

CÁC TÍNH CHẤT QUANG, ĐIỆN CỦA MÀNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT ZnO: Al CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

Nguyễn Ngọc Việt ⁽¹⁾, Trần Quang Trung ⁽²⁾, Lê Khắc Bình ⁽²⁾, Đặng Mậu Chiến ⁽¹⁾

(1) Phòng Thí Nghiệm Công Nghệ Nano, ĐHQG - HCM

(2) Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG - HCM

(Bài nhận ngày 29 tháng 01 năm 2007, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 03 tháng 10 năm 2007)

TÓM TẮT: *Màng dẫn điện trong suốt ZnO:Al được chế tạo bằng phương pháp sol-gel với chất ban đầu $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, chất pha tạp $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, chất tạo phức MEA và dung môi 2-methoxyethanol. Phổ XRD cho thấy màng có cấu trúc đa tinh thể wurtzite khi ủ nhiệt 1 giờ ở 500°C trong không khí. Độ dẫn điện thay đổi theo điều kiện môi trường ủ nhiệt, cụ thể khi ủ trong chân không (10^{-3} Torr) độ dẫn điện có thể tăng lên khoảng 10^3 lần. Điện trở thấp nhất của màng đạt $372 \Omega/\square$ với hàm lượng pha tạp Al 2%. Độ truyền qua của màng T lớn hơn 85%. Ảnh SEM phân giải cao cho thấy độ đồng đều của màng tạo bằng phương pháp sol-gel.*

Từ khóa: *sol-gel, ZnO:Al, màng dẫn điện trong suốt.*

1. MỞ ĐẦU

ZnO: Al là một trong những loại vật liệu dẫn điện trong suốt nhiều triển vọng cho các ứng dụng quang điện khác nhau như màn hình phẳng, pin mặt trời, cửa sổ điện sắc... Với các đặc tính thân thiện với môi trường, rẻ, dồi dào, độ dẫn điện và độ truyền qua trong vùng ánh sáng khả kiến cao, các màng ZnO pha tạp ngày càng được tập trung nghiên cứu nhằm thay thế màng ITO trong các ứng dụng nói trên. Có nhiều phương pháp để chế tạo màng ZnO:Al như phún xạ, nhiệt phân phun, CVD, trong đó sol-gel được xem là một phương pháp hóa học hiệu quả để chế tạo màng ZnO:Al. Phương pháp này dễ dàng tạo các màng oxide kim loại tinh khiết hoặc pha tạp theo các thành phần và hàm lượng khác nhau.

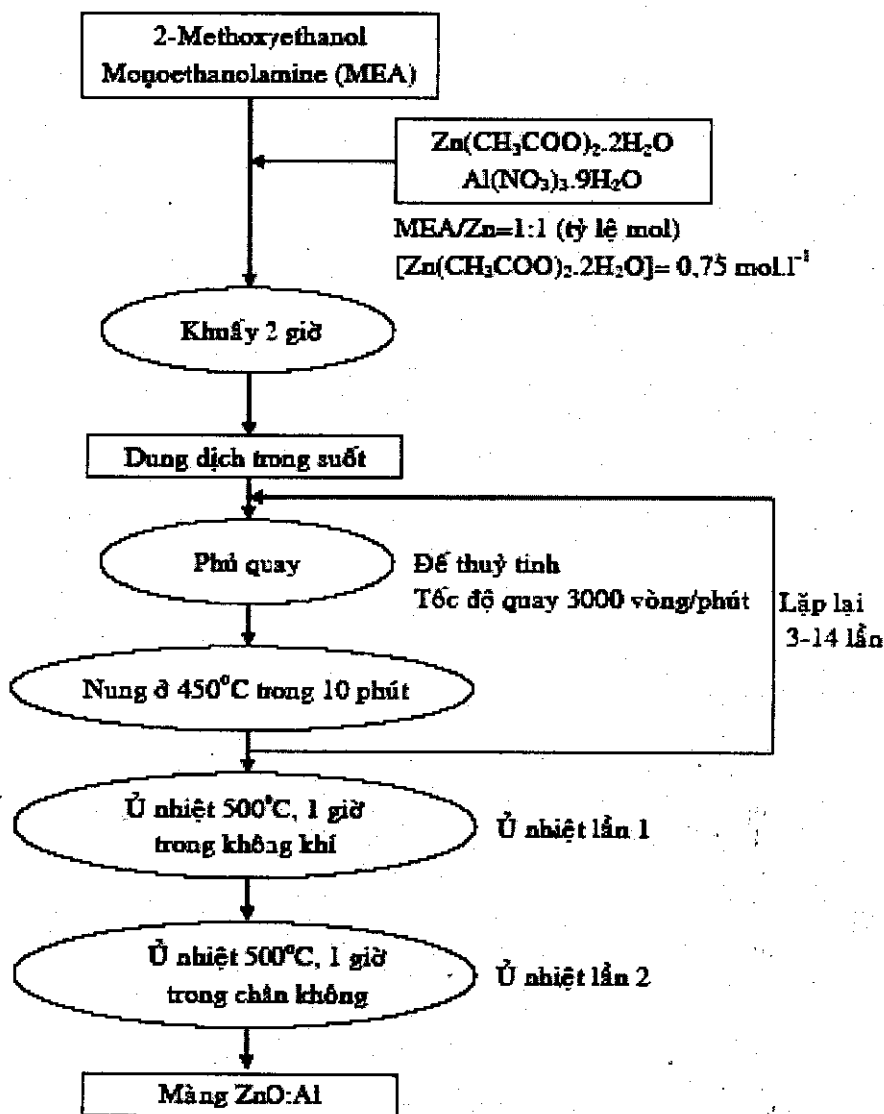
Trong báo cáo này chúng tôi chế tạo màng dẫn điện trong suốt ZnO:Al bằng phương pháp sol-gel và khảo sát sự ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến tính chất màng, đặc biệt là sự ảnh hưởng của môi trường ủ nhiệt đến độ dẫn điện của màng ZnO:Al.

2. THỰC NGHIỆM

Màng mỏng ZnO: Al được chế tạo bằng phương pháp phủ quay dung dịch sol lên đế thủy tinh. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Xilong-Trung Quốc) 99,5%, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Guangzhou-Trung Quốc) 99,5% được khuấy liên tục 2 giờ trong dung môi 2-methoxyethanol (Merck) và chất tạo phức MEA-Monoethanolamine (Prolabo) tạo dung dịch trong suốt. Nồng độ ion Zn^{2+} 0,75M, tỷ lệ mol MEA: Zn^{2+} là 1:1. Nồng độ pha tạp Al^{3+} : Zn^{2+} thay đổi từ 0 đến 8% (% nguyên tử). Tốc độ phủ quay 3000 vòng/phút. Màng ướt được cho vào lò nung ở 450°C trong 10 phút để bay hơi dung môi và phân hủy hợp chất hữu cơ. Sau khi lặp lại quá trình trên 3 đến 14 lần để thu được màng có độ dày mong muốn, màng được ủ nhiệt 1 giờ trong môi trường không khí ở 500°C để kết tinh và ổn định màng (ủ nhiệt lần 1). Để khảo sát sự ảnh hưởng của môi trường ủ nhiệt đến tính chất màng, các mẫu được cắt đôi, một nửa để đối chứng, một nửa được ủ nhiệt 1 giờ ở 500°C trong chân không 10^{-3} Torr (ủ nhiệt lần 2).

Cấu trúc màng được phân tích bằng nhiễu xạ kế Siemens Kristalloflex Diffraktometer. Bề mặt màng được đánh giá bằng kính hiển vi điện tử quét Jeol JMS-6480LV. Bề dày màng được

đo bằng Profilometer Veeco Dektak 6M. Độ truyền qua được đo bằng phổ kế Jasco UV-Vis V530. Độ dẫn điện được đo bằng thiết bị 4 mũi dò QuadProS-302-8, Lucas Labs.

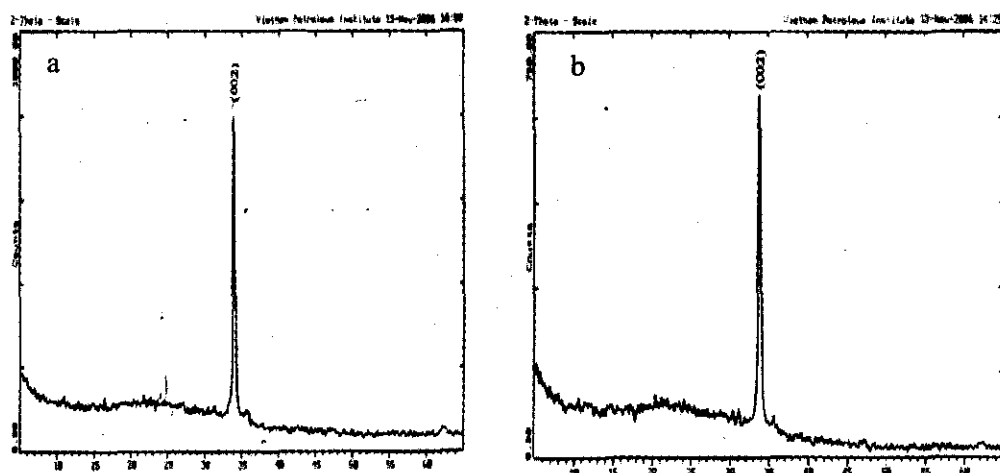


Hình 1. Sơ đồ chế tạo màng ZnO: Al

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ nhiễu xạ tia X

Phổ nhiễu xạ tia X của màng được tạo trên đế thủy tinh với hàm lượng pha tạp 2%Al trước và sau khi ủ nhiệt trong chân không (hình 2) đều có cấu trúc đa tinh thể wurtzite và tương đối giống nhau, tinh thể định hướng tốt chủ yếu theo phương (002) vuông góc với bề mặt đế do có năng lượng tự do thấp nhất, chứng tỏ quá trình ủ nhiệt trong chân không không làm thay đổi cấu trúc của màng. Sự định hướng mật mạng theo một hướng nhất định làm tăng độ xếp chặt của màng, đồng thời làm tăng độ linh động của hạt tải, góp phần làm tăng độ dẫn điện [2, 10].



Hình 2. Phổ XRD màng pha tạp 2%Al trước (a) và sau (b) khi ủ nhiệt trong chân không.

3.2. Ảnh SEM

Ở nhiệt độ cao hơn 530°C, các nguyên tố kim loại kiềm trong đế thủy tinh bắt đầu khuếch tán vào trong màng, làm ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất của màng, do đó chúng tôi chọn nhiệt độ ủ nhiệt 500°C trong 1 giờ. Chúng tôi không nhận thấy rõ sự khác biệt hình thái bề mặt màng không pha tạp (3a) và có pha tạp (3b) khi quan sát trong ảnh SEM (X20.000).

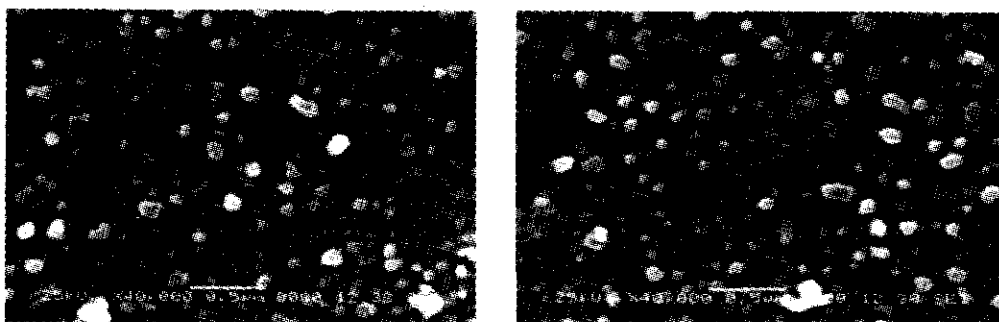


Hình 3. Ảnh SEM của màng không pha tạp (a) và có pha tạp (b) 2%Al (X20.000)

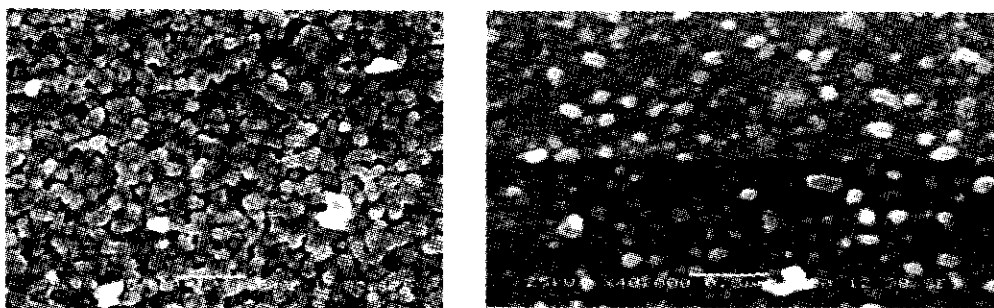
Quá trình ủ nhiệt lần 2 trong chân không không làm thay đổi nhiều cấu trúc tinh thể màng (hình 4a và 4b) kết hợp với kết quả XRD. Kích thước hạt lớn khoảng 70-80nm, khá đồng đều và gắn kết tốt vào nhau. Cấu trúc màng có độ xếp chặt cao, lỗ xốp ít và có kích thước nhỏ. Điều này chứng tỏ màng có độ đồng đều cao, kết tinh tốt. Việc chọn chế độ ủ nhiệt 500°C trong 1 giờ là hợp lý cho quá trình kết tinh và hình thành màng, khử được các sai hỏng và cho màng có định hướng tốt.

Kích thước hạt lớn và đồng đều sẽ làm tăng độ dẫn điện của màng do giảm sự tán xạ của hạt tải tại các biên hạt và sai hỏng trong tinh thể, làm tăng độ linh động của hạt tải [2].

Với những màng có độ dày nhỏ (5a) thì độ dẫn điện thấp do có nhiều lỗ xốp. Việc lặp lại quá trình tráng phủ làm tăng độ xếp chặt của màng (5b) và khép kín được các lỗ xốp.



Hình 4. Ảnh SEM của màng pha tạp 2%Al trước (a) và sau (b) khi ủ nhiệt trong chân không



Hình 5. Ảnh SEM của màng pha tạp 2%Al phủ 3 lớp (a) và 10 lớp (b) sau khi ủ nhiệt trong chân không

3.3. Độ dày màng

Kết quả đo độ dày màng bằng Stylus Profilometer cho thấy độ dày màng sau 10 lần tráng phủ khoảng 350nm. Màng có độ dày tương đối đồng đều và độ gồ ghề bề mặt thấp. Độ dày cho mỗi lần tráng phủ khoảng 40nm.

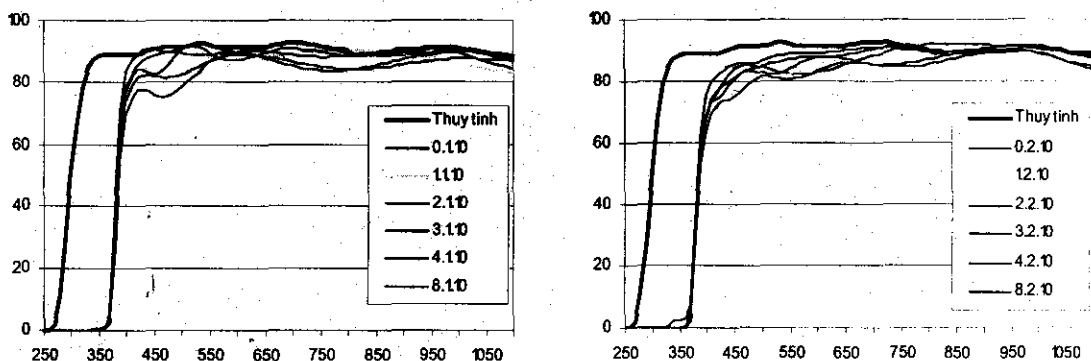


Hình 6. Độ dày màng sau 10 lần tráng phủ

3.4. Độ truyền qua của màng

Độ truyền qua của các màng ZnO với hàm lượng pha tạp Al từ 0 đến 8% trên đế thủy tinh trước và sau khi ủ nhiệt trong chân không đều lớn hơn 85% trong vùng ánh sáng khả kiến và hồng ngoại gần. Quá trình ủ nhiệt lần 2 trong chân không không làm ảnh hưởng nhiều đến độ

truyền qua của màng. Điều này chứng tỏ tính chất truyền suốt quang học cao của màng làm từ vật liệu ZnO:Al, đồng thời cho thấy khả năng chế tạo màng ZnO:Al với độ trong suốt cao của phương pháp sol-gel.

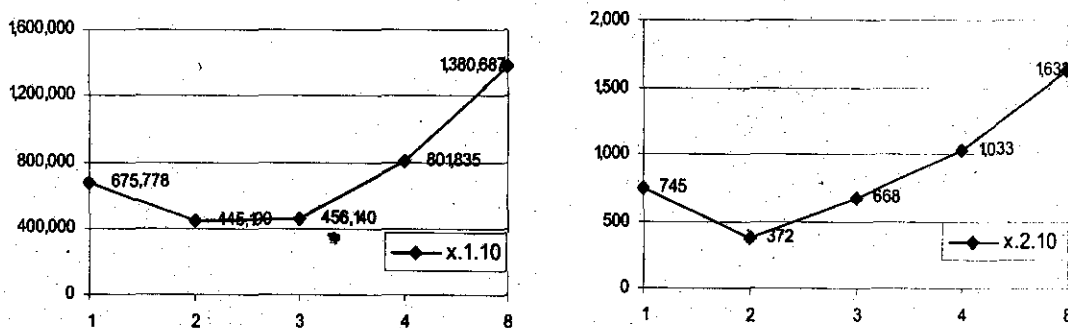


Hình 7. Độ truyền qua trong vùng UV-Vis của màng trước (a) và sau (b) khi ủ nhiệt chân không

Phổ truyền qua của các màng ZnO pha tạp từ 0 đến 8%Al không cho thấy rõ sự dịch bờ hấp thụ của màng ($\lambda_{\text{ht}}=370\text{nm}$). Độ rộng vùng cấm tương ứng vào khoảng 3,35 eV.

3.5. Độ dẫn điện của màng

Sau khi ủ nhiệt lần 1 trong không khí, điện trở của màng giảm mạnh khi tăng hàm lượng pha tạp Al từ 0 đến 2% (hình 8a). Khi một lượng nhỏ Al được đưa vào màng, Al sẽ bị ion hóa thành Al^{3+} và thay thế vào vị trí của Zn^{2+} và một electron tự do sẽ được tạo thành ứng với một vị trí Zn bị thay thế. Do đó nồng độ hạt tải tăng cùng với sự tăng nồng độ pha tạp, và đạt giá trị lớn nhất tại giá trị 2% pha tạp Al. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nồng độ pha tạp Al từ 2 đến 8%, điện trở màng lại tăng lên. Điều này cho thấy Al^{3+} chỉ có khả năng thay thế Zn^{2+} ở một nồng độ nhất định. Khi tăng nồng độ pha tạp vượt quá giới hạn này có thể tạo thành các khuyết điểm trung hòa về điện (neutral defects) và các nguyên tử Al trung hòa điện tích sẽ không tham gia vào việc tạo thành electron tự do [10]. Số lượng Al hoạt tính điện trong màng càng giảm khi nồng độ pha tạp Al càng lớn (nhiều nguyên tử Al bị trung hòa khi nồng độ pha tạp Al cao).

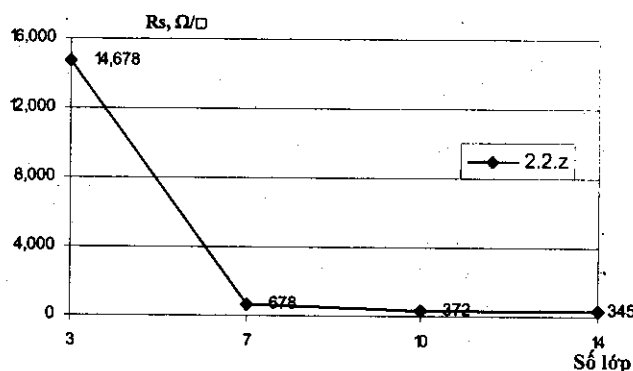


Hình 8. Sự thay đổi điện trở mặt theo hàm lượng pha tạp Al của các mẫu trước (a) và sau (b) khi ủ nhiệt trong chân không.

Tuy nhiên, các màng sau khi ủ nhiệt lần 1 trong không khí đều có điện trở còn rất lớn (khoảng vài trăm $\text{k}\Omega/\square$), chưa thể ứng dụng làm màng dẫn điện. Do đó, chúng tôi đã tiến hành

ủ nhiệt lần 2 trong môi trường chân không để khảo sát sự ảnh hưởng của môi trường ủ nhiệt đến độ dẫn điện của màng.

Sự ảnh hưởng của môi trường ủ nhiệt đến tính dẫn điện của màng là rất lớn (hình 8b). Điện trở của màng sau khi ủ nhiệt lần 2 trong chân không giảm hơn 1000 lần. Điều này có thể giải thích là do sự giải hấp Oxy tại các vị trí biên hạt, đóng vai trò như các trạng thái bẫy (trap states) [10], dẫn đến sự tăng đáng kể nồng độ và độ linh động của hạt tải làm tăng mạnh độ dẫn điện.



Hình 9. Độ dẫn điện thay đổi thay bề dày màng

Thay đổi độ dày màng cũng ảnh hưởng đến độ dẫn điện (hình 9). Khi tăng độ dày màng thì độ dẫn điện tăng lên. Khi số lần phủ tăng từ 3 lần lên 7 lần, điện trở màng giảm hơn 20 lần. Khi tiếp tục tăng độ dày từ 7 lên 10 và 14 lần phủ thì độ dẫn điện của màng tăng rất chậm. Điều này chứng tỏ khi màng đã đạt được một độ dày nhất định và khép kín được các lỗ xốp thì việc tăng bề dày màng không làm tăng đáng kể độ dẫn điện.

Tất cả các màng đều được kiểm tra lại độ dẫn điện 1 tháng sau khi chế tạo, kết quả cho thấy điện trở màng không thay đổi trong môi trường không khí ở nhiệt độ phòng.

4. KẾT LUẬN

Trong đề tài này, chúng tôi đã chế tạo thành công màng ZnO:Al bằng phương pháp sol-gel. Các thông số ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất của màng bao gồm hàm lượng pha tạp Al, môi trường ủ nhiệt và độ dày màng, trong đó môi trường ủ nhiệt ảnh hưởng lớn đến độ dẫn điện của màng. Điện trở màng giảm hơn 1000 lần sau khi ủ nhiệt 1 giờ trong chân không ở 500°C, đạt giá trị thấp nhất 372Ω/□ với hàm lượng pha tạp Al 2%. Chiều dày màng sau 10 lần phủ khoảng 350nm là hợp lý. Độ truyền qua trong vùng ánh sáng khả kiến của các màng $T > 85\%$, chứng tỏ tính truyền qua tốt của màng chế tạo từ vật liệu ZnO:Al bằng phương pháp sol-gel. Các màng tạo được đều có cấu trúc đa tinh thể wurtzite, màng định hướng tốt theo phương (002). Kích thước hạt lớn và đồng đều, độ xốp ít và có kích thước nhỏ. Các yếu tố này góp phần làm giảm sự tán xạ của hạt tải trên biên hạt, tăng cao độ linh động và nâng cao tính dẫn điện. Với các thiết bị đơn giản, rẻ tiền có thể chế tạo được màng dẫn điện trong suốt ZnO:Al ứng dụng được trong công nghệ quang điện tử.

Tuy nhiên để đạt được độ dẫn điện mong muốn, phương pháp này cần phải lặp lại quá trình tráng phủ màng nhiều lần, điều này góp phần làm giảm khả năng ứng dụng. Do đó xu hướng nghiên cứu tiếp theo của chúng tôi là thêm các chất hoạt động bề mặt vào hệ dung dịch sol để tăng độ dày mỗi lần tráng phủ và giảm sự co ngót nứt gãy màng trong quá trình xử lý nhiệt, tạo màng có độ dẫn điện tốt với số lần tráng phủ ít nhất.