

Ảnh hưởng của độ dày lên tính chất màng mỏng InSb chế tạo bằng phương pháp lắng đọng laser xung trên đế Silic

Phạm Văn Thìn¹, Đỗ Thị Phương Dung², Nguyễn Vũ Tùng¹,
Trần Quang Đạt¹, Nguyễn Thành Nam¹, Nguyễn Văn Tuấn^{1*}

¹Khoa Hoá - Lý kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật quân sự;

²Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên.

*Email: tuannv@lqdtu.edu.vn

Nhận bài: 03/8/2022; Hoàn thiện: 16/10/2022; Chấp nhận đăng: 04/12/2022; Xuất bản: 28/12/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.84.2022.109-118>

TÓM TẮT

Vật liệu InSb hứa hẹn được ứng dụng rộng rãi trong các nhiệm vụ dân sự và đến quân sự, từ lĩnh vực từ học cho đến quang học. Bài báo này trình bày kết quả chế tạo và khảo sát xác định hình thái cấu trúc cùng một số thuộc tính của màng mỏng InSb khi độ dày thay đổi. Các màng mỏng InSb được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng laser xung (PLD) ở nhiệt độ 300 °C có độ dày thay đổi trong khoảng 150 nm - 2000 nm. Phép phân tích cấu trúc tinh thể (XRD) cho thấy màng mỏng kết tinh tốt ở tất cả các độ dày. Phép đo hiển vi lực nguyên tử (AFM) quan sát thấy sự tăng độ dày màng mỏng dẫn tới kích thước hạt tinh thể tăng lên (18 nm - 33 nm) và các hạt vi mô bao gồm nhiều hạt tinh thể. Ở độ dày màng mỏng < 500 nm, màng có độ nhám căn quân phương thấp (3 nm), và độ nhám này tăng lên (15 nm) khi độ dày màng ≥ 500 nm. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy tất cả các màng có cấu trúc liên tục, xếp chặt. Kết quả về cấu trúc tinh thể, hình thái vi mô được liên hệ để giải thích sự biến đổi tính chất quang của màng mỏng được chế tạo thông qua phép đo quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR).

Từ khoá: A₃B₅; Màng mỏng InSb; Phương pháp lắng đọng laser xung (PLD); Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR); Kính hiển vi lực nguyên tử AFM; Năng lượng vùng cấm.

1. GIỚI THIỆU

Ngày nay, quang trở được sử dụng rất rộng rãi trong mọi lĩnh vực của đời sống từ dân sự cho đến quân sự, ví dụ như cảm biến ánh sáng, cảm biến bật/tắt đèn đường, cảm biến trong hệ giám sát nhịp tim cho tới các cảm biến quang học sử dụng trên các tên lửa tự dẫn, ... Quang trở là loại điện trở có khả năng thay đổi trở kháng khi có ánh sáng chiếu vào, và chúng có thành phần chính từ vật liệu bán dẫn nhạy quang. Các loại vật liệu bán dẫn phổ biến hiện nay có thể kể đến là GaAs, CdTe, GaP, InGaAlP, InGaN, GaN (với năng lượng vùng cấm E_g từ 1,4 eV đến 3,4 eV), hay các vật liệu bán dẫn khác có năng lượng vùng cấm hẹp hơn như InSb, PbS. Trong một số ứng dụng đặc thù trong quân sự, vật liệu InSb được định hướng sử dụng rộng rãi do có tiềm năng ứng dụng lớn trong các cảm biến hồng ngoại và các thiết bị tốc độ cao dựa vào năng lượng vùng cấm hẹp (~0,18 eV ở nhiệt độ phòng) [1, 2]. Trong số các vật liệu bán dẫn nhóm III-V, InSb thể hiện tính chất bán dẫn của cả loại p và loại n , có cấu trúc đa tinh thể, và nóng chảy ở nhiệt độ khoảng 525 °C. Với vật liệu InSb loại n , các điện tử dẫn có độ linh động cao, cỡ 80000 cm².V⁻¹.s⁻¹ do khối lượng hiệu dụng nhỏ. Trong khi đó vật liệu InSb loại p , các lỗ trống có độ linh động thấp hơn, cỡ 1250 cm².V⁻¹.s⁻¹. Độ linh động cao của các hạt tải điện làm cho vật liệu InSb được sử dụng trong các thiết bị cảm biến từ trường hoạt động dựa trên hiệu ứng Hall, hiệu ứng từ điện trở [3]. Các cảm biến hồng ngoại dựa trên vật liệu InSb rất nhạy trong khoảng 3 μm - 5 μm [4].

Cho tới hiện tại, hầu hết các công bố khoa học liên quan tới màng mỏng InSb thường được chế tạo bởi các kỹ thuật lắng đọng vật liệu khác nhau như bốc bay chùm phân tử (MBE) [5], bốc bay pha hơi hóa học vật liệu hữu cơ kim loại (MOCVD) [6, 7] hay các phương pháp bốc bay khác như bốc bay nhiệt, hoặc phun xạ [8-10]. Tuy nhiên, các phương pháp trên đòi hỏi việc chuẩn bị tiền chất, loại đế, điều kiện chế tạo rất phức tạp, cũng như đòi hỏi việc kiểm soát rất tốt

các điều kiện chế tạo. Trong khi đó, phương pháp bốc bay vật lý lắng đọng laser xung (PLD, Pulsed Laser Deposition) thể hiện nhiều ưu điểm vượt trội trong việc chế tạo vật liệu có cấu trúc phức tạp, do PLD cho phép (i) chuyển đổi tỷ lệ tương đương từ bia vật liệu nguồn tới đế để màng mọc lên [11]; (ii) dễ dàng điều khiển các thông số nhiệt độ đế, áp suất tạo mẫu, loại đế sử dụng, độ dày màng,...; (iii) không cần xử lý tiền chất, tiết kiệm vật liệu, ... Tuy nhiên, các công bố về màng mỏng InSb chế tạo bằng phương pháp PLD hiện còn rất hạn chế [12, 13]. Do vậy, để làm phong phú hơn nữa phương pháp chế tạo và hướng tới chế tạo cảm biến dựa trên vật liệu InSb, bài cáo này sẽ trình bày tính chất (cấu trúc tinh thể, cấu trúc vi mô, tính chất quang) của màng InSb được chế tạo bằng phương pháp PLD với các độ dày (150 nm - 2000 nm), áp suất chế tạo trong môi trường khí Ar ở 2×10^{-2} mbar ở nhiệt độ tạo mẫu tốt nhất (300 °C) [14].

2. THỰC NGHIỆM

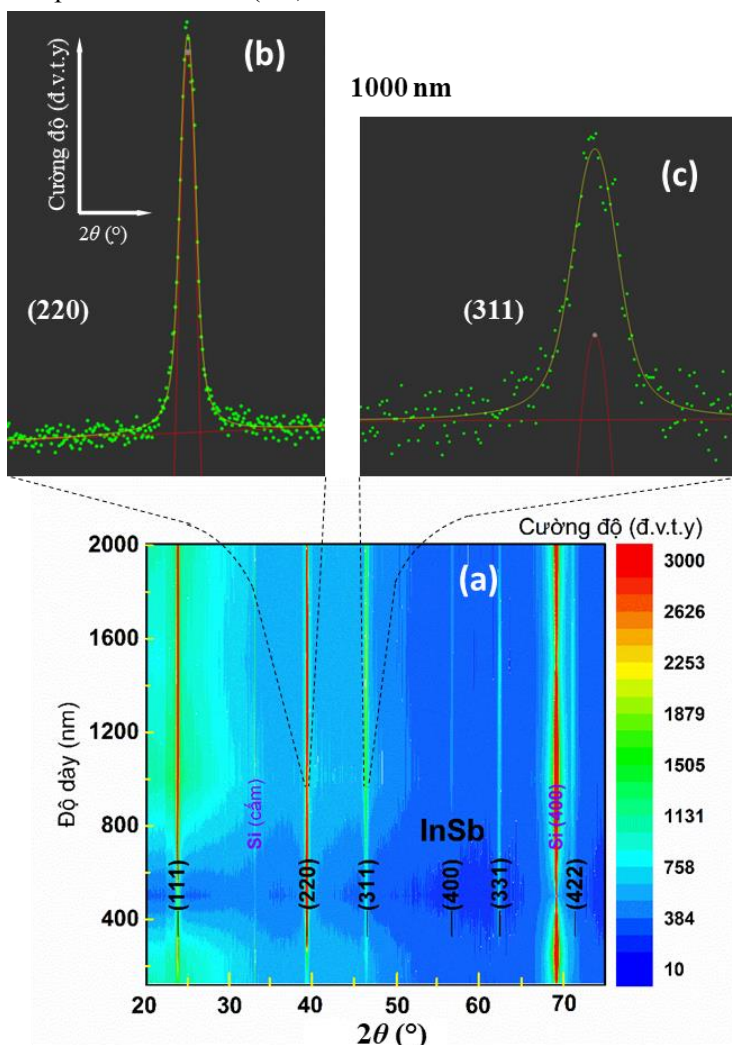
Màng mỏng đơn lớp InSb có độ dày từ 150 nm - 2000 nm, được chế tạo trên đế Si/SiO₂, tại 300°C trong môi trường khí Ar 2×10^{-2} mbar. Hệ tạo màng mỏng có cấu tạo chính gồm một buồng chân không cao (có thể đạt tới 1×10^{-8} mbar) bằng cách sử dụng hệ thống bơm chân không sơ cấp, cùng với bơm phân tử thứ cấp. Hệ tạo laser IPEX 742 (hãng LightMachinery) có bước sóng ngắn 248 nm, độ rộng xung 25 ns. Bia vật liệu có độ tinh khiết cao ~99,999% được cung cấp bởi hãng Neyco - Pháp. Màng đơn lớp InSb được tạo ở tần số 5 Hz, với mật độ năng lượng bốc bay của chùm laser trên bia InSb vào cỡ ~ 2 J.cm⁻². Trong quá trình chế tạo màng mỏng, đế được đốt nóng từ phía sau nhờ một đèn halogen với nhiệt độ có thể lên đến 800 °C [14, 15]. Khí Ar được đưa vào buồng tạo mẫu trước khi đốt nóng để nhằm duy trì sự ổn định của nhiệt độ đế, và được duy trì trong suốt quá trình tạo màng. Hệ bia - đế được đặt đối xứng và cách nhau 4 cm. Chùm tia laser từ IPEX 742 đi qua một hệ quang học và hội tụ trên bia vật liệu để bốc thông qua một thấu kính hội tụ. Bia vật liệu trước khi được cho vào buồng chân không cao sẽ được xử lý để loại bỏ tạp chất trên bề mặt bia và tiếp tục được làm sạch bằng chùm laser hội tụ với khoảng 10000 xung. Chiều dày của lớp màng mỏng được điều khiển bằng cách kiểm soát số xung laser lên vật liệu, trung bình 10000 xung laser sẽ tạo ra lớp màng mỏng dày 1 μm được lắng đọng trên đế Si. Độ dày màng mỏng được kiểm chứng lại bằng các phép đo thực nghiệm trên thiết bị SEM, với sai số so với thông số đầu vào nhỏ hơn 2%.

Đế silicon được oxy hóa (SiO₂) lên đến 100 nm, được cắt thành các miếng có kích thước 1,5 mm × 1,5 mm, sau đó được làm sạch theo các bước của tiêu chuẩn phòng sạch. Các bước này bao gồm rung, rửa trong bể rung siêu âm trong 5 phút với lần lượt các dung dịch aceton, ethanol, và nước cất. Đế sau đó được làm khô, sạch trước khi cho vào buồng tạo mẫu nhờ dòng khí Ar áp suất cao. Để đảm bảo độ đồng nhất cho bia được chế tạo và tránh hiệu ứng tạo giọt trên màng mỏng, cả đế và bia đều được gắn trên các hệ chuyển động quay với tốc độ tương ứng là 5 vòng/phút và 10 vòng/phút. Cấu trúc tinh thể được khảo sát thông qua phép đo nhiễu xạ tia X được thực hiện bởi máy Bruker D8 ADVANCE có nguồn bức xạ tia X Cu-K_α với bước sóng $\lambda = 0,154$ nm. Máy nhiễu xạ tia X được trang bị thêm một màng lọc hội tụ đơn sắc K_{α1} và cảm biến LynxEye, kiểu A17-B60. Dữ liệu nhiễu xạ tia X sau khi đo đạc được xử lý bằng phần mềm chuyên dụng DIFFRAC.EVA. Tính chất về cấu trúc vi mô bề mặt được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét SEM-LEO 1530VP GEMINI, và kính hiển vi lực nguyên tử AFM-Dimension Icon BRUKER. Cấu trúc tinh thể và hình thái vi mô được liên hệ với tính chất quang của màng mỏng. Tính chất quang được khảo sát thông qua quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR-Nicolet 6700 Thermo Fisher. Tất cả các phép đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1a đưa ra giản đồ nhiễu xạ tia X (2θ trong khoảng từ 20° đến 75°) dạng thác nước của sáu màng mỏng InSb (150 nm, 250 nm, 500 nm, 1000 nm, 1500 nm, và 2000 nm). Trong sáu mẫu màng mỏng được khảo sát, ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc thù có cường độ rất lớn từ đế Si (ở

gần 34° và 69°) còn có các đỉnh đặc trưng của màng InSb với cấu trúc tinh thể giả kẽm cấu trúc lập phương tâm mặt, thuộc nhóm không gian $\overline{F43m}$ (số 216). Chỉ số Miller (hkl) của cấu trúc lập phương tâm mặt được đánh số màu đen trong hình 1, cùng với vị trí góc tương ứng với đoạn đường thẳng màu đen phía dưới chỉ số (hkl).

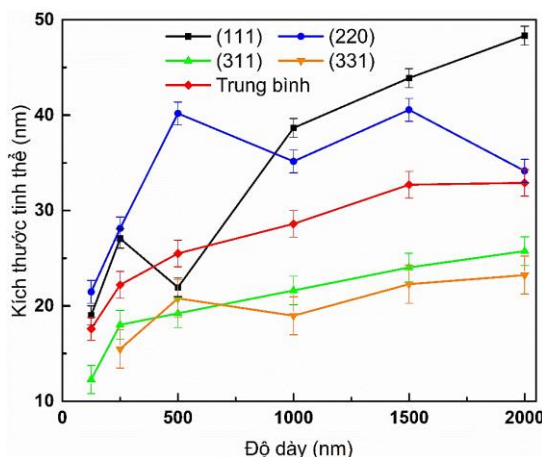


Hình 1. (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X (dạng thác nước) của các mẫu màng InSb với độ dày khác nhau từ 150 nm đến 2000 nm, mọc trên đế Si/SiO₂ trong môi trường khí Ar ở áp suất 2×10^{-2} mbar và tại nhiệt độ 300°C .

Hình phóng to phía trên thể hiện đường cong fitted (màu vàng) với hàm số Voigt cùng đường nền (màu đỏ) tại đỉnh nhiễu xạ: (b) (220) và (c) (311) của mẫu màng dày 1000 nm.

Giản đồ dạng thác nước cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của màng mỏng InSb có cường độ đỉnh nhiễu xạ lớn nhất ở các đỉnh (111) và (220) tương ứng với góc nhiễu xạ 2θ ở 23° và 39° , và cường độ thấp hơn đáng kể ở các đỉnh còn lại gồm (311), (440), (331), và (422). Ưu thế vượt trội về cường độ đỉnh nhiễu xạ ở đỉnh (111) và (220) so với các đỉnh còn lại cho thấy rằng, thành phần màng mỏng chứa các tinh thể kết tinh theo hướng (111) và (220) chiếm đa số. Ở mẫu có độ dày mỏng (150 nm), cường độ đỉnh nhiễu xạ tương đối của màng InSb và đế Si (400) (được dùng để làm tham chiếu) – $I_{\text{InSb}}/I_{\text{Si}}$ thấp hơn so với các mẫu màng còn lại. Tỷ số $I_{\text{InSb}}/I_{\text{Si}}$ tăng lên khi độ dày màng tăng. Điều đó phù hợp với các tính toán lý thuyết khi cường độ đỉnh nhiễu xạ tỷ lệ với lượng vật liệu kết tinh có trong màng [16, 17]. Rõ ràng rằng, khi độ dày màng tăng thì lượng vật

liệu kết tinh cũng tăng theo. Hơn nữa, các đỉnh nhiễu xạ (400) và (422) bắt đầu xuất hiện ở các màng mỏng ≥ 1000 nm. Sự xuất hiện của các của các đỉnh này chứng tỏ màng mỏng InSb có độ dày lớn hình thành cấu trúc đa tinh thể mạnh hơn so với màng mỏng có độ dày nhỏ. Tỷ số cường độ đỉnh nhiễu xạ (111) và (220) so với tín hiệu nền, cũng như tỷ số tỷ đối về cường độ đỉnh nhiễu xạ $I_{(220)}/I_{(111)}$ phụ thuộc mạnh mẽ vào độ dày màng mỏng được chế tạo. Cụ thể, tỷ số $I_{(220)}/I_{(111)}$ tăng dần từ $\sim 0,7$ ở mẫu màng dày 150 nm và đạt giá trị lớn nhất $\sim 8,5$ ở mẫu dày 500 nm, sau đó giảm dần về $\sim 0,32$ ở mẫu màng dày 2000 nm. Các tỷ số này cho thấy tinh thể kết tinh tốt nhất với định hướng (111) và (220) ở độ dày màng cỡ 500 nm.



Hình 2. Sự phụ thuộc của kích thước tinh thể, ứng với các đỉnh nhiễu xạ, như một hàm số của độ dày màng mỏng, chế tạo ở 300 °C và trên đế Si trong môi trường khí Ar ở áp suất 2×10^{-2} mbar.

Để đánh giá các thông số về độ kết tinh của mẫu màng được chế tạo, kích thước tinh thể D thường được sử dụng. Kích thước tinh thể D được tính toán dựa vào phương trình Scherrer trong phép đo nhiễu xạ tia X [16, 17]:

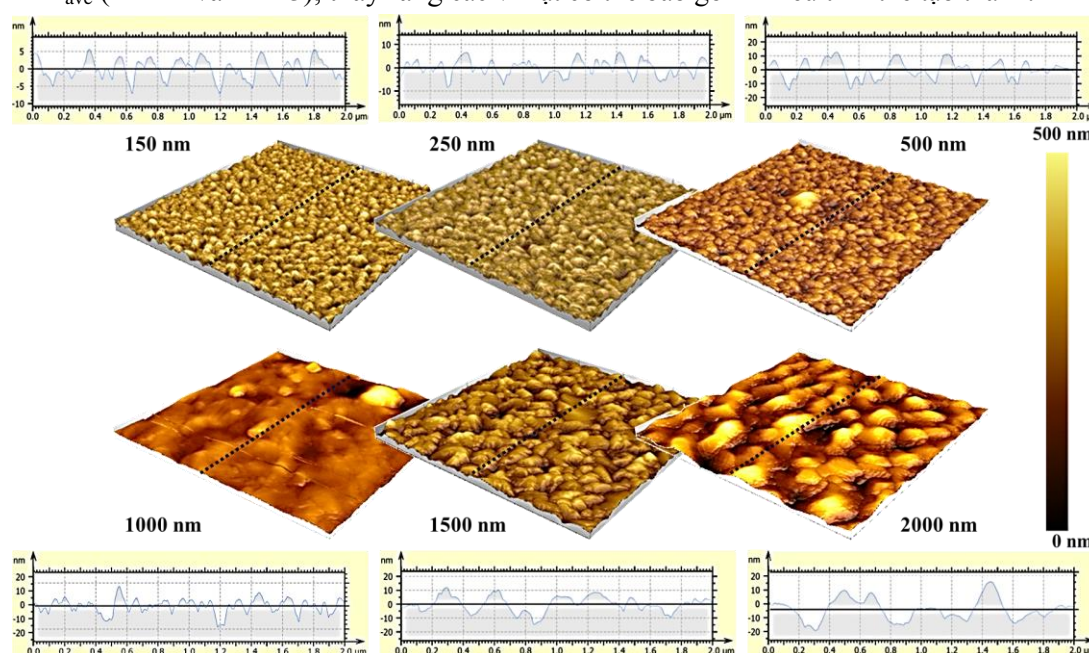
$$D = \frac{K\lambda}{\varepsilon_c \cos \theta} \quad (1)$$

Trong đó K là hệ số hình dạng (không có thứ nguyên) được lấy bằng 0,9, λ là bước sóng chùm tia X chiếu tới, ε_c là độ mở rộng sau hiệu chỉnh liên quan tới độ rộng bán cực đại, θ là góc nhiễu xạ Bragg. Các bước tính toán ε_c được miêu tả chi tiết ở tài liệu tham khảo [14, 15]. Hình 1b và hình 1c miêu tả quá trình fit số liệu đo nhiễu xạ tia X thực nghiệm với hàm số Voigt, ở hai đỉnh nhiễu xạ tiêu biểu (220) và (311) với mẫu màng dày 1000 nm. Thông qua cách fit như trên, sẽ thu được góc nhiễu xạ θ và ε_c , từ đó sẽ tính được kích thước tinh thể.

Sự thay đổi của kích thước tinh thể D , ứng với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của màng mỏng InSb, theo độ dày màng mỏng được miêu tả trên hình 2. Ứng với tất cả các đỉnh nhiễu xạ được xét, giá trị của D đều tăng theo chiều dày màng mỏng InSb. Kích thước tinh thể trung bình - D_{ave} (đường màu đỏ) được lấy bằng cách tính trung bình kích thước tinh thể ứng với bốn đỉnh nhiễu xạ được xét. D_{ave} nhỏ nhất ~ 18 nm ở màng dày 150 nm, tăng dần theo chiều dày màng, và đạt giá trị ~ 33 nm ở màng dày 2000 nm. Độ lớn của D và D_{ave} nhỏ hơn chiều dày màng, được ngoại suy bên trên phù hợp với tính toán lý thuyết khi phép đo nhiễu xạ tia X được thực hiện với màng mỏng.

Ảnh AFM ba chiều về cấu trúc vi mô bề mặt kích thước $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ và cấu trúc vi mô bề mặt theo đường cắt ngang (nét đứt, màu đen) như một hàm số của độ dày màng mỏng được đưa ra ở hình 3. Ảnh AFM ba chiều cho thấy màng mỏng chế tạo được có cấu trúc liên tục được tạo thành từ các hạt nhỏ, mịn, và phân bố đồng đều trên suốt toàn bộ bề mặt mẫu. Ảnh AFM theo đường cắt ngang cho thấy kích thước của các vi hạt lớn dần lên theo độ dày màng mỏng. Cụ thể, với màng mỏng có độ dày nhỏ nhất 150 nm, các vi hạt có kích thước phổ biến trong khoảng 20 nm - 100

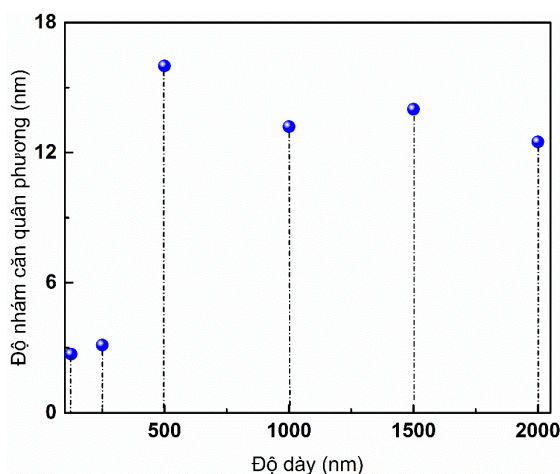
nm, trong khi đó màng có độ dày lớn nhất 2000 nm có cấu tạo gồm các vi hạt lớn hơn với kích thước lên đến 500 nm. Sự phát triển về mặt kích thước của các vi hạt được giải thích dựa vào cơ chế Ostwald Ripening [18]. Theo cơ chế này, các hạt to sẽ trở lên to hơn, và các hạt nhỏ thì ngược lại sẽ trở lên nhỏ hơn. Cơ chế Ostwald Ripening có thể được giải thích dựa trên hiện tượng cực tiểu năng lượng (cân bằng năng lượng nội tại của hệ màng và năng lượng nhiệt do đèn halogen cung cấp). Trong trường hợp này, sau khi các nguyên tử (In, Sb)/phân tử (InSb) từ trong chùm plasma (do chùm tia laser bốc bay vật liệu bia) đến để Si được đốt nóng và gắn ở phía đối diện, các nguyên tử/phân tử này sẽ tìm vị trí năng lượng cực tiểu để lắng đọng trên đế và tạo thành màng với cấu trúc vi hạt. Khi độ dày màng mỏng tăng lên và do nhiệt độ tương đối cao (300 °C so với nhiệt độ nóng chảy 525 °C), các nguyên tử/phân tử sẽ tiếp tục tìm đến vị trí có năng lượng cực tiểu nhỏ hơn xếp chồng lên các nguyên tử/phân tử đã đến để trước đó. Kết quả là tạo ra cấu trúc vi hạt với kích thước lớn hơn ở các màng dày. Hơn nữa, khi so sánh với kích thước tinh thể trung bình D_{ave} (hình 2 và hình 3), thấy rằng các vi hạt có thể bao gồm nhiều tinh thể tạo thành.



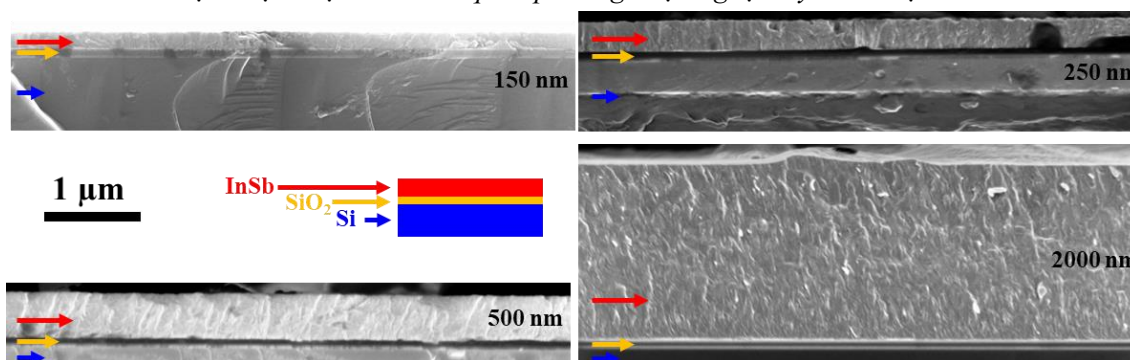
Hình 3. Cấu trúc vi mô bề mặt và các tính chất liên quan của các màng mỏng có độ dày biến đổi được thực hiện bởi thiết bị AFM. Kích thước ảnh vi mô được khảo sát là $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

Độ nhám căn quân phương ($\sqrt{\frac{1}{n} \sum x_i^2}$, với n là số vị trí lấy mẫu tương ứng với giá trị đỉnh của vi hạt) được tính toán từ phép đo AFM, như một hàm số của độ dày màng mỏng được chỉ ra ở hình 4. Ở những màng mỏng (< 500 nm), độ nhám căn quân phương có giá trị (~ 3 nm) nhỏ hơn rất nhiều so với các màng dày hơn (~ 15 nm). Lưu ý rằng, độ nhám căn quân phương đạt giá trị lớn nhất ứng với mẫu màng có độ dày 500 nm, sau đó suy giảm không đáng kể về giá trị ~ 12 nm đối với màng dày 2000 nm. Độ nhám căn quân phương này có thể liên quan chặt chẽ tới độ kết tinh của vật liệu (đã được chỉ ra ở hình 1).

Mặt cắt ngang của một số mẫu màng mỏng điển hình được chỉ ra trên hình 5. Lưu ý, các màng mỏng InSb được cắt ra bằng bút có đầu kim cương, từ mặt sau của đế silic. Rõ ràng rằng, màng mỏng có cấu trúc liên tục, phù hợp với quan sát thực nghiệm thông qua cấu trúc vi mô bề mặt (hình 3). Hình 5 chỉ rõ cấu trúc đơn lớp InSb của màng mỏng được chế tạo, xếp chồng lên lớp SiO_2 dày ~ 100 nm và đế Si. Các màng mỏng với độ dày khác nhau có chung cấu trúc liên tục xếp chặt mà không có sự khác biệt đáng kể nào.



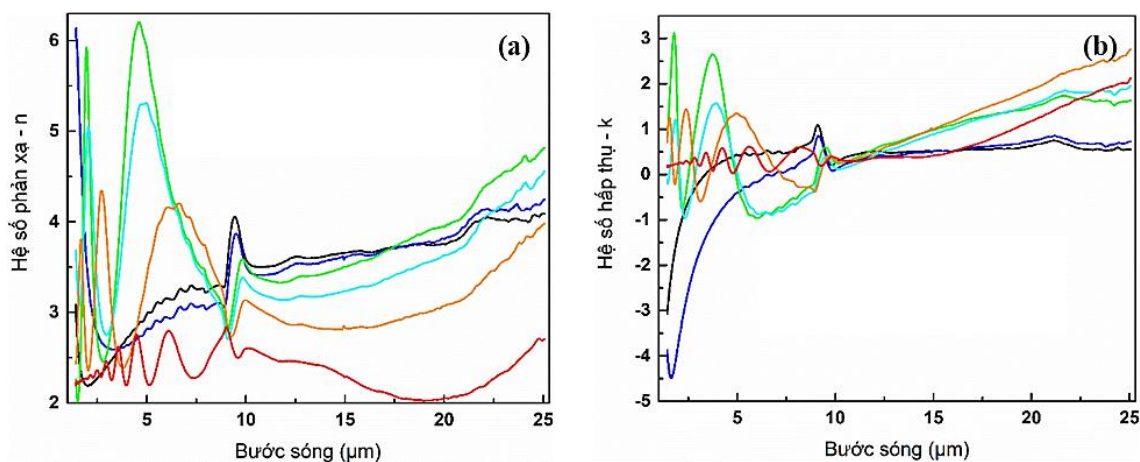
Hình 4. Sự phụ thuộc của độ nhám căn quân phương bề mặt vào độ dày màng mỏng chế tạo được. Độ nhám căn quân phương được ngoại suy từ dữ liệu AFM.



Hình 5. Cấu trúc vi mô theo phương chiều dày của màng mỏng chế tạo được có độ dày biến đổi. Thang đo của các ảnh SEM là 1 μm .

Một trong những tính chất rất quan trọng của màng mỏng InSb là tính chất quang. Tính chất quang của màng mỏng InSb được thực hiện thông qua phép đo FTIR được chỉ ra gián tiếp trên hình 6a và hình 6b, thông qua hệ số phản xạ - n , hệ số hấp thụ - k , là các hệ số được ngoại suy từ thành phần phản xạ - P_X và hấp thụ - H_T của màng mỏng InSb chế tạo được. Lưu ý, hệ số n và k được rút ra từ hệ thức Kramers-Kronig thông qua phần mềm tính toán tự động tích hợp trên thiết bị FTIR [14, 19]. Sự phụ thuộc của thành phần n và k theo bước sóng bức xạ chiếu tới, của các màng mỏng dày > 500 nm có dạng dao động tắt dần so với các màng mỏng còn lại. Dạng dao động trên được giải thích là do hiện tượng giao thoa dạng bản mỏng có hai biên lần lượt mà hai lớp ngăn cách màng mỏng - không khí và màng mỏng - đế [20]. Hơn nữa, các màng mỏng có độ dày lớn bị phản xạ ít hơn hay bị hấp thụ nhiều hơn so với các màng mỏng có độ dày bé (< 500 nm). Điều này phù hợp với dữ liệu độ nhám căn quân phương (hình 4) và cấu trúc vi mô bề mặt (hình 3) cũng như cấu trúc tinh thể của các màng mỏng (hình 1).

Hệ số phản xạ trong các mẫu màng mỏng lớn hơn so với mẫu màng dày, và ngược lại đối với hệ số hấp thụ. Sự tăng cường hệ số phản xạ trong các màng mỏng có độ dày nhỏ có thể liên quan tới cơ chế Claussius - Mossotti [19, 21, 22]. Claussius - Mossotti chỉ ra rằng hệ số n tỷ lệ thuận với việc tăng cường mật độ màng mỏng. Kết quả ngoại suy trên phù hợp với các quan sát thực nghiệm từ ảnh AFM và cơ chế Ostwald Ripening. Cụ thể, độ nhám bề mặt căn quân phương thấp do các vi hạt có kích thước nhỏ, dẫn đến xác suất điện đầy của các nguyên tử (In và Sb)/phân tử (InSb) vào các vị trí trống trên màng mỏng cao hơn so với màng mỏng có độ nhám căn quân phương lớn.



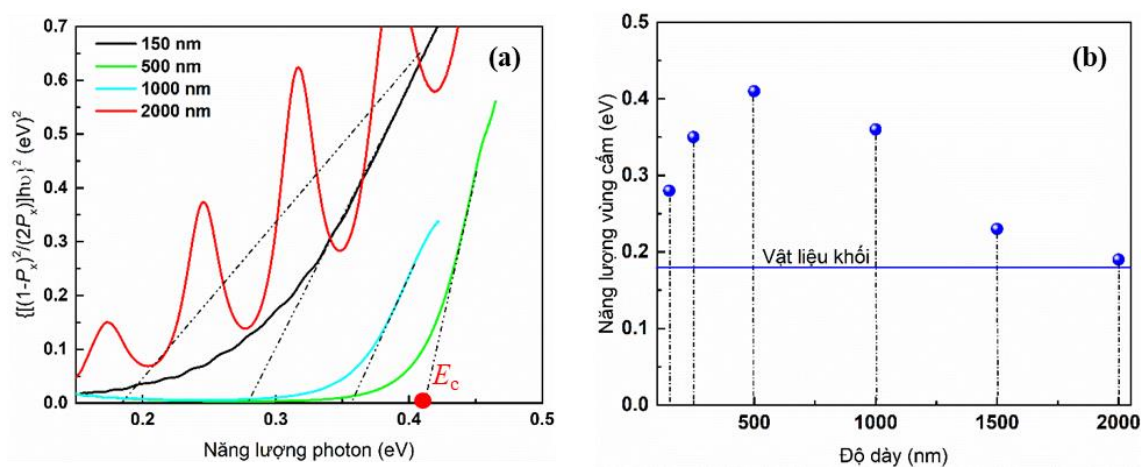
Hình 6. Sự phụ thuộc của hệ số phản xạ - n (a) và hệ số hấp thụ - k (b) vào bước sóng của bức xạ chiếu tới từ $2 \mu\text{m}$ đến $25 \mu\text{m}$, của các màng mỏng InSb được chế tạo.

Để có thông tin sâu hơn nữa về cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu bán dẫn dạng màng, các thông tin về năng lượng vùng cấm cũng được ngoại suy từ thành phần P_X và H_T . Mô hình Kudelka - Munk cho phép biểu diễn sự phụ thuộc của năng lượng của bức xạ photon chiếu tới và năng lượng vùng cấm - E_c của màng mỏng chế tạo được từ phép đo FTIR thông qua phương trình sau [14, 23]:

$$\left(\frac{(1 - P_X)^2}{2P_X} hf \right)^n = a(hf - E_c) \quad (2)$$

với h là hằng số Planck ($6,625 \times 10^{-34}$ J.s), f là tần số của bức xạ chiếu tới, n là chỉ số liên quan tới quá trình hấp thụ quang (trong vật liệu InSb thì $n = 2$ [24]), a là hằng số, E_c là năng lượng vùng cấm của vật liệu. Đồ thị Tauc biểu diễn phương trình (2) cho phép ngoại suy giá trị E_c . Giả sử đồ Tauc của một số màng đặc trưng và các bước ngoại suy E_c được chỉ ra trong hình 7a. Bằng cách kẻ đường tiếp tuyến với đoạn cong nhất trên đồ thị Tauc ứng với từng màng mỏng, và giao tuyến của đường tiếp tuyến với trục hoành chính là giá trị E_c cần tìm.

Hình 7b chỉ ra sự phụ thuộc của năng lượng vùng cấm như một hàm số của độ dày màng mỏng. giá trị E_c tăng dần từ $\sim 0,28$ eV ở màng mỏng 150 nm, tăng lên đến giá trị lớn nhất $\sim 0,41$ eV ở màng mỏng 500 nm, và sau đó giảm dần về $\sim 0,19$ eV ở màng mỏng 2000 nm. Đối với màng mỏng dày > 1000 nm, E_c tiến tới giá trị 0,18 của vật liệu khối [1, 2]. Điều đó gợi ý rằng, khi màng mỏng rất dày (~ 2000 nm) tính chất quang của màng mỏng gần như vật liệu khối (về năng lượng vùng cấm), trong khi đó, các màng mỏng hơn có thể cải thiện lên hơn hai lần. Các giá trị E_c ngoại suy được với các mẫu màng ở đây đều thấp hơn so với mẫu màng chế tạo theo phương pháp điện hóa 0,53 eV [1]. Tuy nhiên, các giá trị E_c trong các mẫu màng mỏng trong công trình này tốt hơn giá trị $\sim 0,2$ eV của các mẫu có độ dày tương đương (> 500 nm) được chế tạo theo phương pháp bốc bay chùm điện tử [25]. Điều này có thể được giải thích khi xét đến động năng của các nguyên tử/phân tử In(Sb) trong chùm plasma, thường lớn ~ 100 eV, trước khi lắng đọng trên đế [26]. Đối với màng mỏng dày < 500 nm, sự tăng cường E_c so với vật liệu khối được giải thích do hình thành các hạt nano tinh thể và đã được thảo luận ở tài liệu số [27]. Hơn nữa, giá trị E_c ngoại suy được ở các mẫu màng mỏng đều lớn hơn giá trị E_c của vật liệu khối. Điều này có thể giải thích được dựa vào hiệu ứng giam cầm lượng tử [14, 28, 29] và dịch chuyển Burstein - Moss [30] liên quan tới khối lượng hiệu dụng của các điện tử và khối lượng rút gọn của exciton [14], cũng như có thể mật thiết tới kích thước vi hạt, độ nhám căn quân phương, và độ kết tinh theo các định hướng kết tinh ưu tiên (220) như đã được chỉ ra ở những biện giải phía trên.



Hình 7. (a) Giảm độ Tauc của một số màng được chế tạo, và phương pháp ngoại suy năng lượng vùng cấm; và (b) sự phụ thuộc của năng lượng vùng cấm theo độ dày màng mỏng.

4. KẾT LUẬN

Bằng cách thay đổi độ dày màng mỏng InSb chế tạo bằng phương pháp lắng đọng laser xung, năng lượng vùng cấm của màng mỏng có thể thay đổi được lên đến $\sim 2,3$ lần từ giá trị 0,18 eV của vật liệu khối. Giảm độ nhiễu xạ XRD cho thấy màng mỏng kết tinh có cấu trúc tinh thể giả kềm Zinc Blende với các định hướng khác nhau, trong đó kích thước tinh thể biến đổi trong dải 18 nm - 33 nm, khi chiều dày thay đổi trong khoảng 150 nm đến 2000 nm. Kết quả khảo sát vi mô dựa trên AFM và SEM cho thấy màng mỏng có cấu trúc liên tục gần như xếp chặt với độ nhám căn quân phương được cải thiện ở các màng mỏng có độ dày lớn. Tính chất về cấu trúc vi mô giúp giải thích rõ hơn về sự tăng cường tính chất quang (hệ số hấp thụ, hệ số phản xạ) và thay đổi năng lượng vùng cấm. Công trình nghiên cứu này cung cấp các thông tin hữu ích để hiểu rõ hơn về bản chất của màng mỏng InSb. Từ đó có thể tận dụng để chế tạo, kiểm soát tốt hơn các loại cảm biến quang học dựa trên vật liệu bán dẫn họ A_3B_5 - InSb.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. K. E. Hnida, S. Bäblier, J. Mech, K. Szaciłowski, R. P. Socha, M. Gajewska, K. Nielsch, M. Przybylski, G. D. Sulka, "Electrochemically deposited nanocrystalline InSb thin films and their electrical properties", Journal of Materials Chemistry C. 4, pp. 1345 - 1350, (2016). <https://doi.org/10.1039/C5TC03656A>.
- [2]. K. Hnida, J. Mech, G.D. Sulka, "Template-assisted electrodeposition of indium-antimony nanowires - Comparison of electrochemical methods", Applied Surface Science. 287, pp. 252 - 256, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.135>.
- [3]. J. Heremans, D.L. Partin, C.M. Thrush, L. Green, "Narrow-gap semiconductor magnetic-field sensors and applications", Semicond. Sci. Technol. 8, pp. S424 - S430, (1993). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/8/1S/093>.
- [4]. N.K. Udayashankar, H.L. Bhat, "Growth and characterization of indium antimonide and gallium antimonide crystals", Bull Mater Sci. 24, pp. 445 - 453, (2001). <https://doi.org/10.1007/BF02706714>.
- [5]. T. Zhang, S.K. Clowes, M. Debnath, A. Bennett, C. Roberts, J.J. Harris, R.A. Stradling, L.F. Cohen, T. Lyford, P.F. Fewster, "High-mobility thin InSb films grown by molecular beam epitaxy", Appl. Phys. Lett. 84, pp. 4463 - 4465, (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1748850>.
- [6]. D.K. Gaskill, G.T. Stauf, N. Bottka, "High-mobility InSb grown by organometallic vapor phase epitaxy", Appl. Phys. Lett. 58, pp. 1905 - 1907, (1991). <https://doi.org/10.1063/1.105069>.
- [7]. Y. Liang, F. Wang, X. Luo, Q. Li, T. Lin, I.T. Ferguson, Q. Yang, L. Wan, Z.C. Feng, "Investigation of the Optical Properties of InSb Thin Films Grown on GaAs by Temperature-Dependent Spectroscopic Ellipsometry", J Appl Spectrosc. 86, pp. 276 - 282, (2019). <https://doi.org/10.1007/s10812-019-00812-6>.

- [8]. M. K. Carpenter, M. W. Verbrugge, "Electrochemical codeposition of indium and antimony from a chloroindate molten salt", *Journal of Materials Research*. 9, pp. 2584 - 2591, (1994). <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.2584>.
- [9]. V. V. Uglov, A. P. Drapezo, A. K. Kuleshov, D. P. Rusalski, E. A. Kolesnikova, "Effect of explosive thermal evaporation conditions on the phase composition, crystallite orientation, electrical and magnetic properties of heteroepitaxial InSb films on semi-insulating GaAs (100)", *HTM*. 25 (2021). <https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2021038260>.
- [10]. N. Nishimoto, J. Fujihara, "Improvement of the structural properties and environmental stability of flexible InSb thin films by dopant-assisted crystallization", *Appl. Phys. A*. 128, p. 550, (2022). <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05694-8>.
- [11]. P. J. Kelly, R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", *Vacuum*. 56, pp. 159 - 172, (2000). [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X).
- [12]. R. Venkataraghavan, K. M. Satyalakshmi, K. S. R. K. Rao, A. K. Sreedhar, M. S. Hegde, H. L. Bhat, "Pulsed laser deposition of indium antimonide", *Bull. Mater. Sci.* 19, pp. 123 - 129, (1996). <https://doi.org/10.1007/BF02744794>.
- [13]. K. Lee, K. Shigematsu, M. Azuma, "Heteroepitaxial growth of InSb thin film on SrTiO₃ (001) by pulsed laser deposition for magnetic Hall sensor application", *Jpn. J. Appl. Phys.* 61, 080902, (2022). <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac7bf3>.
- [14]. Tuan Nguyen Van, "Tunability of optical properties of InSb films developed by Pulsed Laser Deposition", (n.d.).
- [15]. Nguyễn Văn Tuấn, Trần Quang Đạt, Nguyễn Vũ Tùng, Phùng Đình Phong, Phạm Văn Thìn, "Tính chất quang của màng InSb trên đế c-sapphire được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng laser xung (PLD)", *Journal of Science and Technique*. 17, 12, (2022).
- [16]. H. P. Klug, L. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials", 2nd Edition, New York, (1974).
- [17]. D. Nath, F. Singh, R. Das, "X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study", *Materials Chemistry and Physics*. 239, 122021, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021>.
- [18]. L. Ratke, P.W. Voorhees, "Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2002). <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04884-9>.
- [19]. V. Lucarini, J.J. Saarinen, K.-E. Peiponen, E.M. Vartiainen, Kramers-Kronig relations in optical materials research, 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2005). <https://doi.org/10.1007/b138913>.
- [20]. R. A. Serway, J. W. Jewett, "Physics for Scientists and Engineers", 9 edition, Cengage Learning, Boston, MA, (2013).
- [21]. D. E. Aspnes, "Optical properties of thin films", *Thin Solid Films*. 89, 249 - 262, (1982). [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90590-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90590-9).
- [22]. D. E. Aspnes, "Local-field effects and effective-medium theory: A microscopic perspective", *American Journal of Physics*. 50, pp. 704 - 709, (1982). <https://doi.org/10.1119/1.12734>.
- [23]. G. Kortüm, "Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1969). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-88071-1>.
- [24]. J. Tauc, ed., "Amorphous and Liquid Semiconductors", Springer, (1974). <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8705-7>.
- [25]. S. R. Vishwakarma, A. Kumar, R.S.N. Tripathi, Rahul, S. Das, "Fabrication and characterization of n-InSb thin film of different thicknesses", *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 51, pp. 260 - 266, (2013).
- [26]. S. Fähler, M. Weisheit, S. Kahl, K. Sturm, H.U. Krebs, "The interface of laser-deposited Fe/Ag multilayers: evidence for the "subsurface growth mode" during pulsed-laser deposition and examination of the bcc-fcc transformation", *Appl Phys A*. 69, S459-S462, (1999). <https://doi.org/10.1007/s003390051438>.
- [27]. D. Li, H. Li, H. Sun, L. Zhao, "Characterization of ultrathin InSb nanocrystals film deposited on SiO₂/Si substrate", *Nanoscale Research Letters*. 6, 601, (2011). <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-601>.
- [28]. I. H. Campbell, P. M. Fauchet, "The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors", *Solid State Communications*. 58, pp. 739 - 741, (1986). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(86\)90513-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(86)90513-2).

-
- [29]. R. Winkler, "Excitons and fundamental absorption in quantum wells", Phys. Rev. B. 51, pp. 14395 - 14409, (1995). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.14395>.
- [30]. K. G. Saw, N. M. Aznan, F. K. Yam, S. S. Ng, S. Y. Pung, "New Insights on the Burstein-Moss Shift and Band Gap Narrowing in Indium-Doped Zinc Oxide Thin Films", PLOS ONE. 10 (2015) e0141180. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0141180>.

ABSTRACT

Effect of thickness on InSb thin film properties grown onto silicon heated substrates by pulsed laser deposition

InSb based-material is promising candidate to be widely used in civil and military missions, ranging from magnetism to optics. This report presents InSb thin films with various thicknesses from 150 nm to 2000 nm, developed by pulsed laser deposition approach at 300 °C and later characterised. Atomic structure analyses (XRD) reveal that the thin film are well crystallized at all of thicknesses. Increasing the thin film thickness leads to an increase in the crystallite size (18 nm - 33 nm) and the nanograins are made up from various crystallites, based on the AFM measurement. While the films have root mean square roughness of 3 nm for thin film thickness < 500 nm, this roughness increases to 15 nm for film thickness \geq 500 nm. SEM analysis depicts that all thin films have a continuous, almost closely compacted grain structure. The reported results on structure, microstructure are correlated to explain the variation in optical properties of fabricated thin films through FTIR measurement.

Keywords: A_3B_5 ; InSb thin film; Pulsed Laser Deposition (PLD); Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR); Atomic Force Microscopy; Energy band gap.