

MÀNG NHIỆT ĐIỆN TRỞ OXYT BÁN DẪN Co_2MnO_4

Tạ Đình Cảnh - Nguyễn Chí Long
Đại học KH Tự nhiên - ĐHQGHN

I. MỞ ĐẦU:

ng dịch rắn thuộc hệ $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ thường có hệ số nhiệt điện trở cao và khả năng chịu nhiệt độ [1], nhưng có điện trở suất khá lớn và quán tính nhiệt cao [2]. Để khắc phục nhược điểm này, tăng độ nhạy và giảm quán tính nhiệt, chúng tôi đã chế tạo màng nhiệt điện trở oxyt bán dẫn $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ bằng phương pháp phun dung dịch nóng, mà không tạo màng bằng phương pháp bốc bay nhiệt trong chân không. Độ nóng chảy của các oxyt này rất cao. Màng $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ được chế tạo trên nền thạch anh đã khảo sát cấu trúc và một vài tính chất nhiệt điện của nó.

II. THỰC NHIỆM, KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN:

tạo màng $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$

Phương pháp phun dung dịch trên đế nóng là phương pháp tạo màng khá đơn giản và tiện lợi được khá nhiều phòng thí nghiệm sử dụng [3], do thiết bị đơn giản, gọn nhẹ vận hành mang lại giá trị kinh tế cao và phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm. Hình 1 mô tả chi tiết thiết bị chế tạo màng nhiệt điện trở $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ bằng phương pháp phun dung dịch trên đế nóng.

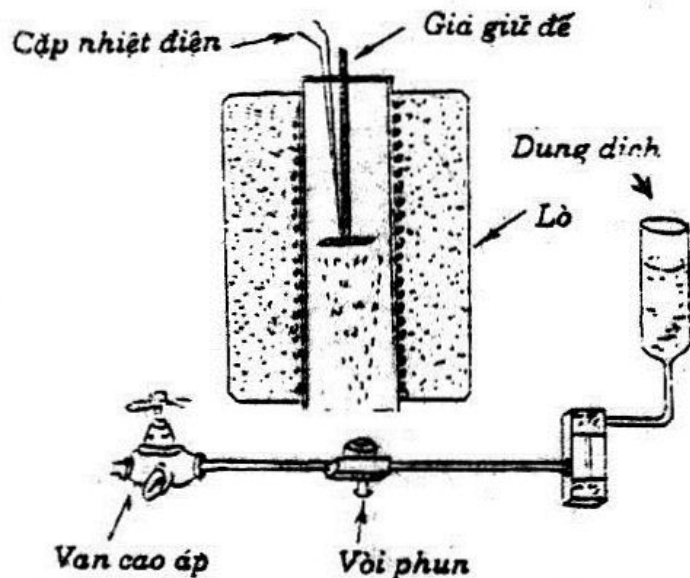
Hình 1: Sơ đồ thiết bị phun dung dịch trên đế nóng

là những tấm thạch anh, mica đã được rửa sạch các chất bẩn vô cơ và hữu cơ. Độ sạch và phẳng của đế ảnh hưởng tới độ bám dính và phẩm chất màng.

Dung dịch phun là hỗn hợp của Nitrat Coban $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và Nitrat Mangan $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (đã pha loãng thích hợp), được pha theo tỉ lệ mol Co:Mn=2:1.

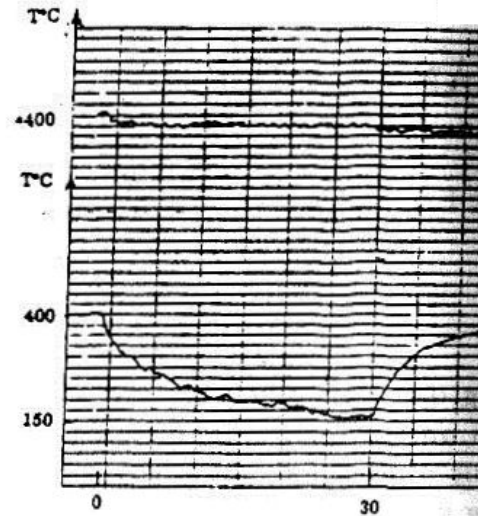
Được đặt trong lò dây điện có quán tính nhiệt lớn. Nhiệt độ được điều chỉnh bằng cặp nhiệt điện Platin-rودي và được chỉ thị bằng đồng hồ đo nhiệt độ hiện số.

Áp suất đầu phun là 1,5 at, kích thước hạt phun rất nhỏ, dạng sương mù, thời gian phun là 30 phút. Nếu phun dung dịch tạo màng liên tục, nhiệt độ để thay đổi nhiều



($\Delta T=250^{\circ}\text{C}$) (Hình 2b). Kết quả là màng thu được xốp, dễ bong nên có độ ph kém.

Chúng tôi sử dụng phương pháp phun gián đoạn như sau: thời gian phun là 10 giây, thời gian nghỉ là 20 giây. Kết quả được máy tự ghi chỉ ra ở hình 2a, cho thấy sự thay đổi nhiệt độ đế trong suốt quá trình phun là nhỏ ($\Delta T=10^{\circ}\text{C}$), màng có độ phẩm chất tốt: màng nhận được có độ đồng đều cao, bám dính tốt với đế và có màu sắc như nhau. Như vậy, nhiệt độ đế $T_d=400^{\circ}\text{C}$ là nhiệt độ tối ưu cho quá trình tạo màng. Thực tế cho thấy, nếu nhiệt độ đế quá cao thì màng không hình thành trên đế. Màng được ủ với thời gian một giờ ở nhiệt độ tạo màng.



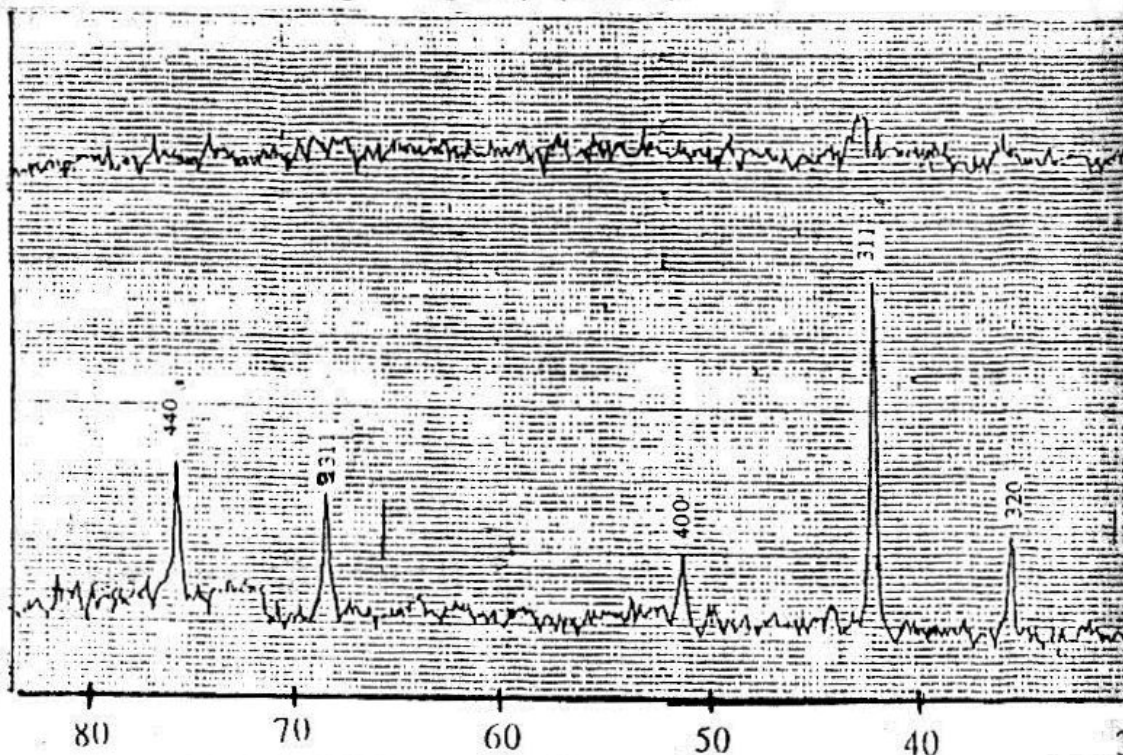
Hình 2: Đồ thị xác định nhiệt độ đế trong quá trình phun dung dịch tạo màng.

Cực kim loại tiếp xúc omic với màng oxyt này thường là bạc, chúng tôi chế bạc cho màng bằng phương pháp bốc bay nhiệt trong chân không.

2. Phân tích cấu trúc màng bằng tia X

Dung dịch rắn được tạo ra thành màng trên đế thạch anh được tiến hành phân tích cấu trúc bằng tia X. Hình 3a cho thấy phổ tia X của màng oxyt này hầu như thẳng không có các cực trị, chứng tỏ màng có cấu trúc vô định hình và tính chất điện của màng chưa rõ nét.

Mẫu màng đó được tiếp tục gia công nhiệt như sau: Màng được đặt trong thạch anh rồi đưa vào lò gia công nhiệt (Hình 4).



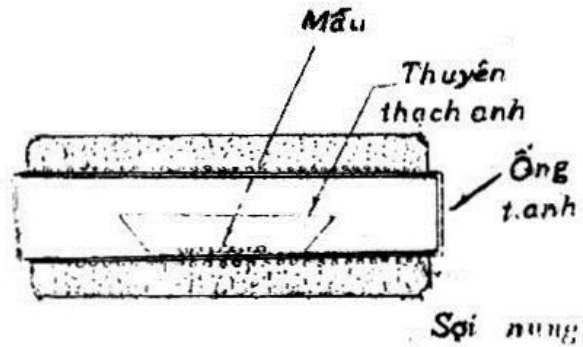
Hình 3: Phổ tia X của mẫu trước và sau khi gia công nhiệt. Quá trình nâng nhiệt độ của mẫu từ nhiệt độ phòng lên tới 900°C kéo dài

hai giờ nhằm tránh ứng suất do sự dãn nở nhiệt của màng và đế. Nhiệt độ duy trì ở 900°C trong vòng một giờ. Sau đó việc giảm nhiệt độ cũng được thực hiện với tốc độ như trên.

Hình 3b cho thấy phổ tia X của màng oxyt sau khi đã được gia công nhiệt. Kết quả về cấu trúc màng bằng tia X được so sánh với mẫu khối chuẩn (bảng 1). Đường ghi được có nhiều cực trị rõ rệt, chứng tỏ ở nhiệt độ cao nhờ sự khuếch tán lẫn lộn của các nguyên tử vật liệu trong môi trường oxy, các oxyt đã tạo thành hợp chất Co_2MnO_4 và có tính bán dẫn [1], phổ tia X cho thấy màng oxyt này chỉ có $\text{MnO}_{4.1}$ (đó là cấu trúc Spinel lập phương).

Bảng 1:

Mẫu khối chuẩn		Màng chế tạo	
J(hkl)	I/I ₀	d(hkl)	I/I ₀
2,979	35	2,98	28
2,4966	100	2,49	100
2,0655	28	2,06	21
1,5983	40	1,60	38
1,4665	50	1,46	43
			$a=8,279\text{Å}$



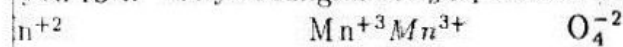
Hình 4: Sơ đồ thí nghiệm gia công nhiệt mẫu.

theo nhiều công bố [1], hằng số mạng của oxyt Co_2MnO_4 nằm trong khoảng từ 8,15 đến 8,29 Å⁰ tùy thuộc vào cách tổng hợp, độ sạch vật liệu ban đầu, chế độ nhiệt độ. Hằng số mạng tinh thể \bar{a} mà chúng tôi thu được ở bảng 1 khá phù hợp so với công bố đó.

Trong các thực nghiệm, chúng tôi cũng thấy rằng: nếu tiến hành gia công nhiệt mẫu ở một số giá trị nhiệt độ khác nhau trong khoảng từ 900-1050° C thì giá trị điện trở (đo ở nhiệt độ phòng 25° C) giảm đi rõ rệt theo sự tăng nhiệt độ xử lý (Hình 5). Như vậy, chế độ gia công nhiệt sau khi phun cho phép tạo màng Co_2MnO_4 hợp thức, ổn định và có độ dẫn điện tốt.

Chế độ dẫn điện của màng Co_2MnO_4

Cũng để giải thích cơ chế dẫn điện của màng Co_2MnO_4 nếu dựa nguyên tố có trong vật liệu Mn_3O_4 dẫn đến sự biến đổi hóa trị trong mạng tinh thể, cụ thể phân mạng B của tinh thể. Điều đó có thể về nguyên tắc đã làm thay đổi số điện tử rời. Oxyt Mangan Mn_3O_4 có cấu trúc dạng:

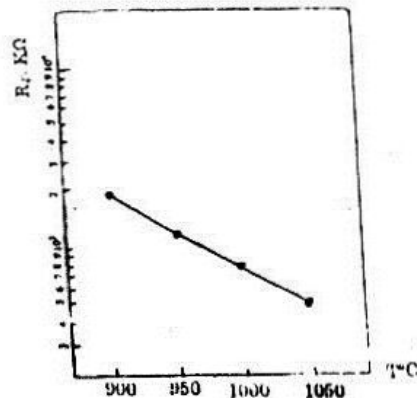


(Phân mạng A) (Phân mạng B)

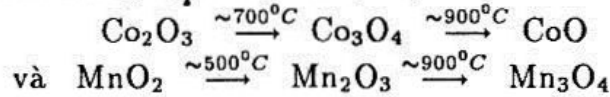
Hình 5: Sự phụ thuộc điện trở màng vào nhiệt độ gia công nhiệt.

Trong trường hợp này đây là cấu trúc của chất rắn. Nếu ta đưa Coban vào trong Mn_3O_4 thì phân mạng B và thay thế bằng Cation C^{+2} .

Để đảm bảo sự trung hòa về điện của vật liệu thì phần ion Mn^{+3} trong phân mạng B phải biến đổi hóa trị của mình và biến thành ion



Bằng cách đó trong vật liệu này có được tất cả các điều kiện để nảy sinh điện trở giữa Mn^{+3} và Mn^{+4} . Bản thân Coban không tham gia quá trình dẫn, nhưng nồng độ của nó khác với ion Mn^{+3} xuất hiện sự biến đổi hóa trị này và tạo thành điện trường. Số điện tử, nghĩa là độ dẫn phụ thuộc vào hàm lượng Coban đưa vào mạng B và trước hết phụ thuộc tới hàm lượng của Coban đưa vào Mn_3O_4 . Điều này cũng lý giải tại sao khi ủ màng tạo được nhiệt độ ở $900^\circ C$ trong không khí thì



Như vậy, sau khi ủ màng ở nhiệt độ cỡ khoảng $900^\circ C$, Coban có hóa trị Co^{+2} hòa tan vào trong Mn_3O_4 nằm trong phân mạng B và gây ra độ dẫn của màng Co_2MnO_4 . Đó là sự trao đổi điện tử giữa các ion có hóa trị khác nhau trong phân mạng B của Co_2MnO_4 giữa Mn^{+2} , Mn^{+3} và Mn^{+4} .

4. Sự phụ thuộc độ dẫn điện vào nhiệt độ của màng nhiệt điện trở Co_2MnO_4

Theo [4], độ dẫn điện của màng nhiệt điện trở phụ thuộc vào nhiệt độ biến đổi theo quy luật hàm mũ. Màng mỏng sau khi tạo cực được đặt trong một hộp kín trở màng được đo bằng đồng hồ vạn năng Multimeter Keithley 197A. Hộp kín được đặt trong bình điều nhiệt Thermostast của Đức với giải nhiệt độ từ $0^\circ C$ đến $150^\circ C$ phụ thuộc độ dẫn vào nhiệt độ được xác định theo biểu thức:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{E_a}{kT}\right\}$$

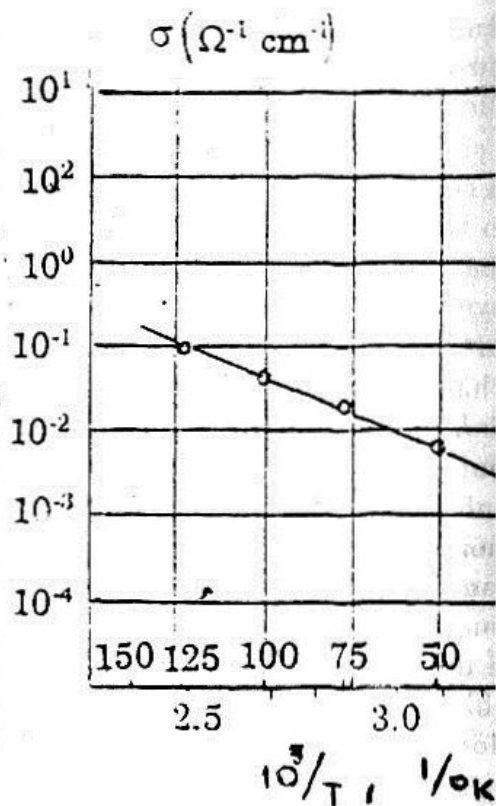
- Ở đây: +). σ_0 - Độ dẫn ứng với $T \rightarrow \infty$
 +). E_a - Năng lượng kích hoạt
 +). k - Hằng số Boltzmann.

Sự phụ thuộc của hàm $\ln \sigma$ theo $1/T$ được biểu diễn ở hình 6. Từ kết quả thí nghiệm, ta xác định được: $E_a = 0,35 eV$ và $\alpha_{25^\circ C} = 4,72\%/^\circ C$.

Các kết quả này khá phù hợp với công bố của các tác giả [4]. Ở trong giới hạn nhiệt độ khoảng từ $0^\circ C$ đến $150^\circ C$, sự phụ thuộc này là một đường thẳng. Điều đó chứng tỏ trong mẫu chỉ có một cơ chế dẫn điện, thực chất là do sự chuyển rời điện tử giữa các ion Mn^{+3} và Mn^{+4} nằm trong phân mạng B ở cấu trúc Spinel lập phương [4].

III. KẾT LUẬN:

Chúng tôi đã chế tạo màng nhiệt điện trở oxyt bán dẫn Co_2MnO_4 bằng phương pháp phun dung dịch trên đế nóng. Hệ số nhiệt điện trở chúng tôi nhận được chưa thật là cao, có thể do vật liệu ban đầu hoặc là do hạn chế của điều kiện phong thí nghiệm gây ra do độ tinh khiết và độ hợp thức hóa của màng chưa cao. tuy nhiên, kết quả thí nghiệm đã chỉ ra khả năng chế tạo màng nhiệt điện trở này làm các đầu do cảm biến nhiệt trong phép đo nhiệt độ không tiếp xúc là hoàn toàn khả thi. Công trình này được sự hỗ trợ của đề tài cấp bộ B93-05-81.



Hình 66: Sự phụ thuộc độ dẫn điện của màng Co_2MnO_4 vào nhiệt độ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

T. Шефтелев - Терморезисторы - из "Наука". Москва, 1973.

in Liem. . Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của nhiệt điện tử $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. Tạp chí khoa học, NN₀ 1, 1992. Tr. 61-63.

L. Charnhberlin and J. S. Skarman. *Journal of the Electrochemical Society*. Vol , N^o1, 19966. pp. 86-89.

Маклин. Терморезисторы - изд. "Радио и связь". Москва, 1983.

JRNAL OF SCIENCE, Nat. Sci., t. XII, n^o4, 1996

Co_2MnCO_4 SEMICONDUCTOR THERMORESISTOR THIN FILM

Ta Dinh Canh & Nguyen Chi Long
College of Natural Sciences - VNU

The Co_2MnO_4 thin film is prepared by spraying a solution on a heated substrate. The obtained film has a structure as solid solution, black colour, glossy, good stickiness on quartz substrate with thickness of 3 - 4 μm .

X-ray diffraction shows that the film has only one phase with cubic spinel structure. The lattice constant is $a = 8,279 \text{ \AA}$. Parameters of samples are as follows: the band energy $E_g = 0,35 \text{ eV}$ and the thermoresistance $-\alpha_{25^\circ\text{C}} = 4,72\% / ^\circ\text{C}$.

The above experimental results indicate that the possibility of production of thermoresistance sensor based on Co_2MnO_4 semiconductor oxide film which is used for non-temperature measurement is realible.