

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU ZnO PHA TẠP Ag

Trần Thị Ngọc Anh¹
Trần Thị Hà^{1,2}
Nguyễn Thị Huyền¹
Hồ Khắc Hiếu³
Nguyễn Việt Tuyên¹
Phạm Nguyễn Hải¹

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu ZnO pha tạp Ag bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở nhiệt độ cao. Các tính chất vật lý của mẫu được nghiên cứu bằng giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ EDS, phổ tán xạ Raman, phổ huỳnh quang. Kết quả cho thấy mẫu có độ sạch cao, kích thước hạt lớn (từ 1,8-5,3 μm). Các phép đo cấu trúc và tính chất quang cho thấy Ag đã khuếch tán vào mạng tinh thể ZnO sau khi nung ở nhiệt độ 1200^oC.

Từ khóa: Mẫu khối, ZnO:Ag, phản ứng pha rắn, huỳnh quang

1. Giới thiệu

ZnO là vật liệu bán dẫn thu hút được sự quan tâm từ lâu của các nhà khoa học vật liệu do nó có nhiều tính chất quý báu và khả năng ứng dụng to lớn [1, 2]. ZnO có thể được chế tạo bởi rất nhiều phương pháp lý hóa khác nhau [2-4].

Trong thời gian gần đây, màng oxit dẫn điện trong suốt (TCO) được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực điện tử. Với mục tiêu giảm giá thành sản xuất, giảm thiểu độ độc hại, tăng độ bền, các nhà khoa học đã lựa chọn vật liệu ZnO pha tạp các nguyên tố như Al, Cu, N,... để chế tạo TCO với nhiều ưu điểm như: giá thành rẻ và đặc biệt thân thiện với môi trường. ZnO không pha tạp là bán dẫn loại *n*. Tuy nhiên, để phục vụ nhu cầu ứng dụng trong lĩnh vực quang điện tử đòi hỏi nghiên cứu chế tạo vật liệu bán dẫn ZnO loại *p*. Nguyên tố Ag là một lựa chọn tốt để pha tạp vào ZnO. Đó là vì khi pha tạp Ag vào tinh thể ZnO, Ag có khả năng sẽ thay thế vị trí của nguyên tử Zn, tạo ra mức acceptor nông trong vùng cấm, cung cấp các lỗ

trống và làm cho ZnO có khả năng trở thành bán dẫn loại *p* [5-9]. Mục tiêu của nghiên cứu này là chế tạo ra vật liệu ZnO pha tạp Ag.

2. Thực nghiệm

Vật liệu ZnO pha tạp Ag với các tỷ lệ khối lượng Ag khác nhau (0%, 1%, 2%, 4%) được chế tạo bằng cách thay đổi tỷ lệ bột ZnO và bột AgNO₃ (25g: 0g, 24,75g: 0,25g, 24,50g: 0,5g, 24g: 1g). Bột AgNO₃ được hòa tan hoàn toàn trong 75 ml cồn 90 độ và khuấy từ tại nhiệt độ 200^oC trong 20 phút. Sau đó, bột ZnO được thêm vào dung dịch AgNO₃ đã hòa tan. Hỗn hợp trên được khuấy từ trong 6 giờ ở nhiệt độ 200^oC cho đến khi bột khô hoàn toàn. 0,4 g polyvinyl alcohol được hòa tan trong 4g H₂O rồi được trộn vào lượng bột trên. Sau đó bột được nghiền trong cối mã não cho đến khi thu được bột mịn và đồng đều. Sản phẩm cuối được đổ vào khuôn inox và ép viên dưới áp lực ép ~7 tấn/cm². Mẫu sau đó được nung trong 4 giờ, ở các nhiệt độ 600^oC, 800^oC và 1200^oC trong không khí để

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

Email: nguyenviettuyen@hus.edu.vn

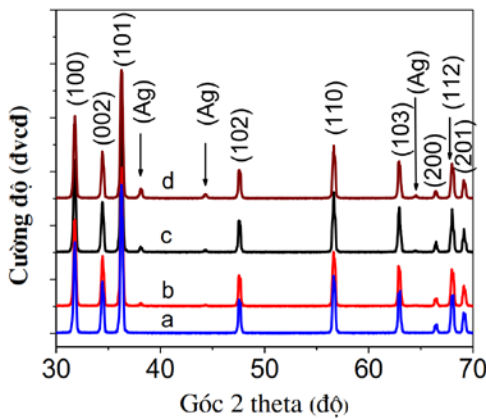
²Đại học Mỏ Địa chất

³Trường Đại học Duy Tân

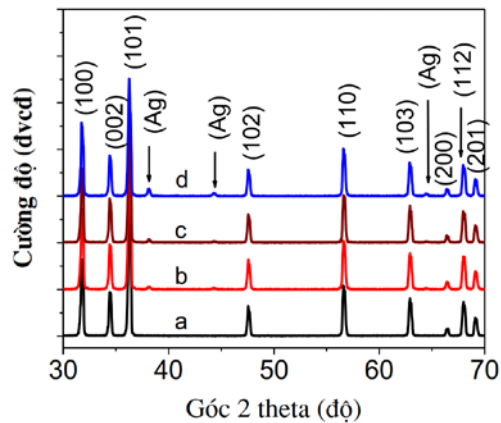
ngiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ lên quá trình Ag khuếch tán vào vật liệu ZnO. Việc nung thiêu kết các mẫu khối được thực hiện bằng lò nung Nabertherm LF 15/14(Đức) tại Bộ môn Vật lý Chất rắn, Khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

3. Kết quả và thảo luận

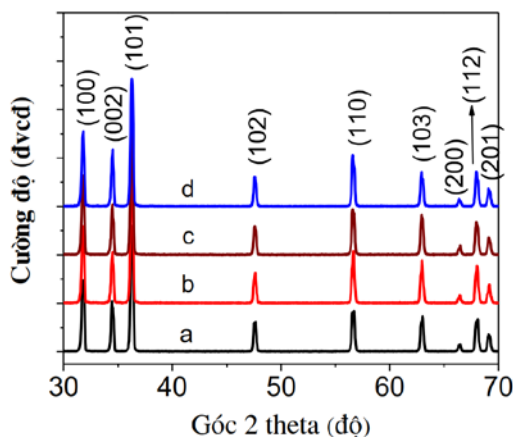
Kết quả nghiên cứu cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X (hình 1, 2, 3) cho thấy vật liệu ZnO:Ag nung ở các nhiệt độ 600°C, 800°C, 1200°C sau 4 giờ trong không khí đều có cấu trúc lục giác wurtzite C_{6v} với các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các mặt (hkl) là: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) và (201).



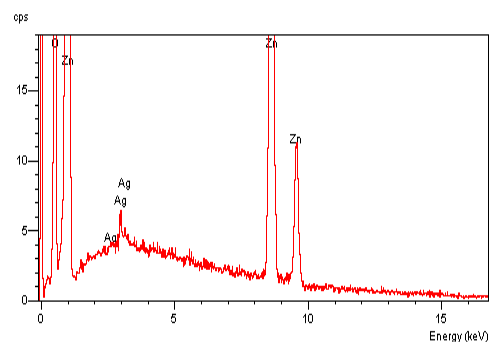
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu khối ZnO (a); ZnO:Ag: 1% (b); 2% (c); 4% (d) nung ở 600°C trong không khí



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu khối ZnO (a); ZnO:Ag: 1% (b); 2% (c); 4% (d) nung ở 800°C trong không khí



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu khối ZnO (a); ZnO:Ag: 1% (b); 2% (c); 4% (d) nung ở 1200°C trong không khí



Hình 4: Phổ EDS của mẫu khối ZnO:Ag (4%) nung ở 1200°C trong không khí

Giản đồ nhiễu xạ tia X ở nhiệt độ nung thấp 600°C và 800°C có xuất hiện các đỉnh phổ nhiễu xạ tại góc 2 θ : 38,01°; 44,30°; 64,34° liên quan đến sự hình thành của pha tinh thể Ag. Các đỉnh nhiễu xạ này có cường độ tăng khi nồng độ Ag tăng. Tuy nhiên, khi nâng nhiệt độ ủ lên 1200°C, các đỉnh nhiễu xạ của pha tinh thể Ag trên các mẫu ZnO:Ag (1%, 2% và 4%) biến mất. Kết quả này cho thấy vật liệu thu được là đơn pha ZnO và tạp Ag có thể đã khuếch tán hết vào mạng tinh thể ZnO.

Giản đồ XRD cũng cho thấy có sự dịch nhẹ các đỉnh nhiễu xạ về phía góc 2 θ thấp khi tăng nồng độ pha tạp Ag ban đầu sau khi nung ủ ở nhiệt độ cao. Kết quả tính toán từ bảng 1 cho thấy, ở nhiệt độ nung 1200°C, mẫu ZnO pha tạp Ag có hằng số mạng c lớn hơn hằng số mạng c của mẫu ZnO. Điều đó có thể là do bán kính ion Ag⁺ (~1.22 Å) lớn hơn bán kính ion Zn²⁺ (~0.74 Å) nên đã làm dãn đáng kể mạng theo hướng trục c khi Ag được khuếch tán vào mạng ZnO.

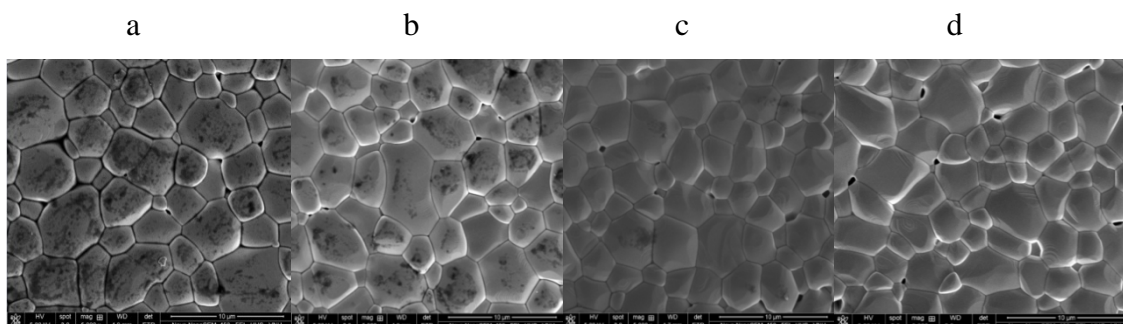
Bảng 1: Giá trị hằng số mạng tinh thể và kích thước tinh thể trung bình của mẫu khối ZnO, ZnO:Ag theo nồng độ pha tạp Ag ủ ở 1200°C

| STT | Tên mẫu khối | Hằng số mạng | |
|-----|--------------|--------------|---------|
| | | c (Å) | a (Å) |
| 1 | ZnO | 5,193 | 3,246 |
| 2 | ZnO:Ag (1%) | 5,198 | 3,247 |
| 3 | ZnO:Ag (2%) | 5,205 | 3,248 |
| 4 | ZnO:Ag (4%) | 5,201 | 3,249 |

Phổ EDS (hình 4) cho thấy trong mẫu khối chỉ tồn tại các nguyên tố gồm Zn, O và Ag, không chứa các nguyên tố tạp chất khác.

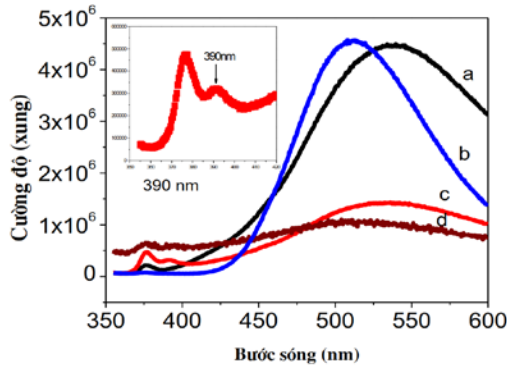
Hình thái học bề mặt của mẫu khối được thể hiện trên ảnh SEM (hình 5) cho thấy kích thước hạt lớn (từ 1,8-5,3 μm),

độ xếp chặt cao và ít lỗ trống. Ảnh SEM cũng cho thấy tạp Ag trong mạng tinh thể ZnO không làm ảnh hưởng nhiều đến kích thước hạt. Tuy nhiên, ảnh SEM chỉ ra rằng có thể độ xếp chặt của màng bị giảm đi khi pha tạp ở nồng độ cao.



Hình 5: Hình ảnh SEM của mẫu khối ZnO (a) và mẫu khối ZnO pha tạp Ag: 1% (b); 2% (c); 4% (d) nung ở 1200°C

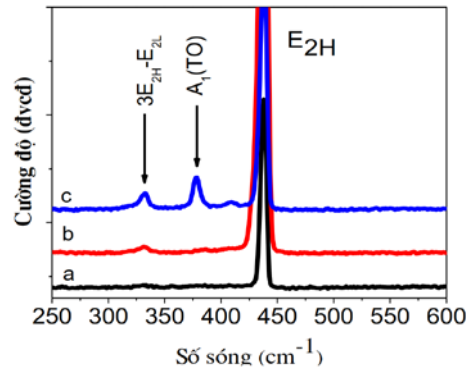
Phổ huỳnh quang của mẫu khối ZnO:Ag với các nồng độ khác nhau (0%, 1%, 2%, 4%) sau khi nung ở 1200 °C



Hình 6: Phổ huỳnh quang của mẫu khối ZnO (a) và mẫu khối ZnO:Ag: 1% (b); 2% (c); 4% (d)

Mẫu ZnO và ZnO:Ag với các nồng độ khác nhau đều có các đỉnh huỳnh quang hẹp ở 378 nm và một đỉnh huỳnh quang rộng trong khoảng 510-525 nm đặc trưng của ZnO. Tuy nhiên, ở mẫu pha 2% Ag và 4% Ag, ta thấy có xuất hiện thêm đỉnh huỳnh quang ~390 nm. Đỉnh 378 nm là sự phát xạ do tái hợp liên quan đến các exciton tự do, đỉnh này không biến mất mà xuất hiện bên trái của đỉnh ~390 nm. Hơn nữa, đỉnh phát xạ 390 nm có năng lượng là 3,18 eV - có giá trị nhỏ hơn nhiều so với năng lượng phát xạ exciton tự do (3,28 eV). Theo các kết quả tính toán mức năng lượng của các sai hỏng trong ZnO, khoảng năng lượng từ đáy vùng dẫn đến nút khuyết Zn (V_{Zn}) là 3,06 eV, năng lượng từ mức điền kẽ Zn (Zn_i) đến vùng hóa trị là 2,96 eV, hiệu năng lượng giữa mức liên quan đến điền kẽ oxy (O_i), hay nút khuyết oxy (V_O) và vùng dẫn lần lượt là 2,28 eV; 1,62 eV đều thấp hơn năng lượng 3,18 eV của đỉnh 390 nm. Điều này cho thấy đỉnh 390 nm không phải do các dịch chuyển electron liên

được thể hiện trong hình 6 với bước sóng kích thích là 325 nm.



Hình 7: Phổ Raman của mẫu khối ZnO (a) và ZnO:Ag (b: 2%, c: 4%) nung ở 1200°C

quan đến các đơn sai hỏng nội tại của ZnO. Đỉnh 390 nm có thể là bằng chứng cho sự tồn tại của tâm phát xạ liên quan đến tạp Ag trong mạng ZnO như đã được phát hiện trong một số công bố khác [10-11].

Hình 7 trình bày phổ Raman của mẫu ZnO và ZnO:Ag nung ở 1200°C. Các mẫu khối đều có đỉnh E_{2H} (437 cm^{-1}), $A_1(\text{TO})$ (380 cm^{-1}), $3E_{2H}-E_{2L}$ (331 cm^{-1}) - đây là các đỉnh cơ bản đặc trưng cho các mode dao động của mạng tinh thể ZnO [6]. E_{2H} là mode dao động của ion oxi, $A_1(\text{TO})$ và $3E_{2H}-E_{2L}$ là mode dao động của Zn so với O. Phổ Raman của mẫu ZnO:Ag không xuất hiện thêm đỉnh lạ cho thấy Ag không làm thay đổi mạng tinh thể ZnO. Kết quả này phù hợp với giản đồ XRD đã quan sát được trên các mẫu.

4. Kết luận

Mẫu ZnO:Ag đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Bề mặt mẫu mịn, ít lỗ trống, độ xếp chặt cao. Giản XRD, phổ huỳnh quang đã chỉ ra rằng trong số các nhiệt độ ủ đã

khảo sát, Ag chỉ khuếch tán vào mạng tinh thể ZnO và không làm thay đổi cấu trúc mạng tinh thể ZnO khi nhiệt độ ủ là 1200°C. Các kết quả nghiên cứu cũng gợi ý rằng mẫu pha tạp 1% có độ xếp

chặt cao hơn các mẫu có nồng độ tạp cao hơn. Do đó mẫu pha tạp 1% Ag đã chế tạo có chất lượng tốt, phù hợp để làm bia trong phương pháp vật lý tạo ra các màng ZnO:Ag.

Lời cảm ơn:

Nghiên cứu này được Bộ Giáo dục và Đào tạo hỗ trợ thông qua đề tài mã số B2018-MDA-01-CtrVL.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. L. Lin, J. M. Huang, C. S. Ku, C. M. Lin, H. Y. Lee, and J. Y. Juang (2017), "High mobility transparent conductive Al-doped ZnO thin films by atomic layer deposition", *J. Alloys Compd.*, vol. 727, pp. 565-571
2. N.V. Tuyen, N.N. Long, T.T.Q. Hoa, N.X. Nghia, D.H. Chi, K. Higashimine, T. Mitani, T.D. Canh, (2009), "Indium-doped zinc oxide nanometre thick disks synthesised by a vapour-phase transport process", *J. Exp. Nanosci.*, vol. 4, no. 3, pp. 243-252
3. C. Moditswe, C. M. Muiva, and A. Juma (2016), "Highly conductive and transparent Ga-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis", *Optik (Stuttg.)*, vol. 127, no. 20, pp. 8317-8325
4. N. V. Tuyen, T. D. Canh, N. N. Long, N. X. Nghia, B. N. Q. Trinh, and Z. Shen (2009), "Synthesis of undoped and M-doped ZnO (M Co, Mn) nanopowder in water using microwave irradiation", *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 187, no. 3, pp. 1-7
5. R. Sánchez Zeferino, M. Barboza Flores, and U. Pal (2011), "Photoluminescence and Raman scattering in Ag-doped ZnO nanoparticles", *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 1, pp. 014308(1) - 014308(6)
6. L.N. Wang, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, Y. Qiu, Y. Lang, G.Q. Liu, J.Y. Ji, J.X. Ma, Z.W. Zhao (2011), "Studying the Raman spectra of Ag doped ZnO films grown by PLD", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 14, no. 3-4, pp. 274-277
7. H. Wang, M. A. Myers, V. Khranovskyy, J. Jian, J. H. Lee, and H. Wang (2015), "Photoluminescence study of p-type vs. n-type Ag-doped ZnO films", *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 6, pp. 065702(1) - 065702(7)
8. R. K. Gupta, K. Ghosh, and P. K. Kahol (2010), "Effect of substrate temperature on structural and optoelectrical properties of silver doped zinc oxide thin films", *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 42, no. 7, pp. 2000-2004
9. I. S. Kim, E. K. Jeong, D. Y. Kim, M. Kumar, and S. Y. Choi (2009), "Investigation of p-type behavior in Ag-doped ZnO thin films by E-beam evaporation", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 7, pp. 4011-4014
10. Kaipeng Liu, Beifang Yang, Hongwei Yan, Zhengping Fu, Meiwang Wen, Youjun Chen, Jian Zuo (2009), "Effect of Ag doping on the photoluminescence properties of ZnO films", *Journal of Luminescence*, Volume 129, Issue 9, pp.19200-19203

11. Y. Yan, M. Al-Jassim, S. –H. Wei (2006), “Doping of ZnO by group-Ib elements”, App. Phys. Letter 89 (18), pp. 181912(1) -181912(3)

PREPARATION AND CHARACTERISTICS OF Ag DOPED ZnO

ABSTRACT

This paper presents the results of preparation for ZnO doped with Ag by solid state reaction at high temperature. Physics properties of the samples were thoroughly investigated by X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy, Raman scattering, photoluminescence measurements. The results show that the samples are pure, and have large grain size (from 1.8 – 5.3 μm). Analysis of structural and optical properties of the samples suggests that Ag diffused into ZnO host lattice after being annealed at 1200 °C.

Keywords: Bulk sample, ZnO:Ag, solid state reaction, photoluminescence

(Received: 8/10/2019, Revised: 23/10/2019, Accepted for publication: 25/10/2019)