

Nghiên cứu tính chất quang điện của màng ô xít bán dẫn kẽm ZnO chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt

Đặng Trần Chiến*

*Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

Received: 08/04/2024; Accepted: 16/04/2024; Published: 26/4/2024

Abstract: The nanostructured ZnO film is fabricated by us using thermal evaporation technique to create a Zn metal film on a glass substrate covered with transparent conductive material ITO, then annealing in air at different temperatures 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C for 3-4 hours. to create zinc oxide (ZnO) films. After thermal oxidation, the membranes were studied for their structural characteristics, phase composition and morphology. To study the photovoltaic properties of the fabricated ZnO film, a photovoltaic cell containing an electrolyte solution containing 1 M KCl and 0.1 M Na₂S with a counter electrode of a Platinum film, shines with a halogen lamp and UV. The results show that ZnO incubated at 450°C gives the best results (VOC and JSC under halogen lamp are 261 mV and 30 μA/cm², while these values are 323 mV and 50 μA/cm² under UV lamp).

Keywords: The nanostructured ZnO film, thermal evaporation technique, the photovoltaic properties.

1. Đặt vấn đề

ZnO là bán dẫn loại n có cấu trúc tinh thể dạng hexagonal với nhiều tính chất đặc biệt như có hiệu suất lượng tử khá cao, bởi độ rộng vùng cấm thẳng và khá rộng ($E_g = 3.4$ eV), năng lượng liên kết exciton lớn (60meV). Bên cạnh đó chúng còn có rất nhiều trong tự nhiên, giá thành rẻ và ít độc hại, đặc biệt là sự đa dạng về hình thái học của chúng. ZnO có tính chất bán dẫn đa phần, tức là có khả năng dẫn điện ở nhiệt độ cao và không dẫn điện ở nhiệt độ thấp. ZnO cũng có khả năng phát quang khi được kích thích bởi ánh sáng, điều này làm cho nó hữu ích trong việc sản xuất các thiết bị phát sáng như đèn LED [1]. ZnO được sử dụng trong việc sản xuất các bộ lọc quang điện, cảm biến, vi mạch và transistor. Trong Y học, vì tính chất kháng khuẩn và kháng nấm của nó, ZnO được sử dụng trong các sản phẩm chăm sóc da, băng vết thương và các vật liệu y tế khác [2]. ZnO có tính chất quang, điện và cơ học đặc biệt khi có kích thước nano, điều này đã mở ra nhiều ứng dụng trong lĩnh vực vật liệu nano, nhưng cần sự nghiên cứu và phát triển tiếp theo. Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu tính chất quang điện của màng mỏng ZnO chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt trong chân không định hướng làm điện cực thu điện tử trong tế bào quang điện hóa. Màng mỏng Zn sau khi được chế tạo bằng phương pháp bốc bay chân không được ủ trong không khí ở các nhiệt độ 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C trong 3-4 giờ để tạo màng ô xít kẽm (ZnO). Kết quả cho thấy màng ZnO ủ ở nhiệt độ 450 °C cho V_{oc} và J_{sc} khi chiếu đèn halogen là 261

mV và 30 μA/cm², trong khi đó các giá trị này là 323 mV và 50 μA/cm² dưới đèn UV.

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Thí nghiệm

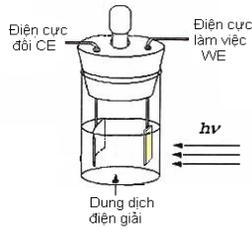
Để chế tạo màng ZnO chúng tôi tiến hành bốc bay tạo màng mỏng kim loại Zn sau đó ôxy hóa nhiệt để tạo màng ZnO. Các đế ITO (Indium Tin Oxide), Si được xử lý bằng nước khử ion và rung siêu âm, sau đó chúng được gắn vào giá đỡ của máy bốc bay nhiệt VHD-30.

a) Các điều kiện bốc bay như sau:

- Vật liệu nguồn là Zn với độ sạch 99,99 %;
- Thuyền điện trở là thuyền lá wolfram;
- Áp suất duy trì trong thời gian lắng đọng $\sim 10^{-5}$ torr;
- Nhiệt độ để duy trì 100 °C;
- Cường độ dòng điện qua thuyền lá ~ 30 A-40 A;
- Tốc độ bốc bay không chế ở mức 5 nm/phút;
- Đo độ dày tại chỗ bằng thiết bị đo độ dày dùng dao động thạch anh.

b) Ôxy hóa nhiệt tạo màng ZnO

Màng Zn được lắng đọng ở các độ dày khoảng 600 nm. Màng Zn nhận được có màu thâm ánh lam, mịn và bám đế tốt. Sau đó màng Zn được đưa vào ủ nhiệt trong không khí. Tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút. Khả năng hấp thụ ánh sáng, tách và dẫn điện tử của các điện cực được đánh giá thông qua việc đo đặc trưng (J-V) khi chiếu sáng chúng. Nguồn sáng được sử dụng là đèn halogen 300 W và đèn tử ngoại có bước sóng 365 nm. Khoảng cách từ đèn halogen và đèn tử ngoại đến tế bào quang điện hóa cố định cho mọi mẫu là 20 cm.

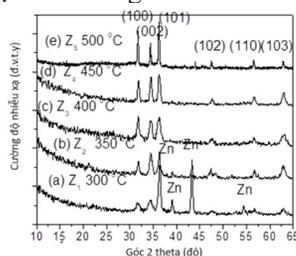


Hình 2.1: Sơ đồ cấu tạo của tế bào quang điện hóa.

2.2. Kết quả và thảo luận

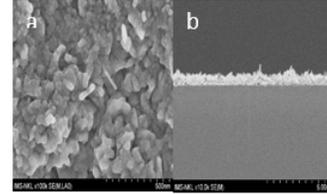
2.2.1. Đặc điểm cấu trúc và hình thái học của màng ZnO

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ ủ lên cấu trúc và hình thái học của màng ZnO, màng kim loại Zn được lắng đọng trên đế Si. Các mẫu này sau đó được tiến hành ủ nhiệt trong không khí tại các nhiệt độ 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C trong 6 giờ. Các mẫu tương ứng với những nhiệt độ ủ như trên được ký hiệu lần lượt là Z1, Z2, Z3, Z4, Z5. Độ dày của các mẫu này khoảng 600 nm. Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Z1, Z2, Z3, Z4, Z5. Từ giản nhiễu xạ tia X cho thấy ở nhiệt độ ủ 300 °C, hình 2 a, (mẫu Z1) màng Zn mới chỉ được oxy hóa một phần. Các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí góc 2 theta khoảng 36,3°; 39,0°; 43,2° là của kim loại Zn vẫn còn xuất hiện với cường độ khá lớn. Khi nâng nhiệt độ ủ lên 350 °C thì các đỉnh tương ứng với pha kim loại Zn biến mất hoàn toàn. Giản đồ nhiễu xạ của các mẫu Z2, Z3, Z4 không còn đỉnh nhiễu xạ nào thuộc về kim loại Zn hay bất cứ tạp chất nào khác. Mẫu Z3 và Z4 cho thấy các đỉnh ở vị trí 2 theta là 31,7°; 34,4°; 36,3°; 47,5°; 56,6° và 62,8° tương ứng với các họ mặt (100), (002), (101), (102), (110) và (103) là của ZnO pha lục giác (thẻ chuẩn số 36-1451). Tại nhiệt độ ủ 350°C, màng Zn đã chuyển hoàn toàn sang ZnO nên chúng tôi chỉ tiến hành khảo sát cấu trúc và tính chất quang điện của các mẫu Z2, Z3, Z4, riêng mẫu Z5 chỉ khảo sát cấu trúc, do nhiệt độ ủ của mẫu này (500 °C) vượt quá nhiệt độ nóng chảy của thủy tinh. Qua giản đồ nhiễu xạ tia X, màng ZnO ở ở nhiệt độ 450 °C cho kết tinh tốt nhất nên chúng tôi dùng mẫu này để nghiên cứu tính chất quang điện của chúng.



Hình 2.2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng Zn ủ tại các nhiệt độ khác nhau.

Hình thái học của màng ZnO được chỉ ra trên ảnh SEM hình 2.3a. Theo đó, màng đồng đều, độ xốp cao. Chúng được xem như là các hạt nhỏ gắn với nhau theo kiểu “hoa” nano. Các cánh hoa có kích thước ~ 50 nm. Hình 2.3b là ảnh SEM mặt cắt, qua đó có thể thấy rằng màng ZnO khá đồng đều và có sự bám dính tốt.



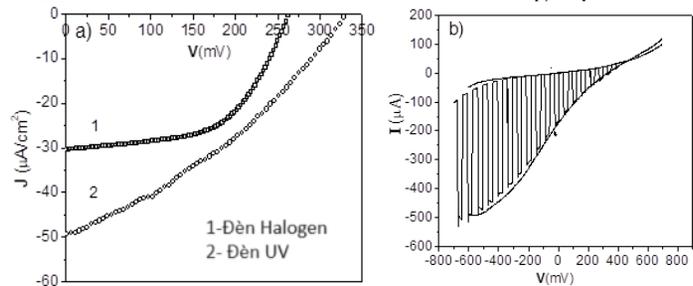
Hình 2.3: Ảnh SEM bề mặt (a) và cạnh (b) của màng ZnO.

Như vậy bằng phương pháp bốc bay nhiệt truyền thống, kết hợp với quá trình xử lý nhiệt trong không khí, chúng tôi đã chế tạo thành công màng ZnO có cấu trúc nano xốp, có sự đồng đều cao, độ bám dính để tốt.

2.2.2. Tính chất quang điện của màng ZnO

Các kết quả khảo sát giản đồ nhiễu xạ tia X của màng ZnO cho thấy ở nhiệt độ ủ 450 °C, cho thấy màng ZnO có cấu trúc tinh thể tốt nhất do đó chúng tôi sử dụng mẫu này làm điện cực thu ánh sáng (photoanode) trong tế bào quang điện hóa, điện cực đối là Pt, dung dịch điện ly là 0,1 M Na₂S và 1 M KCl.

Phương pháp đo đặc trưng *J-V* được chúng tôi tiến hành khi chiếu ánh sáng đèn halogen và đèn UV. Các kết quả đo đặc trưng *J-V* cho cả hai trường hợp cũng như đáp ứng của dòng quang điện với chu kỳ tắt/bật ánh sáng được chỉ ra trên hình 2.4. Hình 2.4. cho thấy sự đáp ứng của dòng quang điện khi chiếu sáng tại các giá trị của điện thế. Các kết quả trên cho thấy màng ZnO chế tạo được nhạy với vùng bức xạ UV. Sự tăng và giảm rất nhanh của cường độ dòng khi bật/tắt sáng cho thấy các khuyết tật (tâm bẫy hạt tải) khu trú trong màng ZnO giảm nên các hạt thiểu số khuếch tán ra chất điện ly nhiều hơn làm tăng hiệu suất tách



Hình 2.4.: (a) Đặc trưng *J-V* khi chiếu sáng bằng đèn halogen (1) và bằng đèn UV (2) lên điện cực ZnO/ITO; (b) Sự đáp ứng dòng quang điện ở hiệu điện thế xác định khi chiếu đèn UV lên điện cực ZnO/ITO với chu kỳ chiếu 4 giây.

cấp hạt tải sinh ra khi chiếu sáng [3]. Từ đường đặc trưng $J-V$ khi chiếu sáng bằng đèn halogen và đèn UV, hình 2.4.a, các giá trị của thế hở mạch và dòng ngắn mạch được chỉ ra trên bảng 2.1. Theo đó V_{OC} và J_{SC} của điện cực ZnO/ITO khi chiếu đèn halogen là 261 mV và $30 \mu A/cm^2$, trong khi đó các giá trị này là 323 mV và $50 \mu A/cm^2$ dưới đèn UV.

Bảng 2.1: Giá trị V_{OC} , J_{SC} tương ứng của điện cực ZnO/ITO khi chiếu sáng bằng đèn halogen và đèn UV.

| Loại đèn chiếu | Mẫu Z4 | |
|----------------|---------------|---------------------------|
| | V_{OC} (mV) | J_{SC} ($\mu A/cm^2$) |
| halogen | 261 | 30 |
| UV | 323 | 50 |

3. Kết luận

Bằng phương pháp bốc bay nhiệt trong chân không chúng tôi đã chế tạo thành công màng ZnO có cấu trúc nano xốp và ở nhiệt độ $\approx 450^\circ C$, màng cho hiệu ứng quang điện tốt nhất. Kết quả khảo sát tính chất quang điện cho thấy rằng ngoài tác dụng dẫn điện tử, điện cực ZnO/ITO còn đóng góp vào hiệu

suất quang điện do hấp thụ vùng bức xạ UV. Kết quả này là tiền đề cho việc nghiên cứu tiếp theo, đó là có thể phủ lớp nhuộm màu (chất bán dẫn nhạy sáng như CdS, CdSe, CdTe, CuInS₂, InP) lên màng ZnO để tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng mặt trời trong vùng khả kiến. Từ đó có thể ứng dụng làm điện cực thu điện tử trong các pin Mặt trời thế hệ mới.

Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Ngọc Long (2007), *Vật lý chất rắn*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.
2. Jinhuan Jiang, Jiang Pi, and Jiye Cai, *The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. Hindawi Bioinorganic Chemistry and Applications Volume 2018, Article ID 1062562, 18 pages.*
3. Ismail R. M. A.-A. (2008), *Enhancement of Photoelectrochemical Characteristics of CdS Thin Film Electrodes Prepared by Chemical Bath Deposition: Effect of Annealing and Rate of Cooling*, Ph.D.Thesis, EPFL.

Vai trò của giáo viên trong giảng dạy... (tiếp theo trang 129)

trong việc dạy nghe hiện nay. Đối với SV ngành ngôn ngữ Trung Quốc giai đoạn sơ cấp, sự giải thích của GV, viết lên bảng, nhắc lại, thuật lại ảnh hưởng trực tiếp đến việc nâng cao trình độ nghe của SV. GV phải chú ý đến việc giảng giải, giải thích cho SV hiểu nội dung. Ví dụ, đối với một số từ có bối cảnh văn hóa, chỉ qua lời giải thích của GV, SV mới hiểu được ý nghĩa văn hóa đằng sau từ ngữ và hiểu được toàn bộ bài nghe. Nếu SV nghe 2, 3 lần mà vẫn không hiểu thì GV cần giải thích thay vì yêu cầu SV phải hiểu bằng cách tạm dừng, nói chậm lại, nhắc lại... GV đóng vai trò chủ đạo rất quan trọng trong việc dạy nghe tiếng Hán ở giai đoạn sơ cấp.

*Sau khi nghe

Mặc dù SV đã hoàn thành các nhiệm vụ nghe trên lớp nhưng điều đó không có nghĩa là việc dạy nghe đã kết thúc. Nhiều GV cho rằng chỉ cần SV chọn câu trả lời đúng hay trả lời đúng câu hỏi thì mục đích giảng dạy sẽ đạt được, nhưng điều đó hoàn toàn là chưa đủ. Nghe là kỹ năng quan trọng trong nghe, nói, đọc và viết, có liên quan đến đầu ra của các kỹ năng tiếng Hán khác. Ngoài việc luyện tập trên lớp, GV còn có thể chuẩn bị một số bài tập khác như yêu cầu SV tóm tắt nội dung bài nghe, nói lên quan điểm của mình về những gì được nghe... Bằng cách này, GV có thể nắm bắt được trình độ nghe của SV từ nhiều góc độ khác nhau, đồng thời cũng có thể làm tăng sự hứng thú của cả lớp và giúp SV không rơi vào một phương thức giảng dạy duy nhất là nghe tài liệu và đưa ra đáp án

theo tài liệu.

Với đặc điểm của giờ học nghe, rất khó để giao bài tập viết. Vì vậy, việc luyện nghe hầu hết được thực hiện trên lớp học. Trên cơ sở đó, việc xây dựng và nghiên cứu các bài nghe phù hợp cũng là một trong những cách quan trọng để GV hướng dẫn SV nâng cao khả năng nghe. Ví dụ như cho SV nghe một số đoạn phim, video hay bài hát, đoạn nhạc GV chuẩn bị, ngoài ra GV cũng có thể yêu cầu SV chủ động tìm các đoạn phim, đoạn nhạc... để nghe thay vì thụ động chờ các bài tập GV đưa.

3. Kết luận

GV áp dụng PP dạy nghe đúng không chỉ có thể nhanh chóng nâng cao khả năng nghe tiếng Hán của SV mà còn ảnh hưởng trực tiếp đến việc hình thành PP học tập của SV đối với môn nghe tiếng Hán, đặc biệt là ở giai đoạn sơ cấp, khi SV mới tiếp cận với ngôn ngữ này trong thời gian chưa lâu. Để giúp SV hình thành quan điểm học tập đúng đắn và thói quen học tập tốt đòi hỏi mỗi GV dạy tiếng Hán phải chăm chỉ học tập cho đến khi tìm ra PP học phù hợp nhất cho SV của mình.

Tài liệu tham khảo

1. 孔文 (2002), 教师在听力教学中的作用, 中国成人教育
2. 刘松浩 (2008), 汉语听力教学与方法, 北京大学出版社
3. 李晓琪 (2006), 对外汉语听力教学研究, 商务印书社