

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ**

**TRẦN VĂN DŨNG**

**KHẢO SÁT VÀ CHẾ TẠO  
MÀNG MỎNG NANO ZNO  
BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL  
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG  
TRONG BỘ NHỚ SẮT ĐIỆN**

Chuyên ngành: Vật liệu và linh kiện nano  
Mã số: Đào tạo thí điểm

**TÓM TẮT LUẬN VĂN THẠC SĨ  
VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO**

**HÀ NỘI - 2016**

## LỜI NÓI ĐẦU

Gần đây, màng mỏng Zinc oxít (ZnO) đã thu hút được rất nhiều sự quan tâm, nghiên cứu. Cụ thể theo tìm kiếm của Google Scholar, có hơn 675 nghìn công bố liên quan về màng mỏng ZnO. Sở dĩ chúng được quan tâm đáng kể như vậy do những tính chất quang và điện độc đáo cũng như vật liệu chế tạo không ảnh hưởng tới môi trường, chúng có tiềm năng ứng dụng đa dạng.

ZnO là một loại vật liệu dẫn cho ánh sáng truyền qua, là một loại hợp chất oxit chất bán dẫn II-VI (II-VI compound semiconductor) với năng lượng vùng cấm trực tiếp rộng và năng lượng liên kết kích thích lớn (60 meV) ở nhiệt độ phòng. Có hai phương pháp chính để chế tạo màng mỏng ZnO là phương pháp vật lý và phương pháp hóa học.

Ở nghiên cứu này, phương pháp dung dịch được lựa chọn để chế tạo màng mỏng. Đây là một phương pháp đơn giản, dễ dàng thao tác, chi phí thấp, phù hợp với điều kiện nghiên cứu ở Việt Nam. Các màng mỏng ZnO sau khi chế tạo sẽ được khảo sát cấu trúc tinh thể, hình thái học bề mặt, tính chất điện, độ truyền qua, bởi các thiết bị của Phòng thí nghiệm micro-nano, trường Đại học Công nghệ và trường Đại học Khoa học Tự nhiên như là nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi lực nguyên tử (AFM), hệ UV-VIS.

Kết quả cho thấy chúng tôi đã khảo sát, làm chủ công nghệ và chế tạo thành công dung dịch tiền chất Zinc oxide dùng để chế tạo màng mỏng ZnO từ các chất hóa học thông dụng, sẵn có và giá thành rẻ như muối kẽm nitorat, axit citric. Chúng tôi đã chế tạo thành công màng mỏng ZnO bằng phương pháp dung dịch. Kết quả chỉ ra rằng các màng mỏng ZnO kết tinh tốt, độ truyền qua cao...Kết quả bước đầu rất khả quan để thử nghiệm làm kênh dẫn cho bộ nhớ sắt điện. Tuy nhiên vẫn còn nhiều vấn đề cần tiếp tục khảo sát trong thời gian tiếp theo.

# Chương 1

## TỔNG QUAN

### 1.1. Các dòng bộ nhớ phổ thông

#### 1.1.1 Bộ nhớ không ổn định

Dựa trên sự tồn tại của dữ liệu lưu trữ sau khi ngắt nguồn nuôi, người ta có thể chia bộ nhớ thành hai dòng chính là bộ nhớ ổn định và bộ nhớ không ổn định. Bộ nhớ không ổn định là bộ nhớ mà dữ liệu sẽ bị mất đi khi ngắt nguồn nuôi.

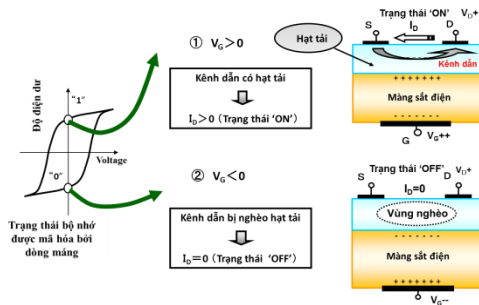
#### 1.1.2. Bộ nhớ ổn định

Các bộ nhớ ổn định, dữ liệu vẫn duy trì khi tắt nguồn nuôi, có thể kể đến như bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên chuyên pha PCRAM, bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên từ MRAM, bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên trở RRAM, bộ nhớ sắt điện FeRAM.

### 1.2. Bộ nhớ sắt điện FeRAM

#### 1.2.1. Cấu trúc bộ nhớ sắt điện FeRAM

Hình dưới đây là cấu trúc của một đơn vị nhớ FeRAM.



Hình 1.1 Nguyên lý hoạt động của bộ nhớ sắt điện FeFET.

#### 1.2.2. Các vật liệu tiềm năng ứng dụng FeRAM

##### a. Vật liệu sắt điện BLT

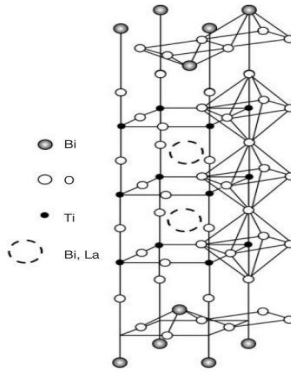
Vật liệu sắt điện tiêu biểu có cấu trúc perovskite được sử dụng làm lớp cổng sắt điện là  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT). Chúng đều có những tính chất sắt điện nổi trội như là độ phân cực dư lớn, độ già hóa chậm (BLT  $10^{12}$  cycles), lực kháng điện thấp độ già hóa chậm.

##### b. Lớp kênh dẫn của bộ nhớ FeRAM

Gần đây màng mỏng ZnO được quan tâm nghiên cứu để thay thế kênh dẫn ITO và đã cho những kết quả rất tốt. Cụ thể nhóm của tác giả Yukihiro Kaneko đã chế tạo một transistor màng mỏng sắt điện hiệu ứng trường với kênh là màng mỏng ZnO được chế tạo bằng phương pháp bốc bay bằng laser xung (PLD). Kết quả cho thấy bộ nhớ có tỉ số đóng mở lớn hơn  $10^5$  ( $I_{on}/I_{off}$ ) độ linh động cao  $26 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  và từ các thông số khác cho thấy thời gian lưu trữ dữ liệu là hơn 10 năm.

### 1.3. Tính chất vật liệu sắt điện BLT

#### 1.3.1. Cấu trúc tinh thể



Hình 1.2: Cấu trúc mạng tinh thể của Bismuth titanate pha tạp Lanthanum

Trên hình 1.2 là cấu trúc mạng tinh thể của perovskite layer Bismuth titanate pha tạp Lanthanum.

#### 1.3.2. Tính chất điện

BLT là vật liệu sắt điện chồng lớp được nghiên cứu rộng rãi vì những tính chất tốt của nó như là tốc độ chuyển mạch nhanh, fatigue resistance lớn với điện cực kim loại, sự ổn định tốt, nhiệt độ Curie cao ( $675^\circ\text{C}$ ) có tiềm năng ứng dụng nhiệt lớn.

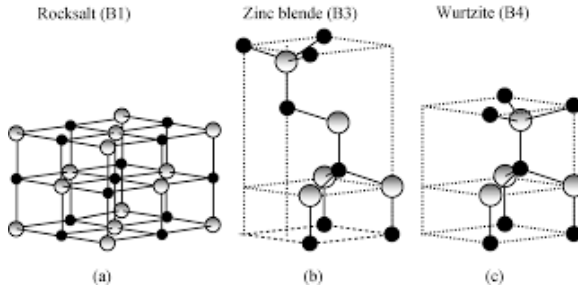
#### 1.3.3. Tình hình nghiên cứu

Màng mỏng sắt điện đã thu hút được sự chú ý đáng kể vì khả năng của chúng trong các ứng dụng thiết bị cảm biến, MEM, và bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên ổn định, tụ điện 3D làm đơn vị nhớ của bộ nhớ mật độ cao.

#### 1.4. Kênh dẫn trong bộ nhớ sắt điện, màng mỏng ZnO

##### 1.4.1. Cấu trúc tinh thể màng mỏng ZnO

Cấu trúc tinh thể của ZnO chia làm ba dạng là cấu trúc Rocksalt, cấu trúc Zinc Blende, cấu trúc Wurtzite. Do các ion điện tích bề mặt trái dấu tạo điện tích dương Zn (0001) và điện tích âm O (0001 $\bar{1}$ ), dẫn đến hai mặt phẳng tinh thể có cực trái dấu và năng lượng khác nhau, dẫn đến mô men lưỡng cực và phân cực tự phát dọc theo trục c, tốc độ phát triển theo trục c cao hơn do đó chúng hình thành các cấu trúc chính là wurtzite.



Hình 1.5: Các dạng cấu trúc của ZnO:

- a) Cấu trúc Rocksalt, b) Cấu trúc Zinc Blende, c) Cấu trúc Wurtzite

##### 1.4.2. Tính chất điện

Mạng tinh thể ZnO tạo bởi sự liên kết của ion  $\text{Zn}^{2+}$  và  $\text{O}^{2-}$  trong tinh thể hoàn hảo không xuất hiện các hạt tải tự do. Trong thực tế mạng tinh thể không hoàn hảo, mạng tinh thể có những sai hỏng do do nút khuyết hay nguyên tử tạp, hỏng biên hay bề mặt do lệch mạng hay khuyết tật bọc. Chính vì thế ZnO thường là bán dẫn loại n do khuyết nút O. Nồng độ hạt tải nhỏ.

### 1.4.3. Tiềm năng ứng dụng của màng mỏng ZnO và tình hình nghiên cứu

Trong những năm gần đây, các màng mỏng ZnO đã được nghiên cứu một cách rộng rãi do tiềm năng ứng dụng đa dạng của chúng, như máy biến năng áp điện, ống dẫn sóng quang học, phương tiện truyền thông quang âm, các thiết bị sóng âm bề mặt, các cảm biến dẫn khí, các điện cực dẫn trong suốt, các ứng dụng trong pin mặt trời hay đi-ốt phát quang.

### 1.5. Các phương pháp chế tạo màng mỏng BLT và màng mỏng ZnO

Có nhiều phương pháp vật lý và phương pháp hóa học để chế tạo màng mỏng sắt điện BLT và ZnO. Các phương pháp vật lý như là phương pháp lắng đọng pha hơi vật lý (PVD), laser xung (PLD). Phương pháp vật lý như là phương pháp dung dịch (sol-gel).

#### 1.5.1. Phương pháp lắng đọng laser xung (PLD)

#### 1.5.2. Phương pháp phun xạ RF

Các phương pháp vật lý kể trên đều có những ưu nhược điểm riêng, song nghiên cứu này chúng tôi chọn phương pháp hóa để chế tạo cả hai màng mỏng BLT và ZnO. Nguyên lý chế tạo được trình bày chi tiết trong chương 2 của luận văn này.

### 1.6. Mục tiêu nghiên cứu của Luận văn thạc sỹ

Trong luận văn này chúng tôi bắt đầu từ những hóa chất dễ kiếm và rẻ như Kẽm nitrat  $Zn(NO_3)_2$  và các dung môi khác như axit citric, cồn... Từ phương pháp hóa học chúng tôi tiến hành chế tạo thành công dung dịch tiền chất để chế tạo màng mỏng Zinc oxit (ZnO) bằng phương pháp dung dịch định hướng thử nghiệm bộ nhớ sắt điện. Như vậy, chúng tôi đã chủ động hoàn toàn trong việc chế tạo dung dịch tiền chất và chế tạo thành công màng mỏng ZnO tại Việt Nam bằng phương pháp dung dịch.

## **Chương 2**

### **PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT**

#### **2.1. Chế tạo tiền chất ZnO**

##### **2.1.1. Dụng cụ và hóa chất**

##### **2.1.2. Quy trình chế tạo tiền chất**

Bước 1: Cân khối lượng muối kẽm nitrat và axit citric theo tính toán tỉ lệ.

Bước 2: Khuấy tan bằng máy khuấy từ trong năm phút tại nhiệt độ phòng.

Bước 3: Sấy tại nhiệt độ 80°C trong thời gian sáu giờ.

Bước 4: Bù thêm nước cất cho dung dịch bằng thể tích ban đầu.

Bước 5: Khuấy từ tại nhiệt độ phòng trong 5 phút.

#### **2.2. Chế tạo màng mỏng bằng phương pháp dung dịch**

##### **2.2.1. Nguyên lý chế tạo của phương pháp dung dịch**

##### **2.2.2. Chế tạo màng mỏng ZnO bằng phương pháp dung dịch**

a. Chuẩn bị

b. Quy trình chế tạo

##### **2.2.3. Chế tạo màng mỏng BLT bằng phương pháp dung dịch**

a. Chuẩn bị

b. Quy trình chế tạo

#### **2.3. Chế tạo điện cực Pt bằng phương pháp phún xạ**

##### **2.3.1. Nguyên lý chế tạo**

##### **2.3.2. Điều kiện chế tạo**

#### **2.4. Thiết bị khảo sát tính chất của tiền chất ZnO và của các màng mỏng**

2.4.1. Hệ khảo sát phân tích nhiệt quét vi sai của tiền chất ZnO: DSC

2.4.2. Hệ khảo sát kích thước hạt của dung dịch ZnO: LB 550

2.4.3. Hệ khảo sát cấu trúc tinh thể: X-ray

2.4.4. Hệ khảo sát hình thái bề mặt: SEM

2.4.5. Hệ khảo sát tính chất quang của màng mỏng ZnO: UV VIS

2.4.6. Hệ khảo sát tính chất điện của màng mỏng ZnO: 4 mũ dò.

2.4.7. Hệ khảo sát tính chất điện của màng mỏng sắt điện BLT: Radian Precicion

### **Chương 3**

#### **KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

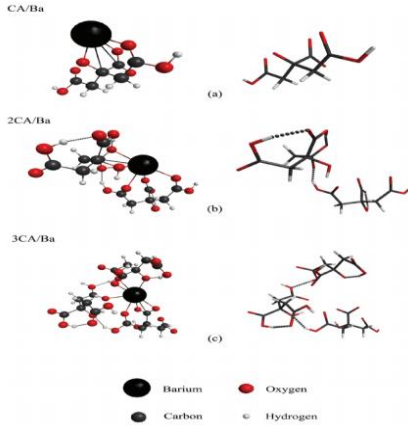
##### **3.1. Dung dịch tiền chất ZnO**

Như chúng ta đã biết phương pháp dung dịch để chế tạo màng mỏng dựa trên cơ sở tổng hợp các hạt dạng huyền phù trong chất lỏng dạng keo thành một mạng lưới các phân tử bao gồm phân tử tự do và chuỗi polymer. Phương pháp này sử dụng tiền chất thường có giá thành cao, yêu cầu về độ nhớt, độ bám dính cũng như hạn chế độ co rút của vật liệu khi có tác nhân nhiệt, tránh xảy ra hiện tượng nứt gãy bề mặt màng mỏng khi sấy hay ủ nhiệt. Trong nghiên cứu này, dung dịch để chế tạo màng mỏng zinc oxit (ZnO) sau đây gọi tắt là tiền chất ZnO. Bằng phương pháp hóa học chúng tôi đã pha chế thành công tiền chất này từ các hóa chất dễ mua, rẻ tiền như muối kẽm nitrat và axit citric. Kết quả ban đầu cho thấy tiền chất ZnO đã chế tạo được màng mỏng ZnO và cho một số kết quả tốt.

##### **3.1.1 Tối ưu quy trình chế tạo dung dịch tiền chất ZnO**

Chúng tôi chọn axit citric làm dung môi để tạo mạng liên kết của kẽm trong dung dịch. Axit citric (CA) được cho là có thể liên kết với  $Zn^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  tạo nên hệ mạng liên kết gần giúp cho việc dễ tạo vật liệu hợp chất tương ứng của chúng. Trong đó tỉ lệ CA trên kim loại hóa trị II cũng được nghiên cứu. Bằng mô phỏng tính toán, Ferreira và các cộng sự cho thấy được tỷ lệ CA:Ba là 3:1 là hợp lý nhất cho liên kết mạng đa chiều. Hình 3.1 thể hiện chi tiết kết luận này





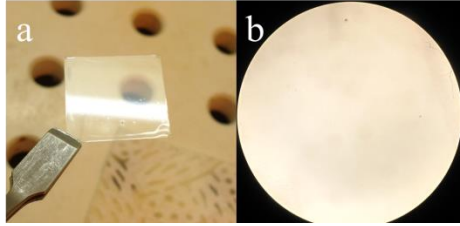
Hình 3.1 Cấu trúc tối ưu hóa cho hệ phức gồm 1 nguyên tử Ba và a) 1; b) 2; c) 3 phân tử axit citric.

Tham khảo kết luận của một số nhóm nghiên cứu khác, chúng tôi xây dựng quy trình tạo tiền chất như sau: sau khi khuấy tan, dung dịch được đem sấy ở  $80^{\circ}\text{C}$  trong 6 giờ. Hình 3.4 cho thấy dung dịch tiền chất với tỉ lệ mol muối và axit 1:2 (M1:2) sau khi sấy 6 tiếng có dạng trong suốt, trạng thái sánh keo.



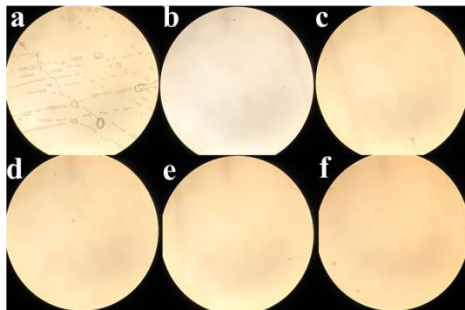
Hình 3.4: Trạng thái tiền chất M1:2 sau sấy 6 tiếng.

Kết quả sử dụng tiền chất M1:2 quay phủ tạo màng cho độ bám dính khá tốt trên đế lamen (Hình 3.5). Bề mặt mẫu mịn và bám khá đều, kết quả Xray cho thấy mẫu đã kết tinh, xuất hiện các đỉnh của ZnO-kết quả này chúng tôi sẽ trình bày chi tiết ở phần sau.



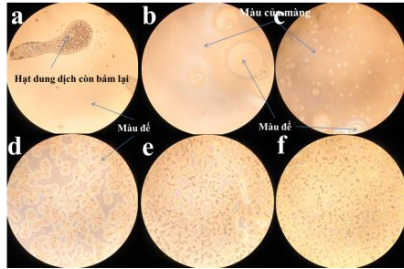
Hình 3.5: Bề mặt của mẫu trên đế lamen a) sau khi quay phủ; b) sau khi sấy 70°C trong 3 phút.

Như vậy cho thấy tiền chất ZnO được chế tạo bằng cách sấy trong 6 tiếng cho kết quả ban đầu tốt. Chính vì thế, tiếp tục theo cách chế tạo tiền chất này, chúng tôi thay đổi tỉ lệ mol giữa muối kẽm và axit theo các tỉ lệ khác nhau từ 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5 và 1:6.



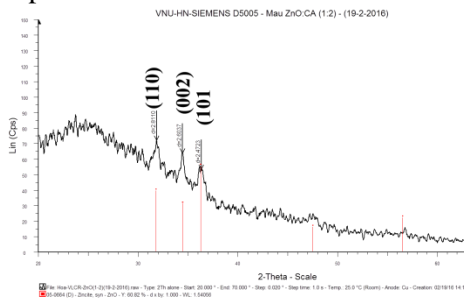
Hình 3.6: Bề mặt mẫu sau khi sấy 70°C, a) M1:1; b) M1:2; c) M1:3; d) M1:4; e) M1:5; f) M1:6.

Trên hình 3.6 là hình ảnh kính hiển vi quang học (5x) bề mặt các mẫu ZnO trên đế lamen được chế tạo từ các tiền chất M1:1 đến M1:6. Kết quả cho thấy tiền chất M1:1 sau khi quay phủ không bám trên đế, còn các mẫu từ M1:2 đến M1:6 đều bám tốt và cho thấy bề mặt mịn, bám khá đều. Điều này cho thấy tỉ lệ nồng độ axit citric có ảnh hưởng tới sự bám dính của tiền chất ZnO.



Hình 3.7: Bề mặt mẫu sau khi ủ 400°C, a) M1:1; b) M1:2; c) M1:3; d) M1:4; e) M1:5; f) M1:6.

Trên hình 3.7 là ảnh kính hiển vi quang học (5x) bề mặt các mẫu ủ tại 400°C. Kết quả cho thấy các mẫu từ M1:3 đến M1:6 xuất hiện các đốm trắng, bề mặt màng co dần lại theo chiều tăng của nồng độ axit citric. Riêng mẫu M1:2 cho thấy tồn tại màng trên đế, bề mặt màng khá mịn, không nứt gãy. Kết quả Xray cho thấy cấu trúc tinh thể các mẫu từ M1:2 đến M1:6 đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng của ZnO cho thấy các mẫu này đã kết tinh. Trên hình 3.8 là phổ nhiễu xạ tia X của mẫu M1:2 với các đỉnh đặc trưng ZnO như là (110); (002); (101). Kết quả này rất phù hợp với báo cáo của nhóm tác giả Hua Chi Cheng. Kết quả chi tiết phần này chúng tôi sẽ trình bày chi tiết ở phần sau.

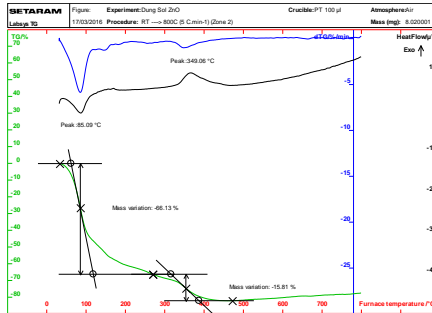


Hình 3.8: Phổ nhiễu xạ tia X mẫu M1:2

Vì vậy chúng tôi kết luận nồng độ axit citric ảnh hưởng rất lớn tới khả năng bám dính của dung dịch tiền chất ZnO

cũng như khả năng hình thành màng mỏng. Tuy nhiên ngoài dung dịch tiền chất thì quá trình chế tạo màng mỏng của ảnh hưởng lớn tới chất lượng màng, dựa trên Hình 3.7 chúng tôi chọn mẫu dung dịch M1:2 tiến hành khảo sát phổ phân tích nhiệt quét vi sai (DSC) để có được quy trình chế tạo phù hợp.

### 3.1.2. Phổ phân tích nhiệt quét vi sai

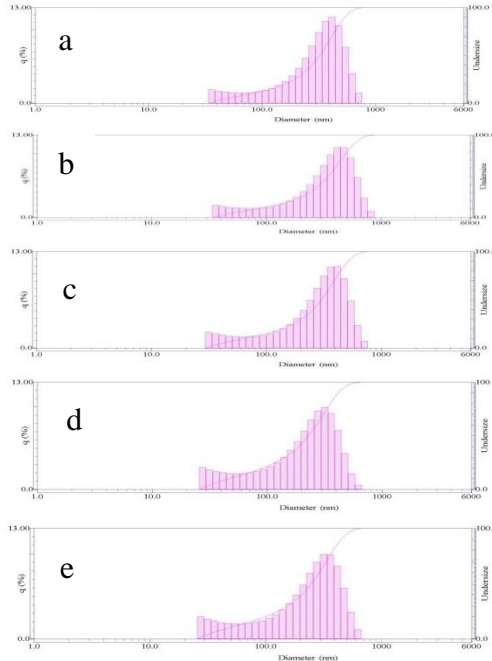


Hình 3.9: Phổ phân tích nhiệt quét vi sai DSC mẫu M1:2.

Phổ phân tích nhiệt quét vi sai trên hình 3.9 cho thấy hai đỉnh chuyển pha của mẫu M1:2 là đỉnh 85°C và đỉnh 350°C. Đỉnh đầu tiên ở vị trí 85°C là đỉnh hấp thụ nhiệt, mẫu chuyển pha từ trạng thái keo sang dạng polyme. Giá trị nhiệt hấp thụ này là cao hơn so với giá trị mà J Lee đã báo cáo. Điều này có thể giải thích là do dung môi sử dụng để pha tiền chất khác nhau, ở đây chúng tôi sử dụng axit citric có nhiệt độ bay hơi cao hơn. Đỉnh thứ hai tại 350°C cho thấy đây là nhiệt độ mẫu ZnO chuyển pha từ vô định hình sang dạng kết tinh. Có nghĩa là mẫu ZnO được ủ từ khoảng giá trị 350°C trở lên thì bắt đầu kết tinh. Giá trị nhiệt chuyển trạng thái này là nhỏ hơn so với báo cáo của Mulayam và các cộng sự. Điều này cho thấy tại nhiệt độ thấp hơn thông thường màng mỏng ZnO dễ kết tinh hơn sẽ tiết kiệm được năng lượng nhiệt cung cấp. Vì vậy dựa vào phổ DSC chúng tôi sẽ khảo sát kỹ hơn quá trình chế tạo màng ZnO như nhiệt độ sấy ban đầu, nhiệt độ ủ... sẽ được trình bày ở phần 3.2.

Ngoài phổ DSC phần tiếp theo chúng tôi còn khảo sát kích thước hạt của các dung dịch tiền chất ZnO

### 3.1.3. Kích thước hạt của dung dịch tiền chất



Hình 3.10: Phổ kích thước hạt của dung dịch tiền chất ZnO, a) M1:2; b) M1:3; c) M1:4; d) M1:5; e) M1:6

Trên hình 3.10 là các phổ phân bố kích thước hạt của các dung dịch tiền chất ZnO từ M1:2 đến M1:6. Kết quả cho thấy các mẫu có phổ phân bố kích thước hạt khá tương đồng và chủ yếu ở dải từ 300 đến 500 nm.

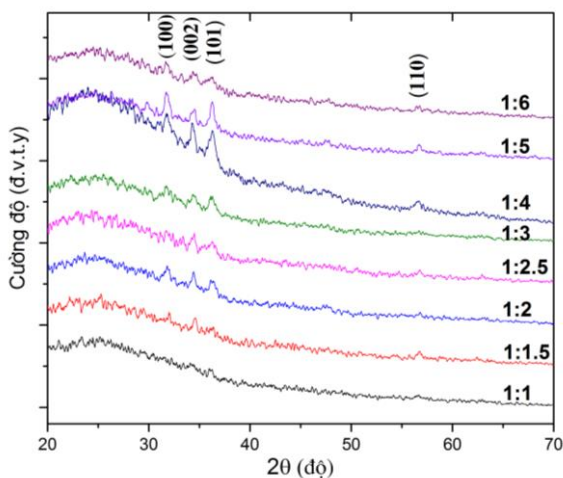
## 3.2. Màng mỏng ZnO

### 3.2.1. Cấu trúc tinh thể và diện tích bám phủ của màng mỏng ZnO

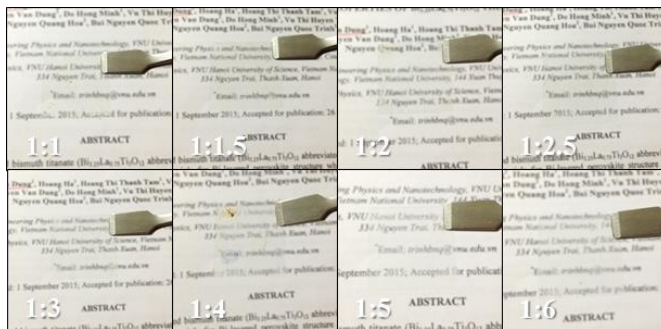
#### a. Theo tỉ lệ muối và axit citric

Thành công trong việc chế tạo tiền chất ZnO, chúng tôi tiếp tục chế tạo và khảo sát cấu trúc của màng mỏng ZnO theo

ti lệ mol muối và axit thay đổi từ 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5 và 1:6. Các mẫu này đều được sấy ban đầu ở nhiệt độ 70°C và ủ lên tới 450°C. Kết quả trên hình 3.11 chỉ ra rằng tất cả các mẫu từ M1:2 đến M1:6 đều đã xuất hiện các đỉnh đặc trưng của vật liệu ZnO như là (110); (002); (101). Các đỉnh nhiễu xạ còn rộng, cường độ các đỉnh còn thấp nhưng đã cho thấy có sự kết tinh của vật liệu ZnO. Từ phổ nhiễu xạ có thể thấy cường độ các đỉnh tăng dần theo chiều tăng của nồng độ axit citric từ mẫu M1:2 đến M1:5.



Hình 3.11: Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu theo tỉ lệ mol muối và axit khác nhau từ M1:1 đến M1:6

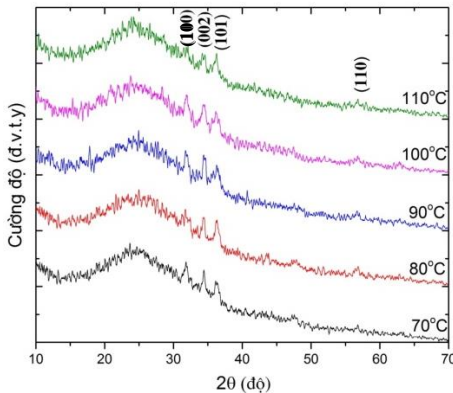


Hình 3.12: Bề mặt màng mỏng ZnO trên đế lamen theo các tỉ lệ muối: axit khác nhau

Trên hình 3.12 thể hiện độ bao phủ của màng mỏng ZnO trên đế lamen. Dễ nhận thấy trong các mẫu M1:1 đến M1:6 thì mẫu M1:2 có màng mỏng bao phủ là lớn nhất. Tiếp tục chia nhỏ tỉ lệ cận 1:2 của mẫu M1:2, chúng tôi tiến hành chế tạo hai mẫu M1:1,5 và M1:2,5. Kết quả nhiễu xạ và độ bao phủ màng thể hiện trên hình 3.11 và 3.12 cho thấy mẫu M1:2 là mẫu cho độ bao phủ màng và kết quả kết tinh tốt nhất.

b. Theo nhiệt độ sấy đậm

Dựa vào phổ DSC khảo sát cho tiền chất mẫu M1:2, chúng tôi tiến hành khảo sát đỉnh hấp thụ nhiệt đầu tiên của ZnO. Cụ thể, với tỉ lệ muối kẽm: axit citric là 1:2, chúng tôi khảo sát nhiệt độ sấy ban đầu xoay quanh đỉnh  $85^{\circ}\text{C}$ , cụ thể từ  $70^{\circ}\text{C}$  đến  $110^{\circ}\text{C}$  với bước nhảy là  $10^{\circ}\text{C}$ . Các mẫu đều được sấy ban đầu và nhiệt độ ủ là giống nhau.



Hình 3.13: Phổ nhiễu xạ của các mẫu M1:2-70; M1:2-80; M1:2-90; M1:2-100; M1:2-110

Kết quả phổ nhiễu xạ trên hình 3.13 chỉ ra rằng các mẫu sấy ban đầu ở  $70^{\circ}\text{C}$  đến  $110^{\circ}\text{C}$  đều cho kết tinh tốt, thể hiện các đỉnh đặc trưng của màng mỏng ZnO. Với cường độ đỉnh

lớn hơn và hẹp hơn cho thấy mẫu được sấy ở 90°C (M1:2-90) là kết tinh tốt hơn cả. So sánh với kết quả của Ilcan, Culity thì ba đỉnh đặc trưng mà chúng tôi thu được có cường độ đều nhau hơn, cường độ lớn hơn cho thấy màng mỏng ZnO kết tinh đều cả ba hướng như trên.



Hình 3.14: Độ bao phủ bề mặt của màng mỏng ZnO sau khi ủ theo nhiệt độ sấy ban đầu khác nhau

Hình 3.14 thể hiện sự bao phủ của màng mỏng ZnO trên đế lamen với nhiệt độ sấy thay đổi. Các mẫu đều xảy ra hiện tượng bề mặt màng bị co lại khi bị tác dụng nhiệt, với đỉnh hấp thụ nhiệt ban đầu DSC cho thấy đây là khoảng nhiệt độ vật liệu bay hơi dung môi, chuyển từ dạng keo sang mạng polymer. Nếu điểm nhiệt cao quá sẽ gây cho bề mặt mẫu bay hơi dung môi quá nhanh làm cho màng bị co nhiều như mẫu M1:2-110 hay điểm nhiệt thấp quá thì tốc độ bay hơi dung môi chậm, khiến lượng dung môi còn lại trong keo còn lớn gây cho màng không đồng đều và còn bị ướt ảnh hưởng tới quá trình ủ. Chính vì vậy kết quả cho thấy tại nhiệt độ sấy 90°C là điểm nhiệt phù hợp nhất cho độ ổn định của màng cũng như độ bao phủ là tốt nhất. Kết quả này phù hợp với cấu trúc tinh thể của mẫu được chỉ ra trên hình 3.13. Đến đây có thể kết luận rằng mẫu có tỉ lệ muối : axit là 1:2 và sấy ở 90°C (M1:2-90) cho diện tích bề mặt màng là lớn nhất và kết tinh tốt.

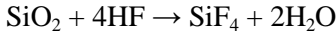
Đạt được kết quả này, chúng tôi tiếp tục khảo sát nhiệt độ ủ, đánh giá sự ảnh hưởng lên quá trình hình thành màng mỏng ZnO.

### c. Theo nhiệt độ ủ

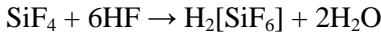
Để độ bám phủ của màng tốt hơn và cải thiện độ sạch của đế, chúng tôi tiến hành xử lý thêm bề mặt đế lamen bằng



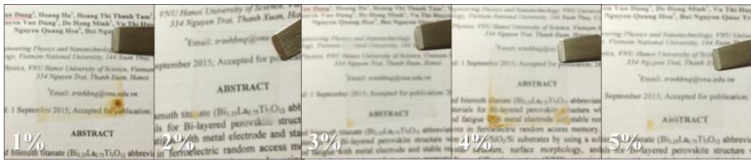
dung dịch axit flohydric (HF) loãng. HF là axit được biết đến có khả năng hòa tan kính theo phương trình phản ứng sau:



Rồi silic tetraflorua ( $\text{SiF}_4$ ) tác dụng với HF dư tạo axit hexaflosilic  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  tan trong nước



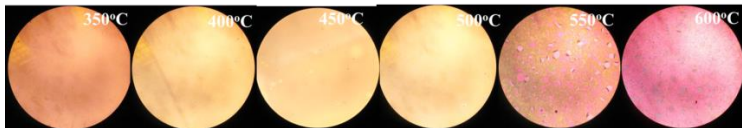
Trên hình 3.14 là bề mặt màng ZnO chế tạo trên đế lamen đã được xử lý bằng dung dịch HF loãng từ 1% đến 5% trong thời gian 30 giây.



Hình 3.15: Bề mặt màng mỏng ZnO trên đế lamen được xử lý HF tỉ lệ loãng từ 1 đến 5%

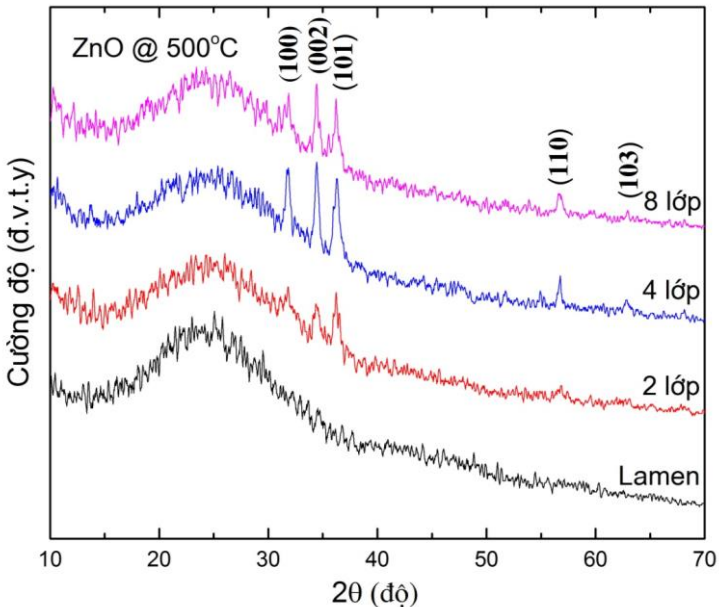
Kết quả hình thái bề mặt cho thấy mẫu được xử lý để bởi HF cho màng bám tốt hơn và đều hơn và ổn định hơn so với mẫu không xử lý HF. Kết quả cho thấy xử lý để bằng HF2% cải thiện chất lượng màng về độ bám phủ và đồng đều là tốt nhất.

Chính vì vậy, các mẫu khảo sát tiếp theo đều được xử lý bằng HF2% như trên. Cùng với đó chúng tôi khảo sát nhiệt độ ủ tới chất lượng của màng mỏng. Mẫu sau khi được sấy ở 90°C trong 3 phút được đem ủ ở 350°C 400; 450; 500; 550 và 600°C.



Hình 3.16: Hình ảnh bề mặt (5x) các mẫu được ủ nhiệt độ 350°C 400; 450; 500; 550 và 600°C

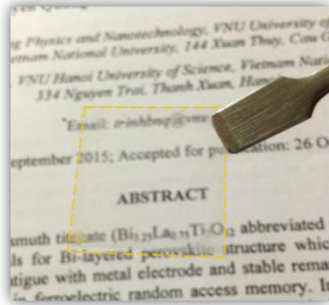
Trên hình 3.16 là hình ảnh bề mặt các mẫu màng mỏng ZnO 2 lớp được ủ ở các nhiệt độ khác nhau từ 350 đến 500°C trên đế lamen và 550°C và 600°C trên đế Silicon trong điều kiện khí O<sub>2</sub> 0.2l/min trong 30 phút. Kết quả cho thấy theo chiều tăng của nhiệt độ ủ các mẫu đều cho bề mặt đều, mịn và kết tinh. Riêng hai mẫu ủ nhiệt độ cao trên đế Si, bề mặt màng xảy ra hiện tượng nứt gãy, bong màng. Điều này có thể là do nhiệt độ quá cao dẫn đến độ co giãn của màng và đế chênh lệch lớn dẫn đến bong. Tại nhiệt độ 500°C theo quan sát chúng tôi thấy bề mặt màng là tốt nhất. Do đó chúng tôi tiếp tục tăng độ dày lên 4 lớp và 8 lớp ZnO ủ ở nhiệt độ và điều kiện tương tự. Kết quả cấu trúc tinh thể được chỉ ra trên hình 3.17.



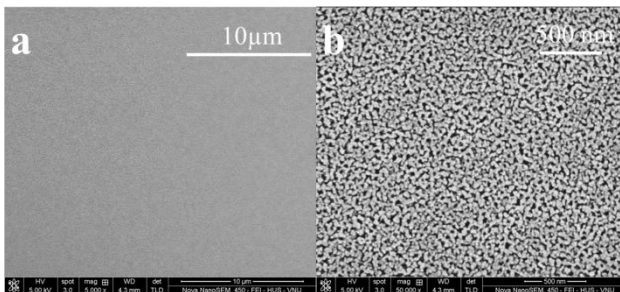
Hình 3.17: Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZnO 2 lớp, 4 lớp, 8 lớp ủ tại 500°C

Từ phổ nhiễu xạ của các mẫu ủ tại 500°C với độ dày thay đổi từ 2 đến 8 lớp trên hình 3.17 cho thấy theo chiều tăng của độ dày màng mỏng ZnO, các đỉnh đặc trưng có cường độ tăng như là (110) (002) (101), điều này cho thấy các mẫu đã kết tinh tốt theo độ dày tại 500°C.

### 3.2.2. Hình thái bề mặt của màng mỏng ZnO



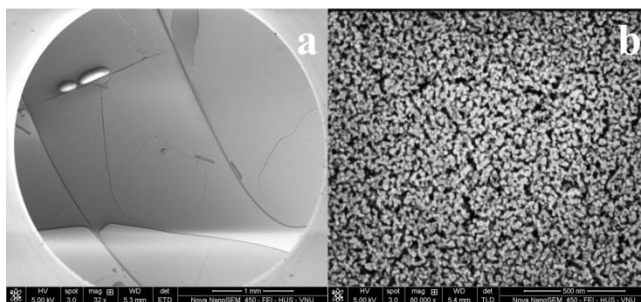
Hình 3.18: Hình ảnh màng mỏng ZnO M1:2-90 2 lớp ủ tại 500°C



Hình 3.19: Ảnh kính hiển vi điện tử quét mẫu M1:2-90 2 lớp ủ tại 500°C

Sau khi khảo sát cấu trúc tinh thể của các mẫu cho kết quả kết tinh tốt, chúng tôi tiến hành khảo sát hình thái bề mặt của mẫu. Trên hình 3.18 và 3.19 là hình thái bề mặt của mẫu tốt nhất M1:2-90 2 lớp ủ tại 500°C. Trên hình 3.18a cho thấy ngay ở độ phân giải 10μm bề mặt màng mỏng khá mịn và đồng đều, không nứt gãy. Tuy nhiên, với độ phân giải sâu hơn

nữa ở 500 nm (hình 3.19b) kết quả kính hiển vi điện tử quét cho thấy mẫu ZnO có kích thước hạt khoảng 15-20 nm, kết quả này khá tương đồng với kết quả của Zunke và các cộng sự (Germany). Mạng ZnO có cấu trúc xếp, các hạt ZnO liên kết với nhau theo dạng chuỗi. Đây cũng chính là lý do khiến cho màng ZnO chưa dẫn. Để cải thiện khả năng liên kết của các hạt ZnO, chúng tôi đã thay đổi dung môi nước của tiền chất ZnO ban đầu bằng dung môi cồn, một chất dễ bay hơi nhằm tạo cho các gel ZnO gần nhau. Kết quả ảnh SEM trên hình 3.20a cho thấy do cồn bay hơi nhanh dẫn đến màng xuất hiện các vết nứt rất rõ. Hình 3.20b cho thấy cấu trúc màng ZnO vẫn dạng xếp và không cải thiện đáng kể độ xốp của màng.

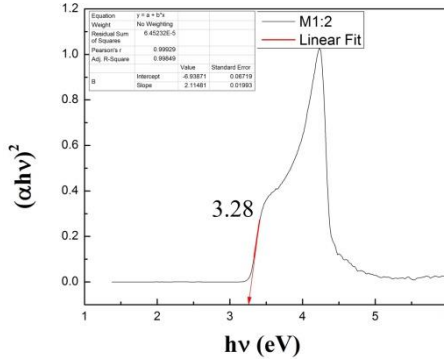


Hình 3.20: Ảnh kính hiển vi điện tử quét mẫu M1:2-90 2 lớp, dung môi cồn ủ tại 500°C

### 3.2.3. Tính chất quang của màng mỏng ZnO

Zinc oxit được biết đến là chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm rộng  $E_g = 3.37$  eV. Vì thế trong nghiên cứu này, ngoài cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt chúng tôi tiến hành khảo sát độ hấp thụ của màng mỏng ZnO. Từ kết quả đo phổ hấp thụ UV-VIS chúng tôi biểu diễn sự phụ thuộc của  $(\alpha h\nu)^2$  theo  $h\nu$ , trong đó  $h\nu$  là năng lượng photon,  $\alpha$  là hệ số hấp thụ. Bằng việc gán hàm (linear fit) tới trục hoành (trục năng lượng  $h\nu$ ) ta thu được năng lượng  $E_g$ . Như trên hình 3.21 là đồ thị phụ thuộc của  $(\alpha h\nu)^2$  theo  $h\nu$  của mẫu M1:2, kết quả gán hàm (linear fit) tính toán cho thấy mẫu M1:2 có năng lượng vùng

cấm  $E_g = 3.28 \pm 0.05$  eV. Kết quả này khá tương đồng với kết quả của nhóm Zunke về màng ZnO được chế tạo bằng phương pháp hóa có  $E_g$  từ 3.2 đến 3.34 eV. So sánh với báo cáo của Nanda và các cộng sự là  $E_g = 3.216$  eV thì kết quả của chúng tôi khá sát với giá trị này

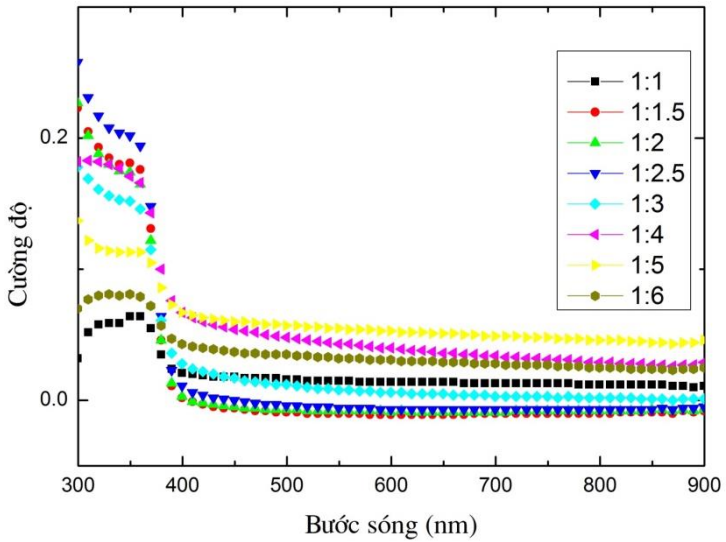


Hình 3.21: Đồ thị phụ thuộc của  $(\alpha hv)^2$  theo  $h\nu$  của mẫu M1:2

Trên hình 3.22 là phổ hấp thụ của các mẫu theo sự thay đổi tỉ lệ giữa muối kẽm và axit citric từ tỉ lệ 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6. Có thể theo chiều tăng của nồng độ axit citric từ 1 đến 6 thì cường độ hấp thụ của màng ZnO tăng dần rồi sau đó lại giảm dần. Với ba tỉ lệ 1:1,5; 1:2; 1:2,5 có cường độ hấp thụ lớn nhất. Bằng việc vẽ đồ thị phụ thuộc và tính toán như trên, chúng tôi thu được năng lượng vùng cấm  $E_g$  của các mẫu như bảng sau:

Bảng 3.1 Giá trị năng lượng  $E_g$  của các mẫu

Mẫu	M1:1	M1:1,5	M1:2	M1:2,5
$E_g$ (eV)	3.62	3.28	3.28	3.27
Mẫu	M1:3	M1:4	M1:5	M1:6
$E_g$ (eV)	3.26	3.2	3.12	3.1



Hình 3.22: Phổ hấp thụ của các mẫu M1:1; M1:2; M1:2.4; M1:3; M1:4; M1:5; M1:6

### 3.2.4. Tính chất điện của màng mỏng ZnO

Khả năng dẫn điện của màng mỏng ZnO là một tham số rất quan trọng cần có. Tuy nhiên hiện tại nghiên cứu của chúng tôi màng mỏng ZnO thu được chưa dẫn. Điều có thể giải thích như sau: kết quả cấu trúc tinh thể cho thấy mẫu tốt nhất M1:2 đã kết tinh tốt, tuy nhiên hình thái học bề mặt hình 3.19 lại cho thấy màng có cấu trúc dạng xộp liên kết dạng chuỗi rời rạc nên khả năng dẫn rất thấp. Cùng với đó phương pháp đo cũng ảnh hưởng lớn tới độ dẫn nếu như tiếp xúc với bề mặt màng là không tốt, đặc biệt ZnO lại là một chất bán dẫn. Về khả năng dẫn điện của màng mỏng ZnO chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu trong thời gian tới.

## KẾT LUẬN

Chúng tôi đã khảo sát và làm chủ công nghệ chế tạo thành công dung dịch tiền chất zinc oxide dùng để chế tạo màng mỏng ZnO từ các chất hóa học thông dụng, sẵn có và giá thành rẻ như muối kẽm nitorat, axit citric... Đây là một kết quả hoàn toàn mới ở Việt Nam theo như tìm hiểu mà chúng tôi có được.

Chúng tôi đã nghiên cứu và làm chủ quy trình chế tạo màng mỏng ZnO từ dung dịch tiền chất trên.

Chúng tôi đã chế tạo thành công màng mỏng ZnO bằng phương pháp dung dịch. Kết quả cho thấy các màng mỏng ZnO kết tinh tốt ở nhiệt độ thấp, có các đỉnh đặc trưng như là (100), (002), (101), độ truyền qua cao, năng lượng vùng cấm  $E_g$  của mẫu M1:2 là 3.28eV.

Chế tạo màng mỏng bằng phương pháp dung dịch là một hướng mới mẻ tại Việt Nam mà chúng tôi là những người tiên phong. Thêm nữa việc chúng tôi đã làm chủ được dung dịch tiền chất để chế tạo màng mỏng ZnO là một bước thành công vượt bậc của nhóm nói riêng và ở Việt Nam nói chung.

Trong thời gian ngắn hạn, các kết quả mà luận văn thu được còn khiêm tốn và còn nhiều vấn đề cần nghiên cứu thêm trong tương lai.

## DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ

1. **Tran Van Dung**, Hoang Ha, Hoang Thi Thanh Tam, Vu Thi Dung, Nguyen Van Dung, Do Hong Minh, Vu Thi Huyen Trang, Nguyen Quang Hoa, Bui Nguyen Quoc Trinh, *Investigation structural and Ferroelectric Properties of  $Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$  Thin films*, Journal of Science and Technology 54(1A) 2016 80-87.
2. Nguyen Quang Hoa, Nguyen Thi Xuyen, Vuong Quoc Viet, Vu Thi Huyen Trang, Hoang Ha, Hoang Thi Thanh Tam, Vu Thi Dung, **Tran Van Dung**, Bui Nguyen Quoc Trinh, *Study on ITO Thin films Prepared by multi-Annealing Technique*, Journal of Science and Technology 54(1A) 2016 136-142.
3. **Trần Văn Dũng**, Vũ Thị Huyền Trang, Vũ Thị Dung, Nguyễn Văn Dũng, Nguyễn Thị Bình, Nguyễn Thị Thanh thủy, Nguyễn Quang Hòa, Đỗ Hồng Minh, Bùi Nguyên Quốc Trình, *Khảo sát chế tạo màng mỏng nano  $LaNiO_3$  trên lá Al thay thế để Si trong tích hợp tụ điện sắt điện*, Advances in Applied and Engineering Physics IV-Publishing house for Science and Technology 2016.
4. Hoàng Hà, Hoàng Thị Thanh Tâm, **Trần Văn Dũng**, Nguyễn Quang Hòa, Nguyễn Thị Thu Thủy, Nguyễn Ngọc Đình, Bùi Nguyên Quốc Trình, *Thiết kế chế tạo hệ AP Plasma lạnh sử dụng khí nito định hướng ứng dụng trong bảo quản hoa quả*, Advances in Applied and Engineering Physics IV-Publishing house for Science and Technology 2016.