

# CHẾ TẠO MÀNG $\text{SnO}_2$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHUN TĨNH ĐIỆN

Lê Thị Thanh Bình, Lê Duy Khánh,  
Nguyễn Thanh Bình, Nguyễn Ngọc Long

*Khoa Vật lý*

*Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội*

**Tóm tắt.** Màng  $\text{SnO}_2$ : F được chế tạo bằng phương pháp phun tinh điện các tính chất quang và điện của các màng oxyt thiếc không pha tạp và có pha tạp Flo đã được nghiên cứu. Điện trở bề mặt của các màng phụ thuộc vào nồng độ tạp chất. Năng lượng vùng cấm của các màng  $\text{SnO}_2$  được tính từ phổ hấp thụ là 4,1 eV. Phổ quang huỳnh được khảo sát trong miền nhiệt độ từ 11K đến 300K.

## 1. MỞ ĐẦU

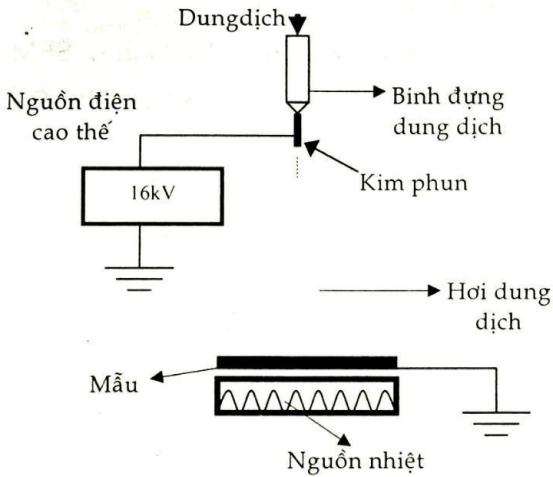
Trong các dụng cụ quang điện tử hiện đại màng dẫn điện bán trong suốt được sử dụng nhiều. Đối với những ứng dụng không đòi hỏi điện trở bề mặt rất thấp một màng oxyt thiếc không hợp thức về mặt tinh thể học nhưng trong suốt trong miền khả biến có thể phù hợp để làm vật dẫn trong suốt. Có nhiều kỹ thuật để chế tạo các màng đó [1, 2, 3]. Nhiều loại tạp chất như animony, boron, fluorine, chlorine được sử dụng để làm tăng độ dẫn của các màng này [1, 3].

Trong bài báo này chúng tôi trình bày một số kết quả chế tạo màng  $\text{SnO}_2$ : F và các nghiên cứu về cấu trúc, tính chất điện và quang của các màng.

## 2. THỰC NGHIỆM

Phun tinh điện là một kỹ thuật tạo màng trong đó dung dịch ban đầu được kích thích bởi lực thủy động. Tại đầu kim phun chúng bị phá

vỡ thành các hạt nhỏ li li. Dưới tác dụng của điện trường chúng chuyển động có hướng tới để lamen tạo thành màng. Sơ đồ của hệ phun được biểu diễn trên hình 1. Cực dương của nguồn cao thế 16 KV được đặt vào đầu phun, cực âm được nối với 1 đế kim loại gắn với nguồn nhiệt để thay đổi nhiệt độ. Khoảng cách giữa kim phun và đế được giữ không đổi cỡ 5 - 6 cm. Các tấm lamen kích thước 22 x 22 x 0,1 mm được đặt trên đế kim loại 1 giá trị trong miền từ 220 - 400°C.



**Hình 1. Sơ đồ hệ phun tĩnh điện**

Dung dịch để phun là dung dịch 0,2 M clorua thiếc ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ). Dung môi để hoà tan trong trường hợp này là nước cất 2 lần và rượu  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  với tỷ lệ 2:3 Dung dịch tạp chất là  $\text{NH}_4\text{F}$ . Tỷ lệ tạp chất được tính sao cho  $\text{F} / \text{SnO}_2 = 3 \div 12\%$  nguyên tử.

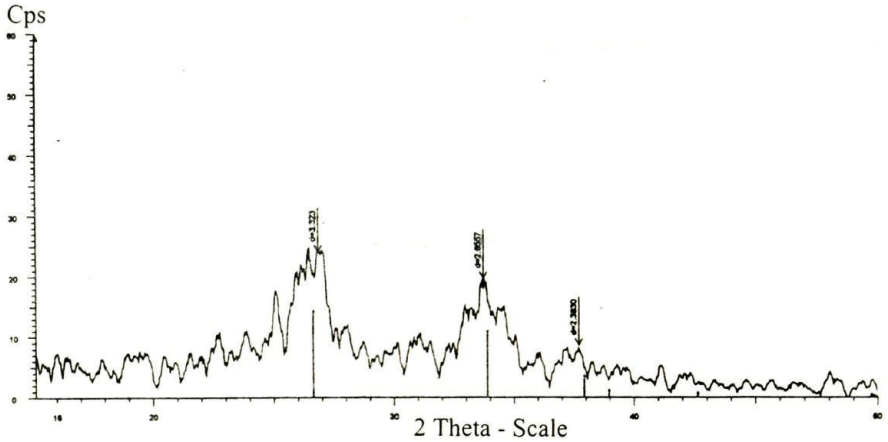
Cấu trúc mạng của các màng được nghiên cứu trên thiết bị nhiễu xạ tia X SIMENS D5005. Tính chất bề mặt các màng được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét JEOL 5410 VL. Các phổ huỳnh quang của các màng được đo trên hệ huỳnh quang FL. 3 - 22. Các phổ truyền qua của các màng được đo bằng quang phổ kế UV  $\square$  3101 PC. Điện trở vuông của các màng đo bằng đồng hồ vạn năng Keithley.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

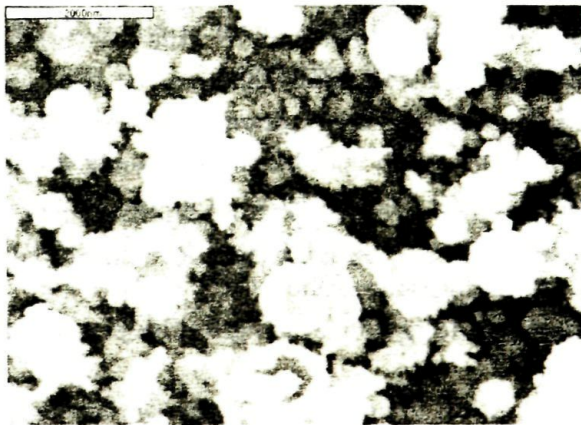
#### 3.1. Tính chất cấu trúc

Phổ nhiễu xạ tia X của các màng  $\text{SnO}_2$  cho thấy tất cả các màng là đa tinh thể. Trên hình 2 là 1 phổ tia X - ray điển hình của màng  $\text{SnO}_2$ . Các hằng số mạng được tính đối với màng  $\text{SnO}_2$  là  $a = 4,703 \text{ \AA}$ , đối với màng  $\text{SnO}_2$ : F  $a = 4,712 \text{ \AA}$  và  $c = 3,199 \text{ \AA}$ .

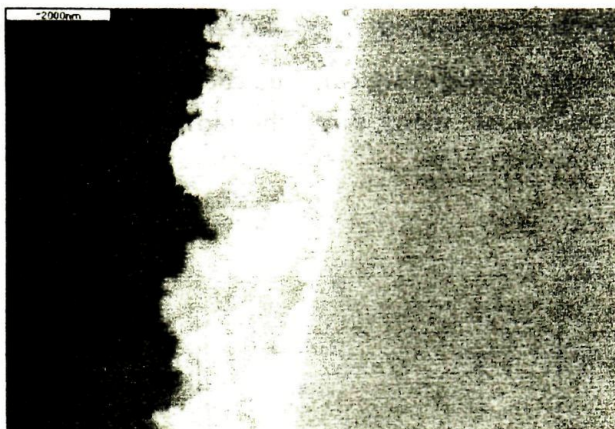
Hình 3a là ảnh SEM bề mặt và hình 3 b là ảnh SEM mặt cắt thẳng đứng của màng  $\text{SnO}_2$  : F . Độ dày màng tính được vào cỡ  $2 \mu\text{m}$



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của màng  $\text{SnO}_2$  ( $T_{\text{đề}} = 200^\circ\text{C}$ )



H 3a. Ảnh SEM bề mặt màng  $\text{SnO}_2$ : F



*H 3b.* Ảnh SEM mặt cắt của màng SnO<sub>2</sub>: F

### 3. 2. Tính chất quang và điện

Để sử dụng trong các linh kiện quang điện tử, màng SnO<sub>2</sub> cần phải có độ truyền qua cao trong miền khả kiến, đồng thời phải có điện trở thấp.

Phổ truyền qua của các màng đã được đo tại nhiệt độ phòng. Trong miền bước sóng từ 300 nm đến 800 nm, hệ số truyền qua tăng từ 35% lên 70%.

Sự phụ thuộc của đại lượng  $(\alpha hv)^2$  vào năng lượng photon  $h\nu$  được trình bày trên hình 4.

Từ hình 4 có thể thấy ở gần bờ hấp thụ đường  $(\alpha hv)^2$  theo  $h\nu$  là 1 đường thẳng. Điều đó có nghĩa là hệ số hấp thụ của các màng tuân theo qui luật

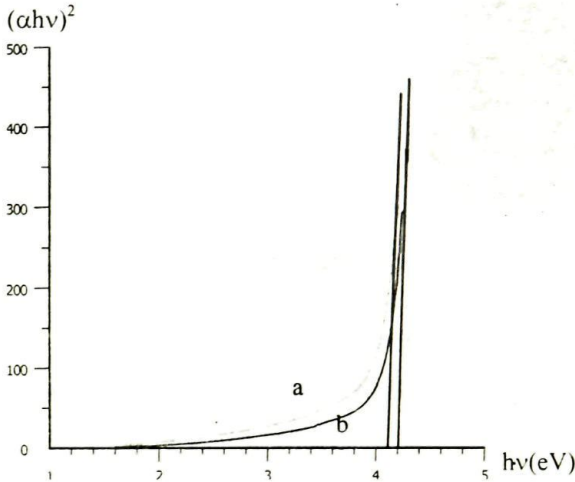
$$\alpha hv = A ( hv - E_g )^{1/2}$$

trong đó  $E_g$  là năng lượng vùng cấm và A là đại lượng không phụ thuộc  $h\nu$ . Những số liệu trên chỉ ra rằng chuyển mức quang học trong SnO<sub>2</sub>: F là chuyển mức thẳng.

Kéo dài miền truyền tinh của đồ thị  $(\alpha hv)^2$  theo  $h\nu$  cho tới  $(\alpha hv)^2 = 0$ , ta xác định được giá trị năng lượng vùng cấm  $E_g$ . Năng lượng vùng cấm của các màng SnO<sub>2</sub>: F lớn hơn chút ít so với  $E_g$  của các màng SnO<sub>2</sub> không pha tạp. Kết quả thí nghiệm của chúng tôi là  $E_g = 4,12$  eV đối với



màng  $\text{SnO}_2$  không pha tạp và  $E'_g = 4,21 \text{ eV}$  đối với màng  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  ( 6% nguyên tử ). Năng lượng vùng cấm của các màng của chúng tôi có giá trị gần đúng bằng của các màng được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron [ 6 ].



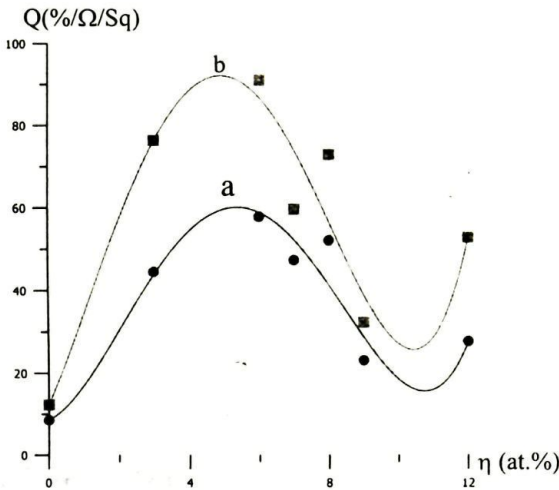
**Hình 4.** Sự phụ thuộc của  $(\alpha hv)^2$  vào  $hv$

a. Màng  $\text{SnO}_2$ ; b. Màng  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  ( 6 % nguyên tử )

Điện trở bề mặt của 1 đơn vị diện tích gọi là điện trở vuông. Điện trở vuông của màng chỉ phụ thuộc vào vật liệu và độ dày của màng. Màng  $\text{SnO}_2$  không pha tạp có điện trở cao ( 4,5  $\text{k}\Omega/\square$  ). Việc tăng nồng độ tạp F làm giảm điện trở bề mặt của màng  $\text{SnO}_2$  ( 0,74  $\text{k}\Omega/\square$  đối với màng  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  12% nguyên tử ). Sự giảm điện trở của màng  $\text{SnO}_2$  có thể giải thích theo các tác giả [4]. Bán kính ion của Flo ( $1,33 \text{ \AA}$ ) xấp xỉ bằng bán kính ion của oxy ( $1,33 \text{ \AA}$ ). Khi pha tạp F, ion F thay thế  $\text{O}^{2-}$ . Ion  $\text{O}^{2-}$  có thể liên kết với 2 điện tử hoá trị của nguyên tử thiếc, nhưng ion F chỉ có thể liên kết với 1 điện tử hoá trị. Điện tử hoá trị thứ 2 của nguyên tử thiếc liên kết yếu với ion gốc. Năng lượng kích hoạt nhiệt đủ lớn để chuyển dời điện tử đó vào vùng dẫn.

Các đặc điểm quan trọng nhất của màng là điện trở bề mặt và độ truyền qua của màng nên người ta đưa ra khái niệm hệ số phẩm chất để

đánh giá các màng. Hệ số phẩm chất  $Q$  là tỷ số giữa độ truyền qua và điện trở vuông.



**Hình 5. Hệ số phẩm chất của màng  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  phụ thuộc vào nồng độ tạp chất**

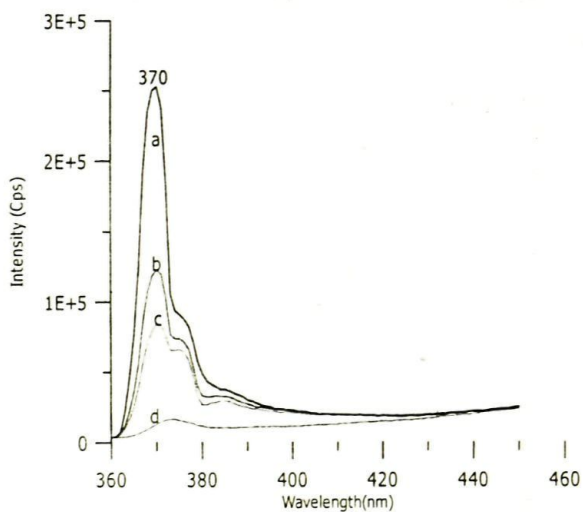
Sự phụ thuộc của hệ số phẩm chất  $Q$  vào nồng độ tạp chất  $\eta$  được biểu diễn trên hình 5. Đường a ứng với hệ số phẩm chất của các màng tại bước sóng 300 nm, đường b tại bước sóng 700 nm. Kết quả thực nghiệm cho thấy hệ số phẩm chất  $Q$  của màng  $\text{SnO}_2$  cho giá trị cực đại tại giá trị nồng độ tạp chất  $\eta = 6\%$  nguyên tử.

### 3. 3. Tính chất huỳnh quang

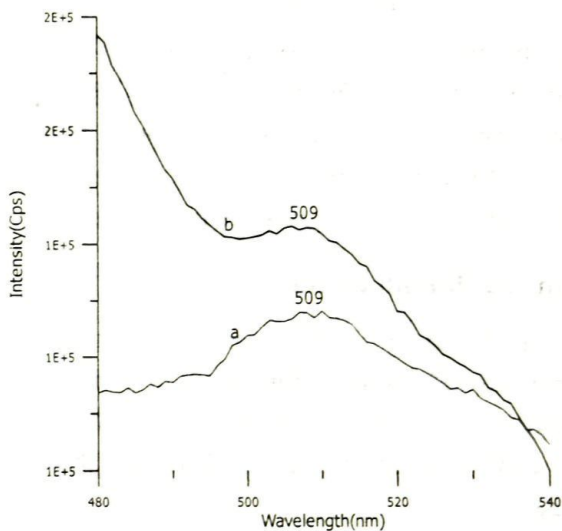
Các phổ quang huỳnh quang của các màng  $\text{SnO}_2$  được nghiên cứu tại miền nhiệt độ từ 11K đến 300K. ở nhiệt độ thấp trong phổ huỳnh quang tồn tại 3 dải bức xạ. Hình 6 biểu diễn dải thứ nhất - giải tử ngoại gần - có đỉnh ở khoảng 370 nm. Dải này chỉ quan sát được ở nhiệt độ dưới 175K.

Đỉnh huỳnh quang của dải này có thể gán cho tâm huỳnh quang là loại sai hỏng hình thành do các tạp chất được đưa vào trong quá trình phun

Đối với phần lớn các mẫu, cường độ dải huỳnh quang màu xanh có đỉnh cỡ 510 nm thường giảm theo nhiệt độ đo.

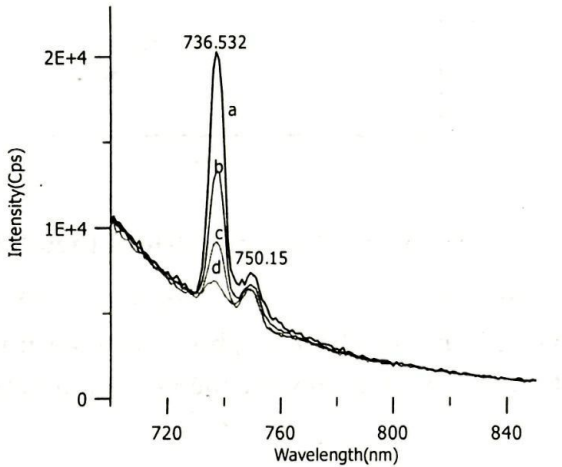


**Hình 6.** Phổ huỳnh quang màng SnO<sub>2</sub> ở T thấp (dải tử ngoại gần)  
 a) 11,62 K ; b) 37,21 K ; c) 46,19 K ; d) 170,9 K



**Hình 7:** Phổ huỳnh quang màng SnO<sub>2</sub> : F (dải xanh)  
 a - Màng SnO<sub>2</sub> tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện.  
 b - Màng SnO<sub>2</sub> chế tạo tại Liên Xô.

Hình 7 biểu diễn phổ huỳnh quang tại 300K đối với màng  $\text{SnO}_2 : \text{F}$ . Phổ huỳnh quang của các màng do chúng tôi chế tạo (đường a) có cùng dải xanh giống như của các màng chế tạo tại Liên Xô (đường b). Đỉnh xanh yếu này trong phổ huỳnh quang có thể quy cho nút khuyết Oxy. Bản đồ rộng của dải phổ lớn phù hợp với cơ chế tái hợp cặp donor - acceptor. Trong trường hợp này  $V_0^+$  có thể đóng vai trò 1 do nor sâu và 1 ion tạp nào đó có thể đóng vai trò acceptor. Về bản chất của cặp D-A này chúng tôi còn cần phải làm những nghiên cứu chi tiết hơn. Ở nhiệt độ thấp, chúng tôi còn quan sát được 1 dải huỳnh quang có đỉnh tại 736,5 nm và 750 nm.



**Hình 8: Phổ huỳnh quang màng  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  ở nhiệt độ thấp (dải đỏ)**  
a) 11,69 K ; b) 29,9K ; c) 41,05K ; d) 72,00K

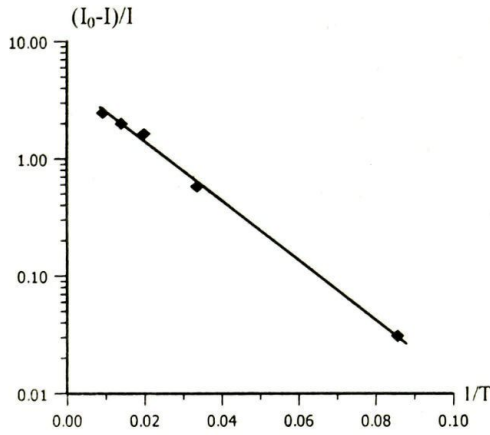
Từ hình 8 có thể thấy cường độ đỉnh thứ 2 (750 nm) không thay đổi nhiều theo nhiệt độ. Nhưng cường độ đỉnh thứ nhất (736,5nm) giảm theo nhiệt độ. Mối tương quan giữa cường độ I và nhiệt độ T tuân theo công thức:

$$I = I_0 / (1 + A \cdot \exp(-\Delta E / (k \cdot T)))$$

- Trong đó:
- $I_0$  - Cường độ cực đại của đỉnh.
  - $I$  - Cường độ của đỉnh tại nhiệt độ T(k).
  - A - Thông số độc lập với T.
  - k - Hằng số Boltzman.
  - $\Delta E$  - Năng lượng kích hoạt.

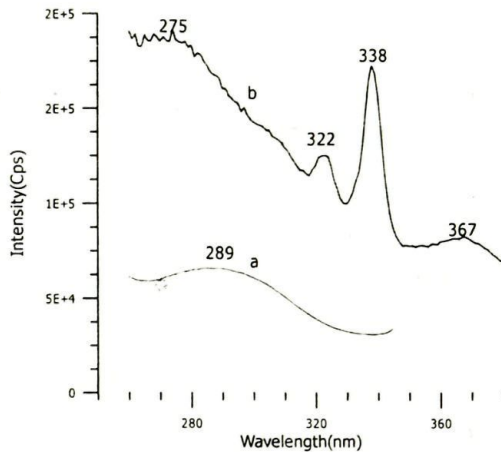


Từ độ dốc của hàm  $(I_0 - I)/I$  phụ thuộc vào  $1/T$ . Năng lượng kích hoạt tính được là:  $\Delta E = 0.00496 \text{ eV}$ . Năng lượng kích hoạt đó có thể coi là tương ứng với 1 mức donor.



**Hình 9: Sự phụ thuộc của  $(I_0 - I)/I$  theo  $1/T$**

Phổ kích thích huỳnh quang của  $\text{SnO}_2$  chỉ có 1 đỉnh 289 nm (2,29eV). Đối với các màng pha tạp, phổ kích thích huỳnh quang có 4 đỉnh. ở nhiệt độ thấp, các đỉnh này thể hiện rõ hơn ở hình 10.



**Hình 10: Phổ kích thích huỳnh quang của màng  $\text{SnO}_2$**

**a - Màng  $\text{SnO}_2$ ,  $T = 300\text{K}$ ,  $\lambda_{em} = 736 \text{ nm}$**

**b - Màng  $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ,  $T = 50,20\text{K}$ ,  $\lambda_{em} = 416 \text{ nm}$**

Đỉnh đầu ( 275 nm) gần với năng lượng vùng cấm. Kết quả này cho thấy cơ chế hấp thụ chủ yếu để kích thích huỳnh quang là hấp thụ vùng. Vùng được gây ra bởi cặp điện tử - lỗ trống. Các đỉnh có năng lượng nhỏ hơn năng lượng vùng cấm (322, 338, 367nm) chỉ ra các cơ chế hấp thụ điện tử ở các trạng thái thấp hơn đáy vùng dẫn.

#### 4. KẾT LUẬN

Các màng đa tinh thể SnO<sub>2</sub>: F được chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện. Từ các phổ X- ray các hằng số mạng của màng được xác định là:

$$a = 4,703\text{Å} ; c = 3,169\text{Å}$$

Hệ số phẩm chất của các màng có giá trị cực đại tại nồng độ tạp 6% nguyên tử. Năng lượng vùng cấm của các màng (Trong miền nhiệt độ từ 11K đến 300K) có nguồn gốc tương ứng là các tâm tạp không khống chế được trong quá trình tạo màng, cặp donor - acceptor và các tâm nông.

Bài báo này hoàn thành với sự hỗ trợ của chương trình nghiên cứu cơ bản N°421301.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J.P.Charles, J.Bechara. Microelectronic Engineering 51-52 (2000) 627-631.
2. James Kane and H.Pschweizeer and Werner Kern. J.Electrochem.soc: Solid State Science and Technology. August 1975. 1144-1149.
3. Masayuki Okuy, Shoji Kaneko, Kengo Hiroshima, Yagi, Kenji Murakami. Journal of the European Ceramic Society (2001) 2099-2102.
4. Le Thi Thanh Binh, Vo Hai Duong, Nguyen Ngoc Long. VNU. Journal of Science, Nat. Sci, t. XII, n°3-1996
5. F. Demichelis, E.Minetti-Mezzetti, Vsmurro, A. Tagliaferro and E. Tresso.J. Phys. D. Appl.phys.18 (1985) 1825-1932.
6. T.W. Kim at all. Journal of Physics and Chemistry of Solids 63(2002) 881-885.