

TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ TP. HCM
KHOA VẬT LÝ
BỘ MÔN VẬT LÝ NGUYÊN



www.mientay.vn.com

BÀI TẬP

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG SnO_2
BẰNG PHƯƠNG PHÁP
PHÚN X MAGNETRON**

GVHD: TS. Lê Trần

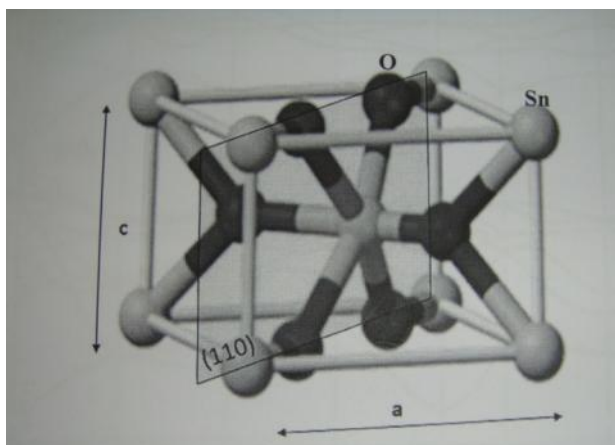
HVTH: Lý Ngọc Thy Tiên

I. Tổng quan về vật liệu SnO_2 :

1) Cấu trúc tinh thể và tính chất của SnO_2

a) Cấu trúc:

- Là tinh thể phân cực bán dẫn gián tiếp, có cấu trúc rutile như TiO_2 , GeO_2
- Ô mạng cơ sở chứa sáu nguyên tử, hai thiếc, bốn oxy. Bao quanh mỗi nguyên tử thiếc có sáu nguyên tử oxy. Các nguyên tử oxy tạo thành hình bát diện có tâm là nguyên tử thiếc.
- Hằng số mạng tinh thể : $a = b = 4,737\text{Å}$, $c = 3,186\text{Å}$
- Trọng lượng riêng ở 300K là 6.95g/cm^3
- Điểm nóng chảy: 1630°C
- Hệ số dẫn nhiệt: 0.02°C^{-1}



Cấu trúc tinh thể SnO_2

b) Tính chất:

⚡ Tính chất kh i:

- Là loại bán dẫn loại n, trong suốt, vùng cấm 3,6 - 4,3 eV.
- Trong mạng tinh thể tồn tại nhiều sai hỏng. SnO_2 đặc biệt là bán dẫn loại n do sự hiện diện của nh ứt khuy t oxy trong mạng tinh thể, chính các nh ứt khuy t này tạo i u ki n cho 2 i n t trong nguyên tử Sn trở thành i n t t do, tạo i n h thành hai mức donor E_{D1} và E_{D2} . E_{D1} cách đáy vùng dẫn 0.03eV ,

tr ng thái oxi hóa t c t i nhi t kho ng 200°C. E_{D2} cách áy vùng d n 0.15 eV, tr ng thái oxi hóa t t i nhi t 400°C.

- Thi c oxit có kh n ng b n hóa h c, b n c h c r t cao, nó ch b n mòn b i ki m nóng m c.

Tính ch t i n:

- d n i n c a tinh th bán d n b là t ng d n c a electron (e^-) và l tr ng (p).

$$n \cdot e^- = p \cdot e^+$$

- i n tr c a v t li u kh i Rb c tính theo công th c:

$$R_b = l / (n_b \cdot A), \text{ v i } n_b = n \cdot \mu_e \cdot e + p \cdot \mu_p \cdot e$$

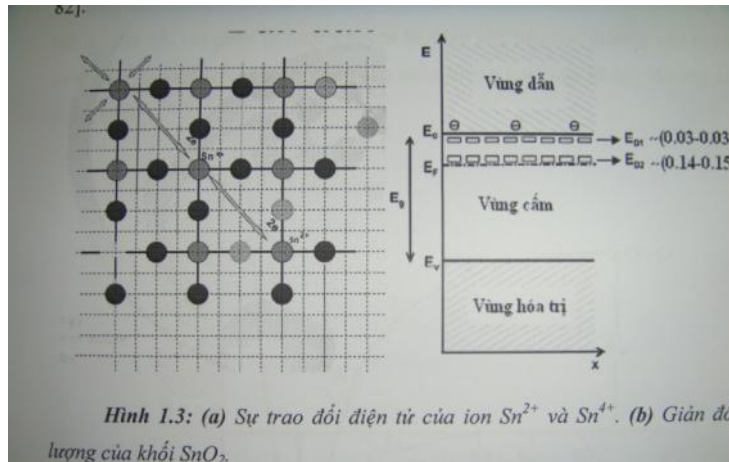
μ là linh ng, l : chi u dài v t li u, A : di n tích b m t.

- N ng h t t i i n u c tính:

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right); N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right); N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

- SnO_2 là bán d n lo i n , là do t n t i các nút khuy t oxi trong m ng tinh th SnO_2 . Trong tinh th SnO_2 ng th i ch a hai lo i h t: Sn^{4+} (ã b oxi hóa hoàn toàn) và Sn^{2+} . T n t i c a hai lo i h t này mang l i cho SnO_2 tính d n i n. Các ion n m c nh nhau có th trao i các c p i n t cho nhau d n n s di chuy n các i n t t n i này sang n i khác t ng ng v i s t ng linh ng h t t i i n, làm t ng tính d n i n c a màng.



Hình 1.3: (a) Sự trao đổi điện tử của ion Sn^{2+} và Sn^{4+} . (b) Giản đồ lượng của khối SnO_2 .

2) ng d ng c a SnO_2 :

V t li u SnO_2 ã c ng d ng r ng rãi trong i s ng hi n nay:

- M t l p m ng SnO₂ c ph lên c a kính máy bay có tác d ng gia nhi t c a kính và làm tan b ng ho c làm b c h i s ng mù.
- Làm i n c c trong su t trong ền phát quang và ền hình máy tính.
- Dùng làm dò khí: n u b m t SnO₂ ti p xúc v i không khí, oxi c h p th trên b m t. Tùy vào nhi t , nó thay i tr ng thái oxi hóa thành O²⁻ ho c O⁻. Khi ti p xúc v i khí c n dò, Oxi h p ph s ph n ng v i khí dò ó và làm thay i i n tr c a v t li u.
- Dùng ch t o pin m t tr i: do truy n qua cao và d n i n cao mà v t li u SnO₂ pha t p F c s d ng làm i n c c trong su t pin m t tr i
- Dùng làm l p ph b o v ch ng n mòn: h u h t các chai th y tinh c s n xu t ngày nay u c ph m t l p SnO₂ dày t 10 n 100nm. nh ng v chai này có b n cao h n 20% so v i v chai bình th ng và có th c tái ch .

3) Ph ng pháp t o màng SnO₂:

- Có nhi u ph ng pháp t o màng SnO₂: b c bay, b n chùm i n t , phún x magnetron.
- Trong ó màng SnO₂ c ch t o b ng ph ng pháp Magnetron s cho nh y khí c c i nhi t th p, và nh y khí ethanol cao th ích h p cho vi c ng d ng các c m bi n d n.

II. C ch t o màng SnO₂ b ng ph ng pháp phún xa Magnetron:

1) Lý do t o màng b ng ph ng pháp Magnetron:

Tr c s phát tri n c a công nghi p thì m t yêu c u c t ra i v i các thi t b ki m tra n ng các khí cháy n (CH₄, H₂, C₃H₇...) và các khí c h i (CO, NO, H₂S, CH₃OH...) là m t v n c n thi t.

Trong các lo i c m bi n dò khí thì c m bi n dò khí c ch t o t màng m ng bán d n SnO₂ c nhi u quan tâm do SnO₂ có tính tr hóa h c, tính n nh nhi t cao, và giá thành r .

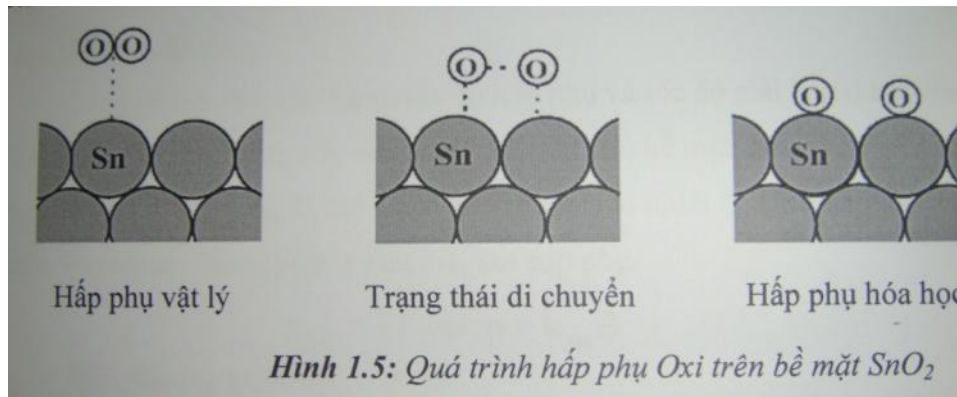
Màng SnO₂ c ch t o b ng ph ng pháp Magnetron s cho nh y khí c c i nhi t th p, và nh y khí ethanol cao th ích h p cho vi c ng d ng các c m bi n d n.

2) Các quá trình x y ra trên b m t v t li u:

☛ Quá trình hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học trên bề mặt màng SnO₂:

- **Hấp phụ vật lý:** là một dạng liên kết yếu trên bề mặt. Khi xảy ra hấp phụ vật lý, cấu trúc hình học và cấu trúc điện tích bề mặt không thay đổi. Hấp phụ vật lý dựa trên lực tương tác như liên kết van der Waals, còn gọi là liên kết Vanderwaals.
- **Hấp phụ hóa học:** là loại liên kết mạnh giữa các nguyên tử hấp phụ và bề mặt vật liệu, loại liên kết này sẽ làm thay đổi cấu trúc của bề mặt. Hấp phụ hóa học thường xảy ra sau quá trình hấp phụ vật lý khi có cung cấp năng lượng hoạt hóa (thường là nhiệt độ).

Khi năng lượng hoạt hóa vượt mức giá trị nào đó thì quá trình hấp phụ hóa học xảy ra. Sau khi hấp phụ hóa học, trạng thái liên kết O-O trở nên yếu đi và một trạng thái liên kết Sn-O sẽ hình thành. Như vậy, liên kết giữa Sn-O sẽ hình thành một liên kết hóa học của phân tử Oxi và bề mặt SnO₂.



☛ Cơ chế giải hấp:

- Là quá trình ngược với quá trình hấp phụ, quá trình giải hấp xảy ra khi liên kết hóa học giữa nguyên tử hấp phụ và bề mặt bị gãy và nguyên tử này rời khỏi bề mặt. Điều này xảy ra khi kích thích nhiệt độ nhiệt giải hấp.
- Quá trình giải hấp giúp tái tính bề mặt của màng SnO₂.

☛ Cơ chế nhả khí. Các yếu tố ảnh hưởng đến nhả khí của màng:

+ Cơ chế nhả khí:

Tính chất nhả khí của cảm biến khí hóa học dùng màng mỏng sẽ phụ thuộc qua hai giai đoạn:

- Giai đoạn II, các phân tử oxi trong không khí sẽ hấp thụ và phân ly trên bề mặt màng, dưới tác động của nhiệt nó chuyển sang hợp phân hóa học và bị nhốt lại trên bề mặt màng làm tăng độ bền của màng gốm.
- Do bề mặt SnO₂ có tính oxy hóa nên tất cả các ion Sn²⁺ sẽ bị oxy hóa hoàn toàn (ion Sn⁴⁺ bị oxy hóa hoàn toàn). Các phân tử O₂ sau khi hấp thụ và phân ly có xu hướng ion Sn²⁺ bằng cách lấy đi electron của chúng, tạo thành Sn⁴⁺. Quá trình lấy đi electron làm thay đổi cấu trúc mạng tinh thể của bề mặt màng.
 - giai đoạn tiếp theo, khi bề mặt màng trong môi trường khí carbon dioxide, các nguyên tử oxy hấp thụ năng lượng từ khí dioxide làm tăng độ bền của màng tinh thể. Sự thay đổi độ bền này trong các giai đoạn tiếp theo như vậy khí carbon dioxide, độ bền của màng thay đổi càng nhiều, độ bền của màng càng cao.

Trong giai đoạn này, oxy hấp thụ thực hiện quá trình oxy hóa khử với các chất khí trong môi trường xung quanh. Tùy thuộc vào các chất khí khác nhau, phản ứng oxy hóa hấp thụ của chúng sẽ khác nhau. Các khí khi tiếp xúc với oxy hấp thụ sẽ lấy đi electron của màng, làm màng tinh thể bền vững.



Trong khí quyển có tính oxy hóa rút các electron của oxy hấp thụ, các oxy hấp thụ lấy đi electron của màng làm màng gốm bền vững.



🔗 Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất:

- **Nhiệt độ:** nhiệt độ làm ảnh hưởng đến các quá trình xảy ra trên bề mặt, các quá trình hấp thụ, giải hấp...

- **m:** các nhóm OH⁻ hay H⁺ có thể phản ứng với khí dioxide. Một khác biệt của màng trong môi trường khí dioxide, các oxy hấp thụ cũng có thể tiếp xúc với gốc OH⁻ làm tăng hay giảm độ bền của cảm biến. m có thể tạo ra các sai số cho phép đo, do đó trong quá trình lắp đặt cần kiểm soát cẩn thận.

- **Cấu trúc màng bọc chất hoặc cấu trúc màng xốp:**

+ độ dày của màng có cấu trúc xốp: thì quá trình hiệu suất khí quyển phụ thuộc vào độ dày của màng, độ dày của màng không cao, hiệu suất kém.

+ điện cực có cấu trúc xốp: ngoài bề mặt tác động oxi hóa phản ứng với khí dò thì còn có thêm hiện tượng khuếch tán, chuyển mạch của khí dò vào bên trong màng, tăng diện tích tiếp xúc màng với khí dò, làm nhạy hơn.

- **Điện cực màng**: kích thước có thể nhỏ hơn rất nhiều về diện tích:

Nếu kích thước nhỏ thì mức độ oxy hóa phản ứng trên bề mặt tăng lên, và lượng electron rút đi càng tăng, hình thành một vùng nghèo điện tử tiếp xúc. Nếu kích thước các hạt kích thước nano thì toàn bộ hiện tượng bên trong thực tế sẽ rút hết, lúc này bề mặt trở thành một đồng nhất, nhạy màng tăng lên đáng kể theo công thức:

$$= I_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right)$$

- **Sinh hoạt**:

tăng nhạy của bề mặt và tăng tính chọn lọc khí về điện tử, đồng thời đưa thêm vào bề mặt các kim loại quý.

Một vài chất pha gia cấu trúc màng SnO₂ làm tăng nhạy điện tử về khí dò:

Chất xúc tác	Khí dò	Chất xúc tác	Khí dò
CeO ₂	Methane	Os	CH ₄
La ₂ O ₃	CO ₂	Cd	H ₂
Pd	CO, CH ₄	Rh	Acetaldehyde
Pt	CO	Au	CO
Th ₂ O	CO, trimethylamine	Ag	H ₂ , H ₂ S, propane

III. Thực nghiệm chế tạo màng SnO₂ bằng phương pháp phun x Magnetron:

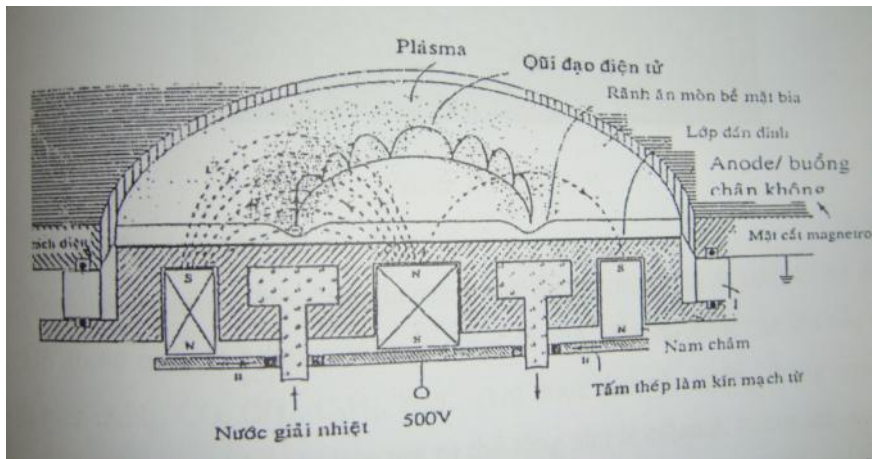
1) Điện cực màng SnO₂:

- Là màng mỏng trong suốt có tính truyền qua, độ bền nhiệt, bền hóa học, bền cơ học cao.
- Màng có cấu trúc tinh thể nhỏ hơn ưu tiên các mặt (110), (101), (211)
- Màng có cấu trúc xốp và độ gồ ghề cao
- Nhạy khí ethanol.

2) Thiết bị:

a) Chế tạo phun x Magnetron:

- Cấu tạo: hình gồm các bộ phận:
 - + Anode (vị trí đặt cathode màn hình): có thể đặt song song hoặc vuông góc với cathode
 - + Cathode (vị trí đặt màn hình và là bộ phận chịu nhiệt độ cao) có công suất âm từ 200V đến 500V
 - + Hệ nam châm (tốt nhất là nam châm) đặt phía sau cathode để từ trường khép kín. Từ trường này tạo nên do sự tích tụ của các nam châm bên ngoài với nam châm giữa và khép kín như một nam châm điện giữa các nam châm với nhau.
- Nguyên lý hoạt động:
 - + Khi thiết bị được cấp vào điện áp, màn hình trở thành cathode và trở thành anode
 - + Khi có điện áp bên trong mạch điện tử có tác động như điện trường và gia tốc cho các ion hoặc electron sắp bắn ra.
 - + Các ion dương di chuyển tác động của điện trường, từ trường phía cathode bắn vào bề mặt màn hình làm gia tăng điện trường trong khi điện trường E gia tốc cho các electron tăng và sinh ra từ trường B (do hệ nam châm tạo ra) đóng vai trò như một từ trường giam giữ, làm các electron tăng chuyển động trong vùng gần bề mặt cathode theo quỹ đạo cyclotron. Quỹ đạo này làm tăng thời gian sống của ion trên bề mặt khi nó gần anode.
 - + Trong lúc chuyển động, electron tăng tốc và va chạm với các nguyên tử, phân tử khí bên trong hình tạo ra các ion còn gọi là quá trình ion hóa.
 - + Quá trình di chuyển liên tục cho nên khi ion tăng sinh ra bằng lượng ion tái hợp, khi có quá trình phóng điện duy trì, khí phát sáng trên bề mặt màn hình, từ phóng điện gia tốc và dòng điện nhanh. Như ion có năng lượng cao sinh ra nhiều ion dương mang năng lượng lớn tác động vào bề mặt màn hình làm phát xạ điện tử và bắn ra các ion tăng tốc phóng điện duy trì. Lúc này khi thiết bị mất điện như dòng điện tăng lên đáng kể.

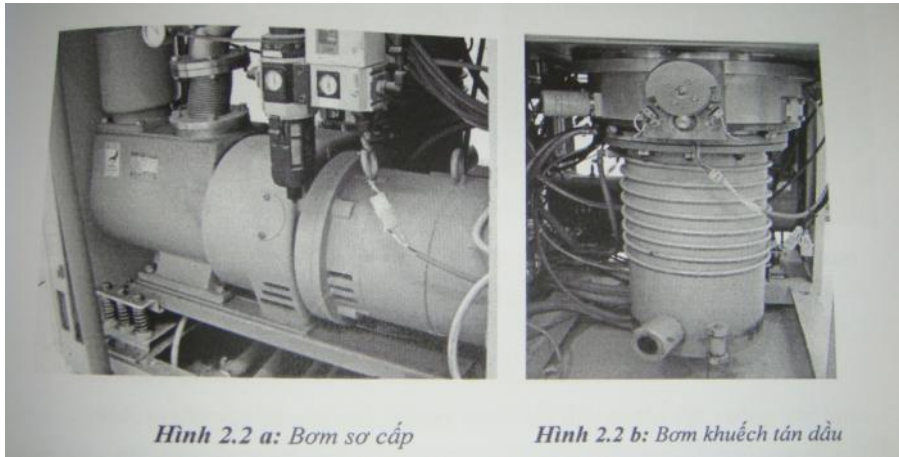


b) Thi t b :
H chân không g m:



Hình 2.1: Hệ chân không SH 450 hoàn chỉnh

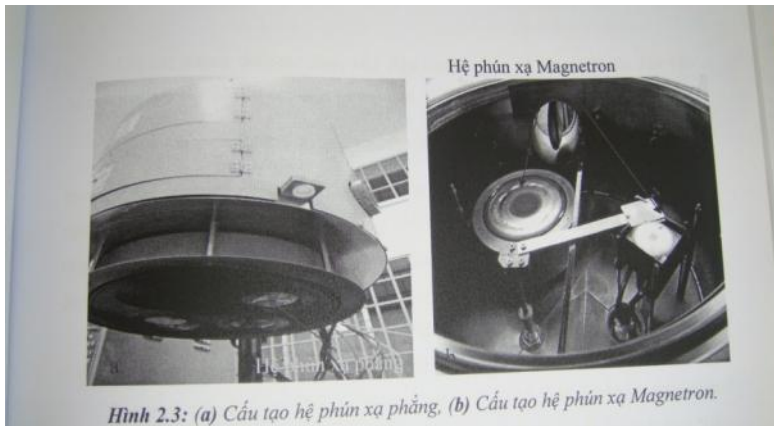
- B m s c p: t o môi tr ãng chân không ban ãu cho h ã, duy trì áp su t làm vi c cho b ãm khu ch tán.
 Công su t b ãm 1.5 kW, v ãn t c 760 lit/phút, v ãn t c quay 950 vòng/phút, áp su t t ãi h ãn 10^{-2} torr
- B m th c p: t o môi tr ãng chân không sâu cho h ã
 Dùng b ãm khu ch tán d ãu v ãi công su t 1.9 kW, v ãn t c hút 3000 lit/s, th ã tích ch ã d ãu 0.82 lít, áp su t t ãi h ãn $5 \cdot 10^{-7}$ torr



Hình 2.2 a: Bơm sơ cấp

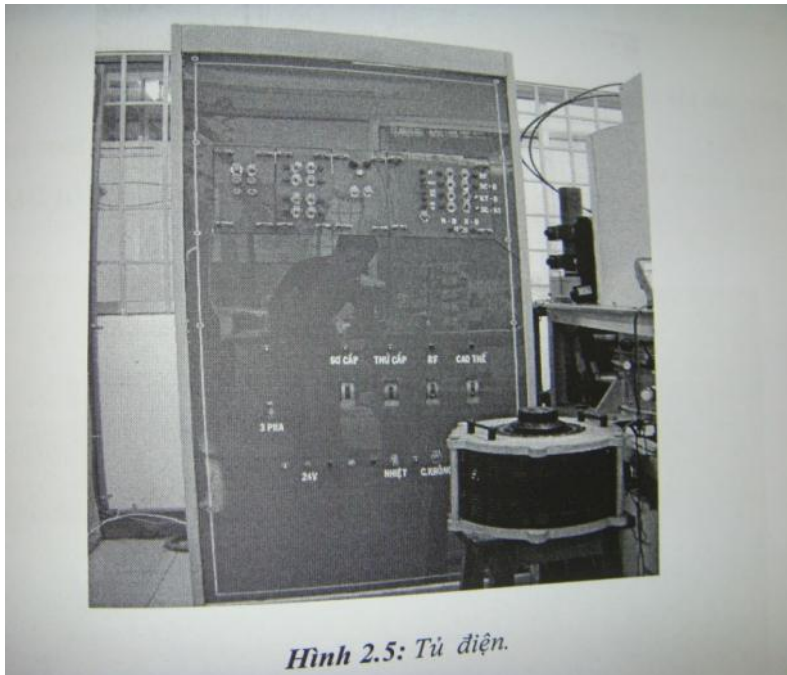
Hình 2.2 b: Bơm khuếch tán dầu

- Bùng chân không.
- Hệ phun xạ.



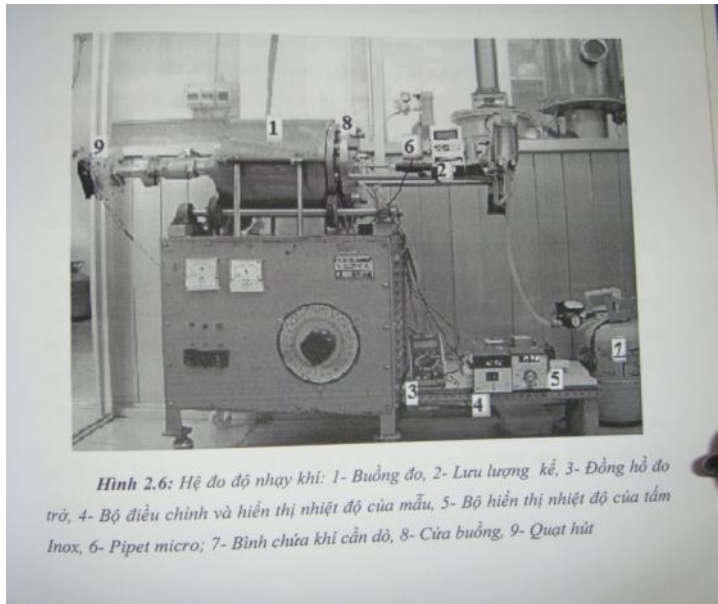
Hình 2.3: (a) Cấu tạo hệ phun xạ phẳng, (b) Cấu tạo hệ phun xạ Magnetron.

- Thiết bị khí chân không



Hình 2.5: Tủ điện.

- Hệ thống khí

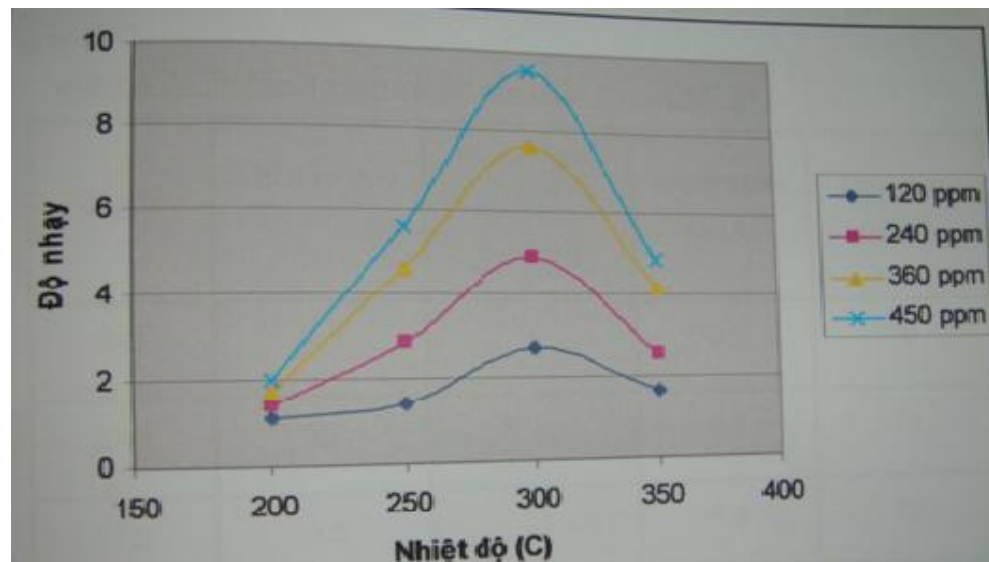


IV. Kết quả thực nghiệm

- Các mẫu SnO_2 có kích thước hạt có độ dày màng từ 120nm đến 500nm, kích thước hạt từ 5nm đến 12nm, mẫu được nung nóng ở nhiệt độ 350°C và trong 5 giờ sau đó tiến hành đo.
- Quá trình lắng đọng màng diễn ra ở áp suất 6mtorr, $I=0.3\text{A}$, tỉ lệ khí $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar}) = 0.5$, $t = 70$ phút.

1. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ nhạy của màng:

Tiến hành khảo sát nhiệt độ tới độ nhạy của màng tại các nhiệt độ 200°C, 250°C, 300°C



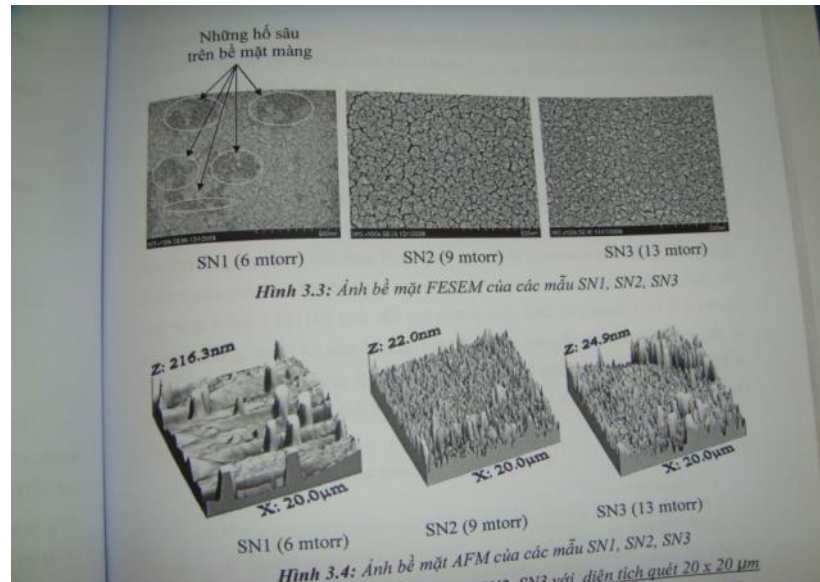
Kết quả khảo sát cho thấy:

- + 200°C-250°C: bề mặt hình thành chủ yếu là O²⁻ nên nhậy thụ p.
- + 300°C quá trình hình thành O⁻ chiếm ưu thế, nhậy màng tăng lên.
- + Nhiệt độ >300°C: quá trình giải hấp bắt đầu xảy ra, nhậy giảm.

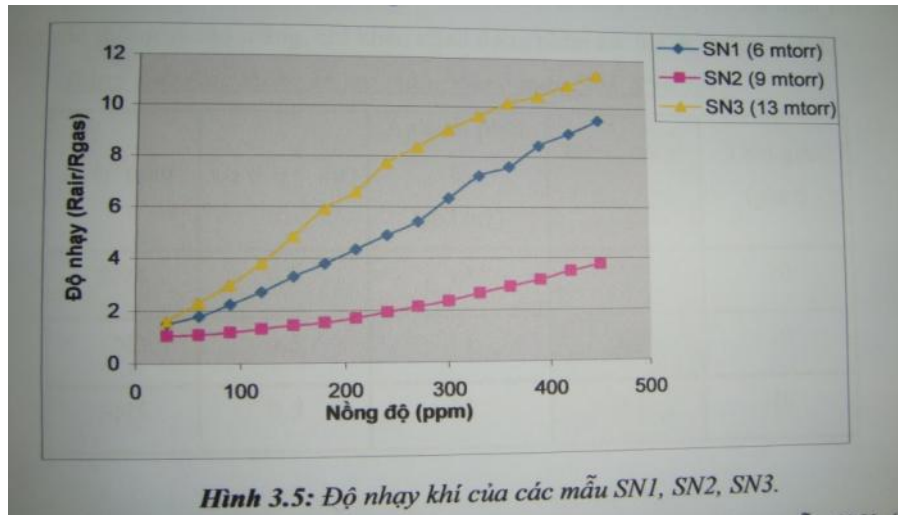
2. Ảnh hưởng của áp suất tới màng nhậy khí

Chọn khảo sát các áp suất khác nhau: 6 mtorr, 9 mtorr, 13 mtorr

+ Hình thái bề mặt



- Tại áp suất 6 mtorr trên bề mặt xuất hiện các vết lõm là các hố sâu bề mặt, nguyên nhân là do áp suất thấp, hút nước và ngưng tụ hơi nước do ít bốc hơi nên chúng dính kết lại với nhau dẫn đến màng có cấu trúc bó chặt. Những hố sâu trên bề mặt là do sự bắn phá của các ion, làm cho gồ ghề của bề mặt tăng lên.
 - Tại áp suất 9 mtorr, 13 mtorr màng ngưng tụ do hút nước có ngưng tụ hơi nước. Tuy nhiên màng 9 mtorr có lượng hơi nước lớn nên kích thước ảnh hưởng lớn.
- + **nhậy khí:**

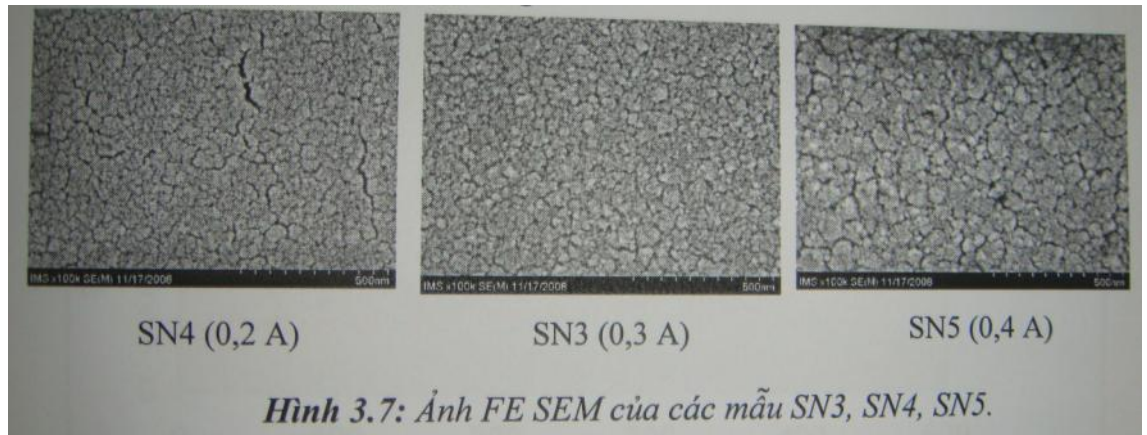


Hình 3.5: Độ nhạy khí của các mẫu SN1, SN2, SN3.

- Màng 13 mtorr nhạy khí hơn vì có kích thước cảm hoạt tính hơn so với các màng còn lại.
- Tuy nhiên màng 9 mtorr lại có độ nhạy kém hơn so với màng 6 mtorr do g g h c a màng 9 mtorr kém hơn.

3. **nh h ng c a th i gian phún x n nh y khí:**

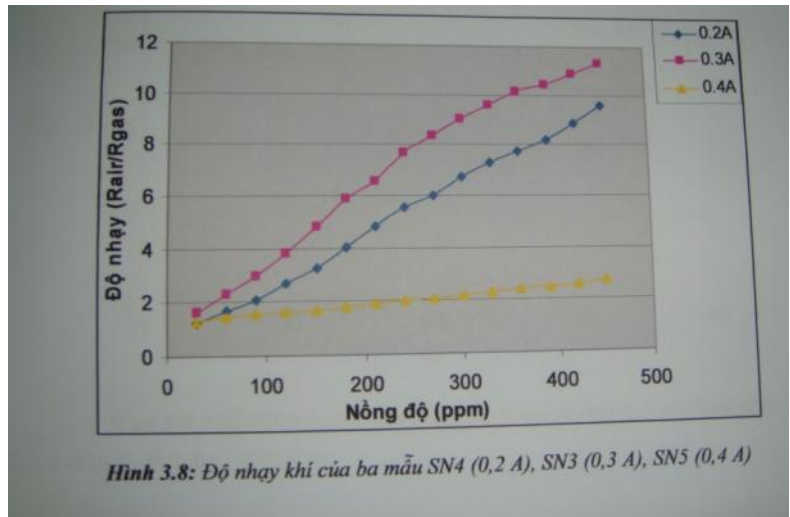
Kh o sát dòng phún x 0.3A, 0.2A, 0.4 A



Hình 3.7: Ảnh FE SEM của các mẫu SN3, SN4, SN5.

- Khi dòng phún x tăng thì kích thước cảm hoạt tính tăng dần, do khi tăng dòng phún x thì hạt n có năng lượng lớn nên kết t t l i cho cảm hoạt có kích thước lớn.

+ **nh y khí:**

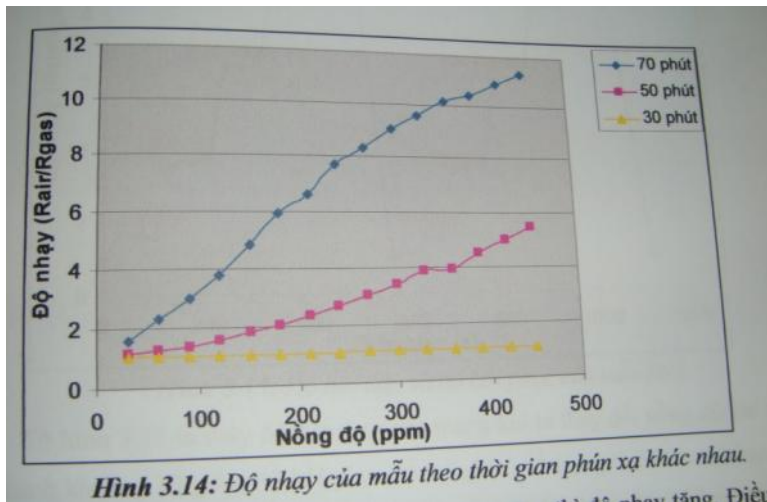


- Mẫu 0.3A có độ nhạy cao nhất
- Mẫu 0.4 A có độ nhạy kém nhất là do kích thước cảm hoạt lớn nhất
- Mẫu 0.2 A có độ nhạy thấp hơn so với 0.3A do trong quá trình phản ứng Sn bị ăn mòn bề mặt có nồng độ thấp, hạt Sn sẽ không ngưng tụ hoàn toàn vì Oxi, dẫn đến nguyên tố kim loại bị phân hủy thành nguyên tố kim loại bị oxy hóa, nên độ nhạy của 0.2A thấp hơn so với 0.3A.

4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến độ nhạy khí

Khảo sát thời gian từ 70 phút, 50 phút, 30 phút

- Khi thời gian phản ứng tăng thì độ nhạy tăng, vì khi nhiệt độ tăng dẫn đến cấu trúc màng dẫn điện nhạy, dẫn đến độ nhạy tăng.



5. Ngoài ra màng còn chứa những hạt kim loại khác để độ nhạy tăng.

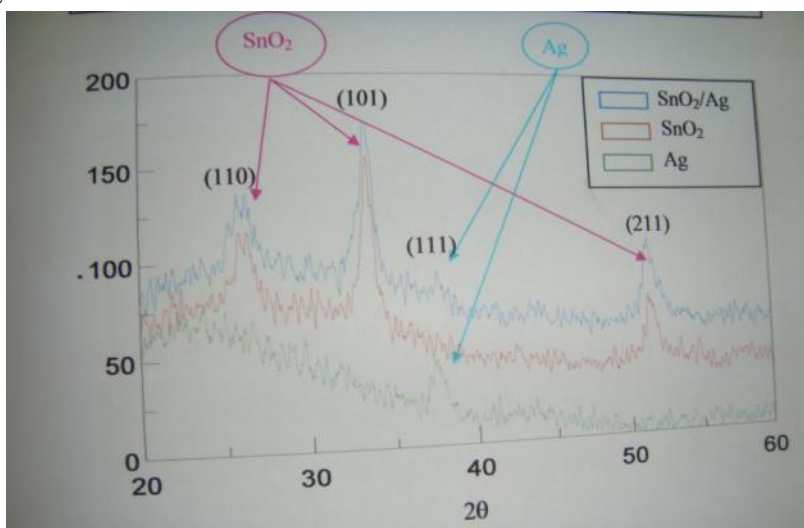
6. Ảnh hưởng của các cluster Ag thêm vào độ nhạy khí:

- Các cảm biến khí để phát hiện các oxit kim loại thì có khả năng nhạy với rất nhiều khí khác nhau (H_2 , CO , CH_4 , C_3H_8 , H_2S , NO , NO_2 , ethanol, methanol, acetone...). Vì để chọn một cảm biến nhạy với một loại khí nào đó và không nhạy với các khí còn lại thì đưa vào phương pháp tạo màng và tiếp xúc pha tạo vào màng.
- Để chế tạo màng SnO_2 để phát hiện phương pháp Magnetron sputtering cho nhạy khí dễ dàng nhất thì chọn ethanol cao. Khi thêm vào màng các hạt kim loại xúc tác thì bề mặt màng SnO_2 sẽ có tính chọn lọc với ethanol.

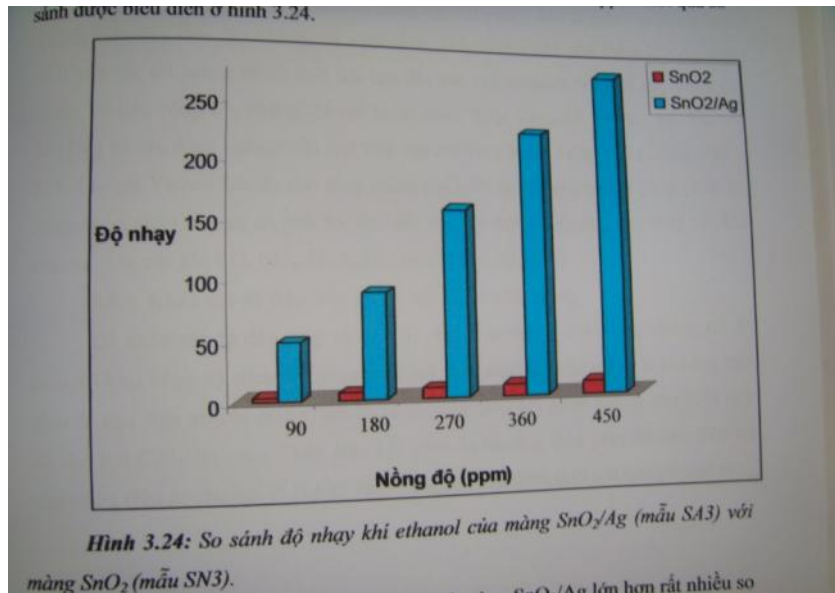
+ Cấu trúc màng SnO_2/Ag :

- Trên bề mặt màng SnO_2 để phân bố các cluster Ag phân bố đều trên bề mặt.

Phản nhiễu xạ tia X của mẫu SnO_2/Ag có xu hướng như pha (111) của Ag.



+ Nhạy khí ethanol của màng SnO_2/Ag so với màng SnO_2 :



nh y khí ethanol của SnO₂/Ag lớn hơn rất nhiều so với màng SnO₂.

Nguyên nhân làm cho màng SnO₂/Ag có độ nhạy lớn hơn là do các đặc tính nhạy khí của chúng khác nhau.

Màng SnO₂/Ag nhạy khí dựa trên cơ chế cân bằng mức Fermi của SnO₂ và mức Fermi của Ag và Ag⁺.

Trong đó màng SnO₂ nhạy khí dựa vào cơ chế hấp phụ ion O⁻ trên bề mặt SnO₂.

Khi pha thêm lớp Ag, độ nhạy khí ethanol tăng lên gấp 25 lần so với màng SnO₂ thuần.

V. Kết luận:

Màng SnO₂ được tổng hợp bằng phương pháp phun xạ Magnetron có độ nhạy lớn như sau:

- áp suất phun xạ 13 mtorr
- dòng phun xạ 0.3A
- thời gian phun xạ 70 phút
- khoảng cách bia là 7cm

Tăng độ nhạy của màng SnO₂ bằng cách pha thêm các cluster Ag, kết quả là độ nhạy tăng lên 25 lần so với màng thuần.

TÀI LI U THAM KH O:

1. *Ch t o màng SnO₂, SnO₂/Ag có tính nh y khí b ng ph ng pháp phún x Magnetron - lu n v n th c s Tr n Quang Trung.*
2. *T ng h p v t li u SiO₂ và SnO₂ – SiO₂ b ng ph ng pháp Sol Gel - lu n v n th c s Bùi Thanh S*