

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN CẤU TRÚC, CÁC TÍNH CHẤT QUANG VÀ ĐIỆN CỦA MÀNG Cu_2O ĐƯỢC LẮNG ĐỘNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP CVD TỪ TIỀN CHẤT $\text{Cu(II) AXETYLAXETONAT}$

Đến tòa soạn 6 – 8 – 2014

Nguyễn Mạnh Hùng

Nhà máy Z121 – Tổng cục CNQP – Bộ Quốc phòng

Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Hùng Huy, Phạm Anh Sơn

Khoa Hóa học – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học QGHN

SUMMARY

EFFECTS OF TEMPERATURE ON STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF Cu_2O THIN FILMS DEPOSITED BY CVD METHOD FROM COPPER(II) ACETYLACETONATE PRECURSOR

The Cu_2O thin films were prepared on glass substrate by chemical vapour deposition method. The influences of deposited temperature on the structural, optical and electrical properties of deposited films were investigated by XRD, SEM, UV-VIS spectra and Hall Effect measurement. The X-ray diffraction results show that Cu_2O thin films have polycrystalline structure. It is also found that the (200) and (111) preferred Cu_2O films can be modified by changing substrate temperature. The bandgap of Cu_2O films deposited at 240, 280 and 320°C is found to be 2,59 eV, 2,59 eV and 2,57 eV, respectively. Cu_2O film deposited at 240°C has carrier concentration of $5,172 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, Hall mobility of $85,44 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ and resistivity of $1.413 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$.

1. MỞ ĐẦU

Đồng(I) oxit (Cu_2O) là chất bán dẫn loại p, với các tính chất điện và quang thay đổi tùy thuộc vào các phương pháp chế tạo. Do có ưu điểm là hệ số hấp thụ quang cao kết hợp với giá thành sản xuất thấp và không độc hại [1], các màng

Cu_2O có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như trong các cảm biến oxi và độ ẩm [2], các thiết bị điện sắc [3] và lớp hấp thụ trong các pin mặt trời màng mỏng chuyển tiếp dị thể [4]. Các kỹ thuật lắng đọng màng khác nhau như bốc bay nhiệt [5], bốc bay phản ứng hoạt

hóa (activated reactive evaporation) [6], epitaxy chùm phân tử [7], phóng xạ DC và RF [8-10], phủ dung dịch [11], sol – gel [12], lắng đọng điện hóa [4,13] và lắng đọng hơi hóa học (CVD) [13] đã được sử dụng để chế tạo màng Cu_2O . Trong số các kỹ thuật trên, phương pháp CVD là phương pháp được sử dụng rộng rãi để chế tạo các màng có chất lượng cao và mỏng với thành phần hoá học xác định và đồng nhất về cấu trúc. Các tính chất vật lý của màng mỏng Cu_2O không chỉ bị ảnh hưởng bởi kỹ thuật lắng đọng mà còn bị ảnh hưởng bởi các thông số quá trình như là: áp suất hệ thống, nhiệt độ đế, tốc độ dòng khí mang, ...

Trong bài báo này màng mỏng Cu_2O được lắng đọng trên đế thủy tinh bằng phương pháp CVD từ tiền chất đồng(II) axetylaxetonat với tác nhân phản ứng là hơi nước. Sự phụ thuộc của cấu trúc, các tính chất quang và điện của các màng Cu_2O vào nhiệt độ lắng đọng được trình bày và thảo luận.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tạo màng Cu_2O bằng phương pháp CVD

Sơ đồ hệ thống tạo màng Cu_2O bằng phương pháp CVD đã được miêu tả trong các nghiên cứu trước [14]. Tiền chất đồng(II) axetylaxetonat được tổng hợp theo [15]. Tác nhân phản ứng được sử dụng là hơi nước. Màng được lắng đọng trên đế thủy tinh. Các điều kiện tạo màng như sau:

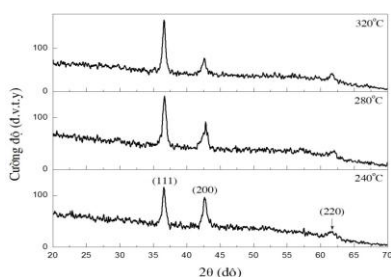
Điều kiện quá trình	Giá trị
Nhiệt độ lắng đọng ($^{\circ}\text{C}$)	240 - 320
Nhiệt độ thăng hoa tiền chất ($^{\circ}\text{C}$)	165 - 170
Tốc độ dòng khí N_2 mang phức chất (ml/phút)	650
Tốc độ dòng khí mang hơi nước (ml/phút)	50
Áp suất quá trình (mmHg)	125
Thời gian lắng đọng (phút)	30

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Các tính chất tinh thể học của các màng được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy SIEMEN D5005 với ống phát tia X 35 kV- 40 mA, $\text{CuK}\alpha 1 = 0.15406 \text{ nm}$, $2\theta = 10\text{-}70^{\circ}$, bước quét 0.03° /giây tại khoa Vật lý, trường ĐHKHTN - ĐHQGHN. Hình thái học bề mặt màng được nghiên cứu bằng phương pháp FE-SEM trên máy Hitachi S-4800 tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương. Tính chất quang được nghiên cứu bằng phổ truyền qua, trên máy Shimadzu UV-2450 PC UV-VIS-NIR trong khoảng bước sóng từ 200 – 800 nm tại Trung tâm khoa học vật liệu, trường ĐHKHTN - ĐHQGHN. Các tính chất điện của màng mỏng được xác định bằng phương pháp đo hiệu ứng Hall trên hệ Van der Pauw (Ecopia HMS-3000) tại khoa Khoa học vật liệu, trường ĐHKHTN – ĐHQG TP.HCM.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Thành phần và hình thái học màng



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các màng Cu_2O được lắng đọng trên đế thủy tinh bằng phương pháp CVD từ tiền chất $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ở các nhiệt độ khác nhau. Hình 1 trình bày giản đồ XRD của các màng Cu_2O được lắng đọng ở các nhiệt độ khác nhau trong khoảng 240 – 320°C. Tất cả các màng Cu_2O đều là đa tinh thể và có cấu trúc lập phương. Giản đồ XRD ở các nhiệt độ khác nhau đều có hình dạng giống nhau với 3 đỉnh nhiễu xạ ở các vị trí $2\theta = 36,55, 42,64$ và $61,72^\circ$ tương ứng với các họ mạng (111), (200) và (220), trong đó đỉnh tương ứng với họ mạng (111) có cường độ lớn nhất. Khi nhiệt độ lắng đọng tăng, cường độ tương đối của đỉnh nhiễu xạ (111) tăng lên khi so với đỉnh nhiễu xạ (200). Điều này cho thấy nhiệt độ có ảnh hưởng đến sự phát triển định hướng ưu tiên của tinh thể Cu_2O .

Kích thước tinh thể của các màng Cu_2O được lắng đọng ở các nhiệt độ 240, 280, 320°C tính theo công thức Debye-Scherrer lần lượt là: 15, 13 và 16 nm. Kết quả thu được cho thấy sự thay đổi của kích thước hạt theo nhiệt độ là không đáng kể. Tuy nhiên, thông số mạng của tinh thể Cu_2O được tính theo họ mạng (111) lại thay đổi rõ rệt theo nhiệt độ lắng đọng (Bảng 1).

Hình 2 là ảnh SEM bề mặt của các màng ở các nhiệt độ khác nhau. Các hạt tinh thể Cu_2O có kích thước nhỏ kết tụ thành đám. Các hình a1, b1 là ảnh SEM bề mặt và a2, b2 là ảnh SEM mặt cắt của các màng Cu_2O ở 240 và 280°C cho thấy các màng lắng đọng có cấu trúc đặc khít và hình thái bề mặt khá giống nhau. Tuy nhiên khi nhiệt độ lắng đọng tăng lên 320°C thì cấu trúc màng Cu_2O trở nên xốp hơn với nhiều hốc trống. Nguyên nhân có thể là do nhiệt độ lắng đọng cao làm cho thời gian sống của phức chất và các sản phẩm trung gian không đủ dài để có thể khuếch tán sâu vào các vị trí còn trống ở bên trong, mà bị phân hủy ngay khi vừa đến bề mặt màng. Điều này làm cho cấu trúc màng có nhiều lỗ xốp mà không đặc khít như các màng được lắng đọng ở nhiệt độ thấp hơn.

Bảng 1. Các thông số thực nghiệm cấu trúc tinh thể của các màng Cu_2O

Nhiệt độ (°C)	$2\theta_{max}$ (°)	FWHM (°)	D (nm)	a (nm)
240	36.584	0.548	15	4.2505
280	36.663	0.634	13	4.2399
320	36.599	0.522	16	4.2477

3.2. Tính chất quang

Để nghiên cứu tính chất quang của màng Cu_2O , chúng tôi tiến hành ghi phổ truyền qua của các màng ở 240, 280 và 320°C (hình 3). Các màng có độ truyền qua cao ($> 60\%$) trong vùng bước sóng > 650 nm. Độ truyền qua quang học tăng khi nhiệt độ lắng đọng tăng. Sự giảm đột ngột độ truyền qua xuất hiện ở

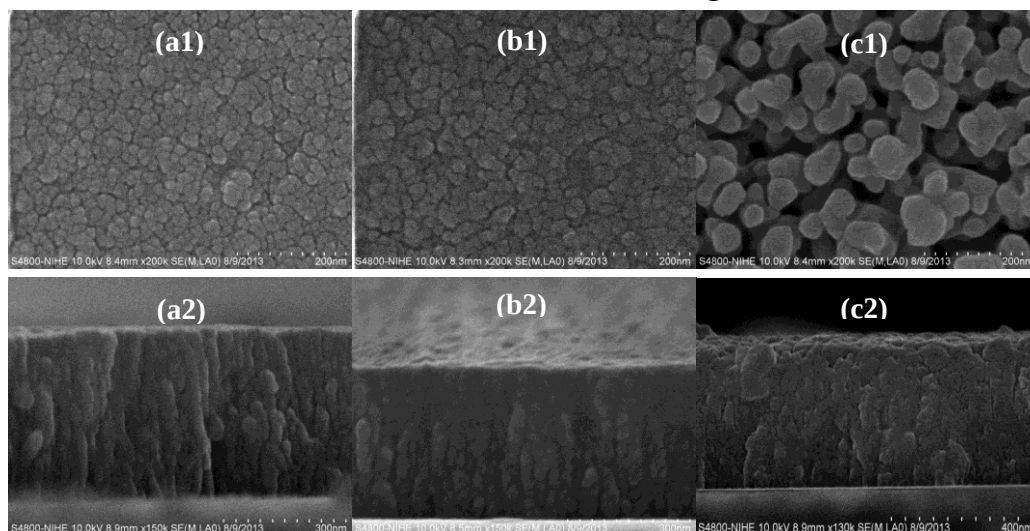
vùng xung quanh bước sóng trên 500 nm và gần như không dịch chuyển theo nhiệt độ.

Giản đồ Tauc (hình 4) thu được từ dữ liệu phổ truyền qua chỉ ra rằng độ rộng vùng cấm của các màng Cu_2O được lắng đọng ở 240, 280 và 320°C lần lượt là 2,59 eV, 2,59 eV và 2,57 eV.

3.3. Tính chất điện

Tính chất điện của các màng Cu_2O như nồng độ hạt tải, độ linh động Hall và điện trở suất được xác định bằng phương pháp đo hiệu ứng Hall trên hệ Van der Pauw (Bảng 2). Màng Cu_2O phát triển ở 240°C có nồng độ hạt tải là $5,172 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, độ linh động Hall là

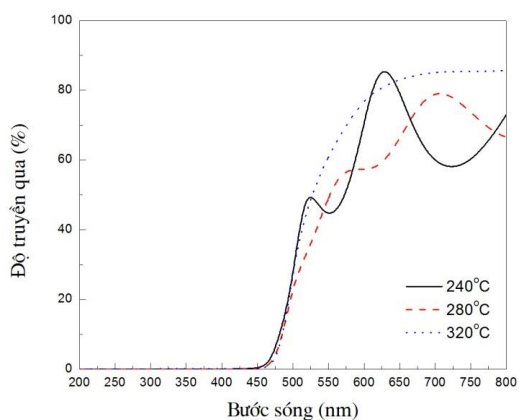
$85,44 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ và điện trở suất là $1.413 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$. Nồng độ hạt tải giảm khi nhiệt độ lắng đọng tăng và ở 320°C nồng độ hạt tải là thấp nhất. Trong khi đó, điện trở suất màng mỏng lại tăng lên khi nhiệt độ lắng đọng tăng và đạt giá trị lớn nhất ở 320°C là $3.774 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$. Độ linh động của các màng cũng tăng khi nhiệt độ lắng đọng tăng và đạt giá trị lớn nhất ở 320°C là $139,9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Các kết quả thu được cho thấy nhiệt độ lắng đọng có ảnh hưởng đến các tính chất điện của màng mỏng Cu_2O , khi nhiệt độ tăng tính chất điện của màng mỏng Cu_2O trở nên kém đi, tuy nhiên sự thay đổi là không lớn.



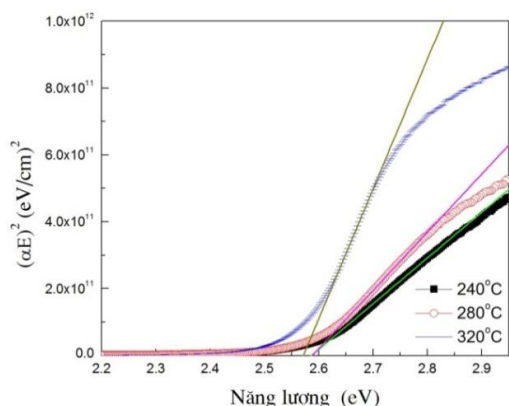
Hình 2. Ảnh SEM bề mặt và mặt cắt của các màng Cu_2O được lắng đọng trên đế thủy tinh ở các nhiệt độ: (a1, a2): 240°C, (b1, b2): 280°C, (c1, c2): 320°C

Bảng 2. Các tính chất điện của các màng Cu_2O được lắng đọng ở các nhiệt độ khác nhau trên đế thủy tinh

Nhiệt độ (°C)	Nồng độ hạt tải (cm^{-3})	Độ linh động (cm^2/Vs)	Điện trở suất ($\Omega \text{ cm}$)
240	$5,172 \times 10^{13}$	85,44	1.413×10^3
280	$1,554 \times 10^{13}$	113	3.555×10^3
320	$1,182 \times 10^{13}$	139,9	3.774×10^3



Hình 3. Phổ UV-VIS của màng Cu_2O được lắng đọng ở 240°C , 280°C , 320°C



Hình 4. Đồ thị Tauc của các màng Cu_2O được lắng đọng ở 240°C , 280°C và 320°C

4. KẾT LUẬN

Các màng mỏng Cu_2O đã được lắng đọng trong khoảng nhiệt độ từ $240 - 320^\circ\text{C}$ bằng phương pháp CVD trên đế thủy tinh từ tiền chất đồng(II) axetylaxetonat với tác nhân phản ứng là hơi nước. Các màng thu được đều là đa tinh thể có cấu trúc lập phương. Sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên cấu trúc tinh thể được thể hiện qua sự thay đổi của kích thước hạt, thông số mạng tinh thể. Độ rộng vùng cấm của các màng Cu_2O thu được từ giản đồ Tauc ở 240°C , 280°C và 320°C lần lượt là 2,59 eV, 2,59 eV và 2,57 eV. Sự giảm đột ngột độ truyền qua xuất hiện ở vùng xung quanh bước sóng

500 nm và gần như không dịch chuyển theo nhiệt độ. Các tính chất điện của các màng mỏng Cu_2O bị suy giảm khi nhiệt độ lắng đọng tăng và kết quả tốt nhất thu được ở 240°C .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. B. Balamurugan, B.R. Mehta (2001), *Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation*, Thin Solid Films, 396, 90.
2. A.S. Reddy, S. Uthanna, P.S. Reddy (2007), *Properties of dc magnetron sputtered Cu_2O films prepared at different sputtering pressures*, Applied Surface Science, 253, 5287.
3. T.J. Richardson, J.L. Slack, M.D. Rubin (2001), *Electrochromism in copper oxide thin films*, Electrochimica Acta, 46, 2281.
4. T. Minami, H. Tanaka, T. Shimakawa, J. Miyata, H. Sato (2004), *High-Efficiency Oxide Heterojunction Solar Cells Using Cu_2O Sheets*, Japanese Journal of Applied Physics, 43, 917.
5. L.S. Huang, S.G. Yang, T. Li, B.X. Gu, Y.W. Du, Y.N. Lu, S.Z. Shi (2004), *Preparation of large-scale cupric oxide nanowires by thermal evaporation method*, Journal of Crystal Growth, 260, 130.
6. B. Balamurugan, B.R. Mehta, D.K. Avasthi, F. Singh, A.K. Arora, M. Rajalakshmi, G. Raghavan, A.K. Tyagi, S.M. Shivaprasad (2002), *Modifying the*

nanocrystalline characteristics—structure, size, and surface states of copper oxide thin films by high-energy heavy-ion irradiation, Journal of applied physics, 92, 3304.

7. I.L. Yubinetsky, S. Thevulhasan, D.E. Mc Cready, D.R. Baer (2003), *Formation of single-phase oxide nanoclusters: Cu₂O on SrTiO₃ (100)*, Journal of applied physics, 94, 7926.

8. S. Ghosh, D.K. Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya, W. Assmann (2000), *Deposition of thin films of different oxides of copper by RF reactive sputtering and their characterization*, Vacuum, 57, 377.

9. S. Suzuki, T. Miyata, T. Minami, (2003) *P-type semiconducting Cu₂O–CoO thin films prepared by magnetron sputtering*, Journal of Vacuum Science & Technology A, 21, 1336.

10. K. Kamimura, H. Sano, K. Abe, R. Hayashibe, T. Yamakami, M. Nakao, Y. Onuma (2004), *Preparation of Cuprous Oxide (Cu₂O) Thin Films by Reactive DC Magnetron Sputtering*, IEICE TRANSACTIONS on Electronics, 87-C, 193 (2004).

11. C.A.N. Fernando, S.K. Wetthasinghe (2000), *Investigation of photoelectrochemical characteristics of*

n-type Cu₂O films, Solar Energy Materials and Solar Cells, 63, 299.

12. S.C. Ray (2001), *Preparation of copper oxide thin film by the sol–gel-like dip technique and study of their structural and optical properties*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 68, 307.

13. T. Maruyama (1998), *Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 56, 85.

14. Nguyễn Thị Lua, Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Mạnh Hùng, Nguyễn Hùng Huy (2010), *Ảnh hưởng của nhiệt độ đến thành phần và tính chất của màng mỏng Cu₂O được chế tạo từ đồng(II) axetylaxetonat bằng phương pháp CVD với tác nhân phản ứng là hơi nước*, Tạp chí hóa học, 50(5B), 288.

15. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Ninh, Nguyễn Hương Ly, Đoàn Thành Đạt (2008), *Tổng hợp, nghiên cứu khả năng thăng hoa một số axetylaxetonat và isobutyrat kim loại chuyển tiếp*, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 13(3), 39-44.