

TÍNH CHẤT QUANG VÀ ĐIỆN CỦA MÀNG SnO_2 : SB CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHUN TĨNH ĐIỆN

LÊ THỊ THANH BÌNH, LÊ DUY KHÁNH,
NGUYỄN THANH BÌNH, NGUYỄN NGỌC LONG

Khoa Vật Lý, Đại Học KHTN, ĐHQGHN

Tóm tắt: *Màng SnO_2 pha tạp Sb được chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện. Vật liệu nguồn là $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và SbCl_3 . Nồng độ tạp chất thay đổi từ 0 đến 4 at.% Sb. Tính chất điện và quang của các màng đã được nghiên cứu. Phổ hấp thụ và phổ truyền qua được đo trong dải bước sóng từ 300 nm đến 800 nm. Năng lượng vùng cấm tính được từ phổ hấp thụ là 3,8 eV. Ảnh SEM bề mặt các màng cho thấy kích thước hạt vào cỡ 0,3 đến 0,4 μm . Điện trở suất bề mặt các màng được đo bằng phương pháp bốn mũi dò.*

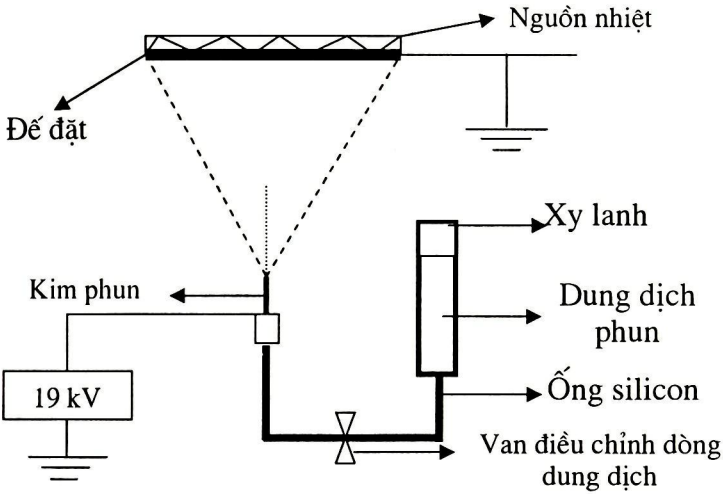
1. Mở đầu

Ôxít thiếc SnO_2 là bán dẫn loại n với độ rộng vùng cấm lớn (cỡ 3,6 eV tại nhiệt độ phòng) [1]. Màng bán dẫn SnO_2 có những đặc tính quang điện rất quý giá. Màng mỏng SnO_2 và SnO_2 pha tạp thường được dùng trong các cửa sổ quang học của các linh kiện chuyển đổi giữa năng lượng điện và năng lượng quang, được dùng làm điện cực trong suốt của các pin mặt trời. Rất nhiều nhóm nghiên cứu đã quan tâm tới công nghệ chế tạo màng mỏng SnO_2 , đưa ra những phương pháp chế tạo thích hợp để tạo được các loại màng SnO_2 có những tính chất vật lý mong muốn.

Trong báo cáo này chúng tôi sẽ trình bày về tính chất cấu trúc, tính chất điện và tính chất quang của các màng SnO_2 pha tạp Sb chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện.

2. Thực nghiệm

Màng SnO_2 và SnO_2 pha tạp được chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện (ESD). Sơ đồ khối của hệ tạo mẫu được thể hiện trên hình 1. Hiệu điện thế một chiều giữa đầu kim phun và đế được giữ cố định là 19 kV. Khoảng cách từ đầu kim phun đến đế là 7 cm. Dưới tác dụng của điện trường giữa kim phun và đế một chùm tia dung dịch được phun lên và lực điện trường kéo chúng hướng về đế tạo nên một lớp màng trên đó.



Hình 1. Sơ đồ hệ phun tĩnh điện

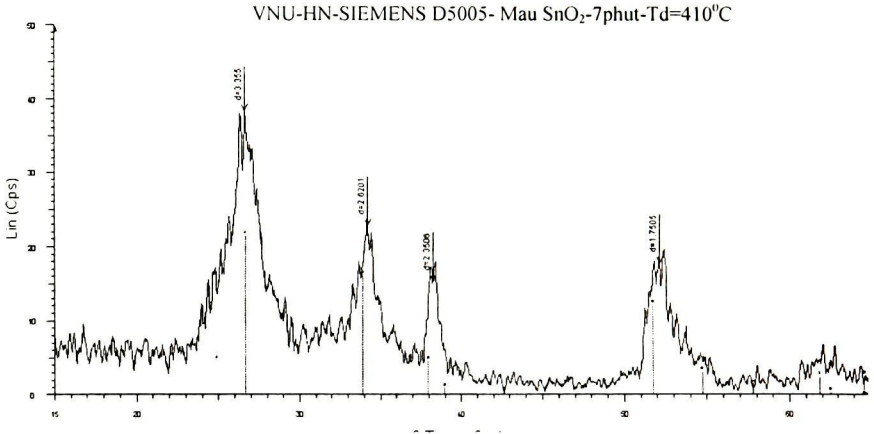
Để sử dụng ở đây là các phiến lamen có kích thước 22 x 22 x 0,1 mm. Nhiệt độ đế trong quá trình phun được khống chế là 410⁰C. Dung dịch phun là stannic chloride ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) nồng độ 25 M/l được hòa tan trong nước cất hai lần có nhỏ thêm vài giọt hydrochloric acid (HCl). Để pha tạp vào màng thì antimony tri-chloride (SbCl_3) hòa tan trong isopropyl alcohol được thêm vào dung dịch ban đầu theo tỷ lệ cần thiết. Tỷ lệ tạp chất được thay đổi trong khoảng $\text{Sb}/\text{SnO}_2 = 0 \div 4 \text{ at\%}$.

Cấu trúc mạng của màng SnO_2 được nghiên cứu trên thiết bị nhiễu xạ tia X SIMENS D5005. Bề mặt và chiều dày của màng được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét JEOL 5410VL. Phổ truyền qua và phổ hấp thụ được đo bằng thiết bị UV-VIS -3101. Điện trở bề mặt của màng được đo bằng phương pháp bốn mũi dò.

3. Kết quả và thảo luận

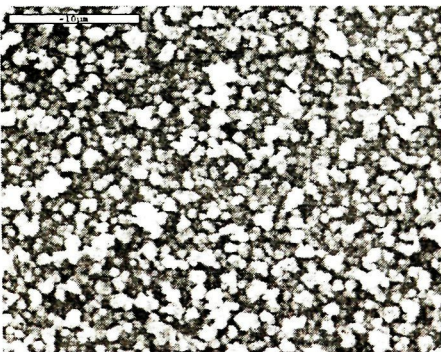
3.1. Tính chất cấu trúc tinh thể

Phổ nhiễu xạ tia X của màng SnO_2 cho thấy tất cả các màng đều là đa tinh thể có cấu trúc tứ giác. Trên hình 2 là một phổ nhiễu xạ tia X điển hình của màng SnO_2 . Các hằng số mạng tính được từ phổ nhiễu xạ tia X là $a = 4,703 \text{ \AA}$ và $c = 3,169 \text{ \AA}$.



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của màng SnO_2 ở 410°C

Hình 3a là một ảnh hiển vi điện tử quét của bề mặt màng SnO_2 : Sb. Từ các ảnh SEM có thể tính được kích thước hạt trung bình trong các màng là vào khoảng $0,3 \div 0,4 \mu\text{m}$. Kích thước hạt không thay đổi khi nồng độ tạp thay đổi. Từ ảnh SEM mặt cắt của màng độ dày trung bình của màng đã tính được vào khoảng $2 \mu\text{m}$ (hình 3b).



Hình 3. Ảnh SEM cấu trúc bề mặt của màng SnO_2 : Sb (2 at. %) ở $T = 410^\circ\text{C}$
a - Ảnh chụp bề mặt b- Ảnh chụp mặt cắt ngang

3.2. Tính chất quang

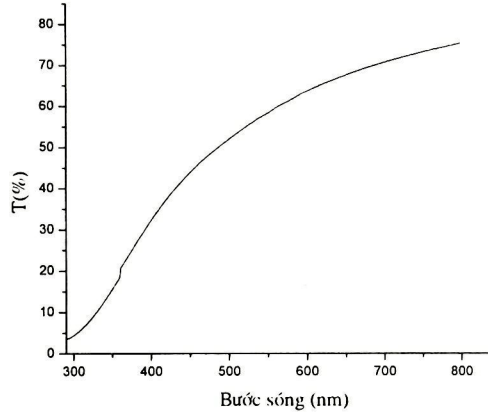
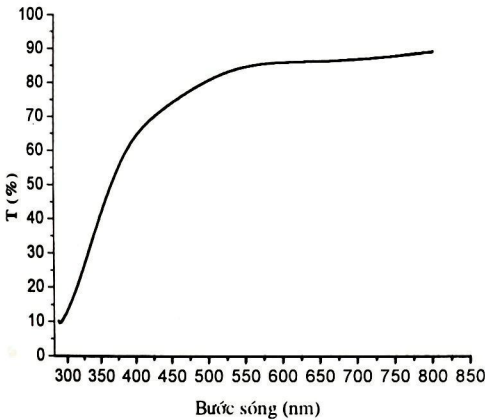
Phổ truyền qua của các màng với các nồng độ tạp chất khác nhau đã được đo tại nhiệt độ phòng, trong dải bước sóng từ 300 đến 800 nm. Hệ số truyền qua giảm từ 85% đến 35% khi nồng độ tạp tăng (hình 4, 5). Màng không pha tạp có màu trắng xám, màng pha tạp ngả màu vàng sẫm khi nồng độ tạp tăng đến 4 at.% Sb.

Trên hình 6a và 6b là các đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của đại lượng $(\alpha h\nu)^2$ theo $h\nu$. Ở miền gần bờ hấp thụ, hệ số hấp thụ α tuân theo quy luật:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

với E_g là năng lượng vùng cấm

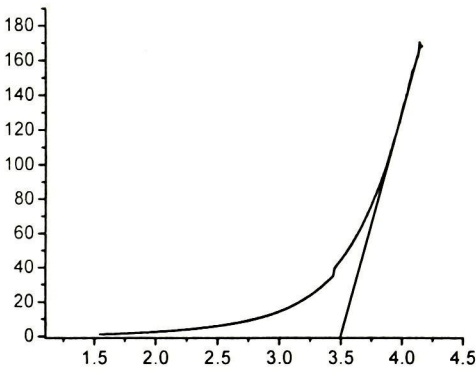
A là thông số không phụ thuộc $h\nu$



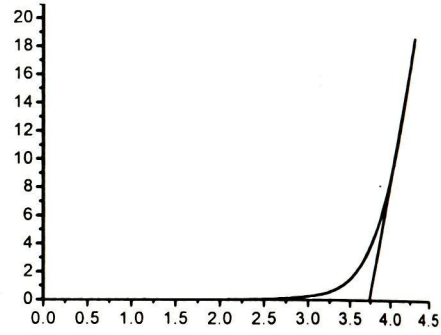
Hình 4. Phổ truyền qua của màng SnO_2 ở 410°C - 15 phút

Hình 5. Phổ truyền qua của màng SnO_2 7% ở $T = 410^\circ\text{C}$ - 15 phút

Các đồ thị trên hình 6a và 6b cho thấy ở miền gần bờ hấp thụ quy luật (1) thỏa mãn, chứng tỏ SnO_2 : Sb là bán dẫn vùng cấm thẳng. Độ rộng vùng cấm của SnO_2 : Sb tính được từ giao điểm của đường kéo dài miền đường thẳng của các đồ thị này với trục hoành cho ta giá trị độ rộng vùng cấm $E_g = 3,5 \div 3,8$ eV.



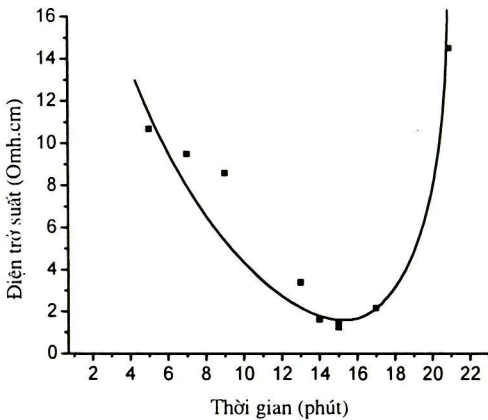
Hình 6a. Đồ thị xác định năng lượng vùng cấm của màng SnO_2 ($T = 410^\circ\text{C}$ - 15phút)



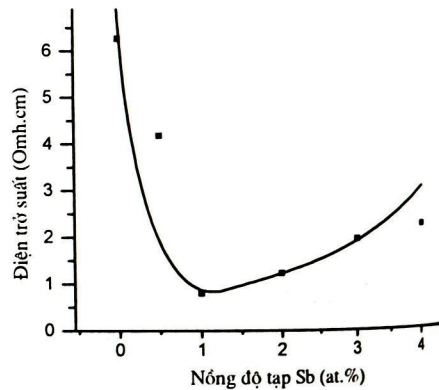
Hình 6b. Đồ thị xác định năng lượng vùng cấm của màng SnO_2 $T = 410^\circ\text{C}$ - 7phút)

3.3. Tính chất điện

Phương pháp bốn mũi dò Van der Pauw [2] được sử dụng để đo điện trở suất bề mặt của màng SnO_2 : Sb. Sự phụ thuộc của điện trở suất bề mặt màng SnO_2 : Sb vào thời gian phun được biểu diễn trên hình 7. Có thể thấy khi thời gian phun tăng từ 4 phút đến 15 phút, điện trở suất giảm từ $10,5 \Omega.\text{cm}$ đến $1\Omega.\text{cm}$. Khi tăng thời gian phun lên nữa điện trở suất lại tăng lên. Khi thời gian phun tăng, độ dày của màng tăng, kéo theo sự tăng của tạp chất, gây ra sự tăng nồng độ hạt tải và làm giảm điện trở suất. Khi màng bị giữ lâu ở nhiệt độ đế cao $t > 15$ phút, thành phần SnO tồn tại trong màng trở thành SnO_2 nhiều hơn, vì thế nồng độ nút khuyết oxy giảm đi và điện trở suất tăng lên.



Hình 7. Đồ thị phụ thuộc của điện trở bề mặt của màng SnO_2 : Sb theo thời gian



Hình 8. Đồ thị phụ thuộc của điện trở bề mặt của màng SnO_2 : Sb theo nồng độ tạp Sb (at.%)

Trên hình 8 là đồ thị sự phụ thuộc của điện trở suất bề mặt màng vào nồng độ tạp chất Sb. Sự phụ thuộc này có thể giải thích trên cơ sở sự tồn tại của Sb ở hai trạng thái ion Sb^{3+} và Sb^{5+} . Cơ chế có thể như sau: Khi SnO_2 được pha tạp Sb, một phần các ion nguyên tử mạng Sn^{4+} được thay thế bằng ion Sb^{5+} , sinh ra các điện tử dẫn và làm giảm điện trở bề mặt màng. Như vậy khi nồng độ tạp Sb tăng đến 1 at.% điện trở bề mặt giảm như trên hình 8. Khi nồng độ tạp Sb tăng hơn 1 at.%, một phần các ion Sb^{5+} trở thành Sb^{3+} , hình thành các mức acceptor đồng thời làm giảm nồng độ hạt tải điện. Sự biến đổi Sb^{3+} thành Sb^{5+} đã được Kojima và các cộng sự [3] xác nhận bằng việc nghiên cứu sự thay đổi hằng số mạng của SnO_2 pha tạp. Bán kính của ion Sn^{4+} nhỏ hơn bán kính của Sb^{5+} , nên sự tăng hằng số mạng của SnO_2 xảy ra khi nồng độ tạp Sb trên 1at.%. Sự biến đổi Sb^{3+} thành Sb^{5+} có thể là nguyên nhân của sự tăng điện trở bề mặt khi nồng độ tạp chất cao hơn một giá trị nào đó [4,5].

4. Kết luận

Các màng đa tinh thể SnO_2 và $SnO_2:Sb$ đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phun tĩnh điện. Hằng số mạng của màng SnO_2 đã được xác định là $a = 4,703 \text{ \AA}$ và $c = 3,169 \text{ \AA}$. Kích thước trung bình của hạt là $0,3 \mu m$. Năng lượng vùng cấm của $SnO_2:Sb$ từ 3,5 eV đến 3,8 eV. Sự phụ thuộc của điện trở suất bề mặt màng vào thời gian phun và vào nồng độ tạp chất đã được khảo sát.

Tài liệu tham khảo

- [1] J.Q. Hu et. al, J. Phys. Chem. B. **106**, (2002), 3823-3826.
- [2] Electrical Properties of Materials, L. Solymar and D. Walsh, Sixth Edition, Oxford University Press 1988.
- [3] M. Kojima, H. Kato, M. Phil. Mag. B **68**, (1993), 215.
- [4] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Cryst. Res. Technol. **38**, No. 9, (2003), 779-784.
- [5] C. Terrier, J.P. Chatelon, J.A. Roger, Thin solid films **295** (1997) 95-100.