

Bài báo nghiên cứu
KHẢO SÁT TỈ LỆ ÔXY TÁC ĐỘNG ĐẾN SỰ CHUYỂN PHA CẤU TRÚC
VÀ CÁC TÍNH CHẤT MÀNG LOẠI p-SnO_x:Na
ĐƯỢC CHẾ TẠO BỞI PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ PHẢN ỨNG MAGNETRON DC

*Nguyễn Thị Kim Chung¹, Lê Thị Tươi³, Dương Thị Ánh Tuyết¹,
Hoàng Sỹ Minh Tuấn^{1*}, Huỳnh Anh Tuấn¹, Bùi Trung Hiếu²,
Ngô Hoàng Long², Đoàn Văn Thuận², Trần Quang Trung³, Phạm Hoài Phương²*

¹*Viện Phát triển Ứng dụng, Trường Đại học Thủ Dầu Một, Việt Nam*

²*Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ Việt-Hàn (VKT), Viện Kỹ thuật Công nghệ cao,
Trường Đại học Nguyễn Tất Thành, Việt Nam,*

³*Bộ môn Vật lý Chất rắn, Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam*

**Tác giả liên hệ: Hoàng Sỹ Minh Tuấn – Email: hsmtuan@gmail.com*

Ngày nhận bài: 30-10-2022; ngày nhận bài sửa: 01-3-2023; ngày duyệt đăng: 24-4-2023

TÓM TẮT

Màng bán dẫn loại p-SnO_x:Na được chế tạo bằng phương pháp phun xạ phản ứng magnetron DC với bia hợp kim gồm thiếc và 3 at% natri với khí phản ứng ôxy. Tỷ lệ phần trăm khí riêng phần ôxy (O₂) thay đổi từ 7%, 12 %, 20 % và 45% và nhiệt độ đế (T_s) không đổi (200^oC) trong suốt quá trình phun xạ. Khi tỉ lệ ôxy thay đổi từ 7% đến 45% thì có sự chuyển pha cấu trúc màng SnO_x:Na từ đa tinh thể SnO, đến vô định hình SnO, Sn₃O₄, SnO₂ và đa tinh thể SnO₂. Các đặc trưng của màng SnO_x:Na được đánh giá thông qua phổ UV-Vis, giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), hiệu ứng Hall. Màng SnO_x:Na loại p được ứng dụng vào chế tạo photodiode với cấu trúc n-i-p (FTO/n-nc-Si:H/a-Si:H/p-SnO/Cu), có tỉ số I_{on}/I_{off} = 56.

Từ khóa: N type SnO₂; Photodiode n-i-p; P type SnO; reactive DC magnetron sputtering; Tin oxide thin films

1. Giới thiệu

Để thỏa mãn yêu cầu làm điện cực trong suốt trong các linh kiện quang điện thì màng dẫn điện trong suốt cần có điện trở suất thấp ($\rho < 0,001 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$), độ trong suốt quang học cao ($T > 80\%$) và năng lượng vùng cấm quang lớn ($E_g > 3,5 \text{ eV}$), được sử dụng rộng rãi nhất cho đến nay là oxit indium pha tạp thiếc (ITO) (So et al., 2015). Vỏ Trái Đất chứa In, nhưng hàm lượng của nó là 0,00001% và nó là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất Zn và Pb. Do đó, để có được màng In₂O₃ pha tạp thiếc đòi hỏi các khoản đầu tư tài chính đáng kể. Trong

Cite this article as: Nguyen Thi Kim Chung, Le Thi Tui, Duong Thi Anh Tuyet, Hoang Sy Minh Tuan, Huynh Anh Tuan, Bui Trung Hieu, Ngo Hoang Long, Doan Van Thuan, Tran Quang Trung, & Pham Hoai Phuong (2023). The oxygen ratio affecting structural phase transitions and membrane properties i p-SnO_x:Na fabricated by dc magnetron reaction sputtering method. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 20(7), 1131-1140.

số tất cả các ôxit dẫn điện trong suốt (TCO) như CdO, ZnO, CuO..., Ôxit thiếc là ứng viên sáng giá thay thế ITO vì chúng là vật liệu kết hợp giữa tính dẫn điện và độ truyền qua cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy, ngược lại hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại, cũng như phản xạ ánh sáng hồng ngoại do mật độ điện tử cao. Ngoài ra, màng oxit thiếc có ưu điểm nguyên tố Sn có nguồn cung trong tự nhiên rất dồi dào, có tính chất điện, quang học, điện hóa hấp dẫn và khả năng kháng hóa chất tốt khi tiếp xúc với axit và bazơ. Hơn nữa, chúng bền nhiệt và bền cơ học (Luangchaisri, Dumrongrattana, & Rakkwamsuk, 2012). So với màng oxit thiếc thì màng oxit kẽm (ZnO) được biết là không bền với axit và kiềm hơn nữa màng oxit thiếc có nồng độ hạt tải điện cao hơn và khả năng truyền qua cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy (Minami, 2000).

Thiếc (Sn) là kim loại chuyển tiếp có nhiều hóa trị, do đó khi kết hợp với O tạo thành thiếc oxit đã hình thành nên SnO ứng với hóa trị I, và SnO₂ ứng với hóa trị II và Sn₂O₃ hoặc Sn₃O₄... ứng với trạng thái hóa trị hỗn hợp (Pham et al., 2019). Chính vì khả năng kết hợp với oxi dưới nhiều dạng thù hình khác nhau nên vật liệu oxit thiếc đã thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học và công nghệ trong thời gian gần đây, nhằm ứng dụng chúng vào chế tạo cảm biến khí ở trạng thái rắn, xúc tác quang khử chất nhuộm màu, chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) (Pham et al. 2019), điện cực cho màn hình LED, lớp phủ bảo vệ của pin mặt trời màng mỏng (Lee et al., 2021) và transistor bán dẫn hiệu ứng trường trong suốt (TFT) (Jang, Lee, Char, 2020). Trong các dạng thù hình khác nhau của thiếc oxit, SnO₂ là một chất bán dẫn loại n tự nhiên, do sự tồn tại của các nút khuyết ôxy (V_O) và nguyên tử Sn ngoài mạng (V_{Sn}), có độ rộng vùng cấm quang lớn (3,2-3,8 eV) (Ali et al., 2013). Màng SnO là chất bán dẫn loại p tự nhiên, lỗ trống hình thành do nút khuyết thiếc và nguyên tử ôxy ngoài mạng (Togo, Oba, Tanaka, & Tatsumi, 2006; Granato et al., 2013). Do có sự lai hóa giữa vân đạo Sn 5s và O 2p làm cho độ linh động hạt tải trong màng SnO cao và năng lượng hình thành nút khuyết Sn thấp nên nồng độ lỗ trống trong màng lớn, độ rộng vùng cấm quang nằm trong khoảng 2,5-3,4 eV cho chuyển mức thẳng và 0,7 eV cho chuyển mức xiên (Phys et al., 2019; prijanka, Hymavathi, & Knumar, 2020; Becker et al., 2019). Đây là các yếu tố quan trọng quyết định tính chất dẫn điện bằng lỗ trống của màng SnO cao và là ứng cử viên sáng giá cho vật liệu dẫn trong suốt loại p (Togo et al., 2006; Varley et al., 2013). Một số phương pháp chế tạo màng mỏng SnO loại p phổ biến như: Bốc bay bằng chùm electron trong chân không cao (electron beam) (Pan et al., 2019), Bốc bay nhiệt trong chân không cao (Wasly et al., 2022), lắng đọng lớp nguyên tử (Kim et al., 2019), phún xạ magnetron rf (Hien et al., 2014), và phún xạ phản ứng magnetron DC (Guillén, & Herrero, 2019; Pham et al., 2017). Màng SnO có xu hướng bị ôxy hóa thành SnO₂ tùy thuộc vào tỉ lệ phần trăm khí ôxy và nhiệt độ đế trong quá trình chế tạo màng, do đó thông số tỉ lệ phần trăm ôxy trong phương pháp phún xạ phản ứng magnetron DC (direct current) có vai trò quan trọng đã thu hút được sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu (Luo et al., 2012; Caraveo-Frescs et al., 2013; Lee et al., 2018).

Từ các tài liệu tham khảo liên quan, cho thấy hầu hết các công trình nghiên cứu trước đây tập trung chủ yếu vào màng SnO₂, trong khi đó các báo cáo khoa học nghiên cứu về màng SnO chưa nhiều vì khuynh hướng biến đổi thành SnO₂ ở điều kiện chế tạo với tỉ lệ phần trăm oxy cao. Sự quan tâm đến SnO gần đây đã được khôi phục lại, do việc chế tạo được màng bán dẫn oxit loại p chất lượng cao như ZnO pha tạp loại p (Dai, Deng, Mao, & Zang, 2008; Bu, 2016), NiO (Singh, Roy Choudhury, Sutar, & Sarkar, 2021), Cu₂O (Yang, Pritzker, & Mi, 2019)... gặp nhiều khó khăn. Tuy nhiên, độ dẫn của màng SnO vẫn còn thấp chưa đáp ứng yêu cầu khi ứng vào linh kiện quang điện nên để tăng nồng độ lỗ trống thì các tạp chất kim loại nhóm hóa trị I hoặc phi kim hóa trị V được chèn vào trong mạng tinh thể thay thế Sn hoặc O trong mạng tinh thể màng SnO (Pham et al., 2019). Như pha tạp Ag (Pham et al., 2017), Cu (Ahn, Pode, & Lee, 2016), H, N (Phys et al., 2019). Trong báo cáo này, chúng tôi đã pha tạp Na vào màng SnO nhằm tăng nồng độ hạt tải lỗ trống và khảo sát tác động của tỉ lệ phần trăm khí oxy (P_O) đến cấu trúc, tính chất điện - quang của màng SnO_x:Na được chế tạo bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron DC, với nhiệt độ đế 200⁰C được nâng trực tiếp trong quá trình phún xạ. Màng SnO_x:Na chế tạo được ở điều kiện P_O tối ưu được triển khai ứng dụng làm photodiode cấu trúc FTO/n-a-Si:H/a-Si:H/p-SnO_x:Na/Cu.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Thiếc hạt có độ tinh khiết 99,95% (Sigma), natri khối có độ tinh khiết 99,99% (Sigma) là hai nguồn vật liệu chính chế tạo bia phún xạ hợp kim Sn +Na. Ngoài ra còn có các vật liệu khác như đế thủy tinh, dung dịch tẩy rửa để như NaOH, aceton, khí phản ứng O₂, khí Ar phục vụ cho quá trình phún xạ chế tạo màng bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron DC.

2.2. Chế tạo bia phún xạ

Bia phún xạ sử dụng trong phún xạ phản ứng magnetron DC là kim loại Sn hoặc hợp kim giữa Sn và các kim loại cần pha tạp như Ag, Cu, Mg, Na... Trong bài báo này, bia phún xạ được sử dụng là bia hợp kim Sn và Na được chế tạo bởi phương pháp đúc (nấu chảy kim loại và đổ khuôn) gồm các bước sau: (i) Chuẩn bị vật liệu gồm thiếc hạt và natri khối được bảo quản trong dầu hỏa; (ii) Cân khối lượng thiếc Sn và Na sao cho lượng Na trong hợp kim Na+Sn là 3 at%; (iii) Bỏ hỗn hợp Sn+Na vào cốc graphite và nấu chảy chúng trong chân không, khuấy đều hỗn hợp kim loại lỏng, loại bỏ xỉ và đổ chúng vào khuôn; (iv) Các bia phún xạ vừa đúc xong được gia công cơ khí (tiện, phay) để tạo bề mặt phẳng và loại bỏ lớp ôxít bề mặt. Sản phẩm cuối cùng là các target tròn với đường kính 7,5 cm và dày 0,5 cm.

2.3. Chế tạo màng Na pha tạp SnO_x

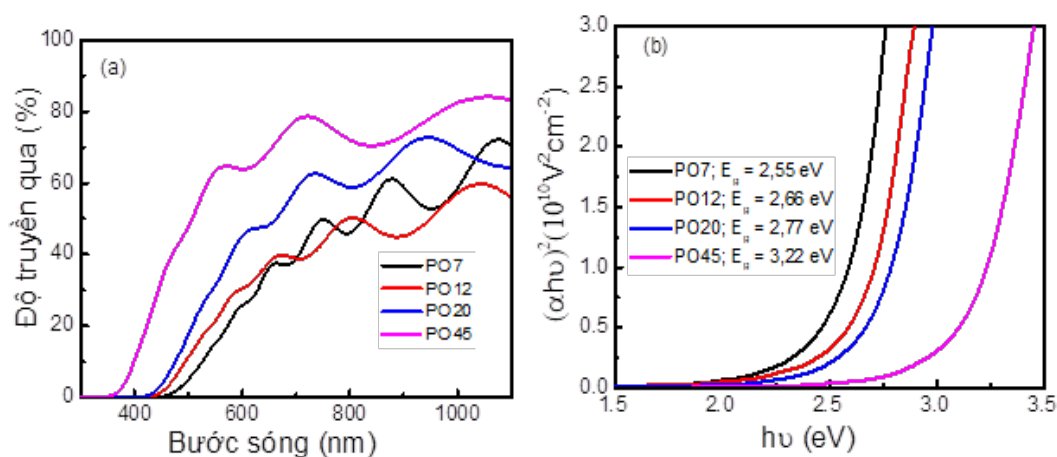
Màng SnO_x được chế tạo bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron DC với oxy là khí phản ứng và bia hợp kim Sn + 3 at% Na. Các thông số lắng đọng màng tối ưu, áp suất lắng đọng màng P = 5.10⁻³ torr, công suất lắng đọng (p = U.I) p = 30W, T_s = 200⁰C giữ không đổi trong quá trình tạo màng SnO_x:Na, chỉ có áp suất khí riêng phần oxy theo tỉ lệ

phần trăm ($P_0 = \frac{F_{O_2}}{F_{Ar} + F_{O_2}} \cdot 100\%$ với F là lưu lượng khí (sccm)), thay đổi từ 7% đến 45%.

Trong quá trình chế tạo màng chúng tôi điều chỉnh thời gian sao cho độ dày của các màng bằng nhau (300 nm) thông qua phép đo độ dày trực tiếp dao động thạch anh, độ dày màng sau đó được kiểm chứng lại thông qua phép đo Talorstep profilometer (Rank- Taylor-Hobson, UK). Tính chất điện của màng (nồng độ hạt tải, độ linh động hạt tải, điện trở suất) được xác định bằng phép đo Hall trên máy BIO-RAD HL5500IU. Cấu trúc tinh thể của màng được phân tích thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Tính chất quang của màng được đánh giá qua phổ truyền qua UV-Vis (DS5, England) trong dải bước sóng từ 200 nm đến 1100 nm. Các đặc trưng của photodiode được đánh giá thông qua phép đo đặc tuyến I-V trong điều kiện chiếu sáng và không chiếu sáng với nguồn dòng - thế (Keysight, U2722A) và đèn phổ giả mặt trời theo chuẩn 1 sun (AM 1,5).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ oxy đến tính chất quang của màng $p\text{-SnO}_x\text{:Na}$



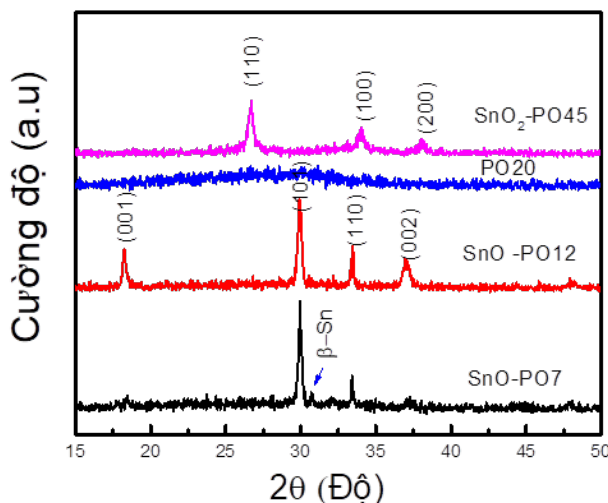
Hình 1. (a) Phổ truyền qua UV-Vis theo P_0 , (b) đường biểu diễn $(\alpha h\nu)^2$ theo $h\nu$ với P_0 thay đổi từ 7%, 12%, 20% và 45%.

Hình 1(a) trình bày kết quả đo phổ truyền qua UV-Vis của màng $\text{SnO}_x\text{:Na}$ chế tạo được với tỉ lệ oxy P_0 thay đổi tương ứng từ 7% (PO7), 12% (PO12), 20% (PO20), và 45% (PO45), thì màng có độ truyền qua tăng dần và có sự dịch chuyển bờ hấp thụ từ bước sóng 500 nm về bước sóng ngắn 350 nm, tương ứng với độ rộng vùng cấm quang lớn hơn. Độ truyền qua của màng giảm ứng với tỉ lệ oxy thấp có thể do trong màng vẫn còn kim loại Sn chưa oxy hóa hết. Hình 1(b) biểu diễn $(\alpha h\nu)^2$ theo $h\nu$ với P_0 thay đổi và bằng phương pháp ngoại suy Tauc, ta có thể xác định được độ rộng vùng cấm thay đổi từ 2,55 eV, 2,66 eV, 2,77 eV, và 3,22 eV tương ứng với P_0 là 7%, 12%, 20%, và 45%. Kết quả này cho thấy năng lượng vùng cấm quang của màng thic oxit tăng gần như tuyến tính với tỉ lệ phần trăm oxy (Luo, Liang, Cao, Liu, & Zhuge, 2012). Từ kết quả tham khảo về độ rộng vùng cấm quang

đã đề cập ở phần giới thiệu cho thấy giá trị năng lượng vùng cấm quang của màng thiếc ôxit thu được đặc trưng cho màng SnO (vào khoảng 2,5 eV đến 3,4 eV) và SnO₂ (vào khoảng 3,2 eV đến 3,6 eV), hay với tỉ lệ ôxy tăng có sự chuyển hợp phần thiếc ôxit từ mono-ôxit sang đi-ôxit và sẽ được làm rõ khi khảo sát cấu trúc màng thông qua giản đồ XRD.

3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ oxi đến cấu trúc của màng p-SnO_x:Na

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) trình bày trong Hình 2 chỉ ra, khi tỉ lệ P_O là 12% thì xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc 2θ là 18,3°, 29,9°, 33,42° và 37,2° tương ứng với các mặt mạng (001), (101), (110) và (002) của tinh thể α-SnO (Liang, liu, Cao, & Pan, 2010; Caraveo-Frescas et al., 2013; Guo, Zang, Liu, & Wu, 2010). Ở tỉ lệ P_O = 7% ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho α-SnO còn xuất hiện hai đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ là 30,7 và 32,1 đặc trưng cho pha β-Sn. Chính sự “tồn đọng” Sn trong màng khi phún xạ ở tỉ lệ ôxy thấp làm cho độ truyền qua và độ rộng vùng cấm quang giảm như quan sát thấy ở phổ UV-Vis. Còn với P_O = 20% màng có cấu trúc vô định hình, hoàn toàn không có đỉnh nhiễu xạ và kết quả này rất tương đồng với nhóm nghiên cứu Caraveo-Frescas và cộng sự (Caraveo-Frescas et al., 2013). Khi tỉ lệ P_O = 45% từ giản đồ XRD cho chúng ta thấy có đỉnh đặc trưng xuất hiện ở góc 2θ là 26°, 34° và 37° tương ứng với mặt mạng tinh thể (110), (100) và (200) của màng SnO₂ (Suman et al., 2015). Kết quả XRD nói trên khẳng định có sự chuyển pha cấu trúc của màng thiếc ôxit khi tỉ lệ P_O tăng, cụ thể là các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho bán dẫn SnO loại p (khi P_O thấp) chuyển sang vô định hình (khi P_O tăng), và cuối cùng về cấu trúc tinh thể SnO₂ loại n (khi P_O cao).



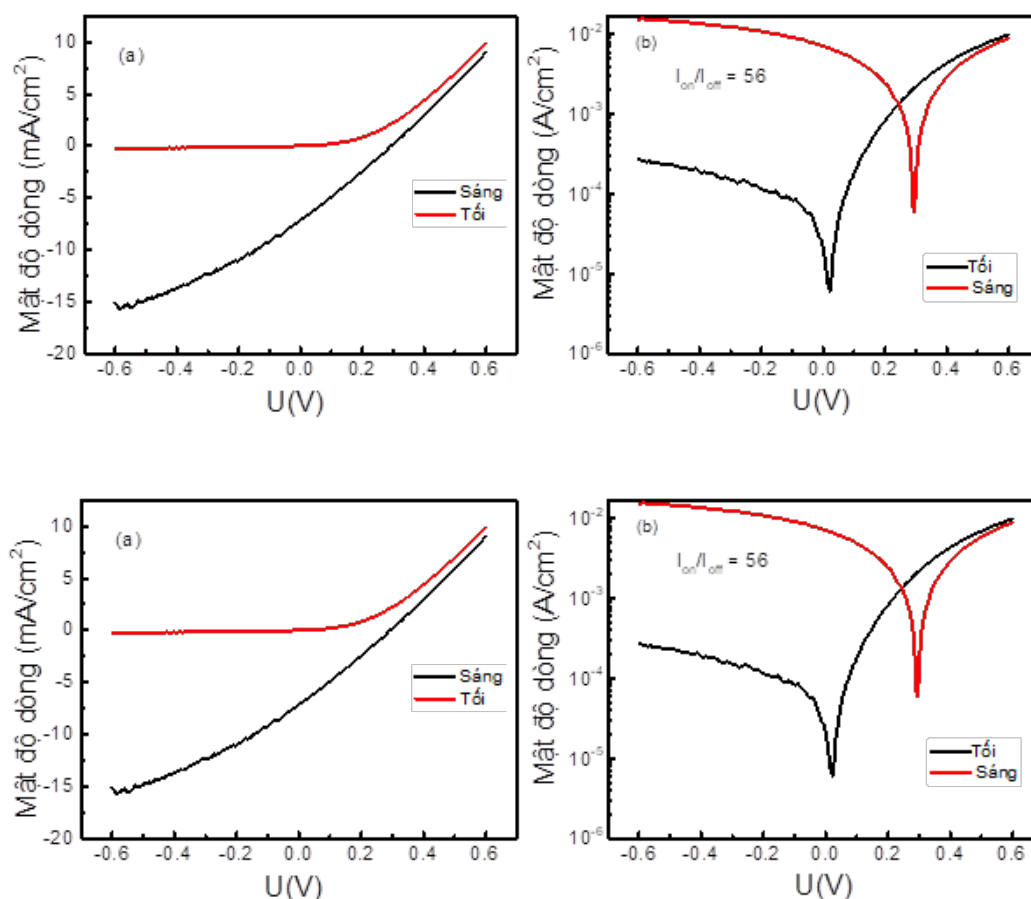
Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng SnO_x pha tạp Na với tỉ lệ phần trăm oxy khác nhau

3.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ oxi đến tính chất điện của màng p-SnO_x:Na

Bảng 1. Kết quả đo Hall của bán dẫn loại p-SnO và loại n-SnO₂

Mẫu	Đặc trưng	Nồng độ hạt tải (cm ⁻³)	Độ linh động (cm ² /Vs)	Điện trở suất (Ωcm)
PO7		1,114x10 ¹⁹	1,51	3,71x10 ⁻¹
PO12		1,603x10 ¹⁹	4,35	9,07x10 ⁻²
PO20		Không đo được	Không đo được	Không đo được
PO45		-6,78x10 ¹⁸	8,39	1,09x10 ⁻¹

Kết quả đo Hall được trình bày trong Bảng 1 thể hiện rõ dấu của hai nồng độ hạt tải của màng chế tạo với tỉ lệ ôxy thấp 7%, 12% và màng chế tạo ở tỉ lệ ôxy cao (45%) trái dấu nhau (dấu dương chỉ ra hạt tải là lỗ trống hay bán dẫn loại p và dấu âm chỉ ra hạt tải là điện tử hay bán dẫn loại n, tương ứng). Màng chế tạo ở 20% ôxy có cấu trúc vô định hình nên độ dẫn kém, không xác định được bằng phép đo Hall. Việc khẳng định về chủng loại hạt tải đối với 2 mẫu PO12 và PO45 thông qua phép đo Hall đã tái kiểm chứng quá trình chuyển pha cấu trúc từ dạng bốn phương (của SnO) sang dạng rutile tứ phương (của SnO₂) khi tỉ lệ khí riêng phần ôxy tăng như chỉ ra trong phần khảo sát XRD.



Hình 3. (a) Đặc tuyến I-V của photodiode trong điều kiện tối-sáng, (b) Đặc tuyến trong thang semi-log

Kết quả phân tích bán dẫn loại p-SnO_x:Na giữa mẫu PO7 và PO12 cho thấy tính chất điện của mẫu PO7 thấp hơn so với PO12, cụ thể là nồng độ hạt tải giảm, độ linh động giảm, có thể do sự “tồn đọng” Sn làm tăng điện tử, tái hợp lỗ trống (Ahn, Pode, & Lee, 2016). Chúng tôi chọn tỉ lệ oxy 12% để chế tạo màng p-SnO ứng dụng trong chế tạo photodiode, với cấu trúc FTO/n-a-Si:H (50 nm)/a-Si:H(300 nm)/p-SnO_x:Na (50 nm)/Cu. Các lớp vật liệu silic vô định hình đóng vai trò hấp thụ ánh sáng (a-Si) và thu điện tử (n-a-Si:H) chế tạo bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học tăng cường plasma (PECVD) được khảo sát chi tiết và đã được công bố trong các kết quả nghiên cứu trước. Từ kết quả đo đặc tuyến I-V tối trình bày trong Hình 3(a) cho thấy đã hình thành được chuyển tiếp n-p với cấu trúc n-i-p, trong điều kiện chiếu sáng cho thấy mật độ dòng ngắn mạch tăng mạnh, đặc trưng cho tính nhạy quang của photodiode. Trong thang semi-log (Hình 3(b)) thì mật độ dòng tối và sáng trong điều kiện phân cực ngược có sự khác biệt rõ rệt, và có tỉ số $I_{on}/I_{off} = 56$. Kết quả này cho thấy lớp SnO_x:Na mà chúng tôi chế tạo được thỏa vai trò thu lỗ trống trong photodiode cấu trúc n-i-p.

4. Kết luận

Thông qua việc phân tích tính chất quang từ phổ truyền qua UV-Vis, tính chất điện từ phép đo Hall, khảo sát cấu trúc từ giản đồ nhiễu xạ tia X các kết quả thu được đều khẳng định màng thiếc ôxit chế tạo bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron DC chịu tác động mạnh của tỉ lệ ôxy riêng phần. Có sự chuyển pha từ thiếc mono-ôxit (SnO) là bán dẫn loại p sang thiếc đi-ôxit (SnO₂) là bán dẫn loại n khi tỉ lệ riêng phần ôxy tăng. Kết quả này cho thấy ưu điểm của phương pháp phún xạ phản ứng DC magnetron, chỉ từ bia Sn kim loại, tùy theo lượng ôxy đưa vào trong quá trình phản ứng mà chúng ta có thể thu được bán dẫn loại n hay p, nhờ đó có thể triển khai chế tạo các linh kiện bán dẫn theo mục đích nghiên cứu.

- ❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.
- ❖ **Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Thủ Dầu Một trong đề tài mã số NNC. 21.2.004.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Ahn, J. S., Pode, R., & Lee, K. B. (2016). Study of Cu-doped SnO thin films prepared by reactive co-sputtering with facing targets of Sn and Cu. *Thin Solid Films*, 608, 102-106. Doi: 10.1016/j.tsf.2016.04.024
- Ahn, J. S., Pode, R., & Lee, K. B. (2016). Study of Cu-doped SnO thin films prepared by reactive co-sputtering with facing targets of Sn and Cu. *Thin Solid Films*, 608, 102-106. Doi: 10.1016/j.tsf.2016.04.024

- Ali, S. M., Hussain, S. T., Bakar, S. A., Muhammad, J., & Rehman, N. U. (2013). Effect of doping on the Structural and Optical Properties of SnO₂ Thin Films fabricated by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition. *Journal of Physics: Conference Series*, 439(1). Doi: 10.1088/1742-6596/439/1/012013
- Becker, M., Michel, F., Polity, A., & Klar, P. (2018). Assessing the growth window of stannous oxide by ion beam sputter deposition (IBSD). *Journal of Crystal Growth*, 498, 17-24. Doi: 10.1016/j.jcrysgro.2018.05.009
- Becker, M., Hamann, R., Hartung, D., Voget, G. C., Gaubner, S., ... Kalr, P. (2019). Controlling the p-type conductivity of SnO by doping with nitrogen and hydrogen. *Journal of Applied Physics*, 125(8), 085703. Doi: 10.1063/1.5052606.
- Bu, I. Y. Y. (2016). Sol-gel production of p-type ZnO thin film by using sodium doping. *Superlattices and Microstructures*, 96, 59-66. Doi: 10.1016/j.spmi.2016.05.011
- Caraveo-Frescas, J. A., Nayak, P. K., Al-Jawhari, H. A., Granato, D. B., Schwingenschlögl, U., & Alshareef, H. N. (2013). Record mobility in transparent p-type tin monoxide films and devices by phase engineering. *ACS Nano*, 7(6), 5160-5167. Doi: 10.1021/nn400852r
- Dai, L. P., Deng, H., Mao, F. Y., & Zang, J. D. (2008). The recent advances of research on p-type ZnO thin film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19(8-9), 727-734. Doi: 10.1007/s10854-007-9398-y
- Granato, D. B., Caraveo-Frescas, J. A., Alshareef, H. N., & Schwingenschlögl, U. (2013). Enhancement of p-type mobility in tin monoxide by native defects. *Applied Physics Letters*, 102, 212105. Doi: 10.1063/1.4808382.
- Guillén, C., & Herrero, J. (2019). P-type SnO thin films prepared by reactive sputtering at high deposition rates. *Journal of Materials Science and Technology*, 35(8), 1706-1711. Doi: 10.1016/j.jmst.2019.03.034
- Guo, W., Zhang, Y., Liu, Z., & Wu, H. (2010). Microstructure, optical, and electrical properties of p-type SnO thin films. *Applied Physics Letters*, 96(4), 12-15. Doi: 10.1063/1.3277153
- Hien, V. X., Lee, J. H., Kim, J. J., & Heo, Y. W. (2014). Structure and NH₃ sensing properties of SnO thin film deposited by RF magnetron sputtering. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 194, 134-141. Doi: 10.1016/j.snb.2013.12.086
- Jang, Y., Lee, H., & Char, K. (2020). Transparent thin film transistors of polycrystalline SnO_{2-x} and epitaxial SnO_{2-x}. *AIP Advances*, 10(3). Doi: 10.1063/1.5143468.
- Kim, H. Y., Nam, J. H., George, S. M., Park, J. S., Park, B. K., Kim, G. H., ... Han, J. H. (2019). Phase-controlled SnO₂ and SnO growth by atomic layer deposition using Bis (N-ethoxy-2, 2-dimethyl propanamido) tin precursor. *Ceramics International*, 45(4), 5124-5132. Doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.263
- Lee, J. H., Lee, J. H., Choi, Y., Kim, J. J., & Kim, D. H. (2021). Undoped tin dioxide transparent electrodes for efficient and cost-effective indoor organic photovoltaics (SnO₂ electrode for indoor organic photovoltaics). *NPG Asia Materials*, 13(1). Doi: 10.1038/s41427-021-00310-2
- Lee, S. J., Choi, S. M., Kim, M. K., Yoon, J. W., & Kim, K. H. (2018). Composition, Microstructure and Electrical Performances of Sputtered SnO Thin Film for p-Type Oxide Semiconductor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(52), 45090-45098. Doi: 10.1021/acsami.7b17906

- Liang, L. Y., Liu, Z. M., Cao, H. T., & Pan, X. Q. (2010). Microstructural, optical, and electrical properties of SnO thin films prepared on quartz via a two-step method. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(4), 1060-1065. Doi: 10.1021/am900838z
- Luangchaisri, C., Dumrongrattana, S., & Rakkwamsuk, P. (2012). Effect of heat treatment on electrical properties of fluorine doped tin dioxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis technique. *Procedia Engineering*, 32, 663-669. Doi: 10.1016/j.proeng.2012.01.1324
- Luo, H., Liang, L. Y., Cao, H. T., Liu, Z. M., & Zhuge, F. (2012). Structural, Chemical, Optical, and Electrical Evolution of SnO_x Films Deposited by Reactive rf Magnetron Sputtering. *Applied Materials & Interfaces*, 4, 5673-5677. Doi: 10.1021/am3015215
- Minami, T. (2000). New n-Type TCOs. *MRS Bulletin*, 25(8), 38-44.
- Pan, L., Li, W., Yang, S. E., Zang, J., Guo, H., Xia, T., ... Chen, Y. (2019). Effects of annealing conditions on the properties of SnO films deposited by e-beam evaporation process. *Materials Letters*, 257, 126737. Doi: 10.1016/j.matlet.2019.126737
- Pham, H. P., Nguyen, Q. L., Pham, V. H., Nguyen, V. L., Nguyen, H. K., Nguyen, H. T., ... Nguyen, H. T. (2019). Effects of substrate temperature on characteristics of the p-type Ag-doped SnO_x thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 388, 112157. Doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.112157
- Pham, H. P., Thuy, T. G. L., Tran, Q. T., Nguyen, H. H., My Hoa, H. T., Thi Thu, H., & Cuong, T. V. (2017). Characterization of Ag-doped p-type SnO thin films prepared by DC magnetron sputtering. *Journal of Nanomaterials*, 2017. Doi: 10.1155/2017/8360823
- Priyanka, L., Hymavathi, B., & Kumar, B. R. (2020). Effect of rotational speed on structural and optical properties of spin coated SnO thin films. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 998(1). Doi: 10.1088/1757-899X/998/1/012012
- Singh, C. C., Roy Choudhury, A. N., Sutar, D. S., & Sarkar, S. K. (2021). Plasma-assisted combustion synthesis of p -type transparent Cu incorporated NiO thin films - Correlation between deposition chemistry and charge transport characteristics. *Journal of Applied Physics*, 129(9), 095304. Doi: 10.1063/5.0036015
- So, H. S., Park, J. W., Jung, D. H., Ko, K. H., & Lee, H. (2015). Optical properties of amorphous and crystalline Sb-doped SnO₂ thin films studied with spectroscopic ellipsometry: Optical gap energy and effective mass. *Journal of Applied Physics*, 118(8). Doi: 10.1063/1.4929487
- Suman, P. H., Felix, A. A., Tuller, H. L., Varela, J. A., & Orlandi, M. O. (2015). Comparative gas sensor response of SnO₂, SnO and Sn₃O₄ nanobelts to NO₂ and potential interferents. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208, 122-127. Doi: 10.1016/j.snb.2014.10.119
- Togo, A., et al. (2006). First-principles calculations of native defects in tin monoxide. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 74(19), 195128. Doi: 10.1103/PhysRevB.74.195128
- Togo, A., Oba, F., Tanaka, I., & Tatsumi, K. (2006). First-principles calculations of native defects in tin monoxide. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 74(19), 195128. Doi: 10.1103/PhysRevB.74.195128
- Varley, J. B. et al. (2013). Ambipolar doping in SnO. *Applied Physics Letters*, 103(8). Doi: 10.1063/1.4819068

- Wasly, H. S., El-Sadek, A., Elnobi, S., & Abuelwafa, A. A. (2022). Morphological, structural, and optical properties of flexible Tin Oxide (II) thin film via thermal evaporation technique. *The European Physical Journal Plus*, 137(1), 1-10. Doi: 10.1140/epjp/s13360-022-02349-8
- Yang, Y., Pritzker, M., & Li, Y. (2019). Electrodeposited p-type Cu₂O thin films at high pH for all-oxide solar cells with improved performance. *Thin Solid Films*, 676, 42-53. Doi: 10.1016/j.tsf.2019.02.014

**THE OXYGEN RATIO AFFECTING STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS
AND MEMBRANE PROPERTIES I p-SnO_x:Na FABRICATED
BY DC MAGNETRON REACTION SPUTTERING METHOD**

*Nguyen Thi Kim Chung*¹, *Le Thi Tuo*³, *Duong Thi Anh Tuyet*¹,
Hoang Sy Minh Tuan^{1*}, *Huynh Anh Tuan*¹, *Bui Trung Hieu*²,
*Ngo Hoang Long*², *Doan Van Thuan*², *Tran Quang Trung*³, *Pham Hoai Phuong*²

¹*Institute of Applied Technology, Thu Dau Mot University, Vietnam*

²*Vietnam-Korea Technology Research and Transfer Center (VKT), Institute of High-Tech Engineering,
Nguyen Tat Thanh University, Vietnam*

³*Department of Solid-State Physics, Faculty of Natural Sciences, National University, Ho Chi Minh City, Vietnam*

**Corresponding author: Hoang Sy Minh Tuan – Email: hsm tuan@gmail.com*

Received: October 30, 2022; Revised: March 01, 2023; Accepted: April 24, 2023

ABSTRACT

The p-SnO_x:Na semiconductor membrane was fabricated by DC magnetron sputtering using an alloy target composed of tin and 3 at % sodium, and an oxygen-reactive gas. The fractional oxygen gas (O₂) was varied at percentages of 7%, 12%, 20%, and 45%, while the base temperature (T_s) was kept constant at 200°C during sputtering. As the oxygen ratio increased from 7% to 45%, the SnO_x:Na membrane underwent a phase transition in its structure, transforming from SnO polycrystalline to amorphous SnO, Sn₃O₄, SnO₂, and SnO₂ polycrystalline phases. The SnO_x:Na membrane properties were evaluated using UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and Hall effect measurements. The p-type SnO membrane was then used to fabricate a photodiode with an n-i-p structure (FTO/n-nc-Si:H/a-Si:H/p-SnO/Cu). The resulting photodiode exhibited a high ratio of I_{on}/I_{off} = 56.

Keywords: N type SnO₂; Photodiode n-i-p; P type SnO; reactive DC magnetron sputtering; Tin oxide thin films