

## NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG MỎNG ZnO PHA TẠP Co BẰNG PHƯƠNG PHÁP SPIN - COATING

Lê Văn Huỳnh\*, Phạm Thị Liên

*Trường Đại học Kinh tế – Kỹ thuật Công nghiệp*

Đến Tòa soạn 14-7-2014; Chấp nhận đăng 20-6-2015

### Abstract

Co-doped ZnO thin films are highly magnetic material is applied in the field of spintronics. This is a combination of microelectronics with the spin-related effects. The process of moving spins can carry information, easily spin control under the influence of an external magnetic field. This characteristic has been used in data storage technology using magnetism. Spin correlations and taking time to recover large, so it is likely to remain in the state for a long time. The advantage of this material is stable, large data transfer speed, low energy consumption, especially high integration capabilities than traditional semiconductor devices. In this paper, the research results are manufactured Co-doped ZnO thin films by Spin-Coating method, with Co  $\leq$  12 % concentration does not change the crystal structure of ZnO. When the Co  $>$  12 % concentration, it is no longer observed the crystallization of ZnO films anymore. The research results are the basis for the application of science to the practical production process technology.

**Keywords.** Co-doped ZnO thin films, magnetic materials, semiconductor.

### 1. MỞ ĐẦU

Điện tử học spin (*spintronics*) là một ngành đa lĩnh vực mà mục tiêu chính là thao tác và điều khiển các bậc tự do của spin trong các hệ chất rắn. Spintronics mở ra một thế hệ mới các linh kiện điện tử, là sự kết hợp giữa vi điện tử cùng với những hiệu ứng liên quan đến spin. Nhiệm vụ của spintronics bán dẫn là điều khiển được spin của các hạt tải trong chất bán dẫn. Các tính năng trong electronics và photonics có thể thay đổi, nếu điều khiển được quá trình truyền và đọc spin ở ngay điều kiện thường [2, 4].

ZnO là vật liệu bán dẫn có vùng cấm thẳng, độ rộng vùng cấm lớn và năng lượng liên kết exciton lớn. Kết hợp với tính chất điện và quang thì vật liệu ZnO có pha thêm một số kim loại khác, lại có tính chất sắt từ ở ngay điều kiện thường. ZnO và GaN pha kim loại chuyển tiếp là những vật liệu có tính chất sắt từ cao [3, 5].

ZnO pha Co là vật liệu có từ tính cao được ứng dụng trong lĩnh vực điện tử học spin. Quá trình dịch chuyển của spin có thể mang thông tin, spin có thể dễ dàng điều khiển dưới tác dụng của từ trường ngoài, tính chất này đã được ứng dụng trong công nghệ lưu trữ dữ liệu bằng từ tính. Spin có tính tương quan và thời gian hồi phục lớn, do đó nó có khả năng giữ nguyên trạng thái trong một thời gian dài. Ưu điểm của vật liệu này là có tính ổn định, tốc độ

truyền dữ liệu lớn, năng lượng tiêu thụ ít, đặc biệt là khả năng tích hợp cao so với các thiết bị bán dẫn truyền thống.

Chế tạo các màng mỏng bằng phương pháp Sol-Gel và phủ quay trên các đế thủy tinh [1, 5].

Bài báo này là kết quả nghiên cứu chế tạo màng mỏng ZnO pha Co ở các nồng độ khác nhau bằng phương pháp spin-coating trên đế thủy tinh. Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc ứng dụng vào các quá trình công nghệ sản xuất.

### 2. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Các hóa chất được sử dụng để nghiên cứu có độ sạch PA, do hãng Merck của CHLB Đức sản xuất như: dietanolamin,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  và isopropanol.

Thiết bị được sử dụng để nghiên cứu gồm: Bình cầu thủy tinh, máy khuấy từ, nhiệt kế, hệ sinh hàn, máy spin-coating, lò nung và đế thủy tinh.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu được ghi trên máy D8 Advance Bruker của CHLB Đức với tia  $\text{CuK}_\alpha$  tại bước sóng  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , ghi ở 25 °C, góc quét  $2\theta$  từ 20 đến 70°, tốc độ quét 0,03 °/s. Ảnh SEM của các mẫu nghiên cứu được ghi trên máy JMS 5410-Jeol (Nhật Bản).

Quy trình tạo màng ZnO pha tạp Co được tiến hành như sau:

- *Xác định thành phần.*

- *Tạo sol:* Hòa tan  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  vào hỗn hợp dung môi isopropanol và dietanolamin (DEA) chứa trong bình cầu hai cổ được dung dịch I. Do muối  $Co(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  tan kém trong dung môi isopropanol, nên muối được hòa tan trong dung môi etanol được dung dịch II. Trộn dung dịch I vào II, hỗn hợp dung dịch được khuấy trộn bằng máy khuấy từ và được ổn nhiệt ở nhiệt độ  $65^\circ C$ , nhằm mục đích để cho phản ứng thủy phân xảy ra hoàn toàn. Hỗn hợp dung dịch được làm nguội xuống nhiệt độ phòng. Tiếp tục khuấy trộn dung dịch trên trong khoảng 120 phút để ổn định Sol. Cuối cùng, thu được Sol có màu tùy thuộc hàm lượng Co pha tạp.

- *Chuẩn bị đế:* Đế thủy tinh được sử dụng để nghiên cứu và được xử lý theo qui trình sau: Đế thủy tinh được rửa sạch bằng nước rửa kính  $\rightarrow$  rửa nước cất  $\rightarrow$  rung siêu âm trong dung môi isopropanol trong vòng 20 phút  $\rightarrow$  quay phủ.

- *Tạo màng:* Sol thu được ở trên được sử dụng để chế tạo màng bằng phương pháp phun quay phủ. Tốc độ quay phủ khoảng 3000 vòng/phút trong thời gian 30s trên đế thủy tinh. Sau mỗi lần phủ, mẫu được xử lý nhiệt lần một ở nhiệt độ  $450^\circ C$  trong 10

phút, cứ như vậy, màng được quay phủ 10 lần.

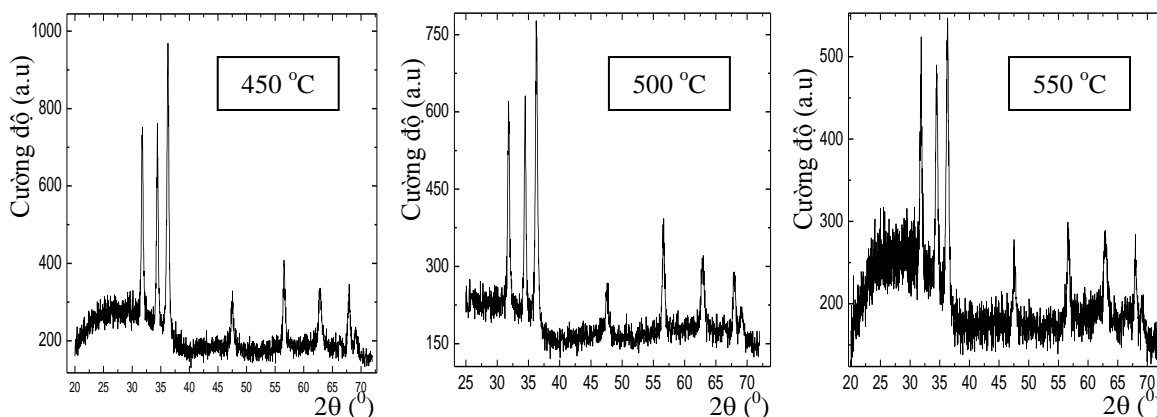
- *Xử lý nhiệt:* Màng sau khi quay phủ được xử lý nhiệt để tăng khả năng kết tinh thể tốt và tăng tính chất của vật liệu. Nhiệt độ xử lý lần thứ nhất ở nhiệt độ  $450^\circ C$  trong thời gian 10 phút. Lần xử lý nhiệt tiếp theo thay đổi trong khoảng  $450 \div 550^\circ C$  trong khoảng thời gian 120 phút. Kết quả thu được màng mỏng ZnO/Co hoàn chỉnh bằng phương pháp Spin-Coating.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Nghiên cứu bằng nhiễu xạ tia X (XRD)

3.1.1. *Nghiên cứu nhiễu xạ tia X của màng ZnO không pha tạp*

Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu màng ZnO không pha tạp sau khi ủ ở các nhiệt độ  $450 \div 550^\circ C$  được thể hiện trên hình 1. Đây là vùng nhiệt độ đã được nghiên cứu khảo sát và cho kết quả tốt về mặt cấu trúc đối với ZnO chế tạo bằng phương pháp Sol-Gel. Số liệu thực nghiệm được xử lý bằng phần mềm Winfit và CELREF [2, 3].



Hình 1: Phổ XRD của màng ZnO trên đế thủy tinh ủ ở các nhiệt độ khác nhau

Kết quả nghiên cứu cho thấy: Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZnO đều thể hiện bảy đỉnh nhiễu xạ ở các góc  $2\theta$  là  $31,83^\circ$ ;  $34,48^\circ$ ;  $36,32^\circ$ ;  $47,63^\circ$ ;  $56,66^\circ$ ;  $62,98^\circ$  và  $66,49^\circ$ , ứng với mỗi mẫu, góc  $2\theta$  của các đỉnh là khác nhau, nhưng độ chênh lệch là khá nhỏ, tương ứng với các họ mặt phẳng mạng (100); (002); (101); (102); (110); (103); (200); (112) và (201) của Wurtzite ZnO. Kết quả nghiên cứu, chứng tỏ các màng ZnO kết tinh tốt, có cấu trúc lục giác Wurtzite. Họ mặt (100) được chọn để tính hằng số a, họ mặt (002) được chọn để tính hằng số c. Hằng số mạng của các tinh thể lục giác Wurtzite được tính theo công thức:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{5}(h^2 + k^2 + hk) + l^2} \cdot \frac{a^2}{c^2}} \quad (1)$$

Dựa vào vị trí các đỉnh của phổ nhiễu xạ tia X, xác định được hằng số mạng a, b và c. Kích thước hạt tinh thể được tính theo công thức Debye-Scherrer:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Trong đó: D là kích thước hạt tinh thể (Å);  $\beta$  là độ bán rộng (rad);  $\lambda$  là bước sóng tia X;  $\theta$  là góc nhiễu xạ (độ). Trong tính toán, lấy góc  $\theta$  ứng với đỉnh cao nhất với  $2\theta = 34,48^\circ$  và  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ .

Bảng 1: Hằng số mạng tinh thể của các mẫu

Mẫu	d (100)	a = b (Å)	d(002)	c (Å)
Khô	2,8144	3,2498	2,6033	5,2066
450 °C	2,822	3,2581	2,6115	5,2226
500 °C	2,810	3,2443	2,5984	5,1967
550 °C	2,814	3,2495	2,6842	5,3685

Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên bảng 1 cho thấy: Hằng số mạng tinh thể của các mẫu thay đổi không đáng kể so với mẫu khô và ít chịu ảnh hưởng của nhiệt độ ủ mẫu.

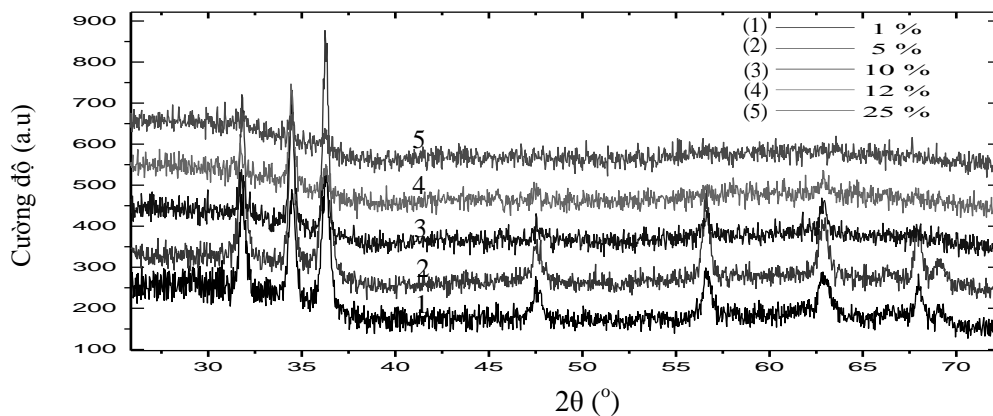
Kích thước hạt tinh thể ZnO của các mẫu được thể hiện trên bảng 2 cho thấy, màng ZnO ủ tại các nhiệt độ khác nhau (450, 500 và 550 °C) đều có cấu trúc lục giác dạng Wurtzite. Nhiệt độ ủ ảnh hưởng không nhiều đến cấu trúc và kích thước các hạt tinh thể của màng ZnO. Do đó, để nghiên cứu phần tiếp theo, chúng tôi chọn nhiệt độ 450 °C là nhiệt độ ủ cho các mẫu màng ZnO pha tạp Co.

Bảng 2: Kích thước hạt tinh thể của màng ZnO tính theo công thức (2)

Mẫu	450 °C	500 °C	550 °C
$\beta$ (°)	0,292	0,272	0,271
D (nm)	~ 13	~ 15	~ 15

### 3.1.2. Phổ nhiễu xạ tia X của màng ZnO pha Co

Phổ nhiễu xạ tia X của màng mỏng  $Zn_{1-x}Co_xO$  ủ tại nhiệt độ 450 °C được thể hiện trên hình 2 cho thấy: Các mẫu có nồng độ pha tạp Co 1 %, 5 %, 10 % đều có các đỉnh phổ XRD đặc trưng của ZnO tại các góc  $2\theta$  là  $31,83^\circ$ ;  $34,48^\circ$ ;  $36,32^\circ$ ;  $47,63^\circ$ ;  $56,66^\circ$ ;  $62,98^\circ$  và  $66,49^\circ$ . Vị trí các đỉnh phổ trong mỗi mẫu là khác nhau, nhưng độ chênh lệch là khá nhỏ, các đỉnh này tương ứng với các họ mặt mạng (100); (002); (101); (102); (110) và (103) của cấu trúc wurtzite. Tất cả các mẫu đều không thấy xuất hiện pha lạ. Khi tăng nồng độ pha tạp Co thì cường độ đỉnh phổ giảm dần.



Hình 2: Phổ XRD của ZnO pha Co với các nồng độ khác nhau ủ tại nhiệt độ 450 °C

Với các mẫu chứa Co từ 12 % trở nên thì chỉ còn lại 3 đỉnh, ứng với mặt mạng (100); (002) và (101) và các đỉnh phổ hoàn toàn biến mất. Điều này chứng tỏ: Với nồng độ pha tạp Co càng lớn, thì khả năng kết tinh của màng ZnO giảm.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, sự pha tạp nồng độ Co vào ZnO đã làm giảm kích thước hạt tinh thể so với mẫu không pha tạp. Khi nồng độ pha tạp Co tăng, thì hằng số mạng a giảm, nhưng hằng số mạng c tăng. Sự phụ thuộc của hằng số mạng a và c vào nồng độ pha tạp Co là gần như tuyến tính và tuân theo định luật Vegard được thể hiện trên bảng 3.

Như vậy, ion Co đã thay thế cho ion Zn(II) trong mạng tinh thể ZnO và có mức oxi hóa +2, thì hằng số mạng a giảm đi do bán kính ion của Co(II) (0,68 Å) nhỏ hơn bán kính ion của Zn(II) (0,74 Å) trong cấu trúc phối trí 4 nguyên tử oxi bao quanh. Khi đó,

hằng số mạng c phải tăng lên. Nếu ion Co(II) hoà tan vào tinh thể ZnO trong cả hai mức oxi hóa +2 và +3, các ion Co(III) hoặc Co(II) phân bố tại các vị trí xen kẽ. Tương tự như vị trí của Zn trong mạng tinh thể ZnO, thì sự sắp xếp các nguyên tử trong mặt phẳng mạng sẽ bị xáo trộn, hằng số mạng a sẽ tăng lên, còn c giảm đi.

Bảng 3: Hằng số mạng các mẫu  $Zn_{1-x}Co_xO$ 

$Zn_{1-x}Co_xO$	x = 0	x = 0,01	x = 0,05	x = 0,12
a = b (Å)	3,2544	3,2540	3,2530	3,2392
c (Å)	5,1965	5,2060	5,2098	5,2145
D (nm)	~17	~15	~14	~12

Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi nồng độ pha

tạp Co dưới 12 % thì các ion Co(II) đã thay thế hoàn toàn vào vị trí của Zn(II) trong tinh thể và không làm thay đổi cấu trúc tinh thể.

Khi nồng độ Co tăng, thì ion Co(II) thay thế nhiều hơn vào vị trí của Zn(II), dẫn đến hằng số mạng a giảm, nhưng c lại tăng. Khi nồng độ pha tạp Co tăng lên 12 %, cường độ đỉnh phổ giảm mạnh và gần như bị dập tắt khi nồng độ Co lớn hơn 12 %.

Như vậy, bằng phương pháp Sol-Gel và quay phủ trên đế thủy tinh, chúng tôi đã pha tạp Co vào vật liệu ZnO đến nồng độ 12 % mà không làm thay đổi cấu trúc của tinh thể ZnO.

### 3.2. Nghiên cứu bằng ảnh SEM

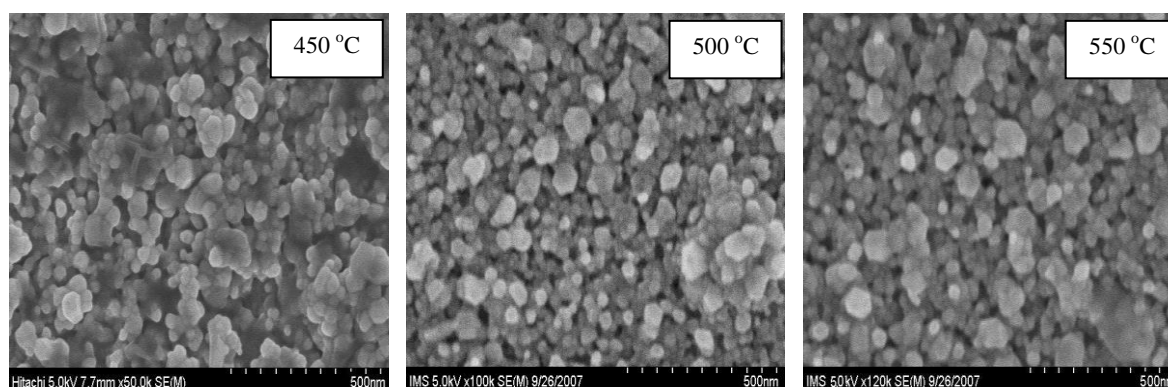
Kích thước hạt có ảnh hưởng rất lớn đến tính chất của vật liệu, đặc biệt đối với chất bán dẫn. Kết

quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 3 cho thấy, màng mỏng ZnO đều có các hạt tương đối đồng đều nhau và đều có kích thước nano.

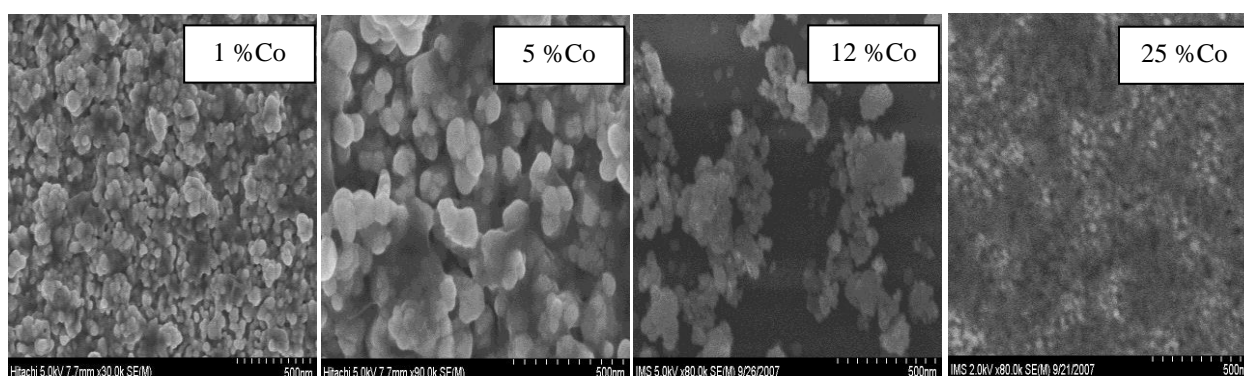
Bảng 4: Kích cỡ hạt của màng ZnO theo nhiệt độ ủ thu được từ ảnh SEM

Nhiệt độ (°C)	450	500	550
D (nm) (SEM)	13	15	15
D (nm) (Sherrer)	42	45	44

Trong cả ba mẫu có thể quan sát thấy, sự hình thành các hạt hình lục giác, điều này chứng tỏ đã có sự kết tinh tốt của tinh thể ZnO. Kích thước hạt của các mẫu ZnO ủ tại các nhiệt độ khác nhau được thể hiện trên bảng 4.



Hình 3: Ảnh SEM của màng ZnO trên đế thủy tinh được ủ tại các nhiệt độ khác nhau



Hình 4: Ảnh SEM của màng ZnO pha Co ở các nồng độ khác nhau, tại nhiệt độ ủ 450 °C trên đế thủy tinh

Kết quả nghiên cứu cho thấy, kích thước hạt của các mẫu, ít bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ ủ. Kích thước hạt xác định từ phổ XRD và ảnh SEM có sự chênh lệch khá lớn. Điều này được lý giải là do kết quả tính toán từ phổ XRD cho kích thước hạt tinh thể, còn ảnh SEM cho kích thước hạt quan sát thấy, nó có thể chứa nhiều hạt tinh thể. Tại nhiệt độ ủ 450 °C màng ZnO tạo thành có kích thước hạt nhỏ nhất.

Kết quả nghiên cứu các mẫu ZnO pha tạp Co ở các nồng độ khác nhau được thể hiện trên hình 4 cho thấy:

Kích thước các hạt tương đối đều và tăng lên khi các mẫu pha tạp Co < 12 %.

Khi nồng độ Co là 12 %, thì có sự tạo đám của các hạt, phân bố hạt trở nên không đồng nhất, kích thước hạt không đều.

Với mẫu pha tạp Co nồng độ 25 %, không còn quan sát thấy sự hình thành màng trên đế nữa. Kích thước hạt được tính theo công thức (2) và ảnh SEM, được thể hiện trên bảng 5.

Bảng 5: Kích thước hạt của màng  $Zn_{1-x}Co_xO$  với các nồng độ Co khác nhau, ủ tại 450 °C

Mẫu $Zn_{1-x}Co_xO$	x			
	0,01	0,05	0,12	0,25
D (nm) (SEM)	~50	~60	~55	
D (nm) (Sherrer)	~15	~14	~12	

Kết quả nghiên cứu bằng cả hai phương pháp phổ XRD và SEM cho thấy, trong khoảng nhiệt độ 450÷550 °C, kích thước các hạt thay đổi không đáng kể. Khi nồng độ pha tạp Co tăng lên với nồng độ Co ≤ 12 %, thì kích thước của các hạt tăng dần, điều này chứng tỏ khả năng kết tinh của màng ZnO giảm đi, với nồng độ của Co > 12 %, thì không còn quan sát thấy sự kết tinh của màng ZnO nữa.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công màng ZnO và màng ZnO pha Co ở các nồng độ khác nhau trên đế thủy tinh, bằng phương pháp Sol-Gel và quay phủ (Spin-Coating). Màng thu được có cấu trúc lục giác wurtzite, kích thước các hạt từ 30÷50 nm.

#### Liên hệ: Lê Văn Huỳnh

Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp  
Số 353, Trần Hưng Đạo Thành phố Nam Định  
Số 456, Minh Khai, Quận Hai Bà Trưng, Hà Nội  
E-mail: lehuyhnh1058@gmail.com; Điện thoại: 0912208709.

Khi pha tạp nồng độ Co ≤ 12 % trên đế thủy tinh, đã không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của màng ZnO.

Khi pha tạp thêm nồng độ Co, đã làm giảm hằng số mạng a và tăng hằng số mạng c, điều này chứng tỏ các ion  $Co^{2+}$  đã thay thế vào vị trí của ion  $Zn^{2+}$  trong mạng tinh thể của ZnO.

Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc ứng dụng vào các quá trình công nghệ sản xuất.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoang L. H. *Optical Properties of ZnO:Co Films Prepared by Sol-Gel Method*, International Workshop on Photonics and Applications IWPA (2006).
2. Belghazi Y., Schmerber G., Colis S., Rehspringer J. L., Dinia A., Berrada A. *Extrinsic Origin of Ferromagnetism in ZnO and  $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$  Magnetic Semiconductor Films Prepared by Sol-gel Technique*, Applied Physics Letters, **89**, 12-18 (2006).
3. Manisha M. *Synthesis and Study of Co doped ZnO films for possible applications in Spintronics*, Master Thesis of Technology, Ecole Polytechnique Federal de Lausanne, Switzerland (2006).
4. Shengqiang Zhou, Potzger K., Reuther H., Kuepper K. *Absence of Ferromagnetism in V-implanted ZnO Single Crystals*, Journal of Applied Physics, **101**, 9-15 (2007).
5. Anderson R. S. *Lattice-Vibration Effects in the Spectra of ZnO:Ni and ZnO:Co*, Physical Review Letter, **164**, 398-405 (1997).