

***“ Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của vật liệu nano ZnO” : Luận văn ThS. Vật lý chất rắn:
60 44 07 / Nguyễn Thị Hương ; Nghd. : TS. Ngọc An Bang***

MỞ ĐẦU

Đã có nhiều nghiên cứu trên các vật liệu khác nhau như TiO_2 , SiO_2 , Au,... và một vật liệu cũng đã và đang được nhiều nhà khoa học quan tâm đó là ZnO. ZnO là hợp chất thuộc nhóm $A^{II}B^{VI}$ có nhiều tính chất nổi bật như: độ rộng vùng cấm lớn (cỡ 3,37eV ở nhiệt độ phòng), độ bền vững, độ rắn và nhiệt độ nóng chảy cao. Vật liệu cho linh kiện quang điện tử hoạt động trong vùng phổ tử ngoại, các chuyển mức phát quang xảy ra với xác suất tương đối lớn. Đối với ZnO hiệu suất lượng tử phát quang có thể đạt gần 100%, mở ra nhiều triển vọng trong việc chế tạo lade, senso nhạy khí, pin mặt trời... Hiện nay ZnO có cấu trúc nano đang được tập trung nghiên cứu vì hy vọng trong tương lai sẽ cho phép chế tạo một thế hệ mới các linh kiện có nhiều tính chất ưu việt. Do có nhiều khả năng ứng dụng rộng rãi nên vật liệu ZnO được chọn là đối tượng để tổng hợp và nghiên cứu trong luận văn của tôi: *“Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của vật liệu nano ZnO”*

Trong luận văn này, chúng tôi trình bày phương pháp chế tạo thanh nano ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt, hạt nano Au bằng phương pháp hóa khử, hạt nano ZnO bọc Au bằng phương pháp hóa ướt. Các phương pháp này có đặc tính chung là đơn giản, dễ tiến hành, phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm có trong trường.

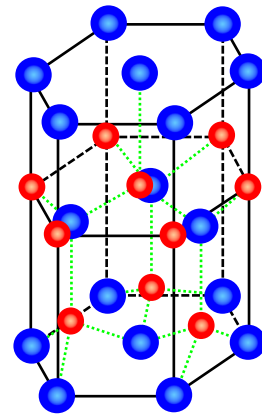
Chương 1: TỔNG QUAN

1. Cấu trúc tinh thể vật liệu ZnO

Ở điều kiện thường cấu trúc của ZnO tồn tại ở dạng Wurtzite. Mạng tinh thể ZnO ở dạng này được hình thành trên cơ sở hai phân mạng lục giác xếp chặt của cation Zn^{2+} và anion O^{2-} lồng vào nhau một khoảng cách $3/8$ chiều cao (hình 1.2). Mỗi ô cơ sở có 2 phân tử ZnO trong đó có 2 nguyên tử Zn nằm ở vị trí $(0, 0, 0)$; $(1/3, 1/3, 1/3)$ và 2 nguyên tử oxi nằm ở vị trí $(0, 0, u)$; $(1/3, 1/3, 1/3 + u)$ với $u \sim 3/8$. Mỗi nguyên tử Zn liên kết với 4 nguyên tử O nằm trên 4 đỉnh của một tứ diện gần đều. Khoảng cách từ Zn đến 1 trong 4 nguyên tử bằng uc , còn 3 khoảng cách khác bằng $\left[\frac{1}{3}a^3 + c^2(u - \frac{1}{2})^2\right]^{1/2}$

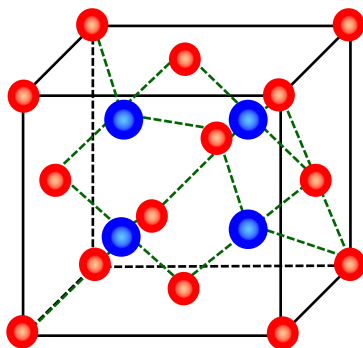
Hằng số mạng trong cấu trúc được đánh giá vào cỡ: $a = 3,243 \text{ \AA}$, $c = 5,195 \text{ \AA}$.

Ngoài ra, trong các điều kiện đặc biệt tinh thể của ZnO còn có thể tồn tại ở các cấu trúc như: lập phương giả kẽm (hình 1.3) hay cấu trúc lập phương kiểu NaCl (hình 1.4).



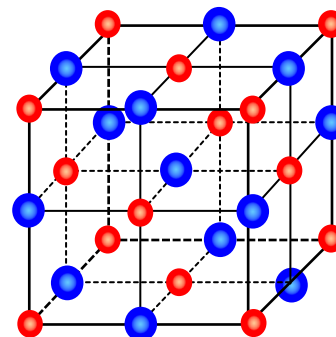
● Kẽm (Zn) ● Oxi (O)

Hình 1.2: Cấu trúc lục giác Wurtzite của tinh thể ZnO



● Kẽm (Zn) ● Oxi (O)

Hình 1.3: Cấu trúc mạng tinh thể kiểu lập phương giả kẽm



● Kẽm (Zn) ● Oxi (O)

Hình 1.4: Cấu trúc mạng tinh thể lập phương kiểu NaCl

Đây là một trạng thái giả bền của ZnO xuất hiện ở nhiệt độ cao. Mỗi ô cơ sở chứa bốn phân tử ZnO với các tọa độ nguyên tử là:

+ 4 nguyên tử Zn ở vị trí $|a|$ có các tọa độ: $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 0)$.

+ 4 nguyên tử O ở các vị trí c có các tọa độ: $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$, $(3/4, 3/4, 1/4)$.

Mỗi nguyên tử O được bao quanh bởi 4 nguyên tử Zn nằm ở đỉnh của tứ diện có khoảng cách $a\sqrt{3}/2$, với a là hằng số của mạng lập phương.

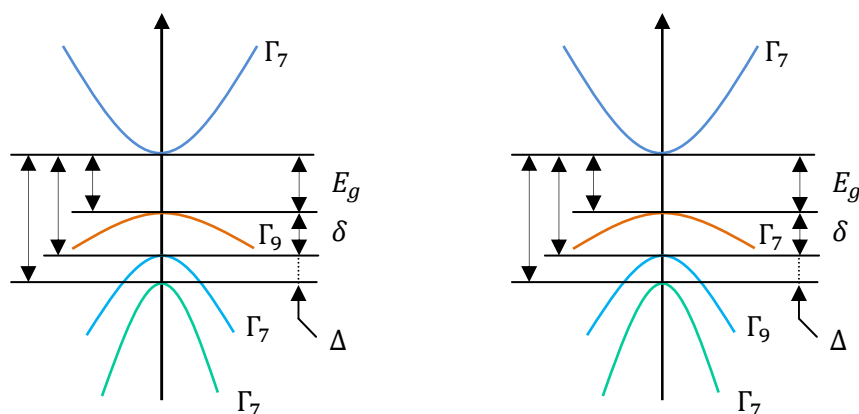
Mỗi nguyên tử Zn, O còn được bao bọc bởi 12 nguyên tử cùng loại, chúng là lân cận bậc hai, nằm tại khoảng cách $a/\sqrt{2}$.

Giữa cấu trúc lục giác wurzite và cấu trúc lập phương đơn giản kiểu NaCl của ZnO có thể xảy ra sự chuyển pha [4].

2. Cấu trúc vùng năng lượng của ZnO

Tinh thể ZnO thường tồn tại ở dạng lục giác kiểu wurzite. Tinh thể ZnO có cấu trúc vùng cấm thẳng: cực đại tuyệt đối của vùng hóa trị và cực tiểu tuyệt đối của vùng dẫn cùng nằm tại giá trị $k = 0$, tức là ở tâm vùng Brillouin. Cấu hình đám mây điện tử của nguyên tử O là: $1s^2 2s^2 2p^4$ và của Zn là $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. Từ cấu hình điện tử và sự phân bố điện tử trong các quỹ đạo chúng ta thấy rằng, Zn và Zn^{2+} không có từ tính bởi vì các quỹ đạo đều được lấp đầy điện tử, dẫn đến mômen từ của các điện tử bằng không. Theo mô hình cấu trúc năng lượng của ZnO được Birman đưa ra thì cấu trúc vùng dẫn có đối xứng Γ_7 và vùng hóa trị có cấu trúc suy biến bội ba ứng với ba giá trị khác nhau Γ_9 , Γ_7 , Γ_7 . Hàm sóng của lỗ trống trong các vùng con này có đối xứng cầu lần lượt là: $\Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$. Nhánh cao nhất trong vùng hóa trị có cấu trúc đối xứng Γ_9 ,

còn hai nhánh thấp hơn có cấu trúc Γ_7 . Chuyển dời $\Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7$ là chuyển dời với sóng phân cực E_c , chuyển dời $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$ là chuyển dời với mọi phân cực [4].



Hình 1.5: Cấu trúc đối xứng vùng năng lượng lý thuyết (a) và thực nghiệm (b)

Thomas đã đưa ra khoảng cách giữa 3 phân vùng A, B, C trong vùng hóa trị và vùng dẫn là: 3,370 eV; 3,378 eV và 3,471 eV ở nhiệt độ $T = 77K$. Nhưng kết quả thực nghiệm cho thấy thứ tự chuyển dời có sự thay đổi vị trí là: $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7$ (hình 1.5)[4].

3. Một số ứng dụng của vật liệu nano ZnO

Khi kích thước của vật liệu bán dẫn giảm liên tục đến kích thước nanomet hoặc thậm chí là thang nhỏ hơn, một số tính chất của chúng thay đổi được biết đến với tên gọi hiệu ứng kích thước lượng tử. Ví dụ, hiện tượng giam giữ lượng tử làm tăng năng lượng vùng cấm của các cấu trúc giả một chiều của ZnO mà điều này được khẳng định bằng phổ huỳnh quang. Phổ nhiễu xạ tia X có sự phụ thuộc vào kích thước và ảnh qua kính hiển vi điện tử quét cho thấy sự tăng cường trạng thái bề mặt khi giảm kích thước của các que nano... Với những đặc tính như vậy, vật liệu nano ZnO có rất nhiều ứng dụng trong thực tế.

ZnO đã được nghiên cứu rộng rãi cho các ứng dụng trong các thiết bị như: sensor đo lực, cộng hưởng sóng âm, biến điệu âm - quang... nhờ hiệu ứng áp điện của nó. Nguồn gốc của hiệu ứng áp điện là do cấu trúc tinh thể của ZnO, trong đó các nguyên tử Zn liên kết với các nguyên tử oxi theo kiểu tứ diện. Tâm của các điện tích dương và các điện tích âm có thể bị lệch đi do áp lực bên ngoài dẫn đến méo mạng. Quá trình lệch này tạo ra các mô men lưỡng cực định xứ và như vậy trong toàn bộ tinh thể xuất hiện mômen lưỡng cực ở cấp độ vĩ mô. Trong các loại bán dẫn có liên kết tứ diện, ZnO có tensor áp điện cao nhất [4], điều này có thể tạo ra các tương tác cơ - điện lớn.

Phổ huỳnh quang của các cấu trúc nano của ZnO cũng tương tự như với bán dẫn khối, nó tồn tại đỉnh phát xạ mạnh tại bước sóng xung quanh 380 nm liên quan tới chuyển mức tái hợp exciton và đỉnh phát xạ xanh lá cây ($\sim 500 \text{ nm}$) liên quan tới các sai hỏng (defect) trong tinh thể mà chủ yếu là nút khuyết oxi. Tỷ lệ cường độ hai đỉnh này tùy thuộc vào điều kiện chế tạo. Vật liệu ZnO kích thước nano có năng lượng liên kết exciton rất lớn so với kích thước khối (60 meV ở nhiệt độ phòng), nó là vật liệu triển vọng cho các thiết bị lade ở nhiệt độ phòng. Nhờ vào cấu trúc hình học có dạng hình trụ, chiết suất lớn dây nano có triển vọng trong các ống dẫn quang, trong các thiết bị UV photodetector, các bộ ngắt điện quang học sử dụng ánh sáng phân cực... Các nghiên cứu tương tự cũng cho thấy cấu trúc nano ZnO có thể là ứng cử viên quan trọng trong các mạch quang điện tích hợp[4].

Màng ZnO với độ rộng vùng cấm lớn $\sim 3,37 \text{ eV}$ ở nhiệt độ phòng và năng lượng liên kết exciton cao $\sim 60 \text{ meV}$ khi pha tạp với các nguyên tố nhóm III (Al, Ga, In...) điện trở suất có thể được giảm đến $2 \cdot 10^{-6} \Omega m - 4 \cdot 10^{-6} \Omega m$. Với những tính năng này ZnO là một vật liệu đầy hứa hẹn cho việc chế tạo nhiều loại thiết bị như: điện cực trong suốt cho màn hình phẳng, tế bào năng lượng mặt trời, tế bào quang điện.

Chương 2. THỰC NGHIỆM

1. Chế tạo thanh nano ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt

Trong quy trình chế tạo thanh nano ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt chúng tôi đã sử dụng các hóa chất sau: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (kẽm nitrat, 99,0%), $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (urê, 99,0%), H_2O khử ion, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (rượu etylic, 99,7%), NaOH (natri hidroxit, 98%). Và các dụng cụ thí nghiệm: cốc thí nghiệm, ống pipet, máy khuấy từ, bình thủy nhiệt...

Quy trình chế tạo thanh nano ZnO: Hòa tan hoàn toàn 1,5g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 0,9g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ trong 15 ml H_2O khử ion. Thêm 7 ml dung dịch NaOH 12M khuấy đều trong 30 phút sau đó thêm 10 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ khuấy trong thời gian 3 - 4 phút. Hỗn hợp dung dịch thu được cho vào bình thủy nhiệt.

Chúng tôi đã thực hiện chế tạo hai mẫu ở hai nhiệt độ khác nhau trong cùng một khoảng thời gian là 15 giờ: mẫu 1 ở 150°C , mẫu 2 ở 200°C . Sản phẩm thu được là lớp bột trắng lắng đọng ở đáy bình thủy nhiệt. Lọc, rửa kết tủa bằng H_2O khử ion hoặc $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ta thu được ZnO nano.

2. Chế tạo hạt nano kim loại Au bằng phương pháp hóa khử

Trong quy trình chế tạo hạt nano kim loại vàng chúng tôi đã sử dụng các hóa chất: $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 25mM, dung dịch $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sodium citrate) 3,434 mM, H_2O khử ion. Với các dụng cụ thí nghiệm như: Cốc đựng, con khuấy từ, pipet, cuvec, máy khuấy từ...

Quy trình chế tạo hạt nano Au: Cho dung dịch $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và dung dịch $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ với tỷ lệ mol xác định vào cốc thí nghiệm nhỏ (50ml) chứa con khuấy từ. Sau đó thêm vào cốc thí nghiệm một lượng nước khử ion xác định. Trong quy trình này sodium citrate vừa đóng vai trò là chất khử, vừa đóng vai trò là chất hoạt hóa bề mặt bao phủ hạt vàng sau khi hạt vàng tạo thành.

Quy trình khử xảy theo phản ứng như sau:



Hỗn hợp đựng trong cốc thí nghiệm được khuấy đều trong thời gian 10 phút, sau đó được gia nhiệt cho đến khi sôi. Phản ứng khử Au^{3+} thành vàng xảy ra ở khoảng nhiệt độ $75^0 \pm 2^0C$. Màu sắc của dung dịch thay đổi từ màu vàng đặc trưng của Au^{3+} sang trong suốt của Au^{1+} và tím đen, cuối cùng sẽ là đỏ sậm, tùy theo tỷ lệ giữa các chất ban đầu. Thời gian biến đổi màu phụ thuộc vào tỷ lệ Au^{3+} và sodium citrate đưa vào ban đầu. Dung dịch sau đó được đun sôi ($\sim 100^0C$) để đảm bảo phản ứng xảy ra hoàn toàn. Trong quy trình chế tạo mẫu, H_2O khử ion liên tục được bổ sung nhằm bù trừ cho lượng nước đã bay hơi, điều này là cần thiết nhằm xác định chính xác nồng độ hạt vàng trong mẫu.

Chúng tôi đã thực hiện chế tạo 3 mẫu hạt Au với tỷ lệ mol khác nhau giữa hai tiền chất ban đầu $HAuCl_4$ và $Na_3C_6H_5O_7$. Tỷ lệ mol giữa hai tiền chất ban đầu được trình bày trong bảng 2.1.

Bảng 2.1: Mẫu hạt vàng chế tạo bằng phương pháp hóa khử

STT	Tên mẫu	$HAuCl_4$ 25mM (ml)	SCD 3,434 mM (ml)	Tỷ lệ mol giữa $HAuCl_4$ và SCD
1	Au1	0,05	1,5	0,243
2	Au2	0,09	1,5	0,437
3	Au3	0,12	1,5	0,582

3. Chế tạo ZnO bọc Au bằng phương pháp hóa

Chúng tôi thực hiện chế tạo chế tạo mẫu ZnO bọc Au thông qua hai giai đoạn với các hóa chất được sử dụng là: C_2H_5OH (ethanol, 99,7%), $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (kẽm

axetat, 99,5%), $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (liti hidroxit, 98%), sodium citrate $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 3mM, HAuCl_4 0,5 mM và các dụng cụ: Cốc đựng, pipet, cuvec, máy khuấy từ, máy rung siêu âm, máy quay li tâm... ở hai phòng thí nghiệm thuộc Bộ môn Vật lý Đại cương và Trung tâm Khoa học Vật liệu - ĐHKHTN. Quy trình chế tạo mẫu có thể chia làm hai giai đoạn sau:

Giai đoạn 1: Chế tạo hạt ZnO nano

Cho 1,1g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vào trong cốc thí nghiệm chứa 50 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Hỗn hợp được khuấy ở 80°C trong thời gian 180 phút sau đó được để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Thêm 0,29g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ vào dung dịch thu được rồi đem rung siêu âm ở 0°C trong thời gian 20 phút. Ta sẽ thu được dung dịch có màu trắng đục chứa các hạt huyền phù ZnO. Thêm vào 6ml dung dịch thu được một lượng sodium citrate nhất định rồi đem quay li tâm. Lọc, rửa kết tủa bằng sodium citrate ta sẽ thu được ZnO nano.

Giai đoạn 2: Chế tạo hạt ZnO bọc Au

Cho 30 ml dung dịch sodium citrate vào cốc đựng kết tủa ZnO vừa thu được sau đó khuấy đều. Thêm vào dung dịch đó 20ml HAuCl_4 0,5 mM rồi đem khuấy đều ở nhiệt độ phòng trong thời gian là 60 giờ chúng ta sẽ thu được dung dịch chứa hạt ZnO bọc Au.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Chế tạo thành công thanh ZnO nano bằng phương pháp thủy nhiệt. Quy trình chế tạo mẫu ổn định và có thể cho phép chế tạo một lượng lớn mẫu. Hình dạng và kích thước của các mẫu được khảo sát thông qua việc phân tích ảnh TEM. Phần lớn các thanh có dạng hình trụ với tiết diện lục giác. Đường kính tiết diện trung bình là $300\text{ nm} - 400\text{ nm}$ và chiều dài khoảng $20\mu\text{m}$. Kết quả phân tích phổ XRD cho thấy các thanh nano ZnO có cấu trúc lục giác xếp chặt wurtzite. Hằng số mạng được xác định sử dụng các đỉnh nhiễu xạ $\{100\}$ và $\{002\}$ là $a = 0,3247\text{ nm}$ và $c = 0,5201\text{ nm}$.

2. Các mẫu hạt Au nano được chế tạo thành công bằng phương pháp hóa khử sử dụng chất khử Sodium Citrate ở nhiệt độ trên 70°C . Kết quả phân tích ảnh TEM của các mẫu hạt Au cho thấy các hạt Au có dạng hình cầu hoặc tựa cầu với kích thước trung bình khoảng từ 16 nm đến 18 nm tùy thuộc vào tỷ lệ giữa các tiền chất ban đầu. Kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X khẳng định sự tồn tại của các hạt vàng kim loại có kích thước nanomet với cấu trúc lập phương tâm mặt fcc. Hằng số mạng trung bình đã được xác định từ các đỉnh nhiễu xạ $\{111\}$ và $\{200\}$ là $0,407\text{ nm}$ phù hợp với phổ chuẩn.

3. Bước đầu chế tạo thành công mẫu hạt liên kết bán dẫn/kim loại ZnO/Au bằng phương pháp hóa ở nhiệt độ phòng. ZnO đóng vai trò xúc tác trong quá trình khử các ion Au^{+3} thành Au kim loại trong môi trường Sodium citrate ở nhiệt độ phòng. Do sai khác về cấu trúc tinh thể, Au kim loại (fcc) chỉ có thể hình thành và phát triển trên một số mặt nhất định của ZnO (wurtzite). Kết quả phân tích ảnh TEM của các mẫu cho thấy, bên cạnh các hạt ZnO có hình dạng tựa cầu, các mẫu đều có chứa một số lớn các hạt ZnO/Au có hình dạng dumbbell. Kích thước trung bình của mỗi hạt trong mẫu vào khoảng $13\text{ nm} - 14\text{ nm}$. Kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X khẳng định sự tồn tại đồng thời của hai pha ZnO và Au kim loại.

4. Hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt của hạt Au nano được khảo sát thông qua phổ hấp thụ UV-Vis ở nhiệt độ phòng. Phổ hấp thụ của các mẫu hạt vàng chỉ xuất hiện một đỉnh hấp thụ SPR duy nhất trong khoảng từ 519 đến 523 nm tương ứng với duy nhất một mode dao động lưỡng cực. Bằng cách thay đổi tỷ lệ giữa các tiền chất ban đầu, kích thước của các hạt Au và, do đó, vị trí của đỉnh SPR có thể khống chế trong dải bước sóng từ 516 đến 550 nm.

5. Phổ hấp thụ của các mẫu ZnO/Au cũng chỉ xuất hiện một đỉnh hấp thụ SPR duy nhất trong khoảng 533 nm tương ứng với duy nhất một mode dao động lưỡng cực của các hạt Au nano tựa cầu. Do tồn tại lớp chuyển tiếp bán dẫn/kim loại ZnO/Au, vị trí đỉnh SPR bị mở rộng và có xu hướng dịch về phía bước sóng dài phù hợp với các kết quả đã được công bố trên thế giới.

6. Phổ huỳnh quang PL và kích thích huỳnh quang PLE của các thanh ZnO nano chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt đã được khảo sát. Phổ huỳnh quang của các thanh ZnO nano tồn tại hai đỉnh phát xạ. Đỉnh huỳnh quang ở khoảng bước sóng $\lambda_{em1} = 390\text{ nm}$ liên quan tới chuyển mức tái hợp exciton và đỉnh phát xạ vùng khả kiến ở $\lambda_{em2} = 600\text{ nm}$ liên quan tới các sai hỏng (defect) trong tinh thể mà chủ yếu là nút khuyết oxi. Do nồng độ ZnO trong mẫu ZnO/Au quá thấp, phép đo phổ PL các mẫu này chỉ thu được tán xạ Raman của H₂O.