



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

**Vietnam Journal
of Science and Technology**

B

Tập 61 - Số 6 - Tháng 6 năm 2019

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Vietnam Journal of Science and Technology

Volume 61 - Number 6 - June 2019

Định lý thứ hai của Ritt và vấn đề duy nhất đối với tích q -sai phân của hàm phân hình trên một trường không-Acsimet.

Phạm Ngọc Hoa, Nguyễn Xuân Lai

Một số vấn đề về giao của các mặt cong áp dụng trong vẽ kỹ thuật.

Nguyễn Thu Hương

Nghiên cứu điều chế vật liệu bentonite lai vô cơ/hữu cơ và ứng dụng xử lý phenol đỏ, Mn(II) trong nước.

Bùi Văn Thắng, Trần Việt Dũng, Trần Thị Xuân Mai

Phát triển mô hình Delta cảnh báo xâm nhập mặn các sông vùng hạ lưu lưu vực Vu Gia - Thu Bồn.

Vũ Thị Thu Lan, Hoàng Thanh Sơn, Nguyễn Bách Tùng, Nguyễn Đại Trung

Phân lập, định danh và nghiên cứu đặc điểm sinh học một số chủng vi sinh vật có khả năng phân hủy dầu mỏ trong mẫu đất, bùn nhiễm xăng dầu tại Quận 7.

Đinh Thị Vân, Ngô Cao Cường

Sự tích lũy BPA trong trầm tích khu vực tiếp nhận nước thải sau xử lý của bãi chôn lấp Phước Hiệp, TP Hồ Chí Minh.

Trần Bích Châu, Trần Thị Thu Dung, Nguyễn Bích Ngọc, Lê Xuân Vĩnh

Biến động nguồn nước mùa lũ hàng năm ở Đồng bằng sông Cửu Long do ảnh hưởng của các hồ đập thượng lưu.

Tô Quang Toàn, Trần Minh Tuấn, Phạm Khắc Thuần

Đề xuất giải pháp cải tạo đập dâng thành hồ chứa cho khu vực Tây Nguyên.

Nguyễn Vũ Việt, Trần Thị Nhung

Sử dụng mô hình toán kiểm tra hiệu quả gây bồi, nâng bãi tại Sóc Trăng và Cà Mau.

Mai Trọng Luân, Mai Cao Trí, Hoàng Thị Linh Giang, Nguyễn Thị Thanh Loan

Chế tạo và nghiên cứu quá trình tạo thành đơn pha perovskite trong hệ hợp chất $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0,1; 0,3; 0,5$).

Nguyễn Huy Sinh, Vũ Văn Khải, Phạm Thế Tân

Ảnh hưởng của nhiệt độ lắng đọng lên cấu trúc tinh thể, tính chất điện và quang của màng mỏng ZnO pha tạp F được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron.

Phạm Thanh Tuấn Anh, Ngô Minh Nhựt, Nguyễn Hữu Trương, Hoàng Văn Dũng, Phan Bách Thắng, Trần Cao Vinh

Nghiên cứu ảnh hưởng của B_2O_3 tới nhiệt độ nóng chảy của men hệ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO}$ bằng kính hiển vi nhiệt.

Nguyễn Vũ Uyên Nhi, Trần Thị Ngọc Trần, Phan Thiên Bảo

Nghiên cứu khả năng xử lý nước thải nhà máy mía đường của cây Mái dầm (*Cryptocoryne ciliata* Wydler).

Lê Mỹ Hạnh, Nguyễn Thanh Bình, Trương Hoàng Đan

Phát hiện vi khuẩn bằng đĩa giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin.

Nguyễn Thị Dung

Khảo sát điều kiện tách chiết sophorolipid từ dịch lên men *Candida bombicola* và thử nghiệm hoạt tính sinh học.

Lê Phước Thọ, Trần Tấn Phát, Dương Thị Thanh Thảo, Lê Thị Thu Hương, Nguyễn Hoàng Dũng, Đinh Minh Hiệp, Nguyễn Thị Bạch Huệ

Hấp thụ các ion kim loại Cu^{2+} , Cd^{2+} và Pb^{2+} bằng nano chitosan chế tạo từ chitosan cắt mạch bằng bức xạ Co-60.

Lê Xuân Cường, Nguyễn Trọng Hoàng Phong, Nguyễn Duy Hạng, Lê Văn Toàn, Nguyễn Tấn Mân, Lê Ngọc Chung

1 Ritt's second theorem and uniqueness problems for differential and q -difference polynomials of meromorphic functions in a non-Archimedean field.
Ngoc Hoa Pham, Xuan Lai Nguyen

7 Some issues on the intersection of curved surfaces applied in technical drawing.
Thu Huong Nguyen

11 A study on synthesis of an inorganic/organic-modified bentonite materials to treat phenol red and Mn(II) in water.
Van Thang Bui, Viet Dung Tran, Thi Xuan Mai Tran

17 Development of the Delta model for prediction of salinity intrusion to lower Vu Gia - Thu Bon river basin.
Thi Thu Lan Vu, Thanh Son Hoang, Bach Tung Nguyen, Dai Trung Nguyen

24 Isolation and identification of biological characteristics of microorganism strains that have the ability to degrade oil in oil-contaminated muddy soil samples at the 7th Military Region.
Thi Van Dinh, Cao Cuong Ngo

29 BPA accumulation in the sediment of the area receiving the processed effluents of Phuoc Hiep landfill, Ho Chi Minh city.
Bich Chau Tran, Thi Thu Dung Tran, Bich Ngoc Nguyen, Xuan Vinh Le

34 Change of water resource condition during the flood season in the Mekong River Delta of Vietnam due to the impact of upstream Mekong River dams.
Quang Toan To, Minh Tuan Tran, Khac Thuan Pham

38 Proposing solutions to improve dams into reservoirs in the Central Highlands.
Vu Viet Nguyen, Thi Nhung Tran

42 Using numerical models to test the effectiveness of accretion in Soc Trang and Ca Mau provinces.
Trong Luan Mai, Cao Tri Mai, Thi Linh Giang Hoang, Thi Thanh Loan Nguyen

47 Preparation and research of the process of single-phase perovskite formation in the system of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0,1; 0,3; 0,5$) compound.
Huy Sinh Nguyen, Van Khai Vu, The Tan Pham

51 Effects of substrate temperature on crystalline structure, electrical and optical properties of F-doped ZnO thin films deposited by magnetron sputtering.
Thanh Tuan Anh Pham, Minh Nhut Ngo, Huu Truong Nguyen, Van Dung Hoang, Bach Thang Phan, Cao Vinh Tran

56 The effect of B_2O_3 on the melting temperature of glaze from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO}$ system by the heating microscope.
Vu Uyen Nhi Nguyen, Thi Ngoc Tran Tran, Thien Bao Phan

59 Studying the wastewater treatment ability of *Cryptocoryne ciliata* Wydler for sugarcane factories.
My Hanh Le, Thanh Binh Nguyen, Hoang Dan Truong

66 Detection of bacteria by adsorption of luciferase and luciferin in paper discs.
Thi Dung Nguyen

70 Study on effective conditions for sophorolipid extraction from *Candida bombicola* fermentation broth and testing its biological activity.
Phuoc Tho Le, Tan Phat Tran, Thi Thanh Thao Duong, Thi Thu Huong Le, Hoang Dung Nguyen, Minh Hiep Dinh, Thi Bach Hue Nguyen

76 Absorption of heavy metal ions Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} onto nanochitosan particles prepared from radiation degraded chitosan.
Xuan Cuong Le, Trong Hoanh Phong Nguyen, Duy Hang Nguyen, Van Toan Le, Tan Man Nguyen, Ngoc Chung Le

**Website: khoa hoc va cong nghe viet nam.com.vn;
vietnamscience.vn**

Ảnh hưởng của nhiệt độ lắng đọng lên cấu trúc tinh thể, tính chất điện và quang của màng mỏng ZnO pha tạp F được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron

Phạm Thanh Tuấn Anh^{1*}, Ngô Minh Nhựt¹, Nguyễn Hữu Trương¹, Hoàng Văn Dũng¹,
Phan Bách Thắng², Trần Cao Vinh¹

¹Phòng thí nghiệm Vật liệu kỹ thuật cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Trung tâm Nghiên cứu vật liệu cấu trúc nano và phân tử (INOMAR), Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 9/10/2018; ngày chuyển phản biện 12/10/2018; ngày nhận phản biện 14/11/2018; ngày chấp nhận đăng 20/11/2018

Tóm tắt:

Màng mỏng trong suốt dẫn điện ZnO pha tạp F (FZO) được lắng đọng trên đế thủy tinh bằng phương pháp phun xạ magnetron từ bìa gốm ZnO pha tạp ZnF₂. Cấu trúc tinh thể, tính chất điện và quang của màng FZO được nghiên cứu theo sự thay đổi nhiệt độ lắng đọng (100-300°C), bằng các phương pháp như phổ nhiễu xạ tia X (XRD), phép đo Hall và phổ truyền qua UV-Vis. Kết quả XRD cho thấy các màng FZO đều có cấu trúc đặc trưng hexagonal wurtzite của ZnO, với định hướng ưu tiên theo trục c vuông góc với bề mặt đế. Về tính chất điện, độ linh động điện tử của màng tăng đơn điệu khi nhiệt độ tăng do chất lượng tinh thể được cải thiện, trong khi đó, nồng độ hạt tải đạt cực đại ở 200°C. Độ truyền qua trung bình của các màng FZO đều trên 83% trong dải bước sóng rộng (400-1100 nm). Sự dịch chuyển xanh của bờ hấp thụ kèm theo độ mở rộng năng lượng vùng cấm phù hợp với hiệu ứng Burstein-Moss.

Từ khóa: cấu trúc tinh thể, màng mỏng, nhiệt độ lắng đọng, ZnO pha tạp F.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Màng mỏng oxide trong suốt dẫn điện (transparent conducting oxide - TCO) được ứng dụng rộng rãi làm điện cực trong suốt trong các thiết bị quang điện tử như: pin mặt trời, màn hình hiển thị phẳng, diode phát quang (LED)... Cho đến nay, Indium-tin-oxide (ITO) vẫn là vật liệu được sử dụng phổ biến nhất trong chế tạo màng TCO, tuy nhiên do sự khan hiếm của nguyên tố Indi (In) dẫn đến giá thành ITO cao. Gần đây, đã có nhiều nghiên cứu về màng mỏng oxide ZnO pha tạp (B, Al, Ga, In, F...) nhằm ứng dụng làm điện cực trong suốt vì ZnO có giá thành thấp do trữ lượng quặng lớn; có độ dẫn điện tốt, gần tương đương màng ITO khi pha tạp thích hợp; độ hấp thụ thấp hơn ITO trong vùng ánh sáng khả kiến. Hơn nữa, bán kính ion F⁻ xấp xỉ O²⁻ nên F có thể đóng vai trò là một anion thay thế vào vị trí O nút mạng với độ biến dạng mạng nhỏ [1]. Một vài công bố về màng mỏng ZnO pha tạp F (FZO) đã chỉ ra việc pha tạp giúp tăng nồng độ hạt tải, đồng thời giảm các sai hỏng trong cấu trúc tinh thể, góp phần tăng độ linh động điện tử [2-5].

Nồng độ hạt tải (n) và độ linh động (μ) đều có ảnh hưởng lớn đến điện trở suất (ρ) của màng theo công thức $\rho = 1/ne\mu$, với e là điện tích nguyên tố. Trong đó, độ linh động và nồng độ hạt tải phụ thuộc vào chất lượng tinh thể và các sai hỏng

tồn tại bên trong cấu trúc mạng tinh thể. Nhiều công trình nghiên cứu đã sử dụng các phương pháp khác nhau để cải thiện độ linh động và nồng độ hạt tải của màng mỏng ZnO bằng cách pha tạp F [2-12]. Điển hình, màng mỏng FZO được chế tạo trên đế thủy tinh bằng phun xạ magnetron rf từ bìa ZnO thuần trong môi trường hỗn hợp khí Argon và CF₄ [3]. Kết quả cho thấy nồng độ hạt tải màng FZO tăng theo hàm lượng khí CF₄ và đạt cực đại $2,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ở nhiệt độ lắng đọng 150°C. Tương tự, một nghiên cứu khác đạt được màng phun xạ FZO trong môi trường Ar + H₂ + CHF₃ ở áp suất 5 mTorr, tỷ lệ H₂ duy trì ở 5%, và tỷ lệ CHF₃ thay đổi trong khoảng 0-7% [4]. Các màng FZO này có điện trở suất thấp nhất $2,9 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ và độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến trên 80%.

Theo tìm hiểu tài liệu của chúng tôi, hầu hết các nghiên cứu đều sử dụng các hợp chất khí của F (như CF₄, CHF₃...) đưa vào môi trường khí phun xạ để lắng đọng màng FZO. Tuy nhiên, việc sử dụng các hợp chất khí của F có một số bất lợi lớn: (i) khó kiểm soát hàm lượng F vào trong màng, đặc biệt ở tỷ lệ pha tạp nhỏ, (ii) các nguyên tố trong hợp chất khí có thể gây ra nguồn tạp chất lớn (như C) trong màng, và (iii) các hợp chất khí của F thường có giá thành cao, độc hại và có khả năng ăn mòn mạnh. Một xu thế khác là sử dụng muối florua như một chất bị oxy hóa [5], hoặc pha trộn bột

*Tác giả liên hệ: Email: pttanh@hcmus.edu.vn

Effects of substrate temperature on crystalline structure, electrical and optical properties of F-doped ZnO thin films deposited by magnetron sputtering

Thanh Tuan Anh Pham^{1*}, Minh Nhat Ngo¹,
Huu Truong Nguyen¹, Van Dung Hoang¹,
Bach Thang Phan², Cao Vinh Tran¹

¹Laboratory of Advanced Materials, University of Sciences, VNU-HCM

²Center for Innovative Materials and Architectures (INOMAR), VNU-HCM

Received 9 October 2018; accepted 20 November 2018

Abstract:

Highly transparent and conductive F-doped ZnO (FZO) thin films were deposited on glass substrates by magnetron sputtering from ZnF₂-doped ZnO ceramic target. Crystalline structure, electrical and optical properties of the films were studied under the change of substrate temperature (100-300°C). The effects of substrate temperature on the films were investigated by X-ray diffraction (XRD), Hall effect-based measurement and UV-Vis spectroscopy. The XRD results suggested that the FZO films had the characteristic hexagonal-wurtzite structure of ZnO with c-axis preferential orientation perpendicular to the substrate. In respect of electrical property, electron mobility of the films increased monotonically by increasing the substrate temperature due to the improved crystallinity, while the carrier concentration reached peak at 200°C. The average transmittance of all the FZO films was more than 83% in the broad wavelength region (400-1000 nm). The blue-shift of absorption edge and widened optical band gap were in agreement with the Burstein-Moss effect.

Keywords: crystalline structure, F-doped ZnO, substrate temperature, thin films.

Classification number: 2.5

ZnO với muối florua trong quá trình chế tạo bia phun xạ [6]. Điển hình, nhóm nghiên cứu của Ku và cộng sự đã lắng đọng thành công màng FZO trên đế thủy tinh từ bia gồm ZnO pha trộn với 1,3% và 10% ZnF₂ theo tỷ lệ khối lượng [6]. Nghiên cứu cũng chỉ ra quá trình xử lý nhiệt độ cao (300°C) trong môi trường chân không góp phần cải thiện chất lượng tinh thể và cải thiện độ linh động điện tử trong màng sau khi chế tạo. Tuy nhiên, quá trình chế tạo màng khá phức tạp qua hai bước: lắng đọng và xử lý nhiệt. Hơn nữa, kết quả này chưa cho thấy được nhiệt độ tối ưu trong chế tạo và xử lý màng, đặc biệt trong những cấu trúc đa lớp và khả năng ứng dụng thực tiễn.

Trong nghiên cứu này, bằng các phương pháp thực nghiệm kết hợp với tham khảo những tài liệu trong cùng lĩnh vực, chúng tôi tiến hành chế tạo màng mỏng FZO từ vật liệu gồm ZnO:ZnF₂ sao cho tỷ lệ nguyên tử F bằng 1% bằng phương pháp phun xạ magnetron dc trong môi trường khí Ar tinh khiết. Quan trọng hơn, nhiệt độ lắng đọng màng được thay đổi trong khoảng 100-300°C. Ảnh hưởng của nhiệt độ lắng đọng lên cấu trúc tinh thể, một số tính chất điện và quang của màng FZO được khảo sát. Sau cùng, nghiên cứu sẽ giới thiệu màng FZO được lắng đọng ở điều kiện nhiệt độ tối ưu nhất, phù hợp với khả năng ứng dụng làm điện cực trong suốt trong các thiết bị, linh kiện quang điện.

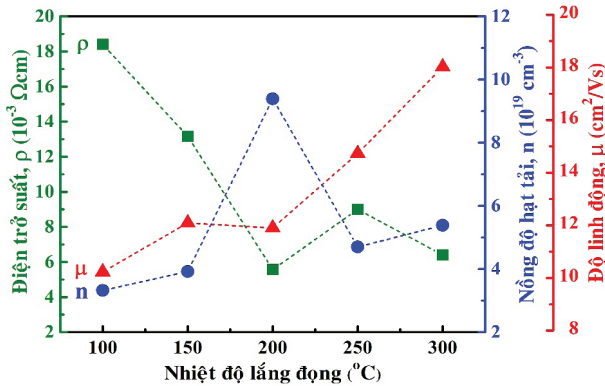
Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Màng mỏng ZnO pha tạp F (FZO) được lắng đọng trên đế thủy tinh (Marienfeld, Germany) bằng phương pháp phun xạ magnetron dc trên hệ phun xạ Leybold Univex-450 (Germany). Bia phun xạ được sử dụng là bia gồm ZnO pha tạp 1% nguyên tử F, được chế tạo từ hỗn hợp bột ZnO (99,9%, Merck, Germany) và ZnF₂ (99,995%, Alfa Aesar, US) bằng phương pháp thiêu kết ở nhiệt độ cao. Màng được lắng đọng ở áp suất nền là 6×10^{-6} torr, áp suất phun xạ là 5×10^{-3} torr và công suất phun xạ là 60 W trong môi trường khí Ar tinh khiết cao (99,999%). Nhiệt độ lắng đọng màng được thay đổi từ 100 đến 300°C. Trước khi lắng đọng, đế thủy tinh được tẩy rửa trong bể siêu âm lần lượt bằng các dung dịch NaOH 1%, acetone và nước cất; sau đó tiếp tục được xử lý plasma bề mặt trong buồng chân không 15 phút.

Các thông số điện của màng mỏng FZO như nồng độ hạt tải, độ linh động và điện trở suất được xác định bằng phép đo dựa trên hiệu ứng Hall (HMS-3000, Ecopia, Korea). Cấu trúc và các thông số tinh thể học của màng được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, D8 Advance, Bruker, US). Phổ truyền qua quang học trong vùng bước sóng 350-1100 nm được ghi nhận bằng máy quang phổ UV-Vis (V-530, Jasco, UK). Hình thái học bề mặt của màng được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, S-4800, Hitachi, Japan). Ngoài ra, độ dày của màng được kiểm soát bằng phương pháp dao động tinh thể

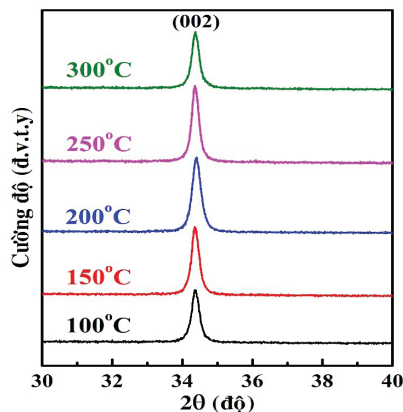
thạch anh (XTM/2, Inficon, Switzerland) và kiểm tra bằng phương pháp Stylus (Dektak 6M, Bruker, US). Qua đó, các màng mỏng FZO chế tạo được có độ dày trung bình khoảng 600 nm.

Kết quả và thảo luận



Hình 1. Sự phụ thuộc của nồng độ hạt tải (n), độ linh động (μ) và điện trở suất (ρ) vào nhiệt độ lắng đọng của màng FZO.

Hình 1 thể hiện sự thay đổi của các thông số điện của màng mỏng FZO như là những hàm của nhiệt độ lắng đọng. Qua đó, độ linh động của màng có xu hướng tăng đơn điệu khi nhiệt độ lắng đọng tăng. Độ linh động tăng 76,5% từ 10,2 lên 18,0 cm²/Vs khi nhiệt độ tăng từ 100 lên 300°C. Trong khi đó, nồng độ hạt tải chỉ tăng nhẹ và đạt giá trị cực đại $\sim 10^{20}$ cm⁻³ ở nhiệt độ 200°C. Nhờ đó, điện trở suất có xu hướng giảm mạnh theo nhiệt độ và đạt giá trị cực tiểu $5,6 \times 10^{-3}$ Ωcm ở 200°C. Kết quả này tương đương với báo cáo của các nhóm tác giả Yoon [3], Ku [6] và Ammaih [7]. Tuy nhiên, quá trình chế tạo màng FZO lại đơn giản, an toàn hơn và ở nhiệt độ thấp hơn. Để phân tích sâu hơn nguyên nhân dẫn đến sự thay đổi tính chất điện, cấu trúc tinh thể của các màng FZO được chúng tôi khảo sát bằng giản đồ XRD ở hình 2.



Hình 2. Giản đồ XRD của màng FZO theo nhiệt độ lắng đọng.

Hình 2 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của màng mỏng FZO được lắng đọng ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả cho thấy giản đồ XRD của các màng đều có một đỉnh duy nhất ở vị trí $2\theta \sim 34,4^\circ$. Điều này chứng tỏ các màng FZO phát triển ưu tiên theo mặt mạng (002) định hướng theo trục c vuông góc với bề mặt đế, đặc trưng cho cấu trúc hexagonal wurtzite của vật liệu ZnO. Ngoài ra, không quan sát thấy đỉnh nào khác liên quan đến các pha của hợp chất ZnF₂. Điều này chỉ ra rằng F có khả năng tồn tại dưới dạng ion F⁻ thay thế tại vị trí O²⁻ hoặc F⁻ xen kẽ trong mạng ZnO hay bị cô lập tại các vùng phi tinh thể ở biên hạt [13]. Từ giản đồ XRD, các thông số tinh thể học của các màng FZO ở các nhiệt độ lắng đọng khác nhau được liệt kê ở bảng 1.

Bảng 1. Các thông số tinh thể học của màng FZO theo nhiệt độ lắng đọng.

T _s (°C)	2θ (độ)	FWHM (độ)	D (nm)
100	34,36	0,27	30,7
150	34,35	0,26	32,6
200	34,41	0,30	28,0
250	34,36	0,25	33,7
300	34,37	0,25	33,6

Chú thích: T_s - nhiệt độ lắng đọng, FWHM - độ bán rộng, D - kích thước tinh thể

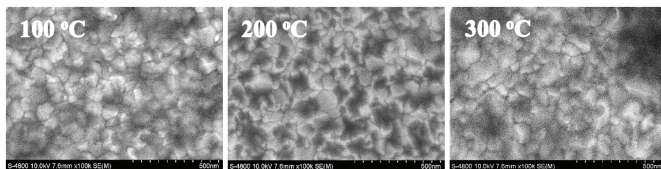
Đầu tiên, độ dịch của vị trí đỉnh (002) được xem xét, như trong bảng 1. Vị trí đỉnh (002) của màng FZO có sự thay đổi theo nhiệt độ lắng đọng ở 100, 150, 200, 250 và 300°C lần lượt có $2\theta = 34,36^\circ, 34,35^\circ, 34,41^\circ, 34,36^\circ$ và $34,37^\circ$. Khi nhiệt độ lắng đọng tăng trong khoảng 100-200°C, đỉnh (002) có xu hướng dịch về góc 2θ lớn hơn. Sau đó, giá trị 2θ lại giảm nếu tiếp tục tăng nhiệt độ hơn nữa. Điều này có thể phản ánh sự thay thế nhiều hơn của F⁻ vào vị trí O²⁻ trong cấu trúc mạng ZnO. Sự thay thế này gây ra ứng suất căng trong màng do bán kính F⁻ (1,36Å) nhỏ hơn O²⁻ (1,40Å) [2]. Quá trình thay thế này được mô tả theo các phương trình sai hỏng [2, 14]:



Từ phương trình (1) và (2), có thể thấy chính quá trình thay thế của F⁻ vào vị trí O²⁻ hoặc V_O (khuyết oxy) đã cung cấp thêm các electron tự do cho vùng dẫn của ZnO. Như vậy, khi nhiệt độ lắng đọng tăng trong khoảng 100-200°C, F⁻ thay thế tốt vào vị trí O²⁻, giá trị góc 2θ giảm và nồng độ hạt tải tăng, đặc biệt ở 200°C. Điều này phù hợp với kết quả đo Hall ở hình 1. Tuy nhiên nếu nhiệt độ tăng hơn 200°C, F⁻ có xu hướng xen kẽ trong màng, dẫn đến 2θ giảm và nồng độ hạt tải gần như không đổi.

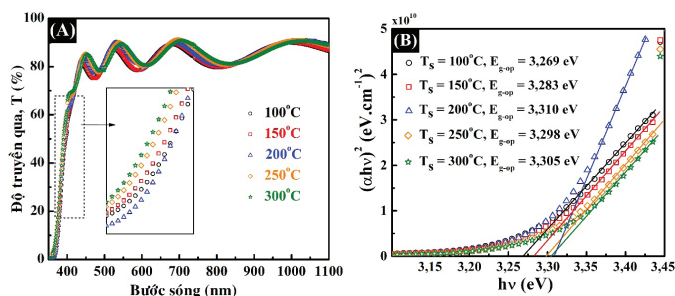
Kích thước tinh thể trung bình (D) của các màng FZO được đánh giá theo công thức Scherrer: $D = 0,9\lambda/(\text{FWHM})$

$\cos\theta$), với FWHM là độ bán rộng của đỉnh (002) và $\lambda=0,154$ nm là bước sóng của tia X. Kết quả tính toán cho thấy sự chênh lệch không đáng kể về kích thước tinh thể của các màng FZO. Như vậy, sự ảnh hưởng của kích thước tinh thể lên tính chất của màng, đặc biệt là sự tán xạ của electron trên các biên hạt là tương tự nhau ở các màng FZO. Do đó, sự thay đổi của độ linh động điện tử theo nhiệt độ lắng đọng có thể được giải thích bởi các tán xạ ion tạp chất bên trong hạt tinh thể. Một minh chứng khác cho thấy sự thay đổi không đáng kể về kích thước hạt tinh thể của màng FZO được thể hiện ở hình 3.



Hình 3. Ảnh FESEM bề mặt của màng FZO được lắng đọng ở nhiệt độ 100, 200 và 300°C.

Qua hình 3, kích thước hạt của màng FZO có xu hướng tăng khi nhiệt độ lắng đọng tăng. Tuy nhiên, sự thay đổi này không nhiều, tương đồng với kích thước tinh thể tính từ giản đồ XRD. Mặt khác, cường độ nhiễu xạ của đỉnh (002) có xu hướng tăng theo nhiệt độ lắng đọng cho thấy màng FZO có chất lượng nội tinh thể tốt hơn. Điều này được giải thích là do các nguyên tử lắng đọng được cung cấp thêm năng lượng nhiệt dễ dàng khuếch tán trên bề mặt đế, giúp cho quá trình kết tinh tốt hơn. Hơn nữa, nhiệt độ lắng đọng phù hợp giúp cho việc pha tạp F được hiệu quả hơn, dẫn đến giảm các sai hỏng nội tại, điện hình như V_0 theo phương trình (2); hạn chế các sai hỏng liên quan đến F và tăng cường sự thụ động hóa của F đối với các liên kết đứt gãy (dangling bond) ở biên hạt và bề mặt màng [15]. Tất cả những yếu tố này góp phần làm giảm sự tán xạ của điện tử, đặc biệt là sự tán xạ trên các ion tạp chất và sai hỏng, làm tăng cường độ linh động điện tử khi nhiệt độ lắng đọng tăng.



Hình 4. (A) Phổ truyền qua trong vùng bước sóng 350-1100 nm, và (B) đồ thị Tauc của màng FZO ở các nhiệt độ lắng đọng khác nhau.

Qua hình 4A, số lượng, vị trí và chênh lệch giữa cực đại và cực tiểu của các vân giao thoa thay đổi không đáng kể

giữa các mẫu ở nhiệt độ lắng đọng khác nhau. Điều này cho thấy độ dày và chất lượng tinh thể của các màng tương đối đồng đều nhau. Độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến và cận hồng ngoại (400-1000 nm) trên 83% ở tất cả các màng FZO và có xu hướng tăng theo nhiệt độ lắng đọng. Hình ảnh phóng to cho thấy bề hấp thụ quang học có xu hướng dịch về phía bước sóng ngắn khi nhiệt độ lắng đọng của màng tăng.

Bằng cách sử dụng phương pháp ngoại suy, năng lượng vùng cấm quang học (E_{g-op}) của màng FZO có thể được xác định từ bề hấp thụ thông qua biểu thức liên hệ giữa hệ số hấp thụ (α) và năng lượng photon ($h\nu$):

$$\alpha h\nu \sim A(h\nu - E_{g-op})^{1/2} \quad (3)$$

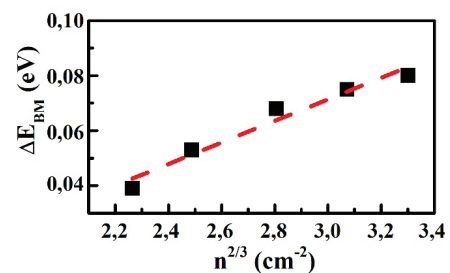
trong đó, A là hằng số tỷ lệ, và hệ số hấp thụ (α) được tính theo định luật Lambert:

$$\alpha = \ln(1/T)/d \quad (4)$$

với T là độ truyền qua, d là độ dày của màng. Đồ thị Tauc thể hiện mối liên hệ giữa $(\alpha h\nu)^2$ và năng lượng photon ($h\nu$) như hình 4B. Độ rộng vùng cấm quang học được ngoại suy bằng cách kéo dài vùng tuyến tính của bề hấp thụ và tìm giao điểm với trục hoành ($h\nu$). Qua đó, năng lượng vùng cấm quang được mở rộng từ 3,269 eV lên 3,305 eV khi nhiệt độ lắng đọng tăng từ 100 đến 300°C; ngoại trừ ở nhiệt độ 200°C, $E_{g-op} = 3,310$ eV. Đối với bán dẫn chuyển mức thẳng như ZnO, độ mở rộng năng lượng vùng cấm (ΔE_g^{BM}) liên hệ với nồng độ hạt tải theo hiệu ứng Burstein-Moss [16]:

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{h^2}{8m_e^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \quad (5)$$

trong đó, m_e^* là khối hiệu dụng của electron, h là hằng số Plank, n là nồng độ hạt tải trong màng.



Hình 5. Mối liên hệ giữa độ mở rộng vùng cấm quang học và nồng độ hạt tải của màng FZO.

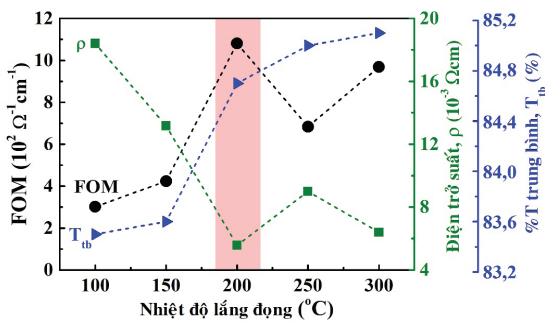
Hình 5 thể hiện sự mở rộng năng lượng vùng cấm theo nồng độ hạt tải trong màng. Rõ ràng, sự gia tăng của ΔE_g^{BM} phù hợp với sự tăng của nồng độ hạt tải khi nhiệt độ lắng đọng màng tăng, tuân theo hiệu ứng Burstein-Moss.

Để đánh giá phẩm chất của màng FZO ở các nhiệt độ lắng đọng khác nhau, giá trị phẩm chất (figure of merit -

FOM) được tính thông qua biểu thức [17]:

$$\text{FOM} = \frac{1}{\rho \ln(1/T)} \quad (6)$$

trong đó, ρ là điện trở suất và T là độ truyền qua trung bình được mở rộng đến vùng cận hồng ngoại (400-1100 nm). Mối tương quan giữa các đại lượng này được thể hiện ở hình 6.



Hình 6. Mối tương quan giữa điện trở suất (ρ), độ truyền qua trung bình (T_{th}) và chỉ số phẩm chất (FOM) của màng FZO theo nhiệt độ lắng đọng.

Giá trị FOM của màng FZO có xu hướng tăng nhanh ($3 \times 10^2 - 10,8 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) khi nhiệt độ tăng trong khoảng 100-200°C, sau đó có xu hướng giảm nhẹ ở nhiệt độ cao hơn. Do đó, màng FZO được lắng đọng ở 200°C thể hiện độ phẩm chất quang điện tốt nhất, có khả năng đáp ứng được yêu cầu làm điện cực trong suốt trong các thiết bị quang điện.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, màng mỏng ZnO pha tạp F (FZO) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phun xạ magnetron ở các nhiệt độ lắng đọng khác nhau. Ảnh hưởng của nhiệt độ lắng đọng lên tính chất điện, quang và cấu trúc của màng FZO đã được phân tích. Qua đó, chất lượng nội tinh thể, độ dẫn điện và độ truyền qua trung bình của màng có xu hướng tăng khi nhiệt độ lắng đọng tăng. Ở nhiệt độ lắng đọng 200°C, màng FZO có giá trị phẩm chất cao nhất ($10,8 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) tương ứng với điện trở suất $\rho \sim 5,6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ và độ truyền qua trung bình (400-1100 nm) đạt 84,7%. Các kết quả này đảm bảo cho ứng dụng màng FZO làm điện cực trong suốt trong các thiết bị quang điện. Hơn nữa, độ linh động điện tử của màng cũng có sự gia tăng mạnh mẽ theo nhiệt độ nhờ sự tăng cường độ kết tinh và thụ động hóa các sai hỏng của tạp chất F. Đây là tín hiệu tích cực mở ra hướng nghiên cứu về vật liệu TCO có độ linh động điện tử cao dựa trên vật liệu ZnO pha tạp F. Vì vậy, giá trị phẩm chất của màng FZO sẽ tiếp tục được tăng cường trong những nghiên cứu tiếp theo.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học

Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ Đề tài mã số T2018-37. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Liu, M. Gu, X. Liu, S. Huang, C. Ni (2010), "First-principles study of fluorine-doped zinc oxide", *Applied Physics Letter*, **97**, 122101.
- [2] H.B. Lee, R.T. Ginting, S.T. Tan, C.H. Tan, A. Alshanableh, H.F. Oleiwi, C.C. Yap, M.H.H. Jumali, M. Yahaya (2016), "Controlled defects of fluorine-incorporated ZnO nanorods for photovoltaic enhancement", *Scientific Reports*, **6**, 32645.
- [3] H.S. Yoon, K.S. Lee, T.S. Lee, B. Cheong, D.K. Choi, D.H. Kim, W.M. Kim (2008), "Properties of fluorine doped ZnO thin films deposited by magnetron sputtering", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **92**, pp.1366-1372.
- [4] R.E. Treharne, K. Durose (2011), "Fluorine doped ZnO thin films by RF magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, **519**, pp.7579-7582.
- [5] Y.-Z. Tsai, N.-F. Wang, C.-L. Tsai (2010), "Fluorine-doped ZnO transparent conducting thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, **518**, pp.4955-4959.
- [6] D.Y. Ku, Y.H. Kim, K.S. Lee, T.S. Lee, B. Cheong, T.-Y. Seong, W.M. Kim (2009), "Effect of fluorine doping on the properties of ZnO films deposited by radio frequency magnetron sputtering", *Journal of Electroceramics*, **23**, pp.415-421.
- [7] Y. Ammaih, B. Hartiti, A. Ridah, A. Lfakir, B.M. Soucase, P. Thevenin (2016), "Effect of F-doping on structural, electrical and optical properties of ZnO thin films for optoelectronic application", *International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*.
- [8] Y.-J. Choi, K.-M. Kang, H.-H. Park (2015), "Anion-controlled passivation effect of the atomic layer deposited ZnO films by F substitution to O-related defects on the electronic band structure for transparent contact layer of solar cell applications", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **132**, pp.403-409.
- [9] Y. Kim, M. Kim, J.-Y. Leem (2017), "Optical and electrical properties of F-doped ZnO thin films grown on muscovite mica substrates and their optical constants", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **17**, pp.5693-5696.
- [10] C.Y. Lin, T.-H. Chen, S.-L. Tu, Y.-H. Shen, J.-T. Huang (2018), "The optical and electrical properties of F doped ZnO thin film by different post-annealing temperatures", *Optical and Quantum Electronics*, **50**, 169.
- [11] G.P. Papari, B. Silvestri, G. Vitiello, L.D. Stefano, I. Rea, G. Luciani, A. Aronne, A. Andreone (2017), "On the morphological, structural and charge transfer properties of F-doped ZnO: A spectroscopic investigation", *The journal of Physical Chemistry C*, **121**, pp.16012-16020.
- [12] C.-C. Chen, F.-H. Wang, S.-C. Chang, C.-F. Yang (2018), "Using oxygen plasma pretreatment to enhance the properties of F-doped ZnO films prepared on polyimide substrates", *Materials*, **11**, 1501.
- [13] H.Y. Xu, Y.C. Liu, R. Mu, C.L. Shao, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan (2005), "F-doping effects on electrical and optical properties of ZnO nanocrystalline films", *Applied Physics Letter*, **86**, 123107.
- [14] J.-S. Seo, J.-H. Jeon, Y.H. Hwang (2013), "Solution-processed flexible fluorine-doped indium zinc oxide thin-film transistors fabricated on plastic film at low temperature", *Scientific Reports*, **3**, 2085.
- [15] H.Y. Xu, Y.C. Liu, J.G. Ma, Y.M. Luo, Y.M. Lu, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, X.W. Fan, R. Mu (2004), "Photoluminescence of F-passivated ZnO nanocrystalline films made from thermally oxidized ZnF₂ films", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**, pp.5143-5150.
- [16] Y.-J. Choi, H.-H. Park (2014), "A simple approach to the fabrication of fluorine-doped zinc oxide thin films by atomic layer deposition at low temperatures and an investigation into the growth mode", *Journal of Materials Chemistry C*, **2**, pp.98-108.
- [17] J.H. Gu, L. Long, Z. Lu, Z.Y. Zhong (2015), "Optical, electrical and structural properties of aluminum-doped nano-zinc oxide thin films deposited by magnetron sputtering", *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, **26**, pp.734-741.