

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU MÀNG BÁN DẪN ZnO PHA COBAN

PGS.TS. NGUYỄN THỊ THỰC HIỀN,
NGÔ XUÂN ĐẠY, NGUYỄN ANH TUẤN,
VŨ NGUYỄN THỨC

Khoa Vật lý - Đại học KHTN - ĐHQGHN

Các màng bán dẫn pha từ loãng $Zn_{1-x}Co_xO$ với nhiệt độ curie khoảng 350K đã được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Kết quả khảo sát cho thấy chuyển mức của Co^{2+} . Đã xét ảnh hưởng của tạp chất và thảo luận về tính sắt từ của màng chế tạo được.

1. Mở đầu

Hiện nay, bán dẫn ZnO đang được tập trung nghiên cứu mạnh theo hướng spintronics (tức spin từ) vì các bán dẫn pha từ loãng (DMS) dựa trên ZnO được dự đoán là có nhiệt độ curie trên nhiệt độ phòng. Điều này mở ra một khả năng ứng dụng cao cho thế hệ các linh kiện mới, kết hợp giữa điện tích và spin của điện tử. Tuy nhiên, cho đến nay cơ chế sắt từ trong các vật liệu bán dẫn pha từ loãng nói chung và ZnO nói riêng vẫn còn là một vấn đề cần tranh cãi. Các công trình nghiên cứu khác nhau trên thế giới đã đưa ra những kết quả rất khác nhau. Với ZnO pha coban, có công trình công bố là có tính chất sắt từ, có công trình lại công bố không có tính sắt từ [1, 2]. Ngoài ra, một số công trình cho rằng tính sắt từ của $Zn_{1-x}Co_xO$ là do sự tụ đám của Co hoặc do các pha khác đã hình thành trong quá trình chế tạo [3, 4].

Trong bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày các kết quả nghiên cứu về tính chất cấu trúc, tính chất quang và tính chất từ của các màng bán dẫn $Zn_{1-x}Co_xO$ và $Zn_{1-x}Co_xO:Ga$ được chế tạo bằng phương pháp

sol-gel và thảo luận về nguồn gốc sắt từ thu được trên các màng chế tạo.

2. Thực nghiệm

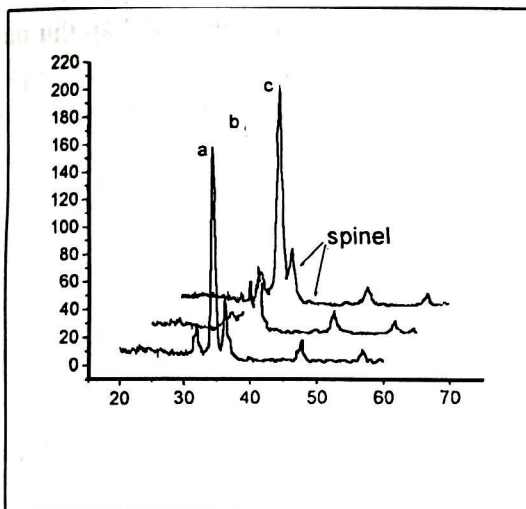
Để chế tạo các màng ZnO, chúng tôi đã sử dụng kẽm acetát $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ làm chất ban đầu. Trong trường hợp cần pha tạp đã sử dụng $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Với tỷ phần được tính sao cho nồng độ Co pha vào nằm trong khoảng từ 1% nguyên tử đến 25% nguyên tử. Với mẫu pha 5% Co, đã tiến hành đồng pha thêm tạp Ga với nồng độ 1% nguyên tử. Màng được tạo bằng phương pháp nhúng phủ trên đế Silíc và thủy tinh. Chiều dày màng khoảng 400 nm. Nhiệt độ ủ là 500°C và 650°C trong 3 giờ.

Các phép đo nhiễu xạ tia X được đo trên máy Brucker D5005, các phép đo phổ huỳnh quang được sử dụng trên máy đo phổ Jobin-Yvon FL3-22. Hai thiết bị trên có tại Trung tâm Khoa học Vật liệu, thuộc Khoa vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Phổ truyền qua được đo trên phổ kế Shimadzu UY-3101/DC có tại Trung tâm Hoá Môi trường & Phát triển bền vững, thuộc Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Các phép đo từ được đo trên hệ SQUID tại Đài Loan.

3. Các kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZnO, ZnO:Co và ZnO:Co-Ga được đưa ra trên hình 1. Đồ thị trên hình 1 cho thấy các màng chế tạo được có tính định hướng khá cao vì đỉnh (002) lớn hơn nhiều so với các đỉnh khác. Ngoài ra, các kết quả tính toán bằng số mạng c và a cho thấy với các mẫu ủ nhiệt ở 500°C , thông số mạng c tăng và thông số mạng a giảm khi nồng độ coban tăng đến 7% [5]. Điều này có nghĩa là các ion Co^{2+} đã thay thế cho Zn^{2+} trong ZnO khi nồng độ coban thấp (đến 7%).

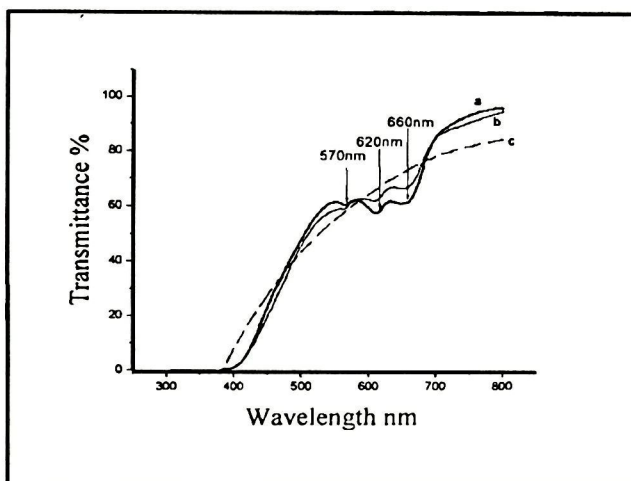
Khi nồng độ Co cao, nhiệt độ ủ cao ($> 650^\circ\text{C}$) hoặc thời gian ủ dài ($> 3\text{h}$), trên giản đồ nhiễu xạ tia X có thể nhìn thấy rõ sự xuất hiện của pha mới như Co_3O_4 hoặc ZnCo_2O_4 .



Trên hình 2 là phổ truyền qua của các mẫu ủ ở nhiệt 500°C ứng với các trường hợp ZnO không pha tạp, pha tạp Co 5% và pha tạp Co 5% đồng pha tạp Ga 1%.

Hình 1: Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu:

a) ZnO, b) ZnO: Co và c) ZnO: Co-Ga



Hình 2: Phổ truyền qua của các màng đo ở nhiệt độ phòng

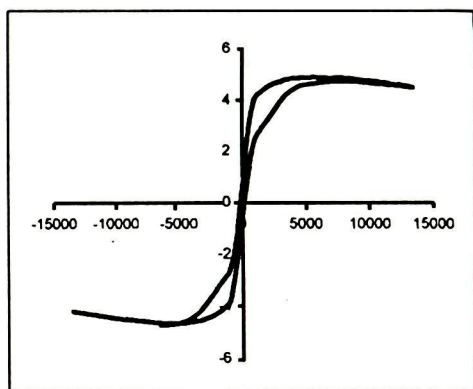
a) ZnO, b) ZnO: Co và c) ZnO: Co-Ga

Đồ thị trên hình 2 biểu hiện rõ ba đỉnh hấp thụ ứng với trường hợp màng có pha tạp. Đó là đỉnh 570 nm (2.18 eV) 620 nm (2.0 eV) và 660 nm (1.88 eV).

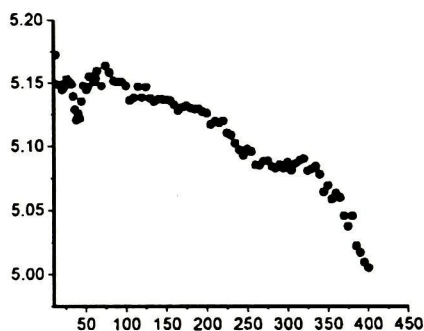
Theo các tài liệu được công bố [1], các vùng hấp thụ này ứng với các chuyển mức $d - d^*$ bên trong các ion Co^{2+} trong trường tứ diện. Đó là các chuyển mức hấp thụ ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_1(\text{G})$, ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ và ${}^4\text{A}_2(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{G})$. Từ đồ thị ở hình 2 cũng có thể thấy sự dịch bờ hấp thụ cơ

bản về phía sóng dài khi pha tạp Co vào ZnO. Sự dịch chuyển này, biểu hiện sự tương tác sp-d trong các mẫu đã chế tạo. Ngoài ra khi pha thêm Ga cùng Co, các đỉnh hấp thụ bị yếu đi. Điều này có thể do các ion Ga đã chiếm chỗ của các ion Co. Để nghiên cứu tính sắt từ của mẫu, chúng tôi đã tiến hành đo đường cong từ trễ M-H (sự phụ thuộc của từ độ vào từ trường) và sự phụ thuộc của từ độ vào nhiệt độ M-T. Kết quả đo đường cong từ trễ M-H ở nhiệt độ phòng được đưa ra trên hình 3. Có thể thấy rằng đường cong từ trễ thể hiện khá rõ. Từ đường cong từ trễ có thể tính được lực kháng từ H_c là 45 Oe và độ từ hoá bão hoà là 5emu/cm^2 (tức $0.12\mu_B/\text{Co}$).

Có thể thấy rằng giá trị 5emu/cm^2 là khá nhỏ so với sự đóng góp tổng cộng của mômen từ của Co, mặc dù thông thường không phải tất cả các ion Co đều đóng góp vào cho mômen từ tổng cộng. Một nguyên nhân nữa có thể do sự tồn tại đồng thời của các ion Co^{3+} ngoài Co^{2+} , sự tồn tại của ion Co^{3+} không qua sát thấy trên phổ nhiễu xạ tia X ở những mẫu có nồng độ



Hình 3: Đường cong từ trễ của mẫu $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ ở 500°C , đo tại nhiệt độ phòng



Hình 4: Độ từ hoá bão hoà phụ thuộc nhiệt độ của mẫu $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$.

Co thấp dưới 7%. Tuy nhiên ở vùng nhiệt độ thấp (12K) chúng tôi đã quan sát thấy trong phổ huỳnh quang của màng ZnO: Co 5% những dải phát xạ giống như những chuyển mức thường được quan sát thấy ở các cấu trúc spinel. Những dải phát xạ này không phát hiện được ở nhiệt độ phòng. Như vậy có thể cho rằng pha spinel ZnCO_2O_4 hoặc Co_3O_4 , đã có ở các màng với nồng độ Co

thấp mà không phát hiện thấy ở phổ nhiễu xạ tia X. Chính những pha tách ra này đã làm giảm độ từ hoá của các màng. Vì vậy cần nghiên cứu quá trình tạo mẫu sao cho giảm các pha không mong muốn.

Sự phụ thuộc của độ từ hoá bão hoà vào nhiệt độ của mẫu $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ cũng đã được đo và được đưa trên hình 4. Từ kết quả đường cong có thể đánh giá nhiệt độ Curie khoảng 350K.

Những kết quả trên khẳng định rằng các màng ZnO:Co đã có tính sắt từ. Tuy nhiên chúng tôi cho rằng tính sắt từ do Co tụ đám tạo nên cũng không loại trừ. Ngoài ra, giống như một số công trình đã công bố [1], kết quả của chúng tôi cũng chưa có tính lặp lại cao. Sự lặp lại chỉ khoảng 15% ở các màng pha 5% Co và ủ ở 50°C. Với các màng ZnO:C(-) , Ca hay màng ủ ở 650°C và trên 3h chúng tôi không phát hiện thấy tính sắt từ. Có thể cho rằng do sự lặp lại thấp nên với số mẫu chưa đủ, chúng tôi chưa phát hiện thấy tính sắt từ.

4. Kết luận

Bán dẫn từ pha loãng $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.01 - 0.25$) với nhiệt độ Curie 350K đã được chế tạo. Các tính chất cấu trúc, quang và từ đã được nghiên cứu. Tuy nhiên một số cơ chế chưa giải thích được rõ ràng vì vậy cần phải có thêm một số nghiên cứu bổ sung tiếp tục.

Tài liệu tham khảo

1. K.Ueda, H.Tabata, T.Kawai, Appl.Phys.Lett., (2001) 988.
2. D.P.Norton, S.J.Pearton, A.F.Hebard, N. Theodoropoulou, L.A. Boatner, R.G. Wilson, Appl. Phys. Lett., 82 (2003), 239.
3. K.Ando, H.Saito, Z.Jin, T.Fukumura, M.Kaawasaki, Y.Matsumoto, H.Koinuma, Appl. Phys. Lett., 78(2001), 2700.
4. S.Kolesnik, B.Dabrowski, and J. Mais, J.Appl.Phys. 95 (2004) 2582.
5. N.T.T.Hien, N.X Dai, N.A.Tuan, Proc. of the 4th conf. on SOI' sta. Phys, Thai Nguyen 5-7/11/2003, 676.