

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ Mn LÊN TỪ TÍNH CỦA MÀNG MỎNG ZnO:Mn

STUDY THE EFFECTS OF CONCENTRATION OF MANGAN (Mn) ON MAGNETISM OF THIN FILMS ZnO:Mn

Phạm Thị Liên

Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

Đến Tòa soạn ngày 18/04/2021, chấp nhận đăng ngày 13/05/2021

Tóm tắt:

ZnO:Mn là vật liệu mà các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu bởi vì các ứng dụng tiềm năng của nó trong điện tử học spin. Tuy nhiên, nguồn gốc và cơ chế sắt từ của ZnO:Mn vẫn chưa được sáng tỏ. Các kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy tính sắt từ phụ thuộc mạnh vào nồng độ pha tạp và điều kiện của công nghệ sản xuất. Hiện tượng sắt từ quan sát thấy ở nhiệt độ phòng không ổn định, ảnh hưởng rõ ràng về nồng độ pha tạp Mn lên từ tính của mẫu ZnO vẫn chưa được xác định. Kết quả nghiên cứu cho thấy: Các mẫu ZnO:Mn nồng độ từ 5%-15% Mn đều có tính sắt từ ở nhiệt độ phòng. Trong đó mẫu ZnO pha tạp 5% Mn thể hiện tính sắt từ mạnh nhất (lực kháng từ 175 Oe). Bài báo cung cấp thêm bằng chứng về nguồn gốc và cơ chế sắt từ của vật liệu ZnO pha tạp kim loại chuyển tiếp.

Từ khóa:

ZnO:Mn, sắt từ.

Abstract:

ZnO:Mn is the materials which scientists are interested in studying because of the potential applications in spintronics. However, the origins and ferromagnetic mechanisms of ZnO:Mn hasn't clearly understood yet. The results of recent studies show that ferromagnetism depends strongly on the doping concentration and conditions of manufacturing technology. Ferromagnetic phenomena observed at room temperature is not stable, a clear influence of doping concentration on magnetic properties of Co-doped ZnO samples has not yet identified. Research results show that: ZnO:Mn samples with concentration of 5% -15% Mn are ferromagnetic at room temperature. In that the 5% ZnO:Mn sample exhibited the strongest ferromagnetism (resistance from 175 Oe). This article provides further evidence for the origin and ferromagnetic mechanism of transition metal doped ZnO materials.

Keywords:

ZnO: Mn, Ferromagnetism.

1. GIỚI THIỆU

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. 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 pha thêm Mn là vật liệu có từ tính cao được ứng dụng trong lĩnh vực điện tử học spin [3]. Quá trình dịch chuyển của spin có thể mang thông tin, spin 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.

Tại Việt Nam, trong thời gian gần đây, nhiều nhóm đã nghiên cứu vật liệu ZnO và ZnO:Mn. Tuy nhiên các nghiên cứu cho thấy hiện tượng sắt từ quan sát ở nhiệt độ phòng của mẫu ZnO:Mn vẫn chưa ổn định, đồng thời chưa xác định được rõ ảnh hưởng của điều kiện chế tạo mẫu và nồng độ pha tạp đến tính chất từ của mẫu ZnO:Mn.

Bài báo này là kết quả nghiên cứu chế tạo màng mỏng ZnO pha thêm Mn ở các nồng độ khác nhau bằng phương pháp phun tĩnh điện 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. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và các thiết bị tạo mẫu

Đối với mẫu màng, được chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện (hay còn gọi là phương pháp phun bụi dung dịch).

Dung dịch tạo màng được tạo ra từ phương pháp sol-gel. Các nguyên liệu ban đầu

được sử dụng là: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Dung môi là Isopropanol acohol (IPA) và H_2O tinh khiết với tỉ lệ $\text{H}_2\text{O} : \text{IPA} = 2 : 3$.

Chất xúc tác CH_3COOH .

2.2. Quy trình tạo mẫu

Mẫu được chế tạo theo các bước sau:

Bước 1: Tính toán và cân khối lượng các chất ban đầu theo đúng hợp phần cần thiết. Chọn nồng độ sol là 0,34M để tính toán khối lượng các chất với thể tích sol cần lấy là 30 ml.

Số mol: $n = 0,34 \times 30 \cdot 10^{-3} = 0,0102 \text{ mol}$

$$n_{\text{Zn}} = n \cdot (1 - x); \quad n_{\text{Mn}} = n \cdot x$$

Bước 2: Tạo sol

Nguyên liệu ban đầu được cho vào cốc thủy tinh, sau đó được hoà tan với nước cùng IPA theo tỉ lệ $\text{H}_2\text{O} : \text{IPA} = 2 : 3$. Dung dịch được khuấy đều bằng máy khuấy từ trong khoảng 90 phút để làm tan các chất. Tiến hành nhỏ chất xúc tác CH_3COOH , đồng thời khuấy tiếp khoảng 30 phút. Cuối cùng, thu được sol trong suốt không màu.

Bước 3: Tạo màng

Dùng sol thu được ở trên, tạo màng bằng phương pháp phun tĩnh điện trên đế thủy tinh.

- Rửa đế: Rửa bằng nước rửa kính → nước cất → dung dịch HF loãng → nước cất → cồn → để khô.
- Phun bụi dung dịch: Khi nhiệt độ của đế đạt đến nhiệt độ khoảng 250°C , tiến hành phun tạo màng. Tùy thuộc lượng dung dịch được phun mà màng thu được có độ dày mỏng khác nhau.

Bước 4: Xử lý nhiệt

Mẫu màng sau khi phun xong được đem ủ nhiệt với tốc độ gia nhiệt của lò là $2^\circ\text{C}/\text{phút}$. Mẫu được ủ ở 550°C trong 4h, sau đó được

làm nguội tự nhiên xuống nhiệt độ phòng.

2.3. Thiết bị nghiên cứu

Sản phẩm (phần màng được tạo ra trên đế) sau khi chế tạo được khảo sát tính chất cấu trúc bằng phép đo nhiễu xạ tia X và nghiên cứu tính chất từ bằng hệ đo từ kế mẫu rung (VSM)

▪ Máy đo Nhiễu Xạ Tia X: Phép đo thực hiện trên máy SIEMENS D5005, Bruker - Germany đặt tại Trung Tâm Khoa học vật liệu - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.

▪ Máy đo từ kế mẫu rung:

Phép đo được thực hiện trên máy VSM DMS 880, USA, đặt tại Trung Tâm khoa học vật liệu- Đại học Khoa học Tự nhiên.

Bảng 1. Ký hiệu mẫu $Zn_{1-x}Mn_xO$

1	M05	0.05	Không khí -550°C
2	M10	0.1	Không khí- 550°C
3	M15	0.15	Không khí -550°C

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu màng $ZnO:Mn$ khi ủ ở nhiệt độ 550°C được thể hiện trên các hình 1-4. 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. Phổ nhiễu xạ tia X cho thấy, cường độ của các đỉnh phổ khá cao chứng tỏ mẫu màng đã kết tinh tốt. Vị trí các đỉnh là vị trí đặc trưng cho cấu trúc lục giác Wurtzite của ZnO . Độ bán rộng của các đỉnh phổ khá rộng, chứng tỏ các hạt trong màng có kích thước nhỏ, mịn. Đây chính là một ưu thế thường thấy ở phương pháp phun bụi dung dịch trong điện trường cao. Các đỉnh phổ ứng với góc $2\theta=30,05^\circ$ và $2\theta=33,15^\circ$ ứng với các pha của Mn_3O_4 và $ZnMnO_3$ rất thấp, chứng tỏ đã có sự thế chỗ hầu như hoàn toàn của Mn

cho Zn trong tinh thể. Đối với cả 3 mẫu màng cường độ đỉnh ứng với góc $2\theta=31,8^\circ$; $34,4^\circ$ và $36,3^\circ$ chênh lệch nhau không nhiều, chứng tỏ với mẫu màng hầu như không có phương ưu tiên trong quá trình kết tinh. Màng được phun trên đế thủy tinh là một chất vô định hình, nên màng kết tinh là bất kỳ không có phương ưu tiên. Hằng số mạng của các tinh thể lục giác Wurtzite được tính theo công thức:

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

Trong đó: a, b, c: là các hằng số mạng tinh thể;
(hkl): là chỉ số Miller của các mặt phẳng mạng;

d: là khoảng cách giữa các họ mặt phẳng mạng trong mạng wurtzite.

Bảng 2. Tính toán hằng số mạng của mẫu màng

Mẫu	d (100)	a = b (Å)	d(002)	c (Å)
M05	2,8176	$3,253 \pm 0,003$	2,5996	$5,199 \pm 0,006$
M10	2,8257	$3,262 \pm 0,003$	2,6028	$5,205 \pm 0,006$
M15	2,8199	$3,256 \pm 0,003$	2,6100	$5,220 \pm 0,006$

3.2. Kết quả đo từ VSM

Theo một số công trình nghiên cứu đã được được công bố thì chỉ một số ít trong các mẫu $ZnO:Mn$ chế tạo bằng phương pháp epitaxy chùm phân tử là cho hiệu ứng sắt từ ở nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, hình ảnh đường cong từ hoá của các mẫu $ZnO:Mn$ đã chế tạo ở trên (hình 5) cho thấy: Ở cả ba nồng độ pha tạp Mn, mẫu thu được đều thể hiện tính sắt từ khá rõ, với lực kháng từ lớn. Các thông số từ cơ bản của 3 mẫu trên được thể hiện trong bảng 3.

Để giải thích tính sắt từ trong các mẫu ZnO:Mn, có nhiều lý thuyết được đưa ra. Trong đó, hai giả thuyết được quan tâm nhiều nhất. Một giả thuyết cho rằng có khả năng các pha MnO hoặc Mn-metal clusters (đám Mn) là nguyên nhân gây ra tính sắt từ trong mẫu [2,5]. Nhóm tác giả [4] lại đưa ra dự đoán tương tác RKKY (tương tác trao đổi gián tiếp giữa ion từ và các electron vùng dẫn) là nguồn gốc của hiện tượng sắt từ.

Theo giả thuyết thứ hai về tương tác này, hiện tượng sắt từ được thiết lập bởi trao đổi Mn-Mn thông qua các electron lớp 3d của 2 kim loại chuyển tiếp (KLCT) với electron lớp 2p của ion O^{2+} , tương tác này phụ thuộc vào tương quan của các ion KLCT. Vì có nhiều cách thay thế ion KLCT cho ion Zn^{2+} với các vị trí tương quan khác nhau, nên dẫn đến tính chất từ khác nhau [4]. Vì vậy có thể nói, nguồn gốc gây ra tính sắt từ của vật liệu nền ZnO pha tạp Mn, cho đến nay, vẫn chưa được thống nhất.

Đối với hệ mẫu màng ZnO:Mn đã được chế tạo ở trên, kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy, không tồn tại các pha của kim loại Mn. Hơn nữa, nếu tồn tại các pha này thì khả năng kết đám của Mn phải tăng khi nồng độ pha tạp tăng.

Tên mẫu	Lực kháng từ H_c (Oe)	Từ độ còn dư M_r (emu)	Từ độ bão hoà M_s (emu)
M05	175	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
M10	156	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$
M15	122	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$14 \cdot 10^{-6}$

Nếu theo giả thuyết thứ nhất, thì tính sắt từ của vật liệu sẽ tăng theo nồng độ, thế nhưng kết quả đo từ ở trên lại cho thấy điều ngược lại, lực kháng từ H_c giảm đáng kể khi tăng nồng độ pha tạp Mn. Vậy có thể khẳng định, đóng góp chính vào tính chất từ của vật liệu ZnO:Mn ở nhiệt độ phòng là ion Mn^{2+} . Do đó, cách giải thích nguồn gốc gây ra tính sắt từ của vật liệu này theo mô hình tương tác RKKY là có cơ sở hơn cả. Tuy nhiên, để giải thích một cách đầy đủ và định lượng theo nồng độ pha tạp, phải có nhiều nghiên cứu sâu rộng hơn đối với vật liệu $Zn_{1-x}Mn_x$.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công màng mỏng ZnO:Mn trên đế thủy tinh bằng phương pháp phun tĩnh điện. Màng thu được có cấu trúc lục giác. Kết quả cho thấy việc pha tạp Mn với mẫu màng ZnO trên đế thủy tinh không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của ZnO. Hiệu ứng sắt từ của mẫu màng 5%; 10%; 15% Mn đã được quan sát thấy ở nhiệt độ phòng. Độ mạnh yếu của tính sắt từ của vật liệu ZnO:Mn chịu ảnh hưởng mạnh bởi nồng độ pha tạp Mn và phương pháp chế tạo. Mẫu màng pha tạp 5% Mn thể hiện tính sắt từ mạnh nhất (lực kháng từ 175 Oe).

Kết quả nghiên cứu đã thu được một số bằng chứng, coi hiệu ứng sắt từ trong các mẫu ZnO:Mn có nguồn gốc từ tương tác gián tiếp giữa các ion tâm tạp, thông qua điện tử dẫn theo mô hình RKKY.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Tiwari, C. Jin, A. Kvit, d.Kumar, J.F. Muth, J.narayan, "Structural, optical and maganetic properties of diluted maganetic semiconducting $Zn_{1-x}Mn_xO$ films" Solid State Communications 121, 371- 374 (2002).
- [2] C. Ronning, P.X. Gao, Y. Ding, and Z.L. Wang, " Manganese-doped ZnO nanobelts for spintronics", Appl. Phys. Lett. 84, 783 (2004).

- [3] 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).
- [4] S. Kolesnik and B. Dabrowski, "Absence of room temperature ferromagnetism in bulk Mn-doped ZnO", Journal of Applied Physics 96, 5379 (2004)
- [5] Y.m. Kim, M. Yoon, I-W. Park, I.J. Park, Jong H. Lyou, "Synthesis and magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ films prepared by the sol – gel method", Solid State Communications, January 2004, Pages 175-178, (2003).

Thông tin liên hệ: **Phạm Thị Liên**

Điện thoại liên hệ: 0363.668.999 - Email: ptlien@uneti.edu.vn

Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp.

