tính toán trên bảng 2 cho thấy độ rộng vùng cấm có giá trị tăng khi nhiệt độ lắng đọng màng tăng. Điều này cho thấy rằng nồng độ hạt tải trong màng đã tăng đáng kể do hiệu ứng Burstein-Moss.

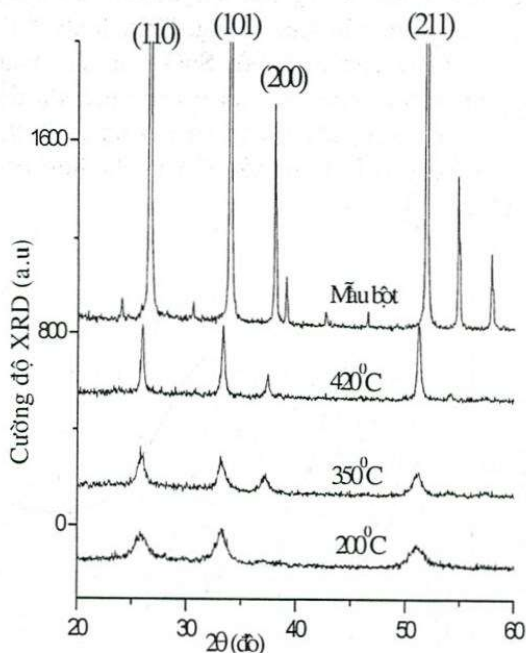
Màng sau khi chế tạo được khảo sát giản đồ XRD để xét ảnh hưởng của nhiệt độ đế khi lắng đọng màng lên cấu trúc màng. Trên hình 2 là giản đồ XRD của mẫu bột SnO_2 và các mẫu màng $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ được chế tạo ở các nhiệt độ đế khác và với cùng các thông số tạo màng được cho trên bảng 1. Kết quả này là khá phù hợp với công trình [6].



Hình 1. Phổ truyền qua của các màng $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ được chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau.

Bảng 2. Các thông số quang học của các màng SnO₂:Sb được chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ đế (°C)	Độ dày (nm)	Độ truyền qua cực đại (%)	Chiết suất màng ở 550nm	Độ rộng vùng cấm (eV)
100	379	88	1,89	3,4
150	482	88	1,88	3,5
200	241	86	1,89	3,5
250	350	87	1,92	3,6
300	415	87	1,92	3,6
350	447	88	1,94	3,8
400	385	88	1,95	3,7
420	366	88	1,96	3,7



Hình 2. Giản đồ XRD của các màng SnO₂:Sb được chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau.

Bảng 3. Kích thước hạt tinh thể và ứng suất trong màng được tính từ giản đồ XRD của các mẫu được lắng đọng ở các nhiệt độ đế khác nhau

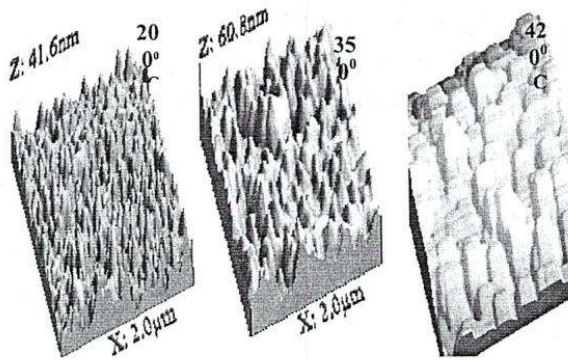
Nhiệt độ đế (°C)	Kích thước hạt tinh thể (nm)			Ứng suất $\left(\frac{E}{\nu} 10^{-4}\right)$		
	Các mặt mạng			Các mặt mạng		
	110	101	211	110	101	211
200	10,3	29,9	17,0	-5,48	-3,92	-3,84
250	9,2	18,9	17,7	-7,86	-6,94	-4,52
300	11,6	14,7	16,7	-10,95	-7,39	-5,64
350	20,9	27,0	24,5	-10,72	-6,79	-4,52
400	26,0	30,0	23,5	-11,90	-7,84	-5,42
420	25,9	33,8	24,1	-13,34	-8,59	-5,65

Từ hình 2 nhận thấy rằng màng được lắng đọng ở nhiệt độ đế càng cao thì các đỉnh nhiễu xạ càng bị dịch về phía có góc nhiễu xạ nhỏ hơn. Điều này cũng được giải thích là do trong màng có ứng suất nén [7]. Ứng suất này bao gồm ứng suất nội do các sai hỏng trong các màng - được lắng đọng bằng phương pháp phun xạ magnetron - gây ra và ứng suất nhiệt do sự khác biệt về hệ số nở nhiệt giữa đế thủy tinh và màng. Hệ số nở nhiệt của đế thủy tinh lớn hơn so với màng nên từ trạng thái nhiệt độ cao trở về nhiệt độ phòng, màng có ứng suất nén. Khi đó khoảng cách giữa các mặt mạng có phương gần song song với bề mặt màng sẽ tăng lên và do đó góc nhiễu xạ bị giảm. Mối liên hệ giữa ứng suất trong màng và độ dịch chuyển của góc nhiễu xạ được xác định bởi công thức:

$$\sigma_f = \frac{E}{4\nu \tan \theta} \Delta(2\theta) \quad (2)$$

Trong đó σ_f là ứng suất trong màng; E là suất Young của màng; ν là hệ số Poisson của

màng; θ là góc nhiễu xạ Bragg; $\Delta(2\theta)$ là độ dịch chuyển của đỉnh nhiễu xạ [7].



Hình 3. Ảnh AFM kích thước $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ của các màng $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ được chế tạo ở các nhiệt độ để khác nhau.

Bảng 3 là kết quả tính kích thước và ứng suất của các hạt tinh thể tương ứng với các mặt mạng trong các màng được lắng đọng ở các nhiệt độ để khác nhau. Bảng 3 cho thấy ứng suất màng luôn có giá trị âm, nghĩa là màng luôn chịu ứng suất nén. Màng được lắng đọng ở nhiệt độ để càng cao thì có ứng suất nén trong màng càng lớn. Ngoài ra kích thước hạt tinh thể và mức độ tinh thể hóa bên trong màng cũng tăng đáng kể theo nhiệt độ để khi lắng đọng màng. Điều này được thể hiện rõ bằng sự phát triển của cường độ các đỉnh XRD của các mặt mạng (110), (101), (211) trên hình 2.

Ảnh hưởng của nhiệt độ lên sự tinh thể hóa của màng còn thể hiện rõ trên ảnh AFM của các màng được lắng đọng ở những nhiệt độ khác nhau như trên hình 3. Như vậy khi màng lắng đọng ở nhiệt độ để càng cao màng sẽ kết tinh càng tốt cũng đồng thời tạo nên hình thái bề mặt với sự kết tụ để tạo nên những khối lớn. Ngoài các khảo sát về các thông số quang học và cấu trúc của màng, tính chất điện của màng cũng đã được khảo sát bằng thiết bị đo bốn mũi dò. kết quả đo điện trở mặt R_s và điện trở suất ρ của màng được trình bày trên bảng 4.

Bảng 4. Các thông số điện của màng $\text{SnO}_2:\text{Sb}$.

Nhiệt độ để ($^{\circ}\text{C}$)	Độ dày (nm)	Điện trở mặt R_s (Ω/\square)	Điện trở suất ρ ($\Omega.\text{cm}$)
100	380	4320	16.10^{-2}
150	480	2300	11.10^{-2}
200	240	778	17.10^{-3}
250	350	333	12.10^{-3}
300	420	167	$6,9.10^{-3}$
350	450	149	$6,7.10^{-3}$
400	390	151	$5,8.10^{-3}$
420	370	150	$5,5.10^{-3}$

Kết quả thu được trên bảng 4 cho thấy rằng màng được lắng đọng ở nhiệt độ để càng cao, điện trở mặt và điện trở suất của màng càng nhỏ tức là độ dẫn điện của màng càng tốt. Ở nhiệt độ lắng đọng màng cao nhất 420°C , điện trở suất của màng là thấp nhất $5,5.10^{-3} \Omega.\text{cm}$. Kết quả này cũng khá phù hợp với nhóm tác giả công trình [8] là $1,5.10^{-3} + 8,0.10^{-3} \Omega.\text{cm}$. Kết quả này có thể được giải thích là do ảnh hưởng của nhiệt độ để lên hai quá trình biến đổi khác nhau.

Thứ nhất đó là sự tăng nồng độ hạt tải trong màng thể hiện qua sự tăng độ rộng vùng cấm của màng. Khi nhiệt độ để trong quá trình lắng đọng màng càng cao thì sự khuếch tán của các cation O⁻ từ hợp thức SnO_2 trong màng ra ngoài càng tăng. Sự khuếch tán này làm tăng số vị trí khuyết O trong mạng đồng thời tạo sự phân tán, phân bố đều các vị trí khuyết này (ra xa nhau) để tránh các vị trí khuyết lân cận tạo thành pha SnO. Kết quả là làm tăng mật độ hạt tải trong màng và khá phù hợp với công trình [9]. Trong trường hợp sự khuyết oxy là quá lớn, pha SnO được hình thành do có các vị trí khuyết oxy lân cận nhau. Mỗi vị trí khuyết này có khả năng bẫy tối đa hai điện tử tự do, các điện tử bị bẫy này cũng dễ dàng hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng khả kiến và nhảy từ vị trí khuyết này sang vị trí khuyết lân cận. Kết quả là pha SnO làm giảm nồng độ hạt tải và độ truyền qua của màng làm giảm dẫn điện và nên có màu xám.

Thứ hai là sự tăng độ linh động của hạt tải trong mạng tinh thể của màng dựa trên sự tăng kích thước hạt tinh thể làm giảm tán xạ biên hạt. Cùng với sự tăng nồng độ hạt tải trong màng, nhiệt độ để tăng cao còn làm tăng kích thước hạt tinh thể (hình 4) dẫn đến sự giảm thế năng tán xạ biên hạt. Do đó độ linh động hạt tải tăng lên.

4.KẾT LUẬN

Công trình này đã chế tạo thành công màng dẫn điện trong suốt SnO₂:Sb bằng phương pháp phún xạ magnetron phản ứng kết hợp với quá trình cấp nhiệt cho đế. Màng có trạng thái kết

tinh tốt. Độ truyền qua cực đại trong vùng khả kiến là khoảng trên 86%. Điện trở suất của màng đạt được là $5,510^{-3}\Omega\text{cm}$. Điện trở mặt của màng ở độ dày khoảng 400nm là khoảng $150\Omega/\square$. Kết quả này cho thấy sản phẩm màng đã có thể ứng dụng được để làm màng điện cực trong suốt cho các thí nghiệm chế tạo linh kiện điện sắc, pin mặt trời...

SUBSTRATE TEMPERATURE EFFECTS ON STRUCTURE AND ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF TCO THIN FILM SnO₂:Sb PREPARED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

Le Van Ngoc⁽¹⁾, Pham Ngoc Hien⁽¹⁾, Hoang Le Thanh Trang⁽¹⁾,
Tran Tuan⁽¹⁾, Huynh Thanh Dat⁽²⁾

(1) University of Sciences, VNU-HCM
VNU-HCM

ABSTRACT: The transparent electrode films SnO₂:Sb were prepared by reactive magnetron sputtering method on glass substrate with various substrate temperatures. The material of target is alloy of Sn (99,5% purity) doped Sb (5% Sb by weight). The deposition processes were carried out in mixture of Ar (99,99% purity) and O₂ (99,999% purity) gas. The vacuum inside the deposition chamber can get to about 10⁻⁵ torr. The substrate temperatures during the depositing processes were kept at fixed values between the room temperature and 450^oC. The dependence of crystal size and conductivity of films on substrate temperature were also investigated.

Keyword: transparent conductive film, TCO, SnO₂:Sb, Structure and conductivity of SnO₂:Sb.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Lê Văn Ngọc, Trần Tuấn, Huỳnh Thành Đạt, Lê Tài Huân, Nguyễn Hữu Hùng, Phạm Ngọc Hiền. In trong "Những tiến bộ trong Quang học, Quang tử, Quang phổ và Ứng dụng", 8/2006 Cần Thơ, Việt nam, Trang 79-83.

[2]. M. Batzill, U. Diebold, *Progress in surface science* 79 (2005), p.118

[3]. Donald L.Smith. *Thin film deposition*. MC Graw - Hill, Inc 1995, p.249.

[4]. Martel, F. Caballero- Briones, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007), p.4659-4665.

[5]. J. Tauc, R. Grigoro Vici and A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.*, 15, (1966), p.627-637.

- [6]. M. Hemissi, H. Amardjia – Adnani, *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 10, N^o2 (2007), p.273-279.
- [7]. Lê văn Ngọc, Trần Tuấn, Nguyễn văn Đến, Dương Ái Phương, Huỳnh thành Đạt, Trần Cao Vinh, Cao Thị Mỹ Dung. *Tạp chí phát triển khoa học công nghệ, ĐHQG TpHCM.*, Tập 8, Số 1-2005. trang 29-33.
- [8]. S. Jäger et al. *Surface and coatings technology* 98 (1998), p.1304-1314.
- [9]. D. F. Cox, T. B. Fryberger, and S. Semancik, *J.Vac. Sci. and Tech*, A6(3) (1988), p. 828-829.