

Nghiên cứu tính chất quang và huỳnh quang của màng mỏng bán dẫn ZnO và ZnO:Al phục vụ dạy học vật lý

Nguyễn Sỹ Hải*

*ThS. Khoa Khoa học đại cương, Trường ĐH Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

Received: 15/02/2024; Accepted: 26/02/2024; Published: 5/3/2024

Abstract: In recent materials research trends, methods for manufacturing and studying the properties of ZnO materials are receiving attention due to its applicability in many different fields. Currently, ZnO is being researched to find new physical properties, under different technological conditions, is especially important for optimizing materials for different applications. The article presents an overview of the fabrication method of ZnO and ZnO: Al films and research results on the optical and fluorescence properties of ZnO and ZnO: Al films.

Keywords: ZnO and ZnO: Al films, the optical and fluorescence properties of ZnO and ZnO: Al films.

1. Đặt vấn đề

Trong các xu hướng nghiên cứu vật liệu gần đây, các phương pháp chế tạo và nghiên cứu tính chất vật liệu ZnO đang được quan tâm do khả năng ứng dụng của nó trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Hiện nay ZnO đang được tập trung nghiên cứu nhiều để tìm các tính chất vật lý mới, trong các điều kiện công nghệ khác biệt, có ý nghĩa đặc biệt quan trọng để tối ưu hóa vật liệu cho các ứng dụng khác nhau. Bài báo này trình bày khái quát phương pháp chế tạo các màng ZnO và ZnO : Al và kết quả nghiên cứu Tính chất quang và huỳnh quang các màng ZnO và ZnO : Al .

2. Nội dung nghiên cứu

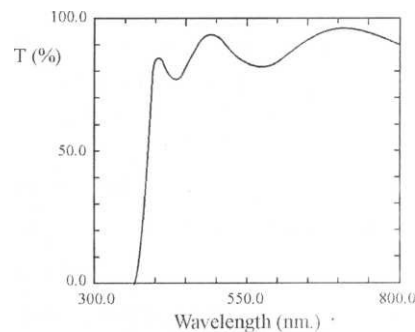
2.1. Phương pháp chế tạo màng ZnO và ZnO : Al

Các mẫu màng mỏng bán dẫn (gọi tắt là màng) được chế tạo bằng phương pháp phun xạ catốt [1]. Cơ sở của phương pháp này là sử dụng các ion của nguyên tử khí trơ argon (dạng plasma của Ar được chỉ ra ở (hình 1) để bắn phá bề mặt bia của vật liệu cần tạo màng làm bật các nguyên tử ra khỏi bề mặt của bia và sau đó được lắng đọng trên đế đã bố trí sẵn.

Các màng ZnO và ZnO:Al được chế tạo bằng phun xạ r.f magnetron trên đế thủy tinh với nhiệt độ đế ở nhiệt độ phòng, áp suất khí argon là $8,8.103^{-3}$ torr, công suất phun xạ r.f biến đổi từ $70 \div 200$ W.

Các màng ZnO và ZnO:Al là các màng đa tinh thể với cấu trúc lục giác và phát triển theo hướng trục c vuông góc với mặt phẳng đế.

2.2. Tính chất quang các màng ZnO và ZnO: Al



Hình 2.3: Phổ truyền qua các màng ZnO trên đế thủy tinh

Bước sóng của ánh sáng tới mẫu ứng với các cực đại và cực tiểu trong phổ truyền qua cũng được sử dụng để đo độ dày của màng, sử dụng mối liên hệ sau:

$$d = \frac{\lambda_{\max} \times \lambda_{\min}}{4n(\lambda_{\max} - \lambda_{\min})} \quad (1.1)$$

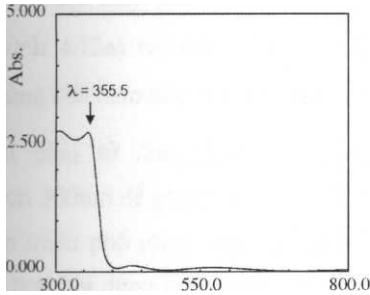
trong đó n là chiết suất của màng.

Từ phổ truyền qua trên hình 2.3, chúng ta có thể xác định độ dày d của màng ZnO. Chẳng hạn với các bước sóng $\lambda_{\max} = 491,5\text{nm}$, $\lambda_{\min} = 433,3\text{nm}$ và $n = 2,06$. Độ dày d được tính từ biểu thức (1.1) cho giá trị bằng 445 nm .

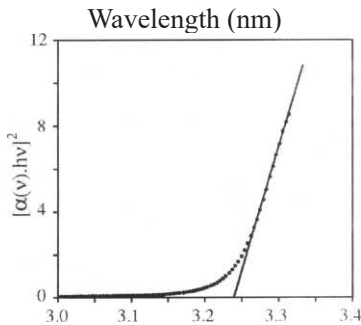
Phổ hấp thụ quang các màng ZnO ở nhiệt độ phòng được đánh giá ở hình 2.4. Đỉnh phổ chứng tỏ sự có mặt của hấp thụ exciton.

Hệ số hấp thụ với các bán dẫn chuyển mức thẳng, tuân theo mối quan hệ sau .

$$\alpha(\nu) h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.2)$$



Hình 2.4: Phổ hấp thụ quang của màng ZnO trên đế thủy



Hình 2.5: Đồ thị của $[\alpha(v)hv]^2$ $hv(eV)$

trong đó hv là năng lượng photon, E_g là độ rộng vùng cấm.

Năng lượng vùng cấm được ngoại suy từ phần tuyến tính của đồ thị $[\alpha(v)/hv]^2$ đối với hv tới $[\alpha(v)/hv]^2 = 0$ (hình 2.5).

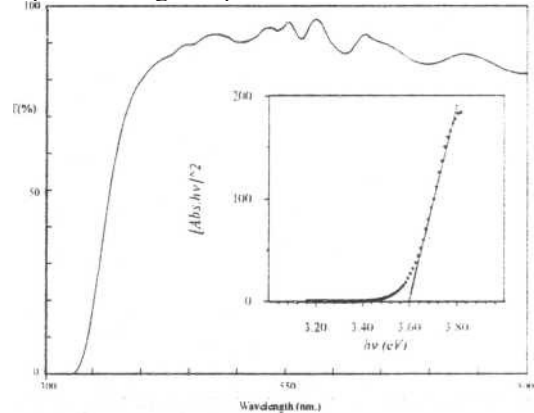
Với các màng ZnO không pha tạp, năng lượng vùng cấm là 3,24 eV, kết quả này phù hợp với nhiều tác giả khác.

Phổ truyền qua của màng ZnO:Al được chỉ ra trên hình 2.6. Độ rộng vùng cấm E_g được tính bằng cách ngoại suy từ bình phương hệ số hấp thụ trong đẳng thức (1.2) đối với năng lượng của photon, được chỉ ra trong hình 2.6. Độ rộng vùng cấm E_g của màng ZnO:Al là cỡ 3,60 eV. Sự tăng độ rộng vùng cấm ZnO:Al so với màng ZnO chứng tỏ rằng, các trạng thái thấp nhất của vùng dẫn ở các màng ZnO:Al đã bị chiếm đầy các điện tử tự do, mức Fermi đã nằm bên trong vùng dẫn. Kích thích quang học của điện tử hoá trị lên đáy vùng dẫn không còn khả năng do các trạng thái đã bị chiếm. Như vậy ngưỡng hấp thụ đã dịch chuyển về phía năng lượng cao hơn. Đó phù hợp với hiệu ứng Burstein - Hoss mà nhiều tác giả khác cũng quan sát được.

2.3. Tính chất huỳnh quang các màng ZnO và ZnO: Al

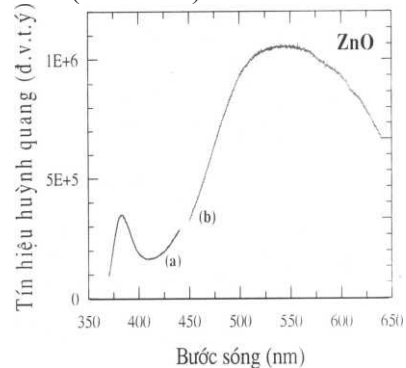
Phép đo phổ huỳnh quang của mẫu bột ZnO được thực hiện ở nhiệt độ phòng 300 K. Khi kích thích

mẫu bằng bức xạ điện từ có bước sóng 300 nm (vùng năng lượng kích thích Et lớn hơn năng lượng vùng cấm của ZnO) chúng tôi thấy phổ huỳnh quang xuất hiện: một đỉnh rất yếu tại 382 nm (hình 2.7a) và một đỉnh phổ rất rộng bao phủ từ 450 ÷ 600nm.



Hình 2.6: Phổ truyền qua của màng ZnO: Al được chế tạo trên đế thủy tinh với độ dày 1,9μm từ công suất phun xạ rf 350W và áp suất khí argon

Do ảnh hưởng của hàm bậc hai của bước sóng kích thích mẫu lên phổ huỳnh quang nên phải sử dụng bước sóng kích thích 300nm để ghi nhận đỉnh 382nm để ghi nhận đỉnh 382nm, còn miền phổ rộng được ghi nhận rõ rệt hơn khi dùng bước sóng kích thích là 365nm (Hình 2.7b).

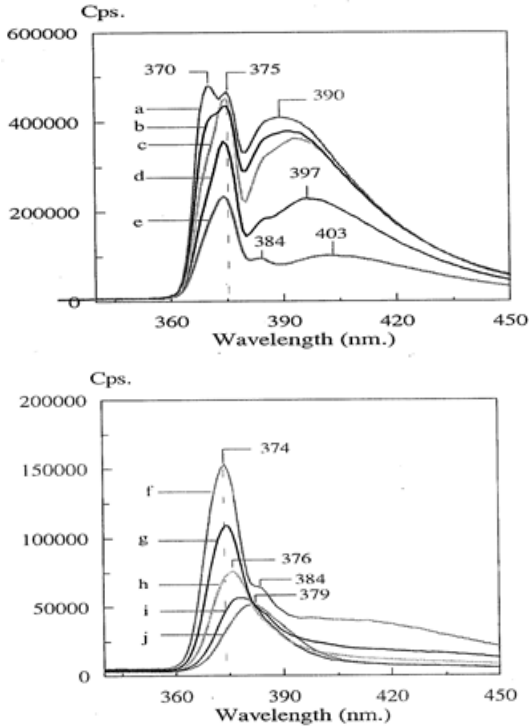


Hình 2.7: Phổ huỳnh quang tại nhiệt độ phòng các mẫu ZnO (a)

$\lambda = 300nm$ và (b) $\lambda = 365nm$

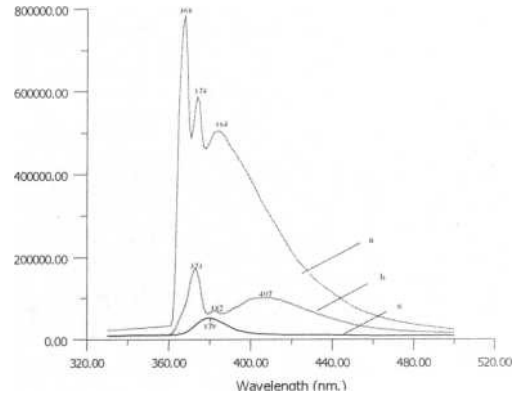
Phổ huỳnh quang của màng ZnO được đo ở vùng nhiệt độ từ 11K đến nhiệt độ phòng 300K với bước sóng kích thích 300nm. Phổ huỳnh quang tiêu biểu từ các nhiệt độ khác nhau được chỉ ra ở hình 2.8. Phổ huỳnh quang của các màng ZnO ở 11K thể hiện 3 đỉnh tại các bước sóng 370 nm (tương ứng với năng lượng $hv = 3,350$ eV, 375 nm (tương ứng với năng lượng $hv = 3,306$ eV) và 390 nm (tương ứng với năng lượng $hv = 3,17$ eV). Như thấy ở hình vẽ trong phổ

huỳnh quang ở 11K cường độ ở đỉnh 370nm bằng cường độ ở đỉnh 375nm (hình 2.2 a). Các đỉnh huỳnh quang ở các vùng bước sóng xanh và đỏ đều rất nhỏ so với đỉnh huỳnh quang ở bước sóng 380 nm (miền tử ngoại gần), chứng tỏ các mẫu ZnO được chế tạo bằng phương pháp phun xạ catốt ít sai hỏng và độ hợp thức cao so với các phương pháp khác.



Hình 2.8: Các phổ huỳnh quang của màng ZnO với bước sóng kích thích 300nm từ các nhiệt độ khác nhau: a) 11K, b) 30K, c) 51K, d) 17K, e) 100K, f) 270K

Khi nhiệt độ tăng, cường độ tương đối của chúng biến đổi. Cường độ của đỉnh 370nm giảm nhanh và ở nhiệt độ 70K trong khi đó đỉnh 375nm hầu như không biến đổi vị trí đến tận nhiệt độ 162K. Cao hơn nhiệt độ 200K đỉnh 375nm được mở rộng và hơi dịch về bước sóng dài và đỉnh này ứng với bước sóng 379nm (tương ứng với năng lượng $h\nu = 3.271$ eV) ở 300K. Trái ngược với đỉnh 375nm, đỉnh mở rộng 390nm được mở rộng sang vùng sóng dài khi nhiệt độ từ 50K và đỉnh ứng với bước sóng là 403nm (tương ứng với năng lượng $h\nu = 3,076$ eV) ở 100K và ở nhiệt độ cao hơn 160K đỉnh này sẽ bị tắt. Dưới các điều kiện như vậy, đỉnh phát quang mới với bước sóng 384nm (tương ứng với năng lượng $h\nu = 3,228$ eV) đã được phát hiện (hình 2.8, b, c, d, e, f). Ở nhiệt độ cao hơn 160K đỉnh 375nm mở rộng về phía sóng dài và kết hợp với đỉnh 384nm, cho nên trong phổ huỳnh quang chỉ có một đỉnh với bước sóng 379nm đã được quan sát (Hình 2.8, j).



Hình 2.9: Phổ huỳnh quang của màng ZnO: Al ở các nhiệt độ khác nhau: a) 11K, b) 100K, c) 270K

Đỉnh huỳnh quang 370 nm có thể quy cho cặp exciton liên kết donor - trung hòa (D^0X). Đỉnh huỳnh quang 375nm là tái hợp bức xạ của điện tử liên kết với donor và lỗ trống tự do trong vùng hóa trị (BF). Sự tách năng lượng giữa các đỉnh huỳnh quang 375nm và 384nm là 78meV, cùng bậc với năng lượng phonon quang dọc trong ZnO. Như vậy, đỉnh 384nm được xem là lặp lại phonon của đỉnh với bước sóng là 375nm (BF-LO). Còn đỉnh huỳnh quang với bước sóng 403nm có thể giải thích như kết quả sự chuyển bức xạ của cặp dono-axepcto (DAP).

Khi đưa tạp chất Al vào màng ZnO, giống như tâm nông loại n, các nguyên tử Al được đưa vào thay thế Zn trong mẫu (với hàm lượng 2Wt% đưa vào trong bia) làm thay đổi độ dẫn của màng ZnO:Al không làm thay đổi nhiều cấu trúc của màng.

Phổ huỳnh quang của các màng ZnO:Al được đo từ 11K đến nhiệt độ phòng với bước sóng kích thích là 300nm. Phổ huỳnh quang đặc trưng ở 11K, 100K và 270 K được chỉ ra ở hình 2.9.

3. Kết luận

Tác giả đã trình bày khái quát phương pháp chế tạo các màng ZnO và ZnO:Al và kết quả nghiên cứu Tính chất quang và huỳnh quang các màng ZnO và ZnO:Al. Kết quả nghiên cứu này góp phần thực hiện định hướng xây dựng Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội theo mục tiêu trường đại học ứng dụng chất lượng cao.

Tài liệu tham khảo

1. AS Grove (1978), *Vật lý và công nghệ các dụng cụ bán dẫn*, (dịch từ tiếng Anh), NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
3. Y.Natsume, H.Sakata (2000), "Zinc oxide films prepared by sol-gel Spin coating", *Thin Solid Films*, 372, pp.30-36.