

**ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG
CỦA MÀNG MỎNG ZnO ĐƯỢC LẮNG ĐỘNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP CVD
TỪ TIỀN CHẤT KẼM 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 AND OPTICAL
PROPERTIES OF ZnO THIN FILMS DEPOSITED BY CVD METHOD FROM
ZINC ACETYLACETONATE PRECURSOR**

Zinc oxide thin films were prepared on glass substrate by CVD method from zinc acetylacetonate precursor. The effect of temperature on the structural and optical properties of the ZnO films was investigated by x-ray diffraction (XRD), SEM, UV-Vis and photoluminescence spectra methods. The structural analyses of the films indicate they are polycrystalline and have a wurtzite (hexagonal) structure. The ZnO films deposited at higher temperatures shows a stronger orientation of the crystallites with (0002) plane parallel to the substrate surface, as compared with the ZnO films deposited at lower temperatures. The measured direct band gap energy of ZnO films deposited at 250, 300 and 500°C were 3,29, 3,28 and 3,28 eV, respectively.

1. MỞ ĐẦU

Màng mỏng ZnO là một trong số các chất bán dẫn hợp chất II – VI có cấu trúc tinh thể wuazit lục giác, có năng lượng vùng

cấm trực tiếp rộng ($E_g \sim 3.3\text{eV}$ ở 300 K).

Nó có tính phát quang, truyền qua và áp điện tốt, có độ bền hóa học cao, có các đặc tính quang điện tốt, có độ cứng và độ bám dính với đế vượt trội, không độc và

giá thành thấp. Những tính chất này đã làm cho ZnO trở thành vật liệu đa chức năng được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như trong các đi-ốt phát sáng, pin mặt trời màng mỏng, các tranzito màng mỏng, các thiết bị quang điện và các điện cực truyền qua. Ngoài ra, khi sự phát triển các hạt của màng mỏng ZnO ưu tiên dọc theo trục c thì nó được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị dẫn sóng quang học, các thiết bị sóng âm bề mặt (SAW) và các thiết bị âm - quang [1-4].

Màng mỏng ZnO có thể được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như nhiệt phân phun [5], phun xạ [4,6], phủ quay sol-gel [7], lắng đọng xung laze (PLD) [8], lắng đọng hơi hóa học (CVD) [9].

Trong bài báo này màng mỏng ZnO được lắng đọng trên đế thủy tinh bằng phương pháp CVD từ tiền chất kẽm axetylaxetonat với tác nhân phản ứng là hơi nước. Cấu trúc và các tính chất quang của màng mỏng ZnO phụ thuộc vào nhiệt độ lắng đọng được trình bày và thảo luận.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tạo màng ZnO bằng phương pháp CVD

Sơ đồ hệ thống tạo màng ZnO bằng phương pháp CVD đã được miêu tả trong các nghiên cứu trước của chúng tôi [10]. Tiền chất kẽm(II) axetylaxetonat được tổng hợp theo [11]. 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 (°C)	250 - 550
Nhiệt độ thăng hoa tiền chất (°C)	110 - 120
Tốc độ dòng khí N ₂ mang phức chất (ml/phút)	375
Tốc độ dòng khí mang hơi nước (ml/phút)	50
Áp suất quá trình (mmHg)	125
Thời gian lắng đọng màng (phút)	30

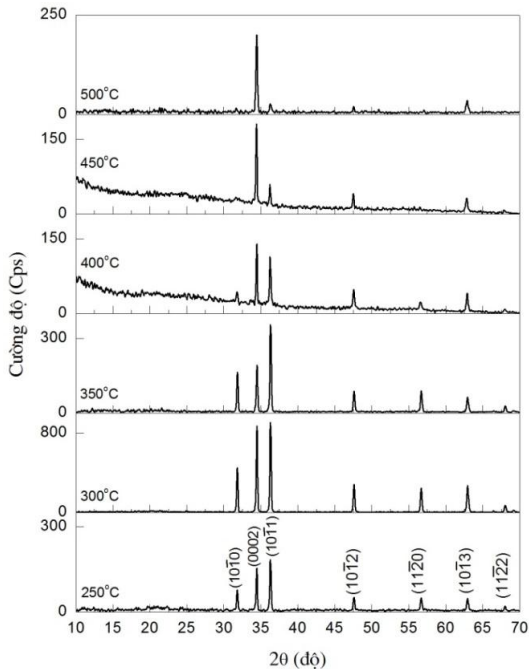
2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Các tính chất tinh thể học của các màng được kiểm tra 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 độ/giây tại khoa Vật lý, trường ĐHKHTN - ĐHQGHN. Hình thái học bề mặt màng được kiểm tra 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 và phổ huỳnh quang được đo trên phổ kế huỳnh quang FL3-22, Jobin Yvon – Spex Mỹ với bước sóng kích thích $\lambda = 325 \text{ nm}$ tại Trung tâm

khoa học vật liệu, trường ĐHKHTN - ĐHQGHN.

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 ZnO được lắng đọng trên đế thủy tinh bằng phương pháp CVD từ tiền chất $Zn(acac)_2$ ở các nhiệt độ khác nhau

Tất cả các đỉnh nhiễu xạ trong giản đồ XRD đều tương ứng với các đỉnh của ZnO chuẩn (JCPDS 36-1451). Kết quả cho thấy các màng ZnO được lắng đọng trong khoảng 250 – 500°C đều là đa tinh thể và có cấu trúc vuazit lục giác đặc trưng. Tuy nhiên, các màng lắng đọng ở nhiệt độ thấp (250 – 400°C) sự phát triển tinh thể theo nhiều hướng khác nhau, ngoài các đỉnh chính ứng với các họ mặt $(10\bar{1}0)$, (0002) , $(10\bar{1}1)$ còn có nhiều đỉnh phụ ứng với các họ mặt

$(10\bar{1}2)$, $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}3)$ và $(11\bar{2}2)$. Khi nhiệt độ lắng đọng cao (450 - 500°C), đỉnh (0002) chiếm ưu thế vượt trội, các đỉnh phụ dần bị triệt tiêu, điều này cho thấy sự phát triển định hướng ưu tiên cao theo họ mặt (0002) , song song với trục c. Kích thước tinh thể của các màng ZnO được lắng đọng ở các nhiệt độ 250, 300, 350, 400, 450 và 500°C tính theo công thức Debye-Scherrer tương ứng là: 38, 39, 38, 41, 41 và 33 nm. Kết quả thu được cho thấy ảnh hưởng của nhiệt độ lắng đọng trong khoảng từ 250 – 450°C đến kích thước hạt là không đáng kể.

Hình 2 trình bày ảnh SEM bề mặt và mặt cắt của các màng ZnO được lắng đọng ở các nhiệt độ khác nhau. Các ảnh SEM cho thấy các màng bao gồm các hạt có hình dạng các hạt thay đổi rõ rệt theo nhiệt độ. Các màng lắng đọng ở nhiệt độ thấp (250°C – 450°C) gồm các hạt tinh thể có hình dạng hạt không xác định, kích thước hạt không đồng đều và cấu trúc màng có nhiều lỗ xốp. Khi nhiệt độ lắng đọng được tăng lên đến 500°C thì bề mặt của màng trở nên đặc khít hơn.

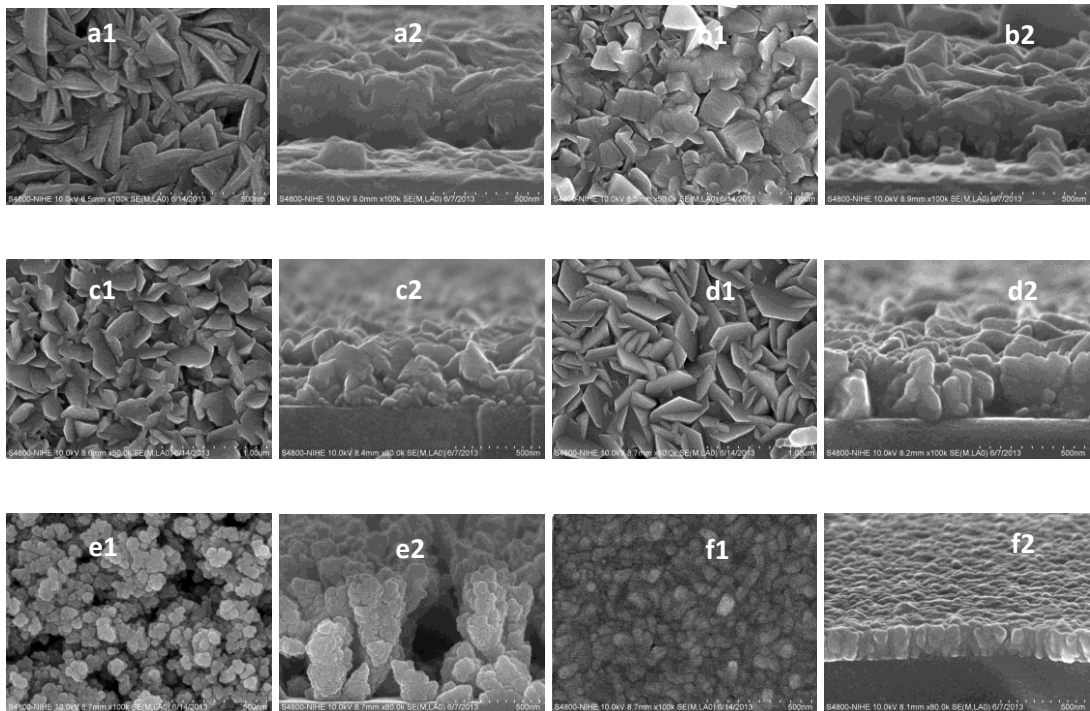
3.2. Tính chất quang

Hình 3 trình bày phổ truyền qua UV-VIS của các màng ZnO được lắng đọng ở các nhiệt độ khác nhau. Các màng đều có khả năng truyền qua tốt (> 65%) trong vùng khả kiến và độ truyền qua giảm đột ngột ở vùng bước sóng gần 380 nm. Phổ truyền qua của màng ZnO được lắng đọng ở

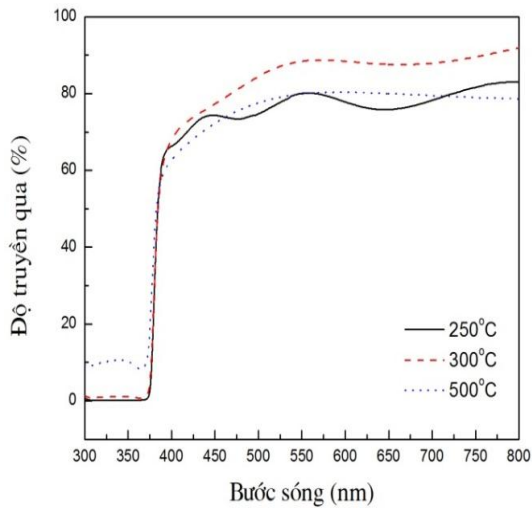
250°C xuất hiện các vân giao thoa do sự giao thoa giữa ánh sáng bị phản xạ ở bề mặt giữa màng ZnO – không khí và bề mặt giữa màng ZnO – đế thủy tinh. Sự xuất hiện của các vân giao thoa cho thấy bề mặt nhẵn của màng và sự mát mát do tán xạ bề mặt thấp.

Giản đồ Tauc (Hình 4) được xây dựng từ dữ liệu phổ truyền qua trong hình 3 chỉ ra rằng vùng cấm quang học của các màng ZnO được lắng đọng ở các nhiệt độ 250, 300 và 500°C vào khoảng 3.28 - 3.29 eV, gần với giá trị mong đợi của ZnO đơn tinh thể có năng lượng vùng cấm 3.3 eV.

Phổ huỳnh quang (PL) ở nhiệt độ phòng của các màng ZnO được lắng đọng ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày trong hình 5. Các kết quả thu được cho thấy ở bước sóng kích thích 325 nm, phổ PL của các màng gồm một đỉnh có cường độ vượt trội ở gần 380 nm (sự phát xạ UV) và một đỉnh yếu ở vùng gần 500 nm (sự phát xạ “green”). Vùng phát xạ ~ 380 nm tương ứng với sự phát xạ biên dải do exciton tự do, trong khi sự phát xạ ở ~ 500 nm được gán cho sự xuất hiện của các khuyết tật, cấu trúc không hợp thức và sai hỏng cấu trúc tinh thể của ZnO [12, 13].



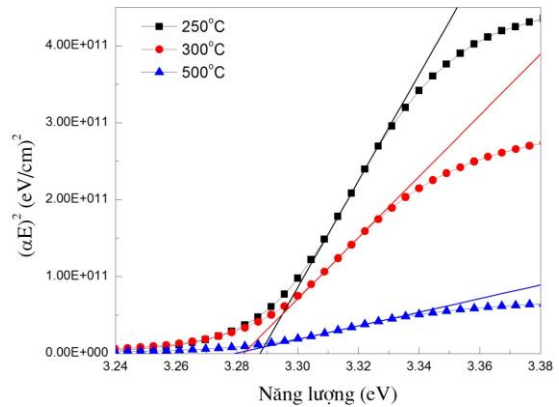
Hình 2. Ảnh SEM bề mặt và mặt cắt của các màng ZnO được lắng đọng bằng phương pháp CVD từ tiền chất $Zn(acac)_2$ ở các nhiệt độ khác nhau: (a1, a2): 250°C, (b1, b2): 300°C, (c1, c2): 350°C, (d1, d2): 400°C, (e1, e2): 450°C và (f1, f2) 500°C.



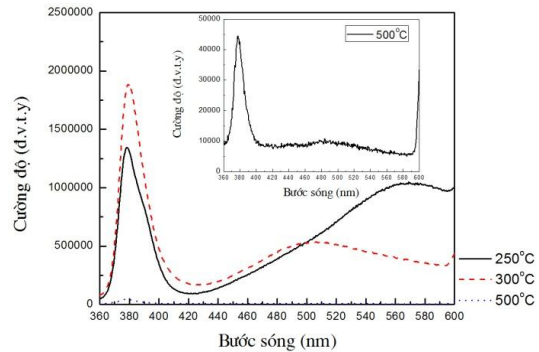
Hình 3. Phổ truyền qua UV-VIS của các màng ZnO được lắng đọng ở các nhiệt độ khác nhau

4. KẾT LUẬN

Các màng mỏng ZnO được lắng đọng trên đế thủy tinh bằng phương pháp CVD đi từ tiền chất $Zn(acac)_2$ với tác nhân phản ứng là hơi nước đều có cấu trúc đa tinh thể. Ảnh hưởng của nhiệt độ lắng đọng lên cấu trúc của màng mỏng ZnO được thể hiện qua sự thay đổi hình dạng hạt tinh thể theo nhiệt độ và sự phát triển định hướng ưu tiên cao theo trục c của tinh thể khi nhiệt độ tăng. Tuy nhiên, ảnh hưởng của nhiệt độ lên kích thước hạt là không đáng kể và rõ ràng. Các màng thu được có độ truyền qua quang học tốt ($> 65\%$) trong vùng khả kiến, độ rộng vùng cấm quang học khoảng 3.28 - 3.29 eV gần với giá trị mong đợi của ZnO đơn tinh thể mà có vùng cấm 3.3 eV. Từ phổ PL có thể nhận thấy rằng, các màng ZnO thu được có khuyết tật trong tinh thể.



Hình 4. Giải đồ Tauc từ dữ liệu truyền qua trong hình 3 đối với các màng được lắng đọng ở các nhiệt độ khác nhau



Hình 5. Phổ PL ở nhiệt độ phòng của các màng ZnO được lắng đọng ở các nhiệt độ khác nhau, được kích thích ở bước sóng $\lambda = 325$ nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. W.J. Jeong, S.K. Kim, G.C. Park, *Preparation and characteristic of ZnO thin film with high and low resistivity for an application of solar cell*, Thin Solid Films, 506–507, 180–183 (2006).
2. S.J. Lim, Soonju Kwon, H. Kim, *ZnO thin films prepared by atomic layer deposition and rf sputtering as an active layer for thin film transistor*, Thin Solid Films, 516(7), 1523-1528 (2008).

3. Jun Zou, Shengming Zhou, Changtai Xia, Yin Hang, Jun Xu, Shulin Gu, Rong Zhang, *Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown on c-plane sapphire and (100) – LiAlO₂ by pulse laser deposition*, Journal of Crystal Growth, 280, 185-190 (2005).
4. N. Ekem, Ş. Korkmaz, S. Pat, M. Z. Balbag, N. E. Çetin, M. Özmumcu, R. Vladoiu, G. Musa, *ZnO thin film preparation using RF sputtering at various oxygen contents*, Journal of optoelectronics and advanced materials, 10(12), 3279-3282 (2008).
5. R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, *Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon*, Journal of Crystal Growth, 247, 497-504 (2003).
6. X.H. Li, A.P. Huang, M.K. Zhu, Sh.L. Xu, J. Chen, H. Wang, B. Wang, H. Yan, *Influence of substrate temperature on the orientation and optical properties of sputtered ZnO films*, Materials Letters, **57**, 4655-4659 (2003).
7. S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, *Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method*, Journal of optoelectronics and advanced materials, 10(10), 2578-2583 (2008).
8. X.M. Fan, J.S. Lian, Z.X. Guo, H.J. Lu, *Microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films grown by PLD on Si(1 1 1) substrates*, Applied Surface Science, 239(2), 176-181 (2005).
9. M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, *Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD)*, Thin Solid Films, 403-404, 485-488 (2002).
10. Nguyễn Thị Lua, Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Mạnh Hùng, Nguyễn Hùng Huy, *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), 288-292 (2010).
11. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Ninh, Nguyễn Hương Ly, Đoàn Thành Đạt, *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 (2008).
12. Seong-Jun Kang, Hyun-Ho Shin and Yung-Sup Yoon, *Optical and Hall Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Using the Pulsed Laser Deposition Method at Various Oxygen Pressures and Substrate Temperatures*, Journal of the Korean Physical Society, 51(1), 183-188 (2007).
13. Ziaul Raza Khan, Mohd Shoeb Khan, Mohammad Zulfequar¹, Mohd Shahid Khan, *Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method*, Materials Sciences and Applications, 2, 340-345 (2011).