

Nghiên cứu ảnh hưởng của tạp chất Sb lên những khuyết tật có trong màng mỏng ZnO bằng phổ quang phát quang (photoluminescence)

- Đào Anh Tuấn
- Nguyễn Nhật Quang
- Vương Nguyễn Phương Loan
- Lê Vũ Tuấn Hùng

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 04 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 23 tháng 09 năm 2015)

TÓM TẮT

Màng mỏng ZnO pha tạp Sb với những nồng độ khác nhau được phủ lên đế thủy tinh và đế silic bằng phương pháp spin-coating. Ảnh hưởng của sự pha tạp Sb lên những khuyết tật có trong màng mỏng ZnO được nghiên cứu bằng phổ photolumin-

escence (PL) và phổ Raman, nhiễu xạ tia X; nhằm rút ra kết luận về những khuyết tật hiện diện trong màng mỏng ZnO thuần và ZnO pha tạp Sb, từ đó làm nền tảng cho định hướng nghiên cứu chế tạo màng ZnO mang tính chất của bán dẫn loại p.

Từ khóa: Tạp Sb, Phổ PL, nhiễu xạ tia X, khuyết kẽm V_{Zn} , kẽm xen kẽ Zn_i .

GIỚI THIỆU

Kẽm oxit (ZnO) là vật liệu bán dẫn có vùng cấm trực tiếp hay vùng cấm thẳng (direct-gap semiconductor) với độ rộng vùng cấm lớn 3.37 eV tại nhiệt độ phòng và năng lượng liên kết exciton khoảng 60 meV [1]. Cả hai tính chất này làm cho ZnO trở thành vật liệu hấp dẫn cho những ứng dụng quang điện tử (Optoelectronics) trong vùng tử ngoại gần như là LED UV (UV light-emitting diodes) và diode lasers [2]. Bên cạnh đó, vật liệu có nền là ZnO cũng có những ứng dụng tiềm năng khác như là dùng để tạo điện cực trong suốt. Những ứng dụng của vật liệu ZnO sẽ càng mở rộng hơn nếu tạo ra được màng ZnO pha tạp mang tính chất của bán dẫn loại p. Tuy nhiên, ZnO có đặc tính tự nhiên là bán dẫn loại n bởi vì những khuyết tật nội tại của nó như là những nút khuyết oxy (V_O) và khuyết nguyên tử Zn ở vị trí xen kẽ (Zn_i). Vì vậy, tiến trình tạo ra

màng ZnO pha tạp mang tính chất của bán dẫn loại p có độ ổn định cao và độ lặp lại cao thường gặp nhiều khó khăn như là hiệu ứng tự bù trừ (self-compensating effect), mức acceptor sâu, và độ hòa tan của tạp chất thấp.

Do đó trong bài báo này, chúng tôi tiến hành khảo sát các khuyết tật hiện diện trong màng ZnO thuần và ZnO pha tạp Sb với các nồng độ khác nhau để làm định hướng cho nghiên cứu chế tạo màng ZnO pha tạp mang tính chất của bán dẫn loại p.

PHƯƠNG PHÁP

Dung dịch tạo màng ZnO và ZnO pha tạp Sb được điều chế theo những bước sau đây:

Hòa tan zinc acetate dehydrate vào hỗn hợp dung dịch 2-methoxyethanol và monoethanolamine (MEA). Zinc acetate dehydrate, 2-

methoxyethanol và monoethanolamine (MEA) đóng vai trò như là vật liệu ban đầu, dung môi và chất ổn định. Tỷ lệ mol của zinc acetate dehydrate và monoethanolamine (MEA) là 1:0. Nồng độ của zinc acetate dehydrate trong dung dịch là 0,35 M. Tiếp theo, antimony trichloride (SbCl_3) được thêm vào theo tỷ lệ thích hợp (0 %, 3 %, 5 % và 7 %). Sau đó, dung dịch được khuấy ở 60 °C trong 2 giờ. Dung dịch sau khi điều chế được đem đi tạo màng bằng phương pháp phủ quay trên đế silic với vận tốc quay của đế silic là 2500 vòng/phút. Đế silic được làm sạch bằng ethanol và acetone trong 10 phút bằng máy siêu âm.

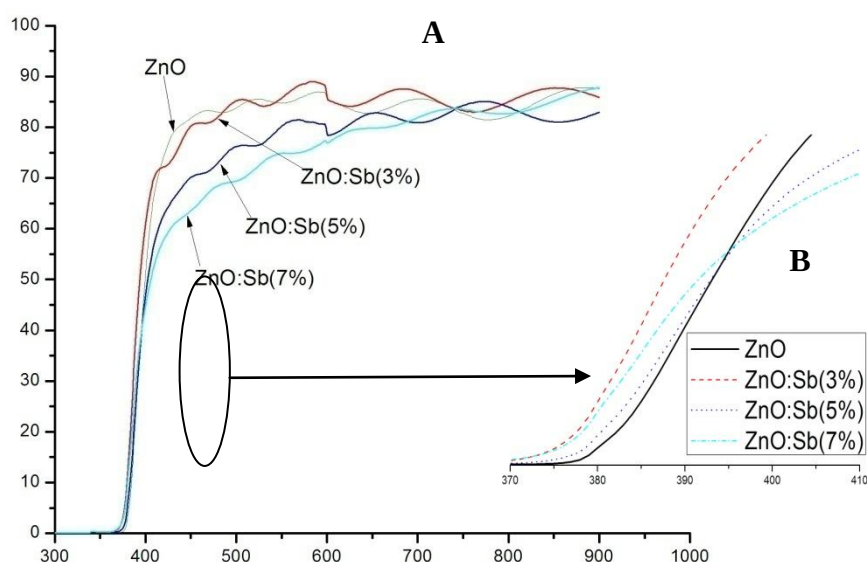
Sau khi quay lớp đầu tiên, màng được sấy khô ở 300 °C trong 10 phút để loại bỏ những chất hữu cơ không cần thiết, làm bay hơi dung môi và chất tạo phức (2ME bay hơi ở 125 °C; MEA bay hơi ở 170 °C) và giai đoạn này cũng giúp tạo

màng cho màng phát triển. Quá trình này được lặp lại 10 lần. Ở lớp cuối cùng sau khi quay, màng được nung ở nhiệt độ 500 °C trong 2 giờ.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khảo sát tính chất quang của màng

Qua Hình 1 chúng tôi nhận xét thấy trong vùng ánh sáng từ 380 nm đến 800 nm, độ truyền qua tất cả các màng khá cao, đều trên 73 %. Màng ZnO thuần có độ truyền qua cao nhất khoảng 82,88 %, khi nồng độ pha tạp tăng lên thì độ truyền qua của màng giảm dần, màng ZnO:Sb 7 % có độ truyền qua thấp nhất khoảng 73,62 %. Điều này được giải thích là do khi nồng độ pha tạp tăng lên thì số tâm hấp thụ trong cấu trúc tinh thể cũng tăng theo khiến cho màng hấp thụ mạnh hơn dẫn đến độ truyền qua giảm.



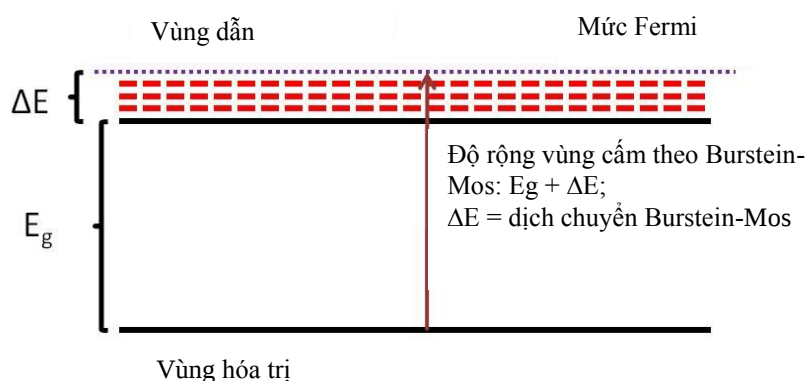
Hình 1. Phổ truyền qua của màng ZnO:Sb với nồng Sb khác nhau (0-7 %) (A); Phổ hấp thụ của các màng mỏng ZnO:Sb (B).

Từ phổ truyền qua của màng chúng tôi xác định độ rộng vùng cấm E_g của chúng theo các tỷ lệ pha tạp Sb khác nhau. Bờ hấp thụ của vật liệu ZnO:Sb có sự dịch chuyển nhẹ về vùng bước

sóng ngắn (Hình 1B), điều này cho thấy sự gia tăng nhẹ độ rộng vùng cấm khi tăng nồng độ pha tạp Sb từ 0 % đến 7 %. Điều này có thể được giải thích qua hiệu ứng Burstein-Moss.

Theo hiệu ứng Burstein-Moss, khi pha tạp nặng sẽ dẫn đến hiện tượng dịch chuyển bờ hấp thụ. Khi chưa pha tạp, vùng dẫn của ZnO hầu như không bị chiếm bởi electron nào, do đó electron từ đỉnh vùng hóa trị có thể hấp thụ lượng tử ánh sáng có năng lượng E_g và chuyển mức thẳng lên đáy vùng dẫn. Tuy nhiên khi pha tạp antimon, sẽ làm tăng electron tự do và chiếm dần các mức dưới cùng của vùng dẫn. Do đó các

electron ở đỉnh vùng hóa trị và lân cận quanh đó không thể nhảy lên chiếm các trạng thái tại đáy vùng dẫn vốn đã có electron dẫn, mà chỉ có các electron nằm xa đỉnh vùng hóa trị hơn mới có thể chuyển mức thẳng lên để chiếm các vị trí trống trên vùng dẫn. Các electron này đòi hỏi lượng tử ánh sáng có năng lượng cao hơn, do đó độ rộng vùng cấm tăng lên.



Hình 2. Sơ đồ biểu diễn hiệu ứng Burstein-Moss.

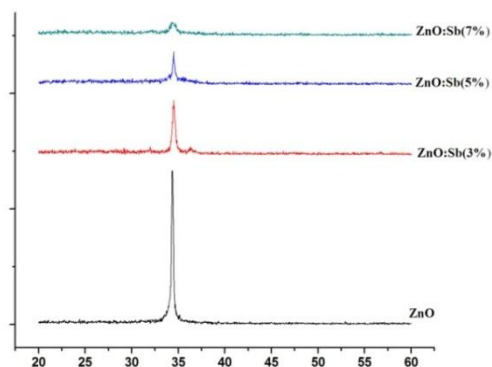
Độ tăng của độ rộng vùng cấm theo hiệu ứng Burstein-Moss được tính bằng công thức:

$\Delta E_g = \left(\frac{h^2}{2m^*}\right)(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$. Trong đó: ΔE_g là độ tăng độ rộng vùng cấm do hiệu ứng Burstein-Moss; $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$ là khối lượng hiệu dụng rút gọn; n là nồng độ electron dư.

Khảo sát cấu trúc của màng

Quan sát giản đồ nhiễu xạ XRD của các màng được chế tạo trên đế thủy tinh (Hình 3) với hàm lượng pha tạp lần lượt là 0 %, 3 %, 5 %, 7 %, nhận thấy tất cả các mẫu đều xuất hiện một đỉnh (002) ở góc hai theta vào khoảng $34,4^\circ$, định hướng tốt theo trục c trục giao với bề mặt đế, là đặc trưng của cấu trúc hexagonal wurtzite của ZnO. Các đỉnh phổ chỉ khác nhau về cường

độ. Điều này chứng tỏ các màng có cấu trúc tinh thể khá tốt.



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ XRD của màng ZnO và ZnO pha tạp Sb ở các nồng độ pha tạp khác nhau.

Khi pha tạp Sb vào chất nền ZnO đỉnh đặc trưng cho mặt mạng (002) có cường độ giảm nguyên nhân là do các ion Sb^{3+} đã thay thế vị trí của ion Zn^{2+} hoặc lấp vào các khoảng trống giữa

các nút mạng gây ra sự mở rộng nhẹ mạng trục c. Sự gia tăng hằng số mạng này là do sự khác biệt trong bán kính của ion Sb^{3+} (0,078 nm) lớn hơn bán kính ion của Zn^{2+} (0,074 nm) [2]. Khi tăng nồng độ tạp Sb 7 %, đỉnh đặc trưng của mặt mạng (002) có sự giảm mạnh. Điều này cho thấy nếu tiếp tục pha tạp Sb với nồng độ cao hơn, các nguyên tố Sb dư thừa sẽ ảnh hưởng đến sự phát triển của cấu trúc ZnO, làm cho tinh thể của màng giảm cấu trúc.

Dựa vào phổ XRD chúng tôi xác định được kích thước hạt ở các nồng độ khác nhau theo công thức Scherrer. Kết quả cho thấy khi tăng nồng độ pha tạp Sb vào màng thì kích thước hạt tương ứng giảm.

Bảng 1. Kích thước hạt ở các nồng độ khác nhau

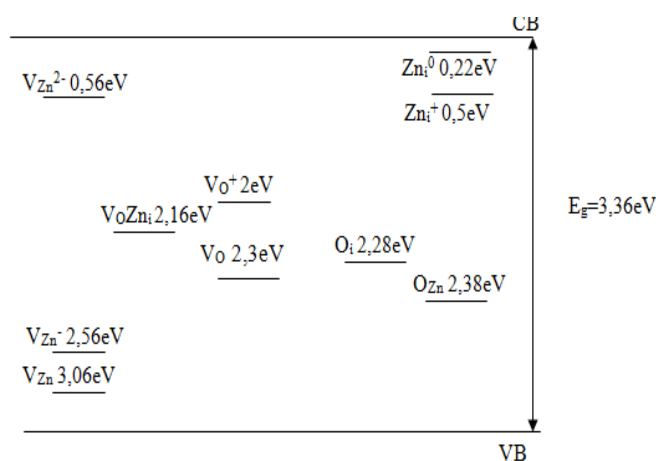
Tên mẫu	Độ bán rộng (độ)	Kích thước tinh thể (nm)
ZnO	0,159	58
ZnO:Sb 3 %	0,197	47
ZnO:Sb 5 %	0,282	33
ZnO:Sb 7 %	0,588	28

Khảo sát tính chất quang phát quang của màng

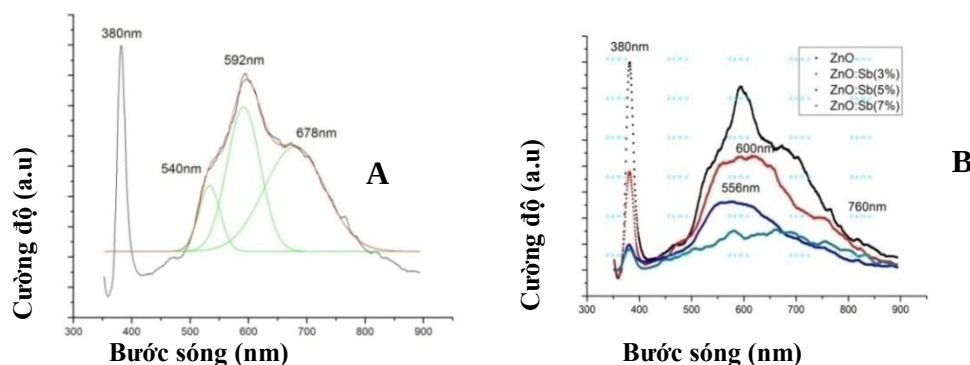
Trong tinh thể ZnO, các nút khuyết và nguyên tử xen kẽ không đứng yên mà luôn trao

đổi vị trí với các nguyên tử bên cạnh theo các cơ chế khuếch tán trong chất rắn. Tùy vào điều kiện chế tạo mà trong tinh thể ZnO tồn tại các loại sai hỏng khác nhau với các nồng độ khác nhau. Chúng tạo thành các mức năng lượng donor và acceptor định xứ ở mức nông hay sâu trong vùng cấm. Trong quá trình dịch chuyển tái hợp bức xạ, các tâm sai hỏng chính là nguyên nhân tạo ra các bức xạ có bước sóng trong vùng nhìn thấy (lục, lam, vàng...). Giá trị của các mức năng lượng này được thể hiện ở Hình 3 bởi tác giả [3].

Hình 3 trình bày các mức năng lượng khuyết tật của ZnO bao gồm: kèm xen kẽ các vị trí trống giữa các nút mạng mang điện tích 0, +1, +2 (Zn_i^0 , Zn_i^{+1} , Zn_i^{+2}); các nút khuyết oxy mang điện tích 0, +1, +2 (V_{Zn}^0 , $\text{V}_{\text{Zn}}^{+1}$, $\text{V}_{\text{Zn}}^{+2}$); oxy xen kẽ các vị trí trống giữa các nút mạng (O_i); nguyên tử oxy chiếm vào vị trí của nguyên tử kẽm (O_{Zn}) là một acceptor sâu [39], có mức năng lượng 2,38 eV dưới cực tiểu vùng dẫn; nguyên tử kẽm chiếm vào vị trí của của nguyên tử oxy (Zn_O) là một donor nông [4]. Bên cạnh đó trong cấu trúc của ZnO còn tồn tại sai hỏng cụm $\text{V}_\text{O}\text{Zn}_i$, sai hỏng này được tạo thành từ V_O và Zn_i định xứ tại mức năng lượng 2,16 eV dưới cực tiểu vùng dẫn [5].



Hình 4. Các mức năng lượng ion hóa của các sai hỏng tự nhiên trong vùng cấm [6], [7].



Hình 5. Phổ phát quang của màng ZnO (A) và ZnO pha tạp Sb ở các nồng độ pha tạp khác nhau (B).

Từ phổ phát quang của màng nhận thấy rằng tất cả các màng đều có một đỉnh phát quang tại 380 nm (UVE). Đối với màng ZnO thuần, đỉnh phát quang này khá mạnh, nguyên nhân gây ra đỉnh phát quang UVE là kết quả của sự dịch chuyển của electron tự do từ vùng dẫn xuống vùng hóa trị (dịch chuyển vùng-vùng) hoặc do sự dịch chuyển tái hợp exciton tự do. Đỉnh UVE của màng có bước sóng nằm trong khoảng 380 nm (3,26 eV) nên chúng tôi cho đây là bức xạ phát ra do dịch chuyển tái hợp exciton tự do.

Ngoài ra, màng ZnO thuần còn có một dải phát quang rộng nằm trong vùng khả kiến là kết quả tổng hợp của 3 đỉnh phát quang chủ yếu: đỉnh màu lục có bước sóng khoảng 540 nm (2,28 eV), đỉnh màu vàng có bước sóng khoảng 592 nm (2,1 eV) và đỉnh màu đỏ có bước sóng khoảng 678 nm (1,85 eV). Đỉnh 540 nm được cho là do sự dịch chuyển của electron tự do từ vùng dẫn về mức năng lượng V_O (định xứ tại 2,28 eV), đỉnh 592 nm là do sự dịch chuyển của electron tự do từ vùng dẫn xuống O_i , còn đỉnh 678 nm là dịch chuyển electron từ Zn_i sang V_OZn_i .

Hình 5B là phổ phát quang của các mẫu ZnO pha tạp Sb. Hình cho thấy các màng vẫn có đỉnh phát quang bước sóng ở trong khoảng 380 nm nhưng cường độ giảm dần theo nồng độ pha tạp.

Trong vùng khả kiến, độ bán rộng của dải phổ được thu hẹp lại, chủ yếu trong vùng ánh

sáng xanh tại 555 nm, nguyên nhân là do sự dịch chuyển năng lượng điện tử từ orbital 5s xuống 4d trong cấu hình ion Sb^{3+} . Sự phát quang của Sb^{3+} thường là một dải phổ rộng với hai đỉnh phổ bởi vì trạng thái cơ bản của ion này gồm 2 mức đôi là $3d_{5/2}$ và $3d_{3/2}$ [1].

Tuy nhiên, khi tăng nồng độ pha tạp Sb, cường độ phát quang cũng giảm dần. Ở nồng độ 7 % do cấu trúc tinh thể bị suy giảm, tạo nên sự xuất hiện trở lại và nhiều các mức khuyết tật, nên xuất hiện dải phổ khá rộng trong vùng khả kiến và có cường độ khá thấp.

Vậy khi pha tạp Sb vào ZnO với lượng pha tạp vừa đủ, sẽ xuất hiện phổ phát quang của tạp của Sb và làm giảm các phổ phát quang của các khuyết tật.

KẾT LUẬN

Do sự xuất hiện của nguyên tố Sb trong cấu trúc màng ZnO đã tạo ra sự thay đổi đỉnh PL giữa màng ZnO thuần và có pha tạp. Nhìn chung, qua các bước phân tích phổ PL, chúng tôi đã phần nào xác định được vai trò của antimon. Kết hợp với các nghiên cứu từ các tác giả khác, chúng tôi nhận thấy antimon thật sự làm thay đổi tính chất quang phát quang của màng ZnO, điều này hứa hẹn sẽ mở ra nhiều hướng nghiên cứu mới về vật liệu ZnO pha tạp làm nền tảng cho nghiên cứu chế tạo màng ZnO pha tạp mang tính chất của bán dẫn loại p.

Study on influences of Sb doping content on the defects of ZnO film by photoluminescence (PL) spectrum and raman scattering spectrum

- Dao Anh Tuan
- Nguyen Nhat Quang
- Vuong Nguyen Phuong Loan
- Le Vu Tuan Hung

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Sb-doped ZnO thin films with different values of Sb concentrations are deposited on glass substrate by using spin-coating technique. The influences of Sb doping content on the microstructural, photoluminescence and Raman properties of ZnO film are systematically investigated by X-ray diffraction (XRD), transmission spectrum, photoluminescence (PL) spectrum and Raman scattering spectrum. The results

indicate that ZnO thin film doped with Sb exhibits a hexagonal wurtzite structure with preferred c-axis orientation. The strong violet emission peak located at 3.11 eV is observed in the Sb-doped ZnO thin film by photoluminescence. Combining the Raman scattering spectrum with photoluminescence, it is concluded that the strong violet emission peak related to SbZn-O complex defect in ZnO:Sb film.

Key words: Sb concentrations, PL spectrum, X-ray diffraction (XRD), Zn vacancy, Zn_i

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A.L. Yang, Y. Yang, Z.Z. Zhang, B.X. Chang, R.Q. Yang, S.P. Li, L. Sun, Photoluminescence and defect evolution of nano-ZnO thin films at low temperature annealing, *Science China*, 56,1, 25–31.
- [2]. M. Ahmad, C. Pan, J. Zhu, Electrochemical determination of L-cysteine by an elbow shaped, Sb-doped ZnO nanowire-modified electrode, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 34, 7169-7174 (2010).
- [3]. M. Willander et al, Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices, *Material* 3, 2643-2667 (2010).
- [4]. J. Anderson, C.G Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a Semiconductor, Materials Department, University of California, Santa Barbara, CA 93106-5050, USA (2009).
- [5]. L.L. Yang, Synthesis and optical properties of ZnO nanostructures, *Printed by Liu-Tryck* (2008).
- [6]. K.H Tam, C.K. Cheung, Y.H. Leung, et al. Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method, *J. Phys. Chem. B*, 110, 42, 20865–20871 (2006).

- [7]. Y. Hu, Y.Q. Chen, Y.C. Wu, et al, Structural, defect and optical properties of ZnO films grown under various O₂/Ar gas ratios, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 9279-9284 (2009) .
- [8]. A. Janotti, C.G. Van de Walle, New insights into the role of native point defects in ZnO, *J. Cryst. Growth*, 287, 58–65 (2006).