NANOCRYSTALLINE TiO_2 FILMS: PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

Nguyen Nang Dinh [a], Pham Hoang Ngan [a], Pham Van Nho [b]

[a)] College of Technology, Vietnam National University, Hanoi
144, Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi Vietnam
E-mal: dinhnn@vnu.edu.vn
[b)] College of Natural Science, Vietnam National University, Hanoi
334, Nguyen Trai, Thanh Xuan Hanoi, Vietnam
E-mail: nhopv@vnu.edu.vn

Abstract: Nanocrystalline TiO_2 films on glass (TiO_2/glass) were prepared by a spray pyrolysis method. TiO_2 films on quartz sand (TiO_2/SiO_2) were synthesized by a sol-gel method, followed by an annealing treatment. Ag-doped TiO_2 films were also synthesized to improve the efficiency of the photocatalytic treatment. The influence of the annealing temperature on photocatalytic properties of the films was investigated. To examine the photocatalytic activity of the TiO_2 films, the photo-decomposition of methylene blue was carried-out. The structural and morphology analysis of the products were examined by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The results have shown that the spray pyrolysis made TiO_2/glass films can be used for the photocatalytic performance. However, in comparison with the TiO_2 films coated on glass substrate, photocatalytic efficiency of TiO_2 deposited on quartz sand was much larger. For the latter, the transmittance spectra of methylene blue after 30 minutes treated under solar light increased from initial value of 70% to 96%. This suggests an application of nanocrystalline TiO_2 films in photocatalytic treatments for the polluted water and air in the environment.

***Key words**: Spray pyrolysis, Sol-gel, TiO_2 film, Photocatalysis, Transmittance spectra.*

1. Introduction

In 1972 Fujishita discovered the photocatalystic property of TiO_2 [1], later, it is known that the photocatalytic behavior of TiO_2 was explained due to its absorption of UV-light, resulting to generation of electron-hole pairs and decomposition of organic compounds adsorbing on the TiO_2 surface [2]. Moreover, under UV-light irradiation the surface of TiO_2 becomes highly hydrophilic with a water contact angle of almost zero degree [3-4]. These characteristics have been applied to the self-cleaning glass windows, anti-fogging mirrors, etc. As shown [5], in the market share of the photocatatytic products, the category of purification facilities increased very fast. Numerous methods can be used for preparation of nanoporous TiO_2 films, such as hydrolysis processing [6], sol-gel [7], and magnetron sputtering [8]. It is known that, the most type of materials used for photo-catalysts is anatase TiO_2. Its band gap is ~ 3.2 eV, so mainly UV radiation with wavelengths below 390 nm is effective. This limits the applicability for the indoor photocatalytic purification. A second generation of visible-active materials is currently investigated for nitrogen-doped TiO_2 which is able to diminish the band gap, and films of $TiO_{2-x}N_x$ can be used for air and water purification [9-10].

In this work we present the results on the preparation and characterization of TiO_2 (TiO_2/glass) and silver-doped TiO_2 (Ag-TiO_2/glass) deposited onto glass by spray pyrolysis method, and TiO_2 coated onto quartz sand (TiO_2/QS) by sol-gel processing.

To characterize nanocrystalline structure of the samples X-ray difraction patterns were done on a SIMENS – D5005 X-ray difractometer. Study of the photocatalytic properties was carried-out by comparison of transmittance spectra of a standard methylene blue (MB) and of that which was treated by photocatalytic performance.

Table 1. TiO_2-based photocatalytic products that have appeared on the market in Japan [5]

Categories	*Products*	*Properties*	*Market share of the products*	
			in 2002 (%)	in 2003 (%)
Exterior construction materials	Tiles, glass, tents, plastic films, aluminum panels, coatings,	Self-cleaning	61	44
Interior furnishing materials	Tiles, wallpaper, window blinds,	Self-cleaning, antibacterial	20	13
Road-construction materials	Soundproof walls, tunnel walls, road-blocks, coatings, traffic signs and reflectors, lamp covers	Self-cleaning, air-cleaning	6	4
Purification facilities	Air cleaners, air conditioners, purification system for wastewater and sewage, purification system for pools	Air-cleaning, water-cleaning, antibacterial	9	33
Household goods	Fibers, clothes, leathers, lightings, sprays	Self-cleaning, antibacterial	4	5
Others	Facilities for agricultural uses	Air-cleaning, antibacterial	-	-

2. Experimental

For depositing nanocrystalline titanium dioxide films (TiO_2/glass) and silver-doped TiO_2 (Ag-TiO_2/glass) on glass, a pulsed spray pyrolysis method was used. In case of preparing pure TiO_2 films, titanium tetrachloride ($TiCl_4$) was dissolved into distilled water in an appropriate concentration (0.1M) to form spray solution. In the silver doping case, spray solution used was a solution of $TiCl_4$ in water embedded with $AgNO_3$. The $AgNO_3$/$TiCl_4$ ratios were set to be of weight 1.6%, 3.2%, 4.8%, 6.4%, 8% and 9.6%. Substrate temperature was kept at 400^0C during the spraying. Corning glass of 2.5×7.5×1.2 mm size was used for substrates; the pressure of carrier gas was maintained at 73.5 kPa. Obtained TiO_2 films were subjected to thermal treatment at annealing temperature ranging form 300^0C to 450^0C for 30 minutes.

TiO_2/QS samples were prepared by sol-gel method. For this, tetra-n-butylonthotitanate ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) solution was mixed into butanol. The molar ratio of $C_{16}H_{36}O_4Ti$ / butanol was 1:2. The clean quartz sand, after being filtered to remove dust, was dried at 100^0C, and then immersed in the solution. The process was taken place under vigorous stirring for 30 minutes. After that, the quartz sand was filtered form the solution, dried at 60^0C to form "powders". When the powders were totally dried, they were subjected to annealing at 400^0C for 5 hours.

The photo-oxidation experiment was carried out in a tray-shaped reactor. A volume of 2 ml methylene blue 1% was used for each 3 grams of quartz sand in each photocatalysis experiment. TiO_2/QS samples were dispersed in 2 ml of aqueous methylene blue dye solution. It was then photo-irradiated at room temperature under solar light. The decomposition of methylene blue dye was monitored by measuring the transmittance of the methylene blue samples collected at 10 minutes interval for the total irradiated time of 30 minutes.

3. Results and Discussion

The crystalline structure of a TiO_2 sample annealed at 450^0C is shown in X-ray diffraction patterns (Figure 1). From this figure, one can see that the high crystallinity of the sample with the preferred crystalline orientations of anatase phase was formed. Indeed, with the annealing temperature around 250 to 600^0C, TiO_2 was usually crystallized in anatase phase, and at higher 600^0C, the phase transformation occured and TiO_2 was formed in rutile phase [11]. To determine the size (τ) of the crystalline grains, the Sherrer formula was used:

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (1)$$

where λ is wavelength of the X-ray used, β - the peak width of half height in radians and θ - the Bragg angle of the considered diffraction peak [12]. In this work all the XRD data were made with CuKα radiation (λ = 0.15406 nm). The average size of nanocrystal was estimated from the line broadening of X-ray diffraction reflections using the Sherrer formula (1). The value of the grain size of TiO_2 formed in TiO_2/glass samples was found to be of ~15 nm.

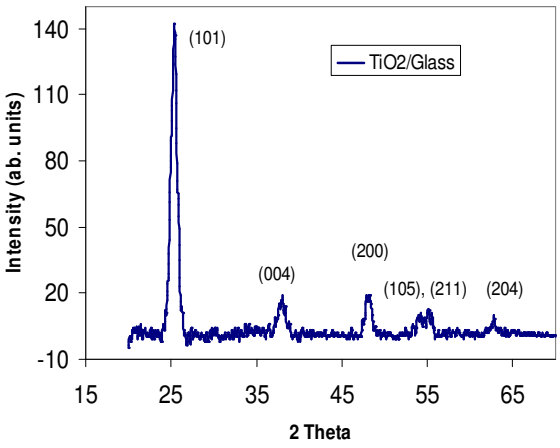


Fig.1. XRD patterns of a TiO_2 film deposited on galss by spaying. This proves that TiO_2 clusters were crystallized on nanograins form.

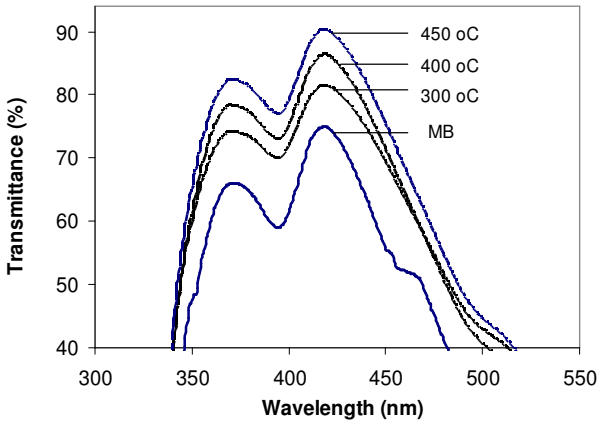


Fig. 2. Photocatalytic activity of the samples annealed at different temperatures. The best photo-catalys treatment was observed for the sample annealed at 450^0C.

In Fig. 2 shows the effect of annealing temperature during the sample preparation toward photocatalytic treatment of the MB. The last exhibited the highest saturation bleaching for the sample annealed at 450^0C, for 30 min. The treatment processes were taken place for 4 hours. We have also made comparison of the roughness of the samples with annealing temperature of 300, 400 and 450^0C, it was found that the roughness of the TiO_2 with 400^0C was the largest, and then decreased as the annealing temperature increased. However, according to the result shown in Fig. 2, the higher annealing temperature taken, the stronger photocatalysis was active. This means that the crystallinity – a factor of the highest transmittance - plays a more significant role in the photodecomposition reaction. However, one can suggest that there could be an optimal annealing temperature that enables TiO_2 be the best in both the optical property and the roughness for the photo-catalysts. In this work, the annealing temperatures chosen were not higher than 450°C, because of the low heat-resistant ability of glass substrates.

In case of $AgNO_3$ doping, although the crystalline structure of the doped TiO_2 was not changed in comparison with that of a pure TiO_2, it can not be attributed to the substitution doping of nitrogen or silver atoms into the TiO_2 lattice. Indeed, during spraying and annealing the thermal decomposition of $AgNO_3$ occurred according to the scheme [13]:

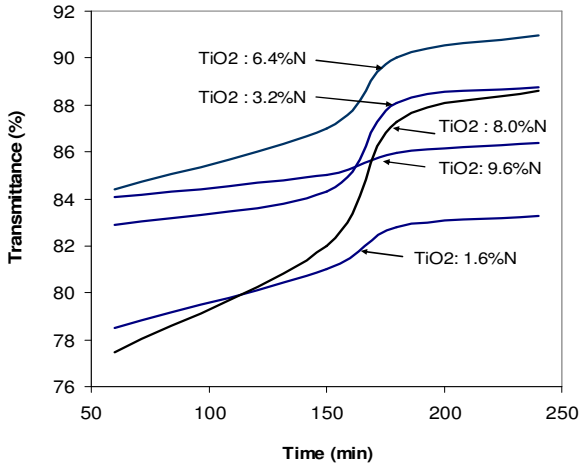


Fig. 3. Photo-catalys treatment of MB solution vs. doping $AgNO_3$ concentration. Transmittance spectra at wavelength 425 nm.

$$AgNO_3 \rightarrow Ag_2O + N_2 \rightarrow Ag \qquad (2)$$

To dope with nitrogen into TiO_2, the last was grown by controlled oxidation of Ti metal under vacuum conditions and doped with nitrogen by N^+ bombardment [9], or by treating anatase TiO_2 powder in NH_3 atmosphere at 600^0C [10]. However, with the $AgNO_3$ doping the enhancement of the visible-active photocatalytic activity was also obtained (Fig. 3). By using a visible light source, the MB solution with Ag-TiO_2 sample filled in was illuminated for 4 h, the transmittance of the MB solution increased vs. the concentration of $AgNO_3$. Below a concentration of 6.4%M, photocatalysis efficiency increased with the increase of the dopants concentration. Continuously raising the dopant concentration has caused the decrease of the visible-active photocatalysis efficiency. This enhancement in photocatalytic activity can normally be attributed due to the silver doping in TiO_2 crystalline lattice. But, as reported in [13], the radius of Ag^+ ions (0.126 nm) is much larger than that of Ti^{4+} (0.068 nm) and so the Ag+ ions could not enter into the lattice of anatase phase. During annealing, these uniformly dispersed Ag+ ions would gradually migrate from the volume of the TiO_2 to the surface by enhancing their crystallinity. Electron transfer from conduction band of TiO_2 to the metallic silver particles at the interface is possible, because

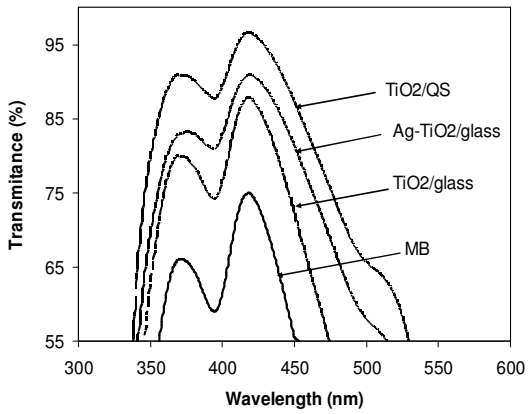


Fig. 4. Transmittance spectra of MB before (the first curve from bottom) and after being treated by TiO_2/glass for 4h (the second from bottom), Ag-TiO_2 for 4h (the third from bottom) and TiO_2/QS for 30 min (top).

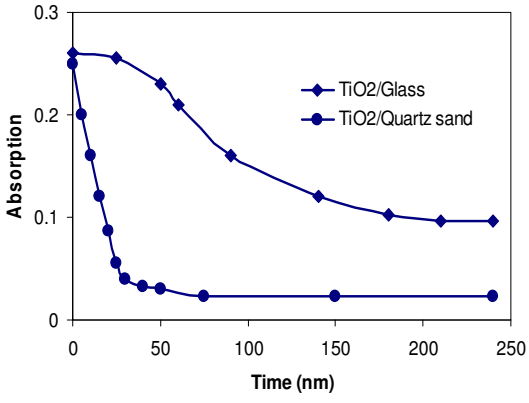


Fig. 5. The comparison of photo-catalys treatment of MB solution using TiO_2/glass (top) and TiO_2/quartz-sand (bottom). Sunshine irradiation at noon and outdoor temperature of 40^oC.

the Fermi level of TiO_2 is higher than that of silver metal [14]. This results in the formation of Schottky barrier at the Ag–TiO_2 contact region, which improves the photocatalytic activity [15]. Since the amount of silver atoms introduced into the TiO_2 is so small that the structure of the last is unchanged. Thus this case can be not seen as a substitution doping, however as accepted in almost references it is also referred to Ag-doped TiO_2 [13].

To compare the photocatalytic activity of nc-TiO_2 coated on glass and on quartz sand, these samples were filled by MB solution in glass trays and put under sunshine irradiation at the outdoor temperature of 40^{o}C. Transmittance plots of these treated MB solutions are showed in Fig. 4. From this figure one can see that for the same irradiation time (e.g. 4h) the MB solution treated by the Ag-TiO_2 sample (6.4% of $AgNO_3$) possessed much higher transmittance than the one treated by pure TiO_2. However the best photocatalytic treatment was obtained for TiO_2/QS powders, although the last was not doped with either silver or nitrogen.

A clearer comparison can be seen in absorption spectra plotted in Fig. 5. A much rapid photocatalytic treatment of TiO_2/QS in comparison with that of TiO_2/glass can be explained by two factors as follows: (i) the large surface area of the nc-TiO_2-coated sand could be irradiated with the MB solution and (ii) when the quartz sand was coated by TiO_2, numerous interfacesbetween TiO_2 and SiO_2 were formed and these interfaces acted as potential barriers for the carriers photo-generated in the TiO_2 and the photo-generated species pass through the SiO_2 overlayer depending on the SiO_2 film properties. The similar result was obtained for a system of two oxides as TiO_2/SnO_2 reporting in [8].

4. Conclusion

By using spray pyrolysis method nc-TiO_2 and $AgNO_3$ doped films on glass substrates were prepared. Nc-TiO_2 films on quartz sand (TiO_2/SiO_2) were synthesized by a sol-gel method, followed by an annealing treatment. The influence of both the annealing temperature and doping concentration on photocatalytic activity of the films was investigated. The optimal annealing temperature for photo-catalys performance was found to be of 450^{o}C, and the most suitable Ag-concentration for Ag-TiO_2/glass was obtained in the case of 6.4% $AgNO_3$ embedded in the initial spay solution. Photocatalytic efficiency of TiO_2 coated on quartz sand was significantly large. This was explained due to a large surface area of the nc-TiO_2 being irradiated with the MB solution and numerous interfaces TiO_2/SiO_2 which acted as potential barriers for the carriers photo-generated in the TiO_2. This suggests an application of nanocrystalline TiO_2 films in photocatalytic treatments for polluted water and air in the environment.

Acknowledgments: *This work was supported in part by Vietnam National Foundation for Basic Scientific Research in Physics (2006-2008) under Projects No. 410306 and No. 405606. One of the authors (N.N.D) expresses his sincere thanks to the AS-ICTP (Trieste, Italy) for the senior associate financial support, permitting the completion of the manuscript for this paper during his stay in Trieste from June 30 to August 13, 2008.*

References

1. Fujishima, K. Honda, Nature **238**, 38 (1972)
2. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals and Application, BKC Inc, Tokyo, 1999.
3. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Nature **388**, 431 (1997)
4. N. Sakai, A. Fujishima, T.Watanabe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem., B **107**, 1028 (2003)
5. Fujishima, X. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, C. R. Chimie **9**, 750 (2006).

6. L. Zan, J.C. Zhong, Q.R. Luo, C.Q. Gong, Preparation of anatase, titania, China Patent, CN 1373089 (20021009).
7. M. D. Hernandez-Alonso, I. Tejedor-Tejedor, J. M. Coronado, J. Soria, M. A. Anderson, Thin Solid Films **502**, 125 (2006).
8. H. Ohsaki, N. Kanai, Y. Fukunaga, M. Suzuki, T. Watanabe, K. Hashimoto, Thin Solid Films **502**, 138 (2006).
9. E.C.H. Sykes, M.S. Tikhov, R.M. Lambert, J. Phys. Chem. B, **106**, 7290 (2002).
10. T. Morikawa, Y. Irokawa, T. Ohwaki, Applied Catalysis A: General **314**, 123 (2006).
11. S. Sakthivel, M. Janczarek, H. Kisch, J. Phys. Chem. B **108**, 19384 (2004)
12. D. Cullity, Elements of X-ray Difraction, 2nd ed. (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, MA, 1978), p. 102.
13. M. K. Seery, R. George, P. Floris, S. C. Pillai, J. Photochem. Photobiol A: Chemistry **189**, 258 (2007).
14. Sclafani, J.M. Hermann, J. Photochem. Photobiol. A **113**, 181 (1998).
15. V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, A. Eliyas, L. Petrov, Appl. Catal. B **63**, 266 (2006).

EFFECTS OF THERMAL TREATED ENVIRONMENT ON SOME PROPERTIES OF COBALT-DOPED ZINC OXIDE FABRICATED BY SOL-GEL.

P.V.Hai, V.T. Thu, P.D. Chung, N.D.Lam, N.T.Khoi and L.H.Hoang

Faculty of Physics, Hanoi National University of Education

Abstract: We present structural, optical and magnetic properties of at x.% ZnO:Co (x_{max} = 10) grown on glass substrates in air, vacuum and nitrogen gas using sol-gel technique. Thin films are polycrystalline in nature having wurtzite structure and a tendency of growth of (002) reflection with both pure and doping. Annealed environment have no notable effect on the absorption spectra, which show clearly replacing zinc ions of cobalt ions. In contrasly, it changes sharply luminescence spectra, which imply oxygen vacancies absence of thin films prepared in nitrogen gas.The magnetization curves show a strong reduction of saturate magnetization as one fabricated thin films in nitrogen gas. This result is in agreement with theoretical predictions assumed defects, for instance oxygen vacancies, have contributed signally to raise ferromagnetism of diluted magnetic semiconductor.

Keyword*: diluted magnetic semicondutor, ZnO, spin-coating*

1. Introduction

Because of the complementary properties of semiconductor and ferromagnetic material systems, a growing effort is directed toward studies of diluted magnetic semiconductors (DMS). DMS are refered by randomly replacing some fraction (some or tens percents) of the host atoms in a semiconductor with magnetic elements. Applications in sensors, memories, as well as for computing using electron spins can be envisaged[1]. Spintronics is origined from the the possiblity to control both charge and spin when spin is polarised in DMS[2]. The important challenge of material science to understand the ferromagnetism in DMS and to develop multi-functional semiconductor systems[3] with the Curie temperatures exceeding comfortably (perfectly) the room temperature(RT).

As a II-VI oxide-DMS, transition metal-doped ZnO has currently drawn considerable attention because of some theoretical predicts of the possibility of above room temperature ferromagnetism in ZnO-based DMS. Many works[4,5,6,11] reported ferromagnetism of ZnO:Co thin films is origined replacing zinc ions of cobalt ions in tetrahedron field. Bao Huang etal. [7] reported ferromagnetic features with Curie tempeature above RT in ZnO:Co thin films fabricated by submolecule-doping technique is resulted from oxygen vacancies. The ferromagnetism was observed in several articles actually originated from the second phases formed during the growth[8]. These controversial results raise questions about the intrinsic nature of magnetism in ZnO:Co. To clear the controversy around ferromagnetism in Co-doped ZnO the choice of sample preparation procedure therefore is of crictical importance (keystone). There are many methods to fabricate ZnO:Co such as laser pulsed deposition [4,8], sol–gel [5,11], submolecule-doping technique [7], sputtering [9]… The ideal preparation procedure should be: the one that can drive the doped magnetic ions into substitutional site and have atomic scale randomly mixing with host atoms without formation of second phases such as magnetic nanoparticles, clusters, and precipitates. Sol-gel is an ideal technique that can meet these requirements. Since the radius of the Co^{2+} ions in tetrahedral coordination ($0.58A^0$) is very close to that of Zn^{2+} ions ($0.6A^0$)[3], the cobalt ions should preferentially occupy substitutional Zn sites.

In this report, we investigate the effect of thermal treated environment on some physical properties of cobalt-doped zinc oxide fabricated by sol-gel.

2. Experimental details

Pure ZnO and x at.% ZnO:Co thin films were fabricated by sol-gel process. Table 1 shows list of fabricated specimens. Zinc acetate dihydrate and cobalt acetate four-hydrate were first dissolved in a ethanol solvent at room temperature, added diethanol amine (DEA) as stabilizer. The molar ratio of DEA to metal salts as kept at 1.0 and the total concentration of metal salts was 0.5 mol/l. The mixture was stirred at te temperature of 65C and the velocity of 600 rpm. That yielded a clear and homogeneous solution, which served as coating solution after stirring at room tempeature for 10h. The gel films were realised by spin-coating this solution on Laimann glass substrates at a rate of 3000rpm for 45s. After each coating, the films were pre-heated at 300C for 10min to evaporate the solvent and remove organic residuals. The deposition were repeated 10 times until the thickness of films reaches 500nm. Finally, all the ZnO:Co films have been treated at 500C for 4h in air, vacuum or pure nitrogen gas.

Table. 1. List of fabricated specimens.

No.	Name	Doping content (%)	Annealed environment
1	K0	0	air
2	N0	0	N_2
3	C0	0	vacuum
4	K5	5	air
5	N5	5	N_2
6	C5	5	vacuum
7	K10	10	air
8	N10	10	N_2
9	C10	10	vacuum

X-ray diffraction data are collectted by a D5500 Siemens diffractometer equipped with a radiated source CuKα=0.15460nm. The surface morphology of the film was evaluated by mean of scanning electron microscopy (SEM. Ultra Violet – visible spectrum and photoluminescence spectrum were carried to investigate optical properties. The ferromagnetism of films was quantitatiely determined by vibrating sample magnetometor (VSM).

3. Results and discussion

Fig. 1(a) shows the X-rays diffraction data of the pure film annealed at 500C in air . There are five peaks localed at $2\theta=31.87^0$,34.51^0, 36.35^0,46.16^0, 55.97^0 matched with standard hexagonal wurtzite structure of ZnO. The intensity of peak (002) is very larger than that of peak (101) means film is oriented (002). Fig. 1(b,c,d) shows the X-rays diffraction data of the cobalt doped zinc oxide films for various contents: 5%(b), 7%(c), 10%(d). Many works [13,14] reported that cobalt ions could substitute in zinc ions site in tetrahedron coordination until content is under 10%. In this report, maximum content were choosen is 10. As pure film, there are no second phase, all films crystalised well and was oriented (002). In conclusion, there are no considerable effect on crystal structure of ZnO phase unti doping content is 10%, all patterns show the single-phase hexagonal wurtzite structure with well-oriented (002) texture.

The average crystal diameter is evaluated from Scherer formular. Fig. 2 shows the content reduction of the crystal diameter.

The morphology analysis of $ZnO_{0.95}Co_{0.05}$ film prepared by sol–gel technique was studied using scanning electron microscopy (SEM). Fig. 4 shows the SEM photograph for the $ZnO_{0.95}Co_{0.05}$ film. The crystallized film is composed of almost mono-dispersed superfine ZnO nanoparticles; their average diameters are estimated to be 10-50nm, larger than X-ray data.

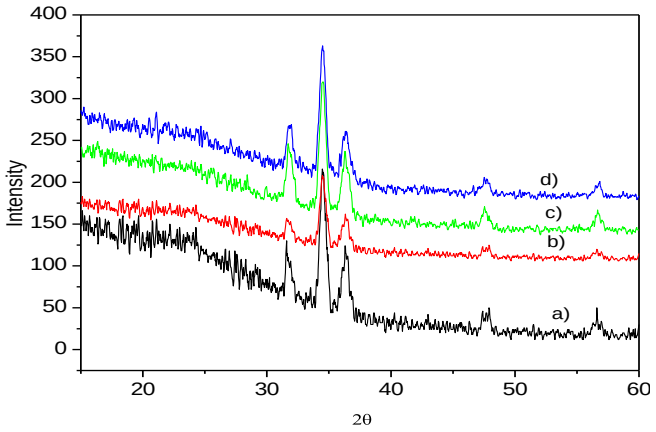


Fig.1. X-rays diffraction of ZnO:Co films at various content.

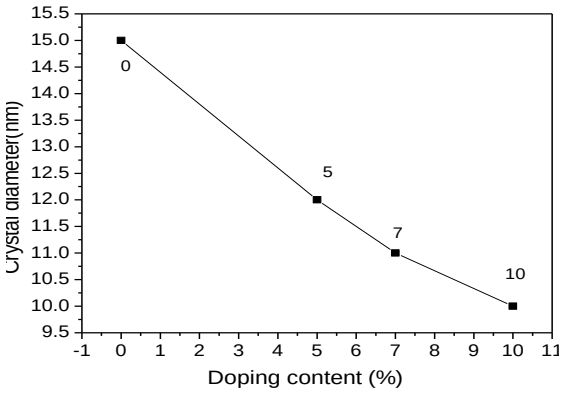


Fig.3. Doping content dependence of crystal diameter.

Fig. 5 shows the optical absorbtion spectra of the pure film (a) prepared in air and doped films at 5%(b), 7%(c), 10%(d). All of the film exhibited a transmission of higher than 80% in the visible region with a sharp fundamental absorption edge. Optical band-gap of the samples is varying, depending on the Co doping concentration, from 3.26eV for undoped ZnO films to 3.10eV for cobalt doping (5%). In general, the red shift of the absorption onset of Co doped thin films is associated with the increase of number of impurity energy levels in bandgap, in contrastly with the

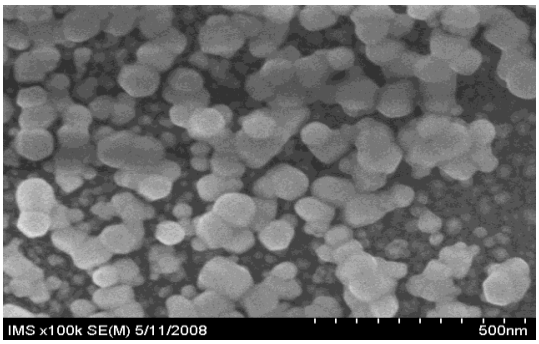
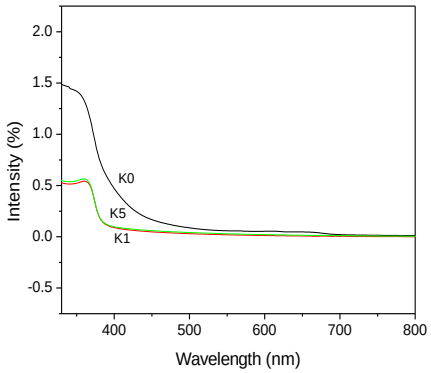


Fig.4. SEM of $ZnO_{0.95}Co_{0.05}$ thin film fabricated in air



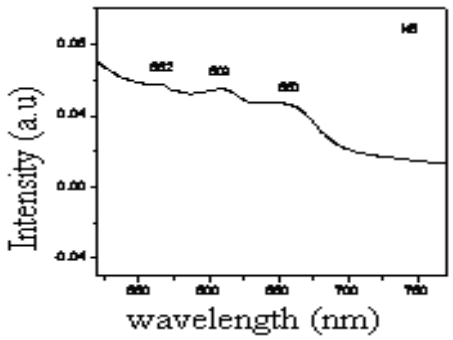


Fig.5. Absorption spectra of $Zn_{1-x}Co_xO$ with x=0(a); 0.01(b); 0.05(c).

Burstein-Moss effect[15]. The red shift of Eg with Co doping has already been observed and explained due to sp-d exchange interactions between the band electrons in ZnO and the localized d electrons of the Co^{2+} [6].

The filled curves are assigned as typical d-d transitions of high spin states Co^{2+} $3d^7$ (4F) in a tetrahedral oxygen coordination. In its neutral charge state, the Co ions has an [Ar]$3d^7$ electron configuration. The atomic ground state 4F splits under the influence of the tetrahedral component of the crystal coordination into 4A2 ground state and 4T1+ 4T2 excited states.The smaller trigonal distortion and spin orbit interaction split the ground state into $E_{1/2}$ +$E_{3/2}$. The absorption around 660, 609, and 562 nm in the visible range was derived from separately $^4A_2(^4F) \rightarrow {}^2A_1(^2G)$, $^4A_2(^4F) \rightarrow {}^4T_1(^4P)$, $^4A_2(^4F) \rightarrow {}^2T_1(^2G)$ transitions of tetrahedrally coordinated Co^{2+}[6]. These absorptions

are ascribed to the charge-transfer transitions between donor and acceptor ionization levels presumably located within the band gap of the host ZnO.

The effect of cobalt doping on optical property of ZnO:Co thin films has been studied. Fig. 6 shows the optical absorbtion spectra of $ZnO_{0.95}Co_{0.05}$ film prepared in various environment: air, vacumum, nitrogen. Two last show a blue shift, about 20nm. In comparation with the air, nitrogen and vacuum environment restricted impurities better.

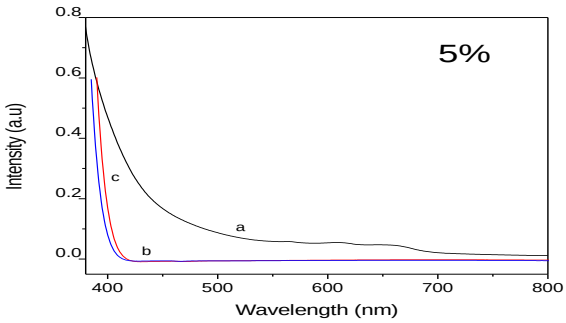


Fig. 6. Absorption spectra of $ZnO_{0.95}Co_{0.05}$ prepared in air(a), vacuum(b), nitrogen gas(c).

Luminescence spectra of pure (a) and at 5% (b) thin films grown in air are shown on Fig. 7 (substracted basic line). There are two peaks. The first located at 382nm, corresponds 3.25eV, is origined from exciton of ZnO.

The second corresponds green wavelength, spreaded from 490 to 630 nm, located at 547nm. The origin of this peak is still a argument[6,7,9,10], but the most common hypothesis is in agreement with oxygen vacancies[7,9]. The increase of its relative intensity indicated the increase of vacancies with doping.

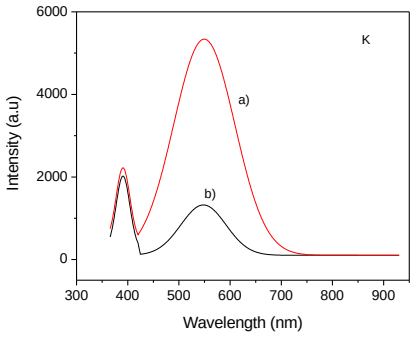


Fig.7. Photoluminescence spectra of ZnO(a) and $ZnO_{0.95}Co_{0.05}$ prepared in air

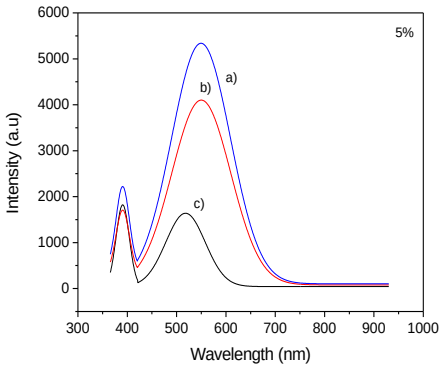


Fig.8. Photoluminescence spectra of $ZnO_{0.95}Co_{0.05}$ prepared in air(a), vacuum(b), nitrogen gas(c).

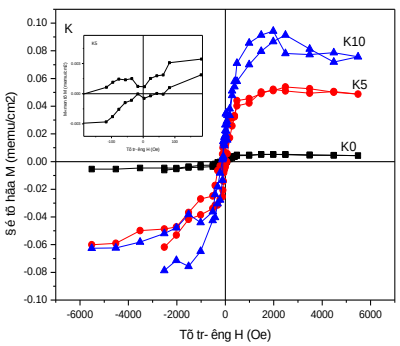


Fig.9. The M-H curve magnetic field dependence of magnetization of Co-doped ZnO films was measured at 300K showed hysteresis loops with doping concentration of 0%(K0),5%(K5) and 15%(c).

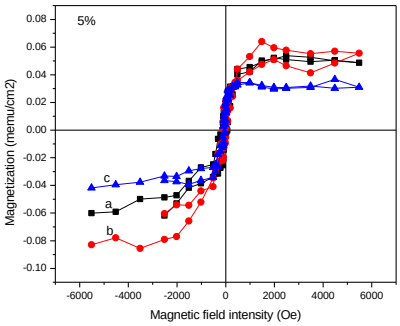


Fig.10. The M-H curve magnetic field dependence of magnetization of Co-doped ZnO films prepared in air(a), vacuum(b), nitrogen(c) was measured at 300K showed hysteresis loops with doping concentration 5%.

Fig. 9 shows magnetization curves of ZnO (a), and ZnO:5%Co (b), ZnO:10%Co(c). In fact, ZnO is paramagnetic and ZnO:Co is ferromagnetic. Saturation magnetization increases with doping content.

4. Conclussion

ZnO:Co thin films were prepared by sol-gel method at x.% (xmax=10). X-ray diffraction data indicated that all prepared films crystallised at wurtzite structure and cobalt ions have replaced perfectly in zinc ions site. SEM showed that nanoparticles distributed homogeneously and their dimension are about 10 – 50nm.

Absorb spectrum was denoted that at 5.% ZnO:Co, cobalt ions have replaced best in zinc ions site. We have also observed three trasition between energy levels of cobalt ions in tetrahedra coordination: $^4A_2(^4F) \rightarrow {}^2A_1(^2G)$, $^4A_2(^4F) \rightarrow {}^4T_1(^4P)$, $^4A_2(^4F) \rightarrow {}^2T_1(^2G)$ at wavelength of 562 nm, 609 nm, 660 nm, repectively. Photoluminescence has ensured that, oxygen vacancies of films that prepared in vacuum less than air and in nitrogen gas reduced strongly.

The magnetization curves show that all prepared films have ferromagnetism. The minimum saturation magnetization was found at 5.% ZnO:Co fabricated in nitrogen atmosphere. We have seen that from the analysis of the magnetization data that indirect exchange interaction between moments through intrinsic carriers, formed by oxgen vacancies, is the dominant mechanism for the exchange coupling between Co ions in ZnO:Co thin films. This mechanism has contributed notably to ferromagnetism of thin films. The exact value of the effective exchange integral has not been denoted yet.

Films that fabricated in nitrogen gas have best structure, but their ferromagnetism is less than desiderated results. Unfortunately, best structures haven't been best candidates for spintronics.

References

1. Tomasz Dietl, Semicond. Sci. Technol. **17** 377-392
2. S.J.Pearton, D.P.Norton, K.Ip, Y.W.Heo, T.Steuner; Superlattices and Microstructures, Vol.32 (2001) 3-32.
3. Claudia Felser, Gerhard H.Fecher, Benjamin Balke; Angewante Chemie, **46** (2007) 688-699.
4. C.B.Fitzgerald, M.Venkatesan, J.G. Lunney, L.S.Dorlenes, J.M.D Coey, Materials Science, **247** (2005) 493 – 496.
5. Hyeon-Jun Lee, Se-Young Jeonga; App. Phy. Lett. **81** (2005) 21-25
6. Xue-Chao Er-Wei Shia, Zhi-Zhan Chena, Hua-Wei Zhanga, Li-Xin Songa, Huan Wangc, Shu-De Yaoc; Solid State Communication, **296** (2006) 135–140.
7. Bao Huang, Deliang Zhu, Xiaocui; Sience Direct; App. Surf. Sci, **253** (2007) 6892-6895.
8. Jung H.Park, Min G.Kim, Hyun M.Jang, Sang woo Ryu, Young M.Kim; App. Phy. Lett.; Vol. **84** (2004) 1338–1441.
9. Bixia Lin and Zhuxi Fu; App. Phy. Lett.; Vol. **79**, number 7 (2001).

OPTICAL PROPERTIES OF $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$

Nguyen Thi Thuc Hien, Nguyen Chi Thanh, Ngo Thanh Dung, Ngo Xuan Dai

Faculty of Physics, Hanoi University of Science, VNU Hanoi
334 Nguyen Trai Road, Thanh Xuan, Ha Noi
E-mail: hienntt@vnu.vn

Abstract: $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ (x=0.005÷0.05, y=0÷0.02) powders have been prepared by Sol-gel method starting from Zn $(NO_3)_2$, Co $(NO_3)_2$ and Cu $(NO_3)_2$. Raman spectra showed that for y=0, x=0.005÷0.05 and x=0.05, y<0.01, no new phase was formed except ZnO. When y>0.01, a new phase appeared. Photoluminescence (PL) spectra were measured by excitation at 335 nm and 600 nm. The peak position of the 690 nm PL band for $Zn_{1-x}Co_xO$ excited by the wavelength of 600 nm was red- shifted with the increase of x. When Cu (y=0÷0.02) was added into $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0.05), 690 nm PL band was blue-shifted with the increase of y. The reasons of the shifts were investigated.

Keywords: *Co, Cu doped ZnO, Photoluminescence*

1. Introduction

Diluted magnetic semiconductors (DMS) have attracted much interest in recent years because of the possibility involving charge and spin degrees of freedom in a single substance. DMS are also expected to play an important role in magnetical and magneto-optical fields by realizing new functionality that has not separately existed in magnetic materials or semiconductors. Among DMS, ZnO is a candidate due to suggestion of having a high T_c and large magnetization [1].

Recently, Spandil [2] theoretically showed that doping Mn or Co could not result in ferromagnetism (FM) in ZnO, except if adding holes to stabilize the ferromagnetic state. This is why there were several reports announced co-dope Mn or Co with Cu in ZnO in order to bring out some good candidates [3].

The ferromagnetic properties of our $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ samples were investigated in [4]. In this work, we performed luminescence experiments on these samples to probe the electronic structure of Co^{2+}, Cu^{2+} in the host and the possibility of formation of a Co^{2+}, Cu^{2+} related d-band within the band gap of ZnO. Knowledge of the electronic structure of Co^{2+}, Cu^{2+} in ZnO may improve the understanding of the mechanism inducing high-temperature ferromagnetism.

It is known that the PL band at about 690 nm is typical for ZnO: Co . The red shift of the band with the increase of cobalt concentration often occures, but to our knowledge it seems no discussion on that. Moreover, by adding Cu into ZnO: Co we revealed that the 690 nm peak had an opposite tendency (blue shift) with the increase of the Cu concentration. In this report we would like to discuss these two effects.

2. Experiments

$Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ (x=0.005÷0.05, y=0÷0.02) powders were prepared by Sol-Gel method. The precursors were $Zn(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, and $Cu(NO_3)_2$. The purity of the chemical was 99.5 % (Prolabo).

For preparing ZnO:Co, $Zn(NO_3)_2$ and $Co(NO_3)_2$ were mixed with a desirable composition of at%. The solution was magnetically stirred at 70 ^oC. Then, acid citric and NH_4OH with pH >7 were added to the starting solution. The solution was heated at 70^0C for 20 h and then at 300^0C for drying. The samples were annealed at 500^0C and 600^0C for 30 min. to be formed ZnO:Co powders. The atomic concentrations of Co were from 0.5 to 5 at%.

For preparation of ZnO:Cu, an amount of 1M of $Zn(NO_3)_2$ and 0.2M of $Cu(NO_3)_2$ were chosen. We followed the procedure similar to that of ZnO:Co.

For co-doping Co and Cu, an amount of 1M, 0.2M and 0.2M of $Zn(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$ and $Cu(NO_3)_2$, respectively, were used. Co-doping Cu was prepared for only ZnO:Co with 5at%. The Cu concentrations were 0.2, 0.5, 1 and 2 at%.

The crystalline phase and crystal structure of ZnO and the impurity-doped ZnO powders were determined by Brucker D5005 X-ray diffractometer using CuK_α radiation (λ=1.54 Å) and Renishaw invia micro Raman instrument. The photoluminescence spectrum (PL) and photoluminescence excitation spectrum (PLE) was collected by Jobin-Yvon FL3-22 spectrometer using a xenon lamp of 450 W.

3. Results and discussion

The result from DSC-TGA spectrum (not shown here) showed that, from 450^0C, no reaction, no decrease of weight of the sample occurred, so the ZnO: Co, Cu samples in this report were annealed at 500^0C and higher.

The XRD patterns for $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0.005÷0.05) showed that the ZnO powders have a wurtzite structure and no new phase appeared. The XRD patterns for x=0.005 and x=0.05 are shown in Fig.1

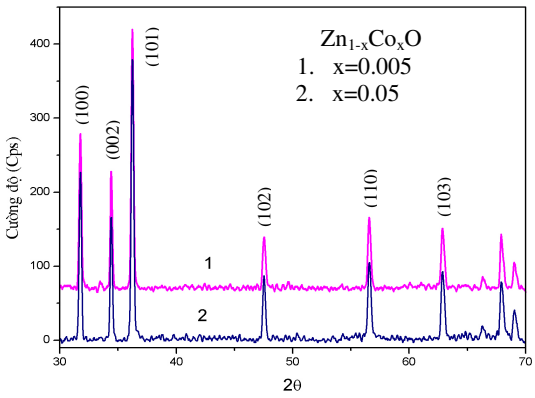


Fig.1. XRD patterns for $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0.005 and 0.05)

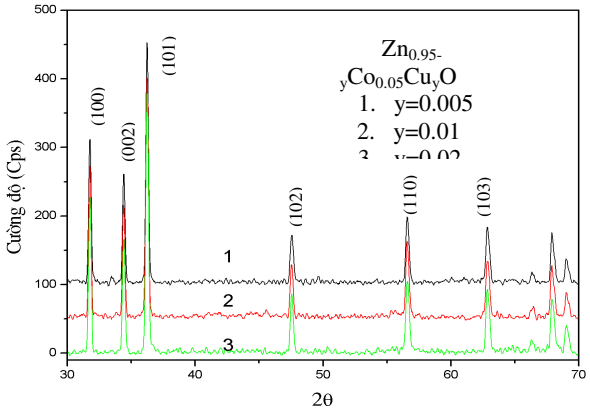


Fig.2. XRD patterns for $Zn_{0.95-y}Co_{0,05}Cu_yO$ (y= 0.005;

Table 1: The lattice constants of $Zn_{1-x}Co_xO$ and $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$

	x	y	2θ (100)	2θ (100)	a [Å]	c [Å]
$Zn_{1-x}Co_xO$	0.00		31.758	34.421	3.2508	5.2067
$Zn_{1-x}Co_xO$	0.02		31.749	34.416	3.2517	5.2074
$Zn_{1-x}Co_xO$	0.05		31.754	34.420	3.2512	5.2068
$Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$	0.05	0.00	31.749	34.421	3.2517	5.2067
$Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$	0.05	0.01	31.744	34.415	3.2522	5.2075
$Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$	0.05	0.02	31.750	34.418	3.2516	5.2071

When Cu was co-doped, it was shown by XRD patterns that for x=0.05 and y ranging from 0.005 to 0.02, the structure was also ZnO wurtzite and no new phase occurred (Fig.2). From XRD patterns, the lattice parameters were calculated. The results are shown in table 1. The results in the table 1 show that, for $Zn_{1-x}Co_xO$ and $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$, the parameters a and c changed little with x and y. Besides, by analyzing Raman scattering spectra we saw that for y=0.005, the Raman spectrum was not different from y=0. This is shown in Fig.3.

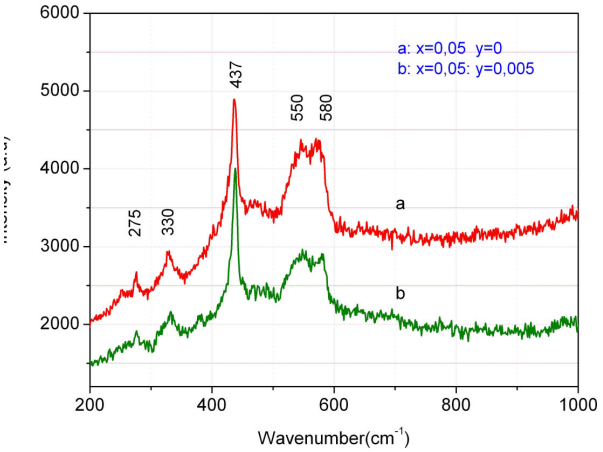


Fig.3. Raman spectra for $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ (x=0.05;y=0 and 0.005)

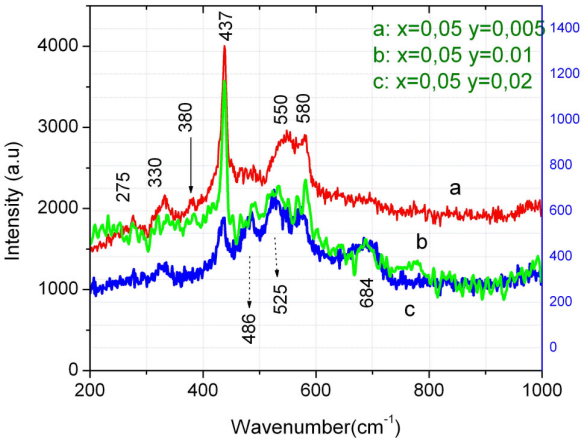


Fig. 4. Raman spectra for $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ (x=0.05; y=0.005, 0.01 and 0.02)

From y=0.01, the Raman spectra showed that a new phase occurred (Fig.4), though the XRD did not revealed. This shows that in our case, the Raman analysis gives more sensitive results than XRD one. The new phase may be spinel $ZnCo_2O_4$ because the peaks 486, 525, and 684 cm^{-1} in the Raman spectra are similar to $ZnCo_2O_4$ peaks [5].

Fig.5 shows room temperature photoluminescence spectra (PL) for $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0.025) samples annealed at 600^0C, excited by the wavelength of 335 nm.

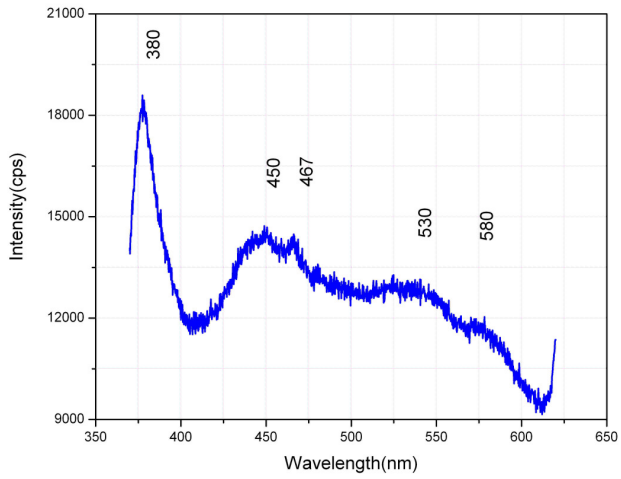


Fig. 5. PL spectra of $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0.025) excited by the wavelength of 335 nm

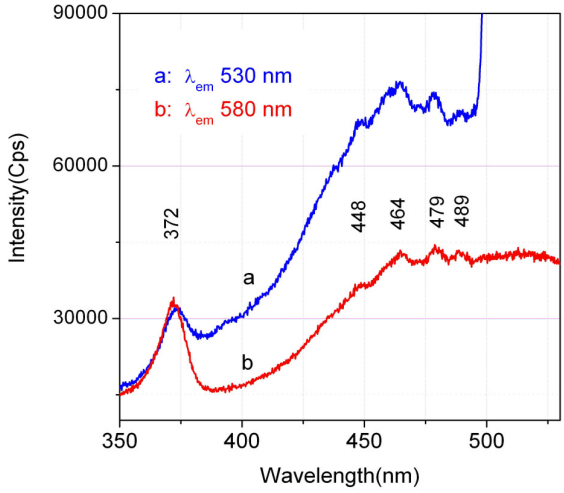


Fig. 6. PLE spectra of $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0.025)

It is seen from Fig.5 that by the edge band excitation, there are two principal bands of emission. The first one is UV band at 380 nm and the second band at the visible range. The first one is well known as an exciton recombination . The second band was attributed to the emission of charge transfer as $Co^{2+}(d^7) + h\nu \rightarrow Co^{3+}(d^{6+}) + e^-_{cb}$ [6]. The mechanism is that, the liberated conduction electron could be recaptured by the photoionized Co^{3+} via excited Co^{2+} states which then returns radiatively to the Co^{2+} ground state. The PLE spectrum in Fig.6 showed clearly the charge transfer, as there is a edge absorption at 372 nm.

$Zn_{1-x}Co_xO$ samples were also excited at 600 nm. Each emission spectrum has a wide band localized at about 690 nm, as shown in Fig.7. The emission peak at 690 nm (it is denoted as **CoB**) was interpreted as a mixed $^4T_1(P)$, $^2T_1(G)$,$^2E(G) \rightarrow {}^4A_2(F)$ transition between cobalt d-levels incorporated in the ZnO host [7]. The PLE spectrum of $Zn_{0.75}Co_{0.25}O$ for the 690 nm emission is shown in Fig.8.The absorption peaks from this spectrum are attributed to the transitions from $^4A_2$ (F) to $^4T_1(P)$, $^2T_1(P)$,$^2E(G)$ and $^2A_1(G)$ [7]. It is clearly seen from Fig.7 that, the more cobalt

concentration is, the less emission intensity is and the peak position is red shifted. The peak position shift versus the cobalt concentration for the $Zn_{1-x}Co_xO$ samples is shown in Fig.9a. It is seen from Fig.9a that the shift is monotone to the cobalt concentration. It is complicated to clarify this red-shift. There would be three possibilities leading to the red shift. First, 690 nm band (**CoB**) measured at 4.2 K [6] at an improved resolution with the transmission spectrum was

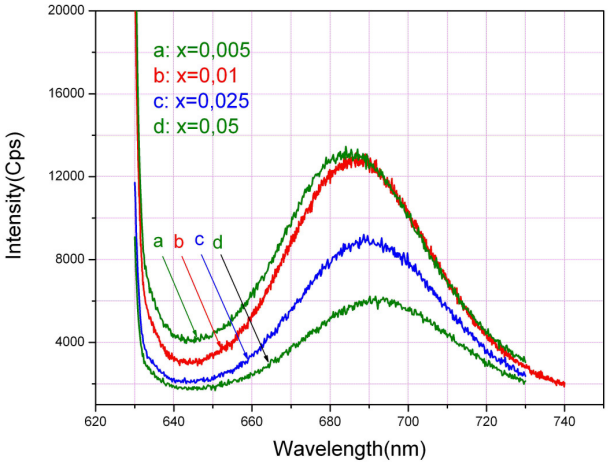


Fig.7. PL spectra for $Zn_{1-x}Co_xO$ powders excited by the wavelength of 600 nm

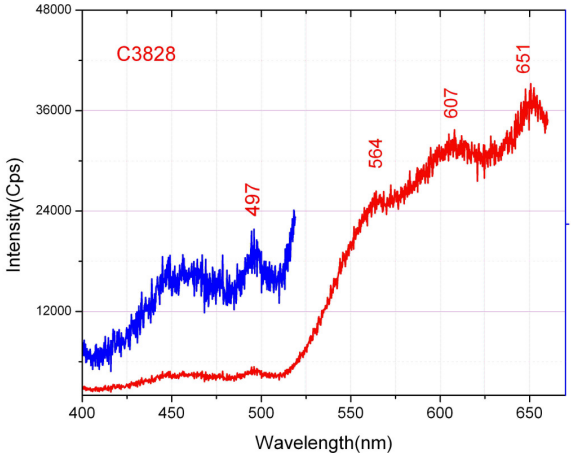


Fig.8. PLE spectrum of $Zn_{1-x}Co_xO$ for the emission band of 690 nm (x=0.025)

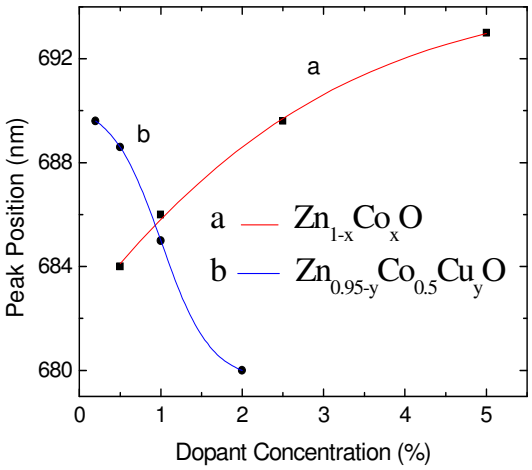


Fig. 9. Peak position and dopant concentration

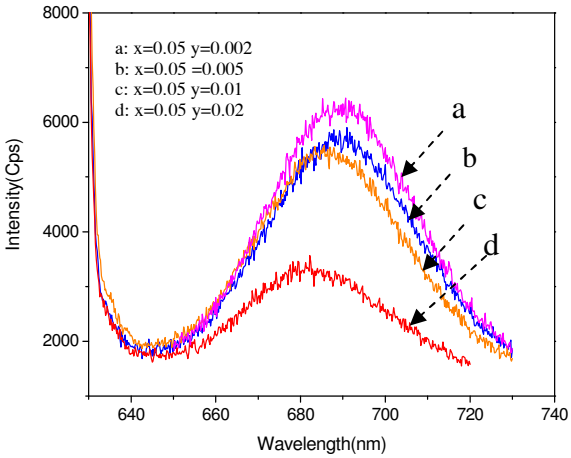


Fig.10. PL spectra for $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ powders excited by the wavelenght of 600 nm

an emission doublet, one of that in shorter wavelength is subject to self-absorption by Co^{2+} internal transitions. So only the low-energy line is displayed in the emission. This may be the reason of the red shift as the cobalt concentration increasing. However, the splitting of the emission doublet is only 0.7 meV, while the highest shift in our case was 13 meV, so we rule out this case.

Secondly, as mentioned in [7], the red shift of the band gap of ZnO:Co was due to the sp-d exchange. It would cause the shift of the 690 nm band. In our case, this reason was also ruled out because the **CoB** is the internal transition in cobalt ions. Finally, according to our opinion, it could be related to Co^{2+} pairs. The presence of Co^{2+} pairs had earlier been shown from EPR spectra [8] and discussed in [9]. Here we would explain the red shift like the case of ZnS:Mn. In ZnS:Mn, two zero-phonon lines appear at the PL spectrum at low temperatures. These two zero-phonon lines are ascribed to the transition in a single Mn^{2+} ion and an Mn^{2+}-Mn^{2+} pair respectively. In this material, the luminescence band shift to longer wavelength with increasing Mn^{2+} concentration. These effects are attributed to Mn^{2+}-Mn^{2+} interactions. We suppose that this pair model is also available for our ZnO:Co samples.

The explanation of the blue shift of the **CoB** in $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ (Fig.9b and 10) seems to be more complicated than the red-shift in $Zn_{1-x}Co_xO$. We can say that co-doping Cu into ZnO:Co makes a reducing of the symmetry of Co^{2+} sites. This leads to the shift of the emission peaks corresponding to the inner transition of Co^{2+} ions. The reason also may concern with the new spinel phase $ZnCo_2O_4$. As seen in Fig 4, when the cobalt concentration increases, the new spinel phase appears. So Co^{2+} ions can occupy not only tetrahedral but also octahedral sites. This means the crystal field increases and led to the blue shift as shown by Tanabe-Sugano diagram for d^7 configuration [10].

4. Conclusion

$Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ (x=0.005÷0.05; y=0÷0.02) powders have been successfully prepared by the sol- gel method. The XRD patterns of the samples showed that the powders have wurtzite structure with lattice constants little changing with the dopant concentrations and no new phase appeared. The Raman spectra showed that for x=0.05 and y> 0.01 there a new phase appeared. The new phase may be spinel $ZnCo_2O_4$. The red shift of the 690 nm PL band of $Zn_{1-x}Co_xO$ was explained as the Co^{2+}-Co^{2+} pairs. The blue shift of this band when co-doped with Cu is supposed to be with the reduce of the symmetry of Co^{2+}sites.

Acknowledgments

Authors would like to thank the Center for Materials Science, Hanoi University of Science for permission to use XRD and PL equipments.

This work was supported by the National Fundamental Research Program, Grant No. 4 063 06.

References

1. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science **287** (2000) 1019
2. N. A. Spandil, Phys. Rev. B **69** (2004) 125201
3. Hung-Ta Lin, Tsung- Shune Chin, Jhy-Chau Shih, Show-Hau Lin, Tzay-Minh Hong, Rong-Tan Hoang, Fu-Rong Chen, and Ji-Jung Kai, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 621
4. Ngo Thanh Dung, Nguyen Chi Thanh, and Nguyen Thi Thuc Hien, Ferromagnetic properties of $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ powders prepared by Sol-Gel method. Proceeding of the Eleventh Vietnamese-German Seminar on Physics and Engineering, Nha Trang, from March, 31, to April, 5, 2008, 274
5. K. Samanta, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, W. Iwamoto, P. G. Pagliuso, and C. Rettori, Phys. Rev. B **73**, (2006) 245213
6. H. J. Schulz, M. Thiede, Phys. Rev. B **36** (1987) 19
7. P. Koidl, Phys. Rev. B **15** (1977) 2493
8. T. L. Estle and M. De Wit, Bull. Am. Phys. Soc. **6** (1961) 445
9. Stephan Lany, Hannes Raebiger, and Alex Zunger, Phys. Rev. B **77** (2008) 241201(R)
10. Shigeo Shionoya, William M. Yen, Phosphor handbook, CRC press, 1998

FABRICATING AND STUDYING STRUCTURE, OPTICAL PROPERTIES OF ZnO NANORODS

Nguyen Thuy Linh[a], Do Thi Sam[a], Nguyen Huy Dan[b]

[a)] Faculty of Physics, Hanoi National University of Education
[b)]Institute of Materials Science, Vietnamese Academy of Science and Technology

Abstract: ZnO nanorods are prepared by the low temperature aqueous solution method. The morphology of ZnO nanorods depends on the fabrication conditions such as the precursor concentrations and the deposition temperature. Scanning electron microscopy observations reveal that ZnO nanorods are well formed with 0.02M concentration at 80^{o}C. The diameters of nanorods are from 200 to 900 nm. X-ray patterns show that all the samples are ZnO single phase. The absorption spectra show that the energy gap Eg of the samples increases from 3.2 to 3.25 eV when the precursor concentration increases. The effects of the precursor concentration and the deposition temperature on photoluminescence (PL) and raman scattering spectra properties are also studied and discussed.

Keywords: *ZnO nanorods, precursor concentration, deposition temperature, photoluminescence (PL), raman scattering.*

1. Introduction

The Zinc oxide is a direct band gap (~3.3 eV at room temperature), transparent semiconductor having a high exciton binding energy about 60 meV. Therefore, they have a lot of applications in optoelectronic and functional materials. In recent years, the semiconductor nanostructures are studied intensively because of their interesting dimensional effects and potential applications [1-10]. One-dimensional (1-D) structures, such as nanowires, nanorods, nanotubes have remarkable attention due to their applications in data storage, advanced catalyst, photoelectronic devices… 1-D ZnO nanomaterials are attracted extensive interests. Especially, UV-nanowire laser under optical excitation in ZnO was realized at room temperature by Huang et al. in 2001 [7].

Various methods are used for fabricating (1-D) ZnO structures, they can be grouped in two main categories: high-temperature techniques, such as chemical vapor deposition, pulsed-laser deposition and thermal evaporation which the growth temperature is higher than 400^{o}C, and chemical solution methods at low temperature around 100^{o}C [2]. The methods at low temperature are usually simple and high effect. In this report, we fabricate ZnO nanorods by an aqueous solution deposition method. The influence of precursor solution concentration and deposition temperature on morphological, structure and optical properties are studied and discussed.

2. Experimental

$Zn(NO_3)_2.6H_2O$ and $C_6H_{12}N_4$ were dissolved in high-purity water with molecular ratio 1:1 and solution concentrations 0.01 M, 0.02 M, 0.04 M, 0.06 M. The cleaned Si (111) substrates were placed in the bottom of a glass cup containing the solution. The deposition process was carried out at 80^{o}C for 5 hours in an oven. The products obtained on the substrates were rinsed with high-purity water and then dried at 100 ^{o}C.

To study structure and properties, scanning electron microscopy (SEM) was employed to examine the morphology of the product. The crystal structure of the samples was characterized by x-ray diffraction (XRD) using copper Kα radiation. Photoluminescence (PL) was also used to characterize the emission spectra of ZnO samples excited by the 350 nm wavelength from a He-

Cd laser. The Raman scattering spectra were measured by a Labram B100 Ramanscope under the excitation of He-Ne laser. All measurements were taken at room temperature.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the XDR patterns of the 0.01 M, 0.02 M, 0.04 M and 0.06 M samples at 80^{o}C deposition temperature. All diffraction peaks, except the one of Si (111) substrate at 2θ = 28.5^o, correspond to the diffraction pattern of ZnO wurtzite structure and no impurity phase is found. We can see that the higher solution concentration is, the stronger X-ray intensity of the peaks are. It can be explained by the increasing in solution concentration leading to increasing the crystal ability of samples.

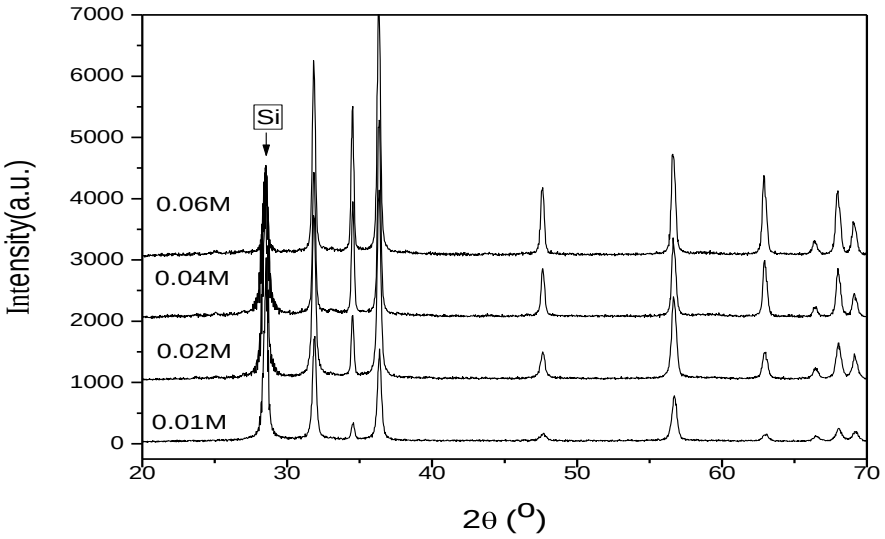


Figure 1: The XDR patterns of the 0.01 M, 0.02 M, 0.04 M and 0.06 M samples at 80^{o}C deposition temperature.

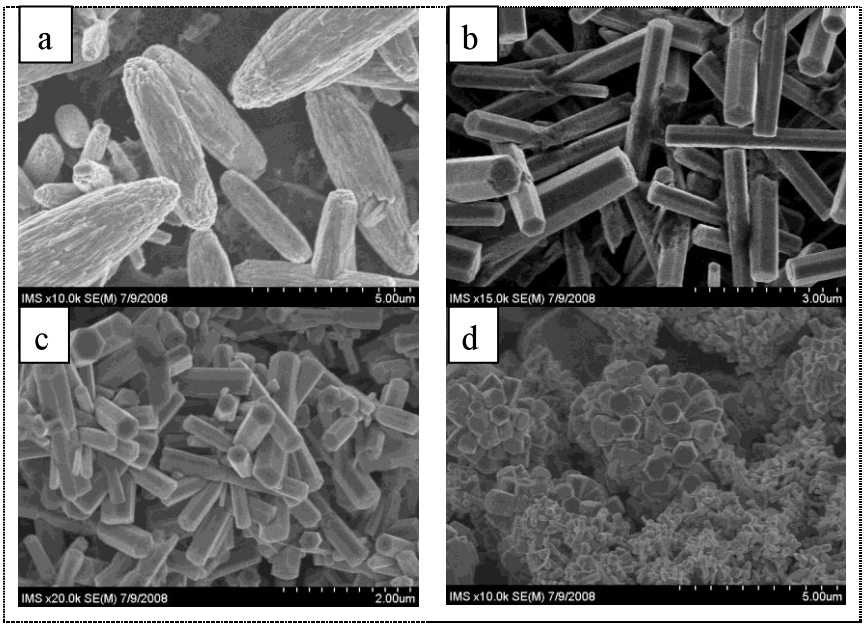


Figure 2: The SEM images of 0.01 M sample (a); 0.02 M sample (b); 0.04 M sample (c); 0.06 M sample (d) at 80^{o}C deposition temperature.

The SEM images of samples are showed in figure 2. We can see that the 0.01 M, 0.02 M, 0.04 M samples have a rod morphology. The diameter and length of the rods varied with

different preparation conditions. 0.01 M sample crystallizes with quite large diameter (2-3 µm). It can be caused low solution concentration to lead slow crystal speed, large size. 0.06 M sample isn't like rods with many particle sizes. 0.02 M and 0.04 M have a quite good crystal structure with a hexagonal plane. Their diameter of rods are about 200 – 400 nm. The length of 0.02 M sample is longer than 0.04 M sample while the diameter is similar.

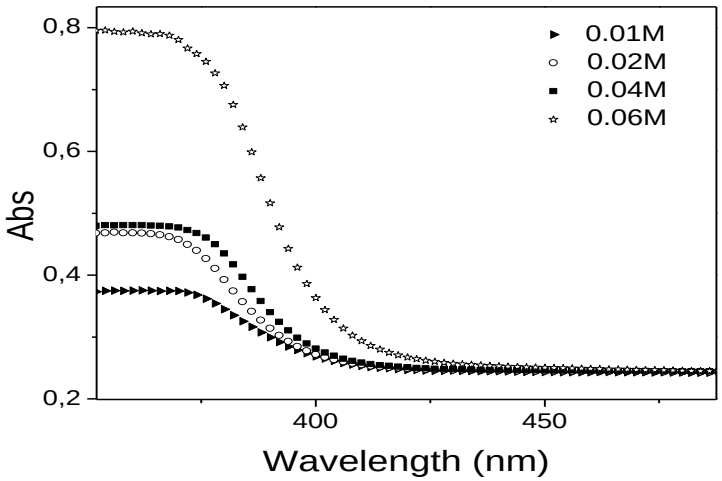


Figure 3: The absorption spectra of 0.01 M, 0.02 M, 0.04 M, 0.06 M samples at 80°C deposition temperature.

Figure 3 shows the absorption spectra of 0.01 M, 0.02 M, 0.04 M, 0.06 M samples at 80°C deposition temperature. All samples only have one absorption edge. It can be seen the absorption wavelength increases with solution concentration. It means the energy gap decreases with solution concentration but not much about 3.25 eV.

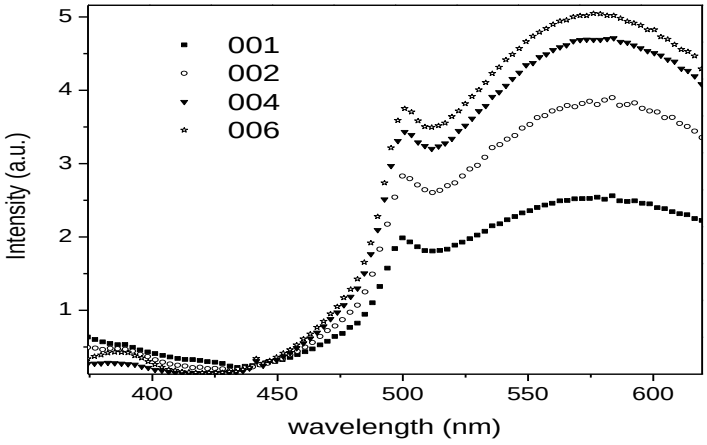


Figure 4: Photoluminescence spectra of 0.01 M, 0.02 M, 0.04 M, 0.06 M samples at room temperature.

Photoluminescence (PL) spectra of 0.01 M, 0.02 M, 0.04 M, 0.06 M samples at room temperature are presented in figure 4. All samples have three emission peaks, a weak peak at 385 nm, a peak at 500 nm and a peak in the orange-red wavelength range. The 385 nm peak originates from the recombination of exciton, the 500 nm peak is attributable to the electron transfer from the singly ionized oxygen vacancy state to the photoexcited hole in the valence band [4] and the strong peak in the orange-red wavelength range may be attributed to oxygen interstitials [3]. When the solution concentration increases, the intensity of 500 nm and orange-red wavelength is stronger. It can be explained that when the solution concentration increase - crystalline speed is high so the defects are more. The more defects are, the less excitons are.

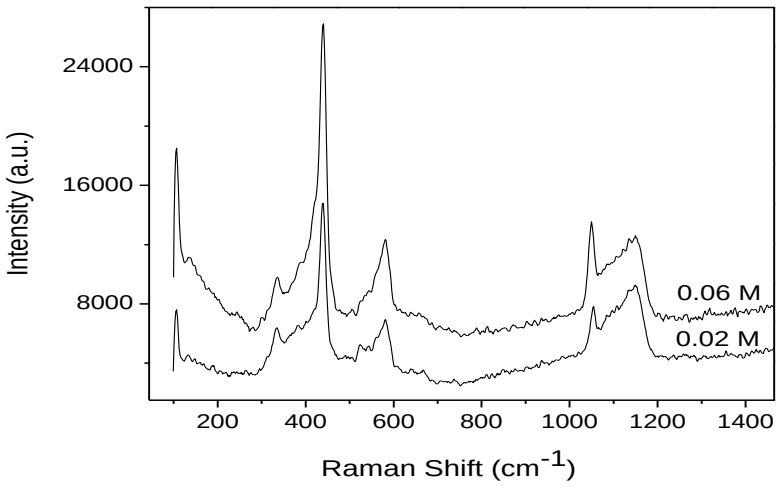


Figure 5: Raman spectra of 0.02 M and 0.06 M samples

Figure 5 shows the Raman spectra for 0.02 M and 0.06 M samples. In the figure, the vibrational peaks at about 106, 336, 440, 581, 661, 1050, and 1148 cm^{-1} appeared. All the peaks (eliminate 1050 cm^{-1} peak) were assigned on the basis of group theoretical analysis. The peak that appears at 106 cm^{-1} can be assigned to the E_2 (high) mode. All peaks, which appear in 0.02 M sample, are also found in 0.06 M sample. Table 1 lists the results comparison with previous reports. One can see that our results quite agree with those of previous references.

Table 1: Wavenumber (in cm^{-1}) and symmetries of the modes found in Raman spectra and their assignments.

Wave number (cm^{-1})	Symmetry	Process	Ref. [8]	Ref. [9]	Ref. [10]	Ref. [1]	My result	
							0.02M sample	0.06M sample
331	A_1	Acoust. Overtone	331			332	335	334
383	A_1 (TO)	First progress	383	381	397	383	383	390
410	E_1 (LO)	First progress		407	426			
438	E_2	First progress	438	441	449	438	439	440
540	A_1 (LO)	First progress	549		559		542	
584	E_1 (LO)	First progress	484	583	577	583	581	580
660	A_1	Acoust. Overtone	660				667	657
776	A_1, E_2	Acoust.opt.comp.						
987	A_1, E_2	Opt. comp.				987		
1101	A_1, E_2	Acoust. comp.				1101		
1154	A_1	Opt. overtone				1154	1149	1150

4. Conclusion

ZnO nanorods are prepared by a low temperature aqueous solution method. When $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ and $C_6H_{12}N_4$ are stirred with stoichiometric 1:1 and accumulate at 80^oC. The ZnO nanorods were with an average diameter of 300 nm and length of 3.5 μm at 0.02 – 0.04 M solution concentration, particle crystallize with lager size at 0.01 M concentration and with many sizes at 0.06 M concentration. The energy gap of samples is about 3.25 eV. All samples have a strong photoluminescence peak at 500 nm wavelength and a strong photoluminescence in the orange-red wavelength range. Intensity of these peaks increases when solution concentration increases from 0.01 M to 0.06 M. Most Raman peaks were assigned on the basis of group theoretical analysis.

References

1. Libo Fan, Hongwei Song, Lixin Yu, Zhongxin Liu, Linmei Yang, Guohui Pan, Xue Bai, Yanqiang Lei, Tie Wang, Zhuhong Zheng, Xianggui Kong, ScienceDirect 29 (2007) 532.
2. N. Boukos, C. Chandrinou, K. Giannakopoulos, G. Pistolis, A. Travlos, Appl. Phys. A 88 (2007) 35.
3. T Mahalingam, Kyung Moon Lee, Kyung Ho Park, Soonil Lee, Yeonghwan Ahn, Ji-Yong Park, Ken Ha Koh, Nanotechnology 18 (2007).
4. C X Xu, X W Sun, Z L Dong, M B Yu, T D My, X H Zhang, S J Chua and T J White, Nanotechnology 15 (2004) 839.
5. Yong-Jin Kim, Chul-Ho Lee, Young Joon Hong and Gyu-Chul Yi, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 163128.
6. Zijie Yan, Yanwei Ma, Dongliang Wang, Junhong Wang, Zhaoshun Gao, Lei Wang, Peng Yu, and Tao Song, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 081911.
7. M Huang, S. Mao, H Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, Science 292 (2001) 1897.
8. G. Xu, P. Jin, Phys. Rev. B 69 (2004) 113303.
9. R. H. Callender, S.S. Sussman, M. Selders, R.K. Chang, Phys. Rev. B 7 (1973) 3788.
10. F. Decremps, J. P. Porres, A. M. Saitta, J. C. Chervin, A. Polian, Phys. Rev. B 65 (2002) 092101.

EFFECT OF ZnS SHELL THICKNESS AND TEMPERATURE ON PHOTOLUMINESCENCE DECAY IN CdSe/ZnS QUANTUM DOTS

Pham Thu Nga[a], Nguyen Xuan Nghia[a], Vu Duc Chinh[a], Pham Thuy Linh[a], Vu Thi Hong Hanh[a], Vu Thi Bich[b], Khong Cat Cuong[a,c], Nguyen Van Hung[c], C. Barthou[d], C. Vion[d], P. Bennalloul[d], A. Maitre[d]

[a)] Institute of Materials Science, Vietnamese Academy of Science & Technology, Hanoi, Vietnam
[b)] Institute of Physics, Vietnamese Academy of Science & Technology
[c)] Faculty of Physics, Hanoi National University of Education
[d)] Institut des Nanosciences de Paris, UMR-CNRS 7588, Universités Pierre et Marie Curie, F-75015 Paris, France
E-mail address: phtnga@ims.vast.ac.vn

Abstract: We report an investigation of photoluminescence (PL) decay behavior with temperature (from 4 K to 300 K) of series of samples of CdSe/ZnS quantum dots (QDs) with different sizes and different ZnS shell thickness. The contributions of radiative and non-radiative different processes as of e-h intrinsic excitonic recombination, non-radiative carrier relaxation, interaction of exciton - surface phonon and surface states emission to the PL decay results were different for the studied samples confirming the decisive role of the ZnS shell in the improvement of CdSe/ZnS QDs quantum yield. The role of lattice structure will be discussed.

***Key words**: CdSe/ZnS quantum dots, PL decays, lifetimes, nano-powder*

1. Introduction

Colloidal nanodots and nanorods are nano-emitters consisting of a 1–10 nm semiconductor core surrounded by a few-monolayer thick shell of a second semiconductor material. The most prominent system is the CdSe/ZnS core/shell nanocrystal systems with radii around 2 to 3 nm and emission spectra in the range from green to yellow [1]. These nanostructures are potential candidates for advanced devices with much improved performance, e.g., blue green semiconductor diode lasers, light-emitting diodes (LEDs), bio-luminescence markers, etc. [2–5]. There are some investigations to optimize the shell, for example: the thickness, the essence of the shell, the use of multi-shell for conserving and enhance the CdSe QDs emission. The case of over coating QDs with ZnS resulting in the saturation of the CdSe dangling bonds suggests that surface native defects such as sulfur or cadmium vacancies can be efficiently eliminated by epitaxial growth of the shell. Our investigation on the ZnS shell thickness by X-rays diffraction (XRD) shows a clear contribution from the ZnS shell only for the samples with high ZnS coverage of 2.5 monolayer (ML), similar to the previous reported in [6]. The bulk CdSe exists in two crystalline lattice structures: wurtzite (WZ, hexagonal) and zinc blende (ZB, cubic). The traditional synthesis of high quality spherical CdSe QDs is usually carried out at temperatures >300°C, and it always yields to dots which have WZ lattice structure, sometimes with a few ZB stacking faults [7]. The seed particles have a ZB structure at the beginning of the growth, but a structural phase transition to the WZ structure occurs as the particles grow in size [7-9]. In our synthesis, we have fabricated CdSe dots having the ZB lattice structure with the quantum yield was the order of 35%. The effect of crystal structure on the spectroscopy of CdSe QDs was previously studied theoretically [10, 11]. These models predict that the intrinsic asymmetry of the hexagonal lattice structure of the crystal splits the 4-fold degenerate hole state into two-fold degenerate hole state. The changes in the band edge exciton structure, which are due to the differences between the two structures (WZ and ZB), are expected to exhibit different optical properties and kinetics. In the core/shell structure of the CdSe/ZnS, the holes are confined in the CdSe core due to the passivation of the QD surface by the ZnS layer, but the electron wave function extends into the

ZnS shell. In the measurements of ensemble CdSe/ZnS dots, the multi-exponential behavior was observed at short time but the long time behavior was fitted with a mono - exponential, with a radiative lifetime of ~ 1 μs at low temperatures (~ 4 K) by far exceeds the value found in bulk CdSe (~1 ns). The band edge exciton ($1S_{3/2}1S_e$), which is eightfold degenerate in spherically symmetric dots [12, 13], is split into five levels by the crystal shape asymmetry, the intrinsic crystal field, and the enhanced electron-hole exchange interaction. It has been reported [14] that the band edge states responsible for the exciton radiative recombination in CdSe QDs which are characterized by the three-state model as following: $|G\rangle$ is the zero exciton ground state. The ''bright'' state $|B\rangle$ and ''dark'' state $|D\rangle$ are the two lowest states of the band edge exciton with respective lifetimes $\boldsymbol{\tau}_B$ (~10 ns) and $\boldsymbol{\tau}_D$ (~1 μs). At low temperatures, these processes are much slower than those of direct optical recombination. This leads to the formation of a long-lived exciton state.

From the literature, we note that the exact interpretation of the different components is still a topic of much discussion. In general, we have to pay attention on the difference in the electronic structure of the samples different in size, shape, crystal structure or surface structure. In this work, we present the new obtained results of the study of PL decay behaviors of the ZB CdSe QDs with different ZnS shell thicknesses. Finally, we will compare the luminescence decay curves of ensemble CdSe/ZnS QDs in ZB and WZ structures in the temperature range of 4 and 300 K.

2. Experiment

The CdSe cores (2.3 – 6.2 nm in diameter) were prepared following the method described by Bawendi et al., Peng et al. [7, 8] and developed in our laboratory by growing the nanocrystals in the organometallic solution in excess of Se. We have grown the ZnS shell by using the approach described by Talapin et al. in Ref. [14]. The diameter of the core increases with the increasing growing temperature. The thickness of the ZnS shell varies from 0.38 nm to 2.3 nm which corresponding to the 1 monolayer (ML) to 6 ML. The QDs were re-dispersed in toluene for measurements of UV–VIS (Cary 5000), PL, transmission electron microscopy (TEM) (not show in this report). The X-ray diffraction (XRD) was done without any size selection on diffractometer D5005 (Siemens). The PL measurements were performed by the photonic excitation at 400 nm which was obtained with a dye laser (Laser Photonics LN102, Coumarine 420) pumped by a pulsed nitrogen laser (Laser Photonics LN 1000, 0.14 mJ energy per pulse, pulse width 0.6 ns). The visible emitted light from the sample, collected by an optical fiber on the same side as the excitation, was analyzed with a Jobin-Yvon Spectrometer HR460 and a multichannel CCD detector (2000 pixel). The decays were analyzed with a PM Hamamatsu R5600U and a scope Tektronix TDS 784A with a time constant of the order of 1 ns. The low temperature experiments were carried out in a Janis Supertran-VP dewar with a variable temperature controlled between 4 to 300 K. Some samples were excited by 488 nm line from Ar^+ laser. The dots solution was diluted in PMMA polymer before being drop-cast onto glass slides.

3. Results and discussion

3.1. Influence of ZnS shell thickness on the PL decay of CdSe QDs

The lifetime τ is the inverse of the total decay rate $\tau^{-1} = (\Gamma + k_{nr})^{-1}$ (1), where Γ is the radiative decay rate, and k_{nr} is the non-radiative decay rate. As the fluorescence intensity is proportional to n(t) which is the number of excited carriers at time t after excitation, therefore we have:

$\mathbf{I}(t) = I_0.\exp(-t/\tau)$ (2), where I_0 is the intensity at the time zero. Lifetimes can be characterized by many mechanisms. We use the mechanism described by O. Labeau *et al.* [15] who obtained

the same type of decays in dependence on temperature. They interpreted well by the two - level model. This model is also used to interpret well our decay behavior observation in the sample CdSe QD (No.10a), such as present below. The decay mechanism is following: at low temperature, after excitation the electrons relax very quickly from $|B\rangle$ level to $|D\rangle$ (relaxation time = γ_0 inferior 1 ns). Because temperature is very low, the electrons have not many possibilities to come back $|B\rangle$ level. So that we have a very fast part, it is γ_0 and a slow part that grows gradually with time of relaxation of $|D\rangle$. For the higher temperatures, in this case the electrons can be promoted to $|B\rangle$ level (4 meV between $|B\rangle$ and $|D\rangle$). For certain temperature, two levels are equally populated ($n_B = n_D$) and the fast lifetime can not be observed. For the higher temperature, the slow decay becomes faster and faster to 300 K. We can also calculate the integration from 0 to infinite of the equation (2) and with $I_0 = 1$. In our case, the average time S_N is determined as following: $S_N = \dfrac{1}{I_o \int_0^\infty I(t)\,dt}$.

It means the area under the normalized decay curve I(0) = 1.

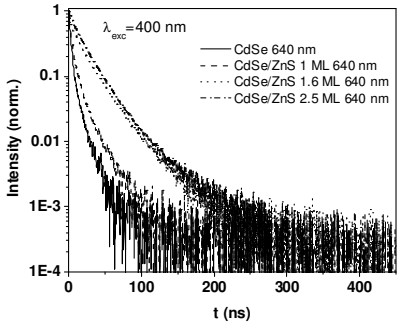


Fig.1. Luminescence decay curves of CdSe QDs powder, with ZnS different thickness shell at different emission wavelength, $\lambda_{exc.}$= 400 nm at 300K.

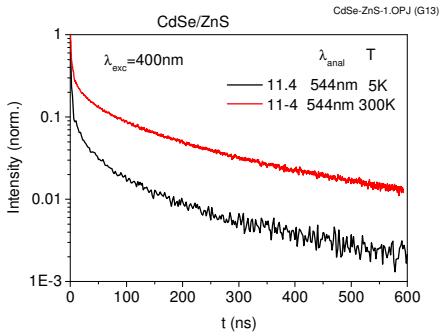


Fig.2. Comparison of two decay curves of CdSe/ZnS 2.5 ML QDs at 300 K and 5 K, analyze at 544 nm emission, $\lambda_{exc.}$= 400 nm.

From Fig. 1 we can notice that the kinetics show similar general behavior in all cases, especially, a slower decay for more shell thickness. We established the average lifetime through average value $\tau_{aver.} = \langle S_N \rangle$, which are listed in the table 1. As seen in Fig.1, the PL of CdSe cores with out shell present decay fast. With the ZnS shell of 1 monolayer, the decay is slower down than decay of CdSe core only, but their PL intensity is increase. With 1.6 ML and 2.5 ML the decays are longer, as seen in table 1. It is clear that with the ZnS shell, the intrinsic radiative lifetime of CdSe increases with the shell thickness. For the CdSe/ZnS, the kinetic traces are best fitted with two or three exponentials depending on the shell thickness. Fig. 2 is the decay curves of samples at 5 K, the decay curves give the S_N values vary from 4 and 7 ns compared to the S_N values vary from 3 and 5 ns at 300 K. The result obtained from core/shell QDs point out the contribution of different origins on the surface states.

In all measurements, the kinetic of an ensemble of CdSe QDs in all samples shows a consistent behavior: the curve can be described by non- exponentials fitting model. Our work indicates that the decay curve of CdSe results from at least four processes covering a range of lifetimes between nanosecond up to hundreds of ns, the shell seems not affect much to the decay curves. In the literature, nanosecond kinetics of CdSe present for the relaxation decay resulting from the e-h recombination (τ ~25 ns at room temperature). At low temperature, this decay comes from the forbidden state relaxation $|D\rangle$ with a very long lifetime (> 100 ns). Radiative

lifetime is longer at 5 K than that at 300 K. The ZnS shell seems not affect much to the PL decays of CdSe/ZnS.

Table 1. The parameters of the luminescence decay curves for different samples at $\lambda_{exc.}$ = 400 nm. $S_N(1)$ represents for fast lifetime from $|B\rangle$ level to $|D\rangle$, $S_N(2)$ represents for intrinsic lifetime from $|B\rangle$ level to $|G\rangle$ level.

Powder samples	S_N (1) (ns)	S_N (2) (ns)	Quantum Yield (QY)	FWHM (nm)
CdSe (88)	3.6	24.7	6.3	60.5
CdSe/ZnS 1ML (88-1)	5.4	21.0	9.5	64.4
CdSe/ZnS 1.6ML (88-2)	15	18.6	22.7	63.2
CdSe/ZnS 2.5ML (88-3)	19	18.9	34.8	63.8
CdSe (10a)		27.0	32.9	27.9
CdSe (97)		18.0		29.8
CdSe/ZnS 2.5ML (97-1)		14.4	31.3	34
CdSe/ZnS 2.5ML (97-1a)		14.6	1.1	27

3.2. Temperature dependence of the PL decay time of CdSe with ZB lattice structure

Fig. 3 presents the luminescence decay curves of the CdSe QDs recorded in the range of temperature from 4.5 K to 300 K, analyzed at the PL emission peak maximum for each temperature. Fig. 4 shows the XRD pattern of this sample (10a) with the characteristic diffraction lines for the cubic phase. Fig.5 presents luminescence decay curves picked at three lowest temperatures to illustrate the changes of the QDs slow component: the lifetime is shorter when the temperature increases from 4.5 K to 31 K. We measure the value of lifetime $\tau_{rad.}$ using only the data toward the end of the decay, when the signal is very small compared to the initial signal at t = 0. At 4.5 K, $\tau_{rad.}$ is long (0.736 μs).

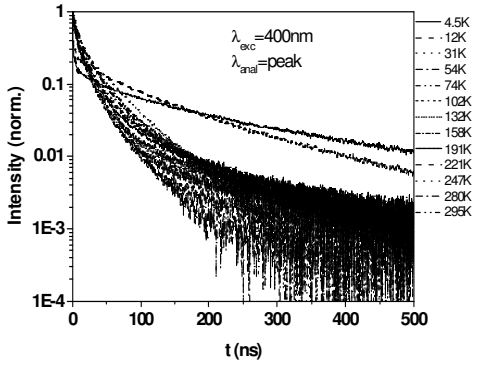


Fig.3. PL decays (logarithm scale) from 6.1 nm CdSe QDs at the indicated temperature. $\lambda_{exc.}$ = 400 nm. Analyzed at emission peak.

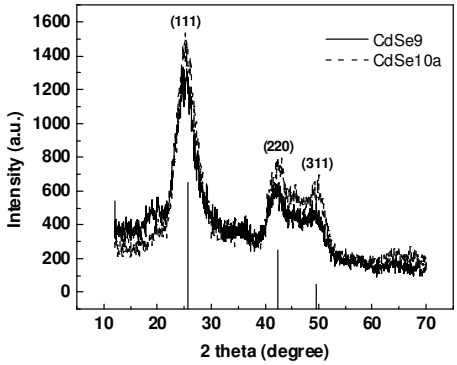


Fig.4. XRD patterns of CdSe powder nanocrystals samples (No.10a and No.9)

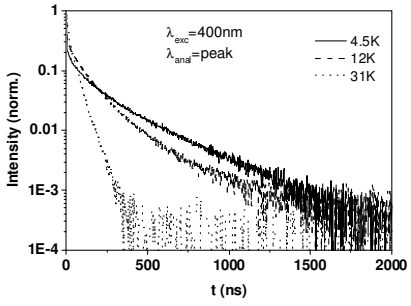


Fig.5. Luminescence decay curves at the three lowest temperatures to illustrate the change of CdSe slow component lifetime with temperature.

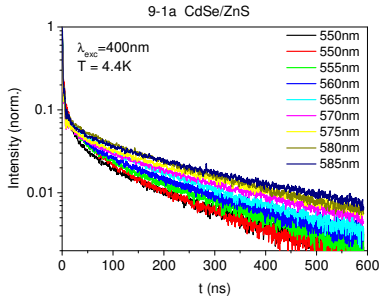


Fig.6. Row PL decay (logarithmic scale) from 6.1 nm CdSe/Zns QDs at the peak indicated at 4.4 K, $\lambda_{exc.}$ = 400 nm. Analyzed at emission peaks appeared at different temperature.

Our observation is similar to those reported in [15, 16]. The lifetime values calculated from Fig. 3.

In the next part, we will present the temperature dependent kinetic studies of the electron-hole recombination over a broad temperature range (from 4 to 300 K) in CdSe/ZnS 2.5 ML QDs. At first, we study PL decays behavior in low temperature. Fig. 6 presents the decay curves at 4.4 K of CdSe/ZnS 2.5 ML QDs analyzed at different peak maximum which arise due to the emission peak –temperature shifting which is about 15 nm. The emission peak shifts from 550 nm at 4.4 K to 580 nm (237 K) and 585 nm at 300 K. Therefore, the PL decay is analyzed for every PL emission peak. In this measurement, the fastest decay is observed for 550 nm emission (at 4.4 K). We used a multi-exponential fit function for all of decay curves. But, first and second component lifetimes are too fast to detected so we fit all decay curves with three-exponential. We received in general, two τ values: τ_1 (~ 20 ns) presents for the direct e-h radiative recombination through $|B\rangle$ state, τ_2 is longer that can be attributed for the recombination through $|D\rangle$ state. The τ_3 is very short (~ 1 ns) and can not be resolved precisely, caused by the electron relaxation from $|B\rangle$ state to $|D\rangle$ state. The lifetime values obtained at 4.4 K (in fig.6), from the fit multi-exponential functions are listed in table 2.

Table 2. Lifetime values of CdSe/ZnS 2.5 ML QDs (9-1a), analyzed at different peak maximum at 4.4 K.

Analyse at peak	550 nm	555 nm	560 nm	570 nm	575 nm	580 nm	585 nm
τ_1 (ns)	14.8	19.1	20	26.5	24	20	20
τ_2 (ns)	170	185	204	207	255	269	290

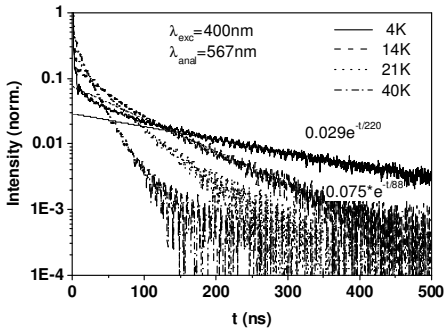


Fig. 7. Decay curves picked at the four lowest temperatures to illustrate the changes of CdSe/ZnS slow component lifetime at low temperature.

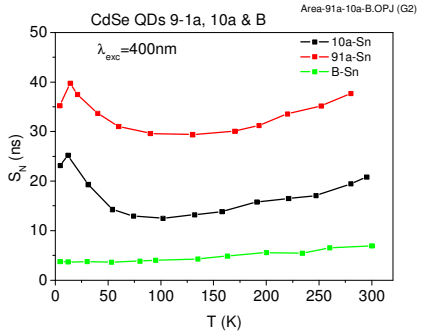


Fig.8. S_N - temperature curves of three QDs samples, $\lambda_{exc.}$ = 400 nm.

From other parts of the decay curves, we obtained the longer lifetime values. They are observed as much longer decays, but much shorter than the time constant of our system. For 4 K and 14 K, we can simulate this long decay with an exponential of τ = 220 and 88 ns, corresponding (Fig.7). These values are in good agreement with those found by O. Labeau *et al.* [15]. From 60 K, the general shape of the decay curves changes a little up to 300 K but the S_N increases with temperature. This augmentation is essential due to the shortening of lifetime caused by the disappearance of the fast decay component.

Now we will discuss about obtained results of lifetime from decay curves. The integrated intensity of the PL peak as a function of temperature can be used to obtain the main exciton decay mechanism. Decay signal can occur due to the trapping of excitons in defect states and coupling with phonons of the nanocrystals [17]. In low temperature, the main decay mechanism is defect trapping, defect states play a dominant role below 50 K and process with phonon assisted decay plays a major role above 50 K. Fig. 8 presents the S_N values for three decays of intrinsic radiative relaxation versus temperature in CdSe QDs (ZB) (No.10a), CdSe/ZnS 2.5 ML (ZB-WZ) (No.9-1) and CdSe/CdS (No.B). Lifetime is longest (25 ns) at 4.5 K and decreases with increasing temperature, about 15 - 20 ns for the sample CdSe (ZB). Lifetime is longer (~ 40

ns) at 4 K, about 30 ns for the CdSe/ZnS 2.5 ML. We note a similar tendency of these two curves. which is not observed in the CdSe/CdS sample. In conclusion, for CdSe QDs crystallized in cubic lattice and CdSe in cubic lattice with a ZnS hexagonal shell, the radiative intrinsic recombination lifetime is determined only by the nature of the CdSe core. We can point out that in a CdSe with ZB lattice structure, the temperature dependence PL decay effect reveals a similar behavior to CdSe/ZnS ZB-WZ structure.

4. Conclusions

We have analyzed the PL decays of CdSe and CdSe/ZnS quantum dots in temperatures in the range from 4 K to 300 K. We observe non-exponential decays for all sample, two lifetime values can be identified precisely by our measurement system. The PL of WZ structure CdSe core without shell presents very fast decays. However, in the case of CdSe/ZnS, the intrinsic radiative lifetime is longer.The tendencies of lifetimes in both two cases of CdSe and CdSe/ZnS with CdSe core zinc blende structure are similar. We find that the long decay time component strongly depends on temperature. At 4 K, $\tau_{rad.}$ is the longest for CdSe core and CdSe/ZnS core/shell. However, above 60 K the temperature does not affect the decay curves much.

Acknowledgments

Research supported, in part, by the bilateral VAST – CNRS France Scientific Research project 2007-2008 and by the VAST Research project 2007-2008 and the National Natural Science Program. We thank to Prof. Nguyen Van Hieu and Prof. Nguyen Dai Hung (IoP) for his helps in this research.

References

1. U. Woggon , J. Appl. Phys. **101** 081727 (2007).
2. Suresh C. Sharma, Jay Murphree, Tonmoy Chakraborty, J. Lumin. (2008) (Article in press).
3. V.I. Klimov, et al., Science **290** 314 (2000).
4. M.K. So, et al., Nature Biotechnol. **24** 339 (2006).
5. K. Kyhm, et al., J. Lumin. **122** 808 (2007).
6. A.V. Baranov, Yu.P. Rakovich, J.P. Donegan, T.S. Perona, R.A. Moore, D.V. Talapin, A.L. Rogach, Y. Masumoto and I. Nabiev, Physical Review B **68**, 165306 (2003).
7. Murray, C.B., D.J. Norris, and M.G. Bawendi, J. of the American Chemical Society, **115**(19), 8706-8715 (1993).
8. Peng, Z.A. and X.G. Peng, Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(13): 3343-3353.
9. Manna, L., E.C. Scher, and A.P. Alivisatos, Journal of the American Chemical Society, **122**(51), 12700-12706 (2000).
10. Efros, A.L. and M. Rosen, Annual Review of Materials Science, **30** 475-521 (2000).
11. Grünberg, H.H.v., Phys. Rev. B,. **55**: p. 2293 (1997)
12. A. L. Efros *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 4843 (1996).
13. M. Nirmal *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3728 (1995).
14. D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, Nano Lett. **1** 207 (2001).
15. O. Labeau, P. Tamarat, and B. Lounis, Physical Review Letters, V.**90**, No.**25** 257404 (2003).
16. S.A. Crooker, T. Barrick, J.A. Hollingsworth and V.I Klimov, Appied Physics Letters V. **82**, No.**17** 2793-2795 (2003).

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF CdSe/CdS CORE/SHELL NANOSTRUCTURES PREPARED IN OCTADECENE

Le Ba Hai [a,b], Nguyen Xuan Nghia [a], Pham Thu Nga [a], Nguyen Thi Thu Trang [a]

[a)] Institute of Materials Science, Vietnamese Academy of Science and Technology
18 Hoang Quoc Viet Rd., Cau Giay Dist., Hanoi, Vietnam.
[b)] Le Qui Don upper high school, Khanh Hoa, Vietnam
E-mail: nghianx@ims.vast.ac.vn

Abstract: The CdSe/CdS core/shell nanostructures were prepared by chemical method in octadecene. The photoluminescence spectra of cores and core/shell nanostructures with the different shell thickness have been comparatively investigated in the temperature range from 79 to 430 K. The obtained results show that the temperature-dependent behavior of emission energy is similar for CdSe cores and CdSe/CdS nanostructures with different shell thickness. Especially, the luminescence temperature antiquenching was observed for both CdSe and CdSe/CdS samples. This observation is unique as it is the opposite of the commonly observed temperature quenching of luminescence. The effect of shell layer on the temperature dependence of the emission energy and the origin of the luminescence temperature antiquenching in CdSe cores and CdSe/CdS core/shell nanostructures has been discussed.

Keywords: *CdSe/CdS core/shell nanostructures, temperature, photoluminescence, antiquenching.*

1. Introduction

Semiconductor nanocrystals have attracted great interest over the past years because their properties can be tailored by a judicious control of particle composition, size, and surface [1]. These characteristics arise from several phenomena (quantum confinement of charge carriers, surface effects, and geometrical confinement of phonons) and have turned semiconductor nanocrystals into promising materials for many applications, such as light emitting diodes [2], lasers [3], and biomedical tags for fluoroimmunoassays, nanosensors, and biological imaging [4].

The main strategy to increase the photoluminescence (PL) quantum yield (QY) and the stability of nanocrystals is to grow a passivating shell on the cores surface. This removes the surface defects acting as traps for the carries, and therefore reduces the probability for the undesired processes of emission quenching via nonradiative decay. Moreover, the passivating shell protects the core and reduces surface degradation. To suppress surface effects, the inorganic passivation with wide band gap material is a well developed solution to enhance the QY and stability of nanocrystals [5]. The PL QY is known to be very sensitive to subtle changes in the synthetic procedure, thus indicating that the surface structure is a key factor for the occurrence of band gap states that quench the exciton luminescence [6]. However, the role of the semiconductor surface and its interaction with the passivation layer has not reached the complete level of understanding.

The temperature quenching of the luminescence of quantum dots (QDs) is a commonly observed phenomenon, both in colloidal suspension or in solvent-free systems such as QDs embedded in polymeric matrices and QD solids, and is ascribed to the thermally activated carrier trapping [7-9]. The thermally induced luminescence recovery is thus highly remarkable. The luminescence temperature antiquenching (LTAQ) has been observed by Wuister et al. and shown

that the organic passivation layer not only passivates the dangling lone pairs but also plays an active role in surface reconstruction [10]. Furthermore, LTAQ is strongly dependent on the surface ligands [11]. Recently, LTAQ was observed for CdTe/CdSe colloidal heteronanocrystals in decalin, and a reversible surfactant-assisted surface relaxation (and/or reconstruction) was proposed for explaining this interesting phenomenon.

In this work, we present the temperature dependence of the PL properties of CdSe/CdS core/shell nanostructures. The temperature-dependent behavior of emission energy is similar for both CdSe cores and CdSe/CdS nanostructures with different shell thicknesses, indicating that the strain in these nanostructures is low. Especially, a recovery of the emission intensity of CdSe/CdS nanostructures was observed in the temperature range of 180-350 K.

2. Experimental

The CdSe/CdS core/shell nanostructures were prepared by chemical method in octadecene. The synthetic procedure is described in more detail in [12].

The optical absorption spectra of CdSe cores were recorded by Jasco V670 UV-Vis-NIR spectrometer. The PL spectra of CdSe cores and CdSe/CdS nanostructures were colected on LABRAM-1B spectrometer, fitted with the Argon ion laser of wavelength 488 nm. The PL measurements in the temperature range of 79-430 K were performed using Linkam 600 microthe- rmometric cell. The PL spectra were measured from low to high temperature and corrected for the sensitivity of the detection system. All samples were purified and dried.

3. Results and discussion

Figure 1 presents the room-temperature PL spectra of CdSe cores with the size of 4.8 nm and CdSe/CdS core/shell nanostructures with the shell thicknesses of 2 and 4 ML. All spectra are normalized in the intensity. The PL full width at half maximum (PL FWHM) of CdSe cores and CdSe/CdS nanostructures with the shell thicknesses of 2 and 4 ML is 22, 23, and 25 nm, respectively, indicating a narrow size distribution of the obtained nanocrystals. The surface emission band disappears due to the passivation of CdSe core surface by the CdS shell layer. As can see, the increase of shell thickness leads to the redshift of emission peaks of CdSe/CdS nanostructures, reflecting an increased leakage of the exciton into the thicker shell [13]. Therefore, the CdS shell cannot provide a potential barrier large enough to prevent the leakage of the exciton, and not only core/shell interface but also CdS shell surface influence on the optical properties of CdSe/CdS nanostructures.

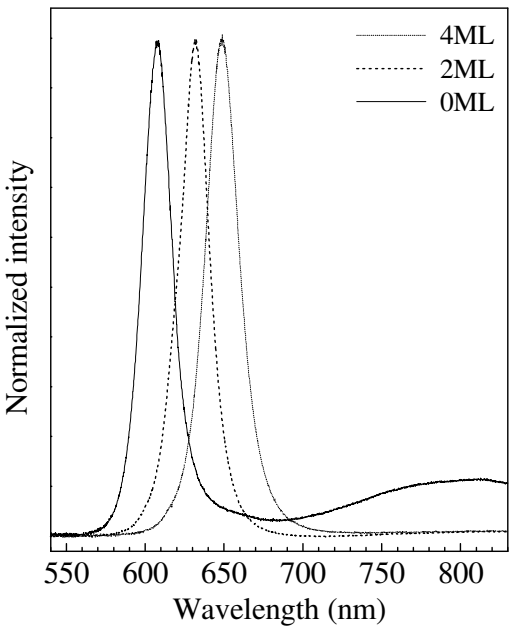


Fig. 1. Room temperature PL spectra of CdSe core and CdSe/CdS nanostructures with different shell thicknesses. All spectra were normalized in intensity

The PL spectra of CdSe cores and CdSe/CdS core/shell nanostructures as a function of temperature are reported in Figure 2. As the sample temperature is increased, the emission energy redshifts and the spectra become broader. Especially, the thermally induced luminescence recovery is observed clearly for CdSe/CdS core/shell nanostructures.

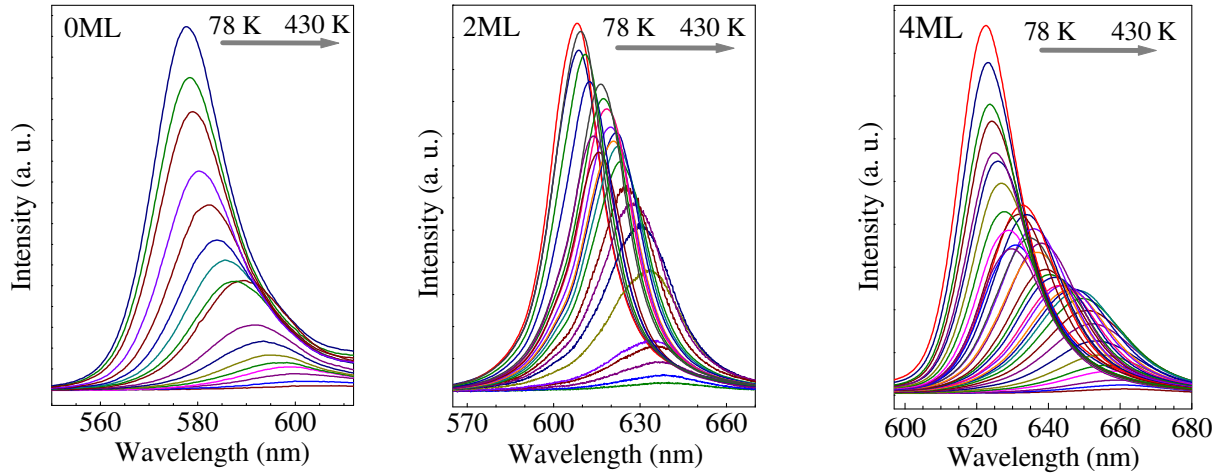


Fig. 2. The PL spectra of CdSe cores and CdSe/CdS core/shell nanostructures at different temperatures in the range of 79-430 K.

The temperature dependence of the emission energy, which represents the energy gap of CdSe and CdSe/CdS nanocrystals, is presented in Figure 3(a). The emission energy of CdSe cores shows a redshift of about 85 meV as the temperature increases from 79 to 360 K. For wide band gap materials, such as CdSe nanocrystals, where the exciton binding energy is much smaller than the energy band gap (E_g), E_g can be approximated as the energy of the first exciton peak observed in the optical absorption spectrum. The experimental data have been fitted to the Varshni relation [14]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{(T+\beta)} \qquad (1)$$

Here, $E_g(T)$ and $E_g(0)$ is the energy gap at T and 0 K, respectively; α is the temperature coefficient, and β is close to the Debye θ_D temperature of the material.

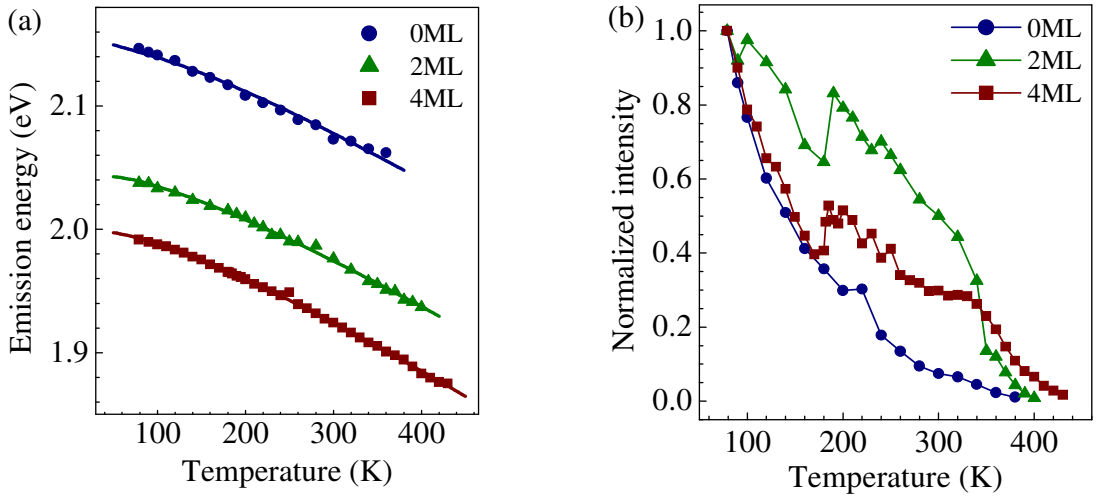


Fig. 3. The variation of the emission energy (a) and intensity (b) of CdSe cores and CdSe/CdS nanostructures in dependence on temperature

The best-fit curves are shown by the solid lines in Figure 3(a), and the obtained fitting values are presented in Table 1. The values of α and β are consistent with the values known in the literature for bulk CdSe: $(2.8\text{-}4.1)10^{-4}$ eV/K for α and (181-315) K for θ_D [15], thus demonstrating that the energy shift with temperature is due to the temperature-dependent bandgap shringkage of the CdSe, while the confinement energies for the carries are not

dependent on the sample temperature. Moreover, assuming a linear thermal dilatation coefficient of bulk CdSe ($7.4x10^{-6}$ K^{-1}) [8], the emission energy variation caused by the variation of the size due to thermal expansion is negligible in comparison with the observed shift of emission energy.

Note that the value of 2.15 eV is the band gap energy of both CdSe and CdSe/CdS nanocrystals at 0 K. The lower band gap energies obtained for CdSe/CdS nanostructures are due to the leakage of the exciton into CdS shell, leads to the redshift of the exciton peak. Remarkably, the different thermal expansions of CdSe core and outer CdS shell layer influence inconsiderably on the emission properties of CdSe/CdS nanostructures.

Table I. The fitting values obtained from Varshni's relation.

Sample	$E_g(0)$ (eV)	α (10^{-4} eV/K)	β (K)
CdSe core	2.15	4.6	250
CdSe/CdS (2ML)	2.05	4.5	250
CdSe/CdS (4ML)	2.00	4.7	250

The variation in emission intensity of CdSe cores and CdSe/CdS nanostructures in dependence on the sample temperature is presented in detail in Figure 3(b). As the sample temperature is increased from 79 to 180 K, the emission intensity decreases. This luminescence temperature quenching can be ascribed to thermally activated carrier trapping and nonradiative recombination at defects [15-16]. The exciton luminescence is recovered in the temperature range of 180-350 K. At 180 K the emission intensity strongly increases, and then gradually decreases. From 350 K the emission intensity decreases rapidly with temperature until it is almost totally quenched at about 400 K. The behavior of temperature-dependent curve in Figure 3(b) is similar for CdSe/CdS nanostructures with the shell thicknesses of 2 and 4 ML. Similarly, a small increase in the emission intensity of CdSe cores also is observed at 220 K.

In the case of CdSe QDs capped by organic molecules, the LTAQ is explained by the influence of a phase transition in the capping layer on surface states of the QD. The surface Cd and Se atoms shift slightly from their regular lattice position. This relaxation minimizes the energy, and it also removes the surface states that are present in the band gap for the unrelaxed surface. The surface states in the band gap act as the quenching centers, and to obtain high luminescence QY, the removal of these surface states by surface relaxation is essential [11]. In our case, the surface of CdSe cores and CdSe/CdS nanostructures were purified as presented above. Thus, the mechanism behind LTAQ can not be explained by a phase transition in the layer of capping organic molecules.

In our previous experiments it was found that a disorder $CdSe_{1-x}S_x$ layer was created between CdSe core and CdS shell of CdSe/CdS nanostructures due to the interdiffusion of Se- and S-atoms in the shell growth process at high temperature. The presence of this alloy layer at CdSe/CdS interface decreases strain caused by the lattice mismatch and different thermal expansion coefficients between CdSe and CdS material, leading to the similar temperature dependence of the emission energies of CdSe cores and CdSe/CdS nanostructures with different shell thicknesses. Moreover, it also was found that a thin disorder CdSe layer was formed around the high quality CdSe core from unreacted precursors when the reaction mixture was cooled to room temperature [17].

In the solid phase the atoms strongly interacts each other, and the interface atoms can be removed from their positions at low temperatures. As a result, the surface quenching states are created that lower the luminescence intensity. At higher temperatures the increased mobility of the atoms and the thermal expansion of lattice lift the strain at the interface and allow for interface relaxation, resulting in the recovery of the emission intensity. A weak LTAQ observed

for CdSe cores is assigned to the small difference of lattice constants and the thermal expansion coefficients between CdSe core and outer thin disorder CdSe layer.

As mentioned above, not only the core/shell interface but also the exterior suface of CdS shell influence on the optical properties of CdSe/CdS nanostructures due to the leakage of exciton into the CdS shell. Figure 4(a) presents the PL spectra of CdSe/CdS/ZnS core/shell/shell nanostructures as a function of temperature. The variation of the emission intensity in dependence on the sample temperature is shown in Figure 4(b) for clarity. The temperature dependence of the luminescence intensity of CdSe/CdS nanostructures with the shell thickness of 2 ML also is inserted in Figure 4(b) for comparison. The exciton luminescence of CdSe/CdS/ZnS nanostructures also is recovered in the temperature range of 180-350 K. However, the luminescence recovery of CdSe/CdS/ZnS nanostructures occurs strongly at higher temperatures in comparison with its of CdSe/CdS nanostructures. It is possible that the passivation of CdSe/CdS nanostructures by ZnS layer and the CdS/ZnS interface relaxation decreases the carrier trappings activated at higher temperatures.

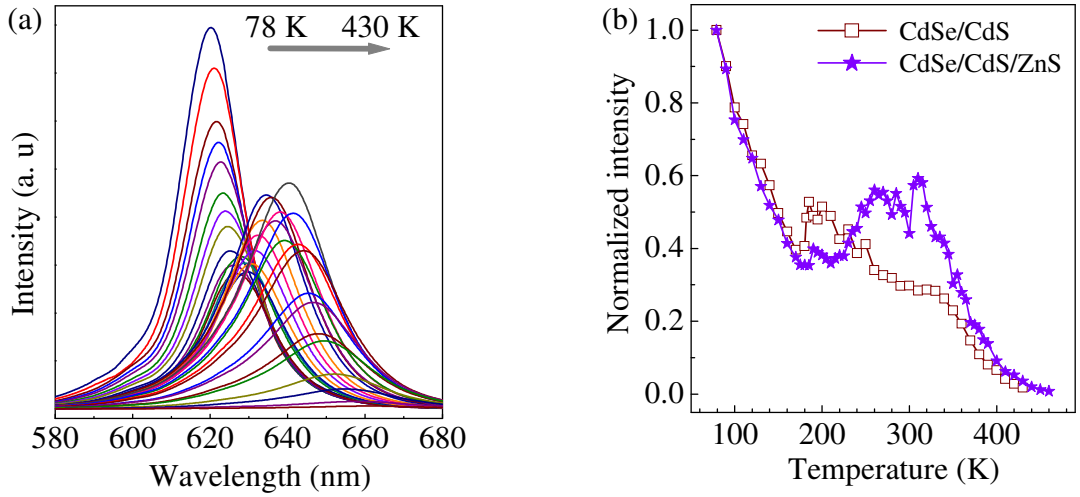


Fig. 4. PL spectra (a) and the emission intensity (b) of CdSe/CdS/ZnS nanostructures as a function of temperature. The temperature dependence of the luminescence intensity of CdSe/CdS nanostructures is inserted in Fig. 4(b) for comparison

4. Conclusions

In summary, the CdSe/CdS core/shell nanostructures with the shell thicknesses of 2 and 4 ML were synthesized by chemical method in octadecene. The PL spectra of CdSe cores and CdSe/CdS nanostructures have been comparatively investigated in the temperature range of 79-430 K. The temperature dependence of the emisson energy is well described by Varshni expression and similar for both CdSe cores and CdSe/CdS nanostructures with the different shell thicknesses. As the shell thickness increases, the luminescence peak redshifts due to the leakage of the exciton into the thicker CdS shell. The energy shift with temperature is due to the temperature-dependent bandgap shringkage of the CdSe, while the confinement energies for the carries are not dependent on the sample temperature.

The LTAQ of CdSe/CdS nanostructures was observed clearly in the temperature range of 180-350 K and explained by the interface relaxation in CdSe/CdS nanostructures. The LTAQ was also observed for CdSe/CdS/ZnS core/shell/shell nanostructures and occurs strongly at higher temperatures in comparison with CdSe/CdS nanostructures. It is possible that the passivation of CdSe/CdS QDs by ZnS layer and the CdS/ZnS interface relaxation decreases the

carrier trappings activated at high temperatures. A weak recovery of the exciton luminescence of CdSe nanocrystals was observed at about 220 K and has been assigned to the interface effect between the CdSe core and outer thin disorder CdSe layer created from the unreacted precursors when the reaction mixture was cooled to room temperature.

Acknowledgement

This work was financially supported by the National Fundamental Research Foundation of Vietnam and by the Institute of Materials Science, Vietnamese Academy of Science and Technology

References

1. A.P. Alivisatos, J. Phys. Chem. **100**, 13226 (1996).
2. M. Gao, C. Lesser, S. Kristein, H. Mohwald, A.L. Rogach, and H. Weller, J. Appl. Phys. **87**, 2297 (2000).
3. V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, S. Xu, J.A. Hollingsworth, C.A. Leatherdale, H.J. Eisler, and M.G. Bawendi, Science **290**, 314 (2000).
4. D. Gerion, F. Pinaud, S.C. Williams, W.J. Warak, D. Zanchet, S. Weiss, and A.P. Alivisatos, J. Phys. Chem. B **105**, 8861 (2001).
5. J. Li, Y.A. Wang, W. Guo, J.C. Keay, T.D. Mishima, M.B. Johnson, and X. Peng, J. Am. Chem. Soc. **125**, 12567 (2003).
6. D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller, Nano Lett. **1**, 207 (2001).
7. Y-h. Wu, K. Arai, and T. Yao, Phys. Rev. B **53**, R10485 (1996).
8. D. Valerini, A. Cretí, M. Lomascolo, L. Manna, R. Cingolani, and M. Anni, Phys. Rev. B **71**, 235409 (2005).
9. J.C. Kim, H. Rho, L.M. Smith, H.E. Jackson, S. Lee, M. Dobrowolska, and J.K. Furdyna, Appl. Phys. Lett. **75**, 214 (1999).
10. S.F. Wuister, A. van Houselt, C. de Mello Donega, D. Vanmaekelberg, and A. Meijerink, Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 3029 (2004).
11. S.F. Wuister, C. de Mello Donega, and A. Meijerink, J. Am. Chem. Soc. **126**, 10397 (2004).
12. Le Ba Hai, Nguyen Xuan Nghia, Pham Thu Nga, Vu Duc Chinh, Nguyen Thi Thu Trang, Vu Thi Hong Hanh, Advance in Natural Sciences, **8**, 295 (2007).
13. D.V. Talapin, I. Mekis, S. Goltzinger, A. Kornowski, O. Benson, and H. Weller, J. Phys. Chem. B **108**, 18826 (2004).
14 Y.P. Varshni, Physica **34**, 149 (1967).
15. Y. Terai, S. Kuroda, K. Takita, T. Okuno, and Y. Masumoto, Appl. Phys. Lett. **73**, 3737 (1998).
16. P.T.K. Chin, C.M. Donega, S.S. Bavel, S.C.J. Meskers, N.A.J.M. Sommerdijk, and R.A.J. Janssen, J. Am. Chem. Soc. **129**, 14880 (2007).
17. L.B. Hai, N.X. Nghia, P.T. Nga, V.D. Chinh, N.T.T. Trang, and V.T.H. Hanh, Journal of Experimental Nanoscience (2008), *In press*.

HIGH LUMINESCENCE EFFICIENCY CdTe QUANTUM DOTS SYNTHESIZED IN AQUEOUS SOLUTION

Pham Song Toan[a], Trinh Duc Thien[a,b], Dang Diep Minh Tan[a,c], Do Xuan Thanh[a], and Nguyen Quang Liem[a]

[a)] Institute of Materials Science, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam
[b)] Hanoi National University of Education, 136 Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi, Vietnam
[c)] University of Tra Vinh, Tra Vinh, Vietnam
E-mail: liemnq@ims.vast.ac.vn or songtoanpham@yahoo.com

Abstract. This article presents the results of the systematical study about the role of various experimental parameters in the synthesis of CdTe quantum dots in aqueous solution: the Cd-to-Te and Cd-to-MPA (3-mercaptopropionic acid) molar ratios, pH of the reaction solution, and the reaction/growth temperature. With optimal parameters, the high quality CdTe quantum dots were nucleated directly in aqueous media in the presence of MPA at room temperature and then were grown at 100–120 ^{0}C for several minutes to hours to reach desired sizes (in a few nanometers). The synthesized CdTe quantum dots emit strongly photoluminescence in the 520–650 nm range. In addition, the CdTe/CdS core/shell structures were synthesized to have the better luminescence quantum yield of the CdTe core and to improve the stability to irradiation and oxidation of the QDs as well.

Keywords: *Quantum dots, aqueous, photoluminescence, CdTe, core/shell structure.*

1. Introduction

Nowadays, colloidal semiconductor nanocrystals (NCs), known as quantum dots (QDs), have a lot of applications which are based on the unique size-dependent properties of the nano-materials. Among semiconductor nanocrystals, CdTe QDs are the subject of many investigations. One of the most expected characteristics of these QDs is the high luminescence efficiency, which can find applications in solid-state lighting, display, optic communications, sensor, as well as biological labeling and detection.

Many references have been proved that the hot-injection of the Cd and the Te, Se precursors in organic solution, typically trioctylphosphine oxide (TOPO), hexadecylamine (HDA) or octadecene (ODE)…, can make very good quality CdTe and CdSe QDs. These QDs have narrow full width at half maximum (FWHM), high luminescence quantum yield (~80-85%) and are soluble in nonpolar solvents such as n-hexane [1]... However, most of the bio-labeling applications require hydrophilic QDs. Therefore, the exchange of the ligand of hydrophobic QDs to hydrophilic QDs is necessary to obtain the water-soluble QDs. Unfortunately, this method needs expensive chemicals and rigorous process, and in some cases, the luminescence efficiency of the QDs can be reduced. Another way is preparing them directly in aqueous phase. Using popular chemicals like cadmium bromide, 3-mecaptopropionic acid (MPA), tellurium powder and sodium borohydride... the cost of productions can be decreased. Moreover, this method is simpler, less toxic and more bio-compatible than hot-inject organometallic ones [3,4]. Especially, this synthesis in aqueous phase has ability to manufacture in a large quantity of high quality QDs.

It is well-known that the emission efficiency and the stability of QDs depend strongly on their surface due to the high surface-to-volume ratio and the presence of the surface traps, unsaturated bond, etc [2]…To improve the quality of QDs, it is necessary to passivate both anionic and cationic dangling bonds of QDs by an inorganic shell made of materials which have the band gap larger than that of the core. For this reason, the CdS shell is chosen to coat the CdTe core.

There are many factors affecting the quality of final QDs such as the pH value of media, the molar ratios of chemical components or the annealing time… In our work, we find the technical parameters to obtain the highest quality CdTe nanocrystals and CdTe/CdS core-shell structures by determining the optimal synthesis conditions.

2. Experiment

2.1. Chemicals

Sodium borohydride ($NaBH_4$, 99%), tellurium powder (99.8%), cadmium bromide ($CdBr_2$, 99+ %), thiourea (97%), and 3-mercaptopropionic acid (MPA, 99%) were purchased from Aldrich. All chemicals were used without additional purification. Distilled water was used throughout.

2.2. Synthesis of CdTe core and CdTe/CdS core/shell QDs

The tellurium powder and $NaBH_4$ were loaded in a two-necked flask and air in the system was pumped off and replaced with N_2. Then, an amount of degassing water was added. The reaction mixture was put in ultrasonic generator for 30 min at 50-60^oC under the protection of N_2 to get a deep red clear solution via the reaction:

$$2\ NaBH_4 + Te + 2\ H_20 = NaHTe + NaBO_2 + 11/2\ H_2$$

The NaHTe solution obtained was cooled to room temperature for further use.

The pH level of mixture solution of $CdBr_2$ and MPA was adjusted by dropwise addition of 1.0 M NaOH solution with stirring. This solution was placed in a three-necked flask and was degassing. Under stirring, freshly prepared NaHTe solution was added into the Cd precursor solution at room temperature to obtain the CdTe nanocrystals in the presence of MPA.

In order to coat the CdS shell, the solution CdTe QDs with the excessive amount of thiourea was annealed at 120^oC for 5 minutes to stabilize their characteristic.... Due to the structural similarities between CdTe and CdS, the excess of Cd^{2+} ion in solution tend to combine with the S^{2-} ion released from thiourea at high temperature, thus the CdS shell was formed on the surface of CdTe nanoparticles.

The above approach is readily extended to gram-scale production and the production period can be usually finished in few hours.

3. Optimizing the production process

After systematic experiments, we clearly observe that samples' quality depends strongly on the pH and the Cd:Te:MPA ratio. To determine the optimal process by which we can synthesize the best QDs CdTe directly in aqueous phase, only one technical parameter was changed during each experiment while the others were remained unchanged. In the following, we present the influence of each parameter on the synthesis of the CdTe QDs.

3.1. The effect of pH value of solution

The pH value of solution is an important factor in aqueous synthesis [5,6]. After preparing some samples under different pH

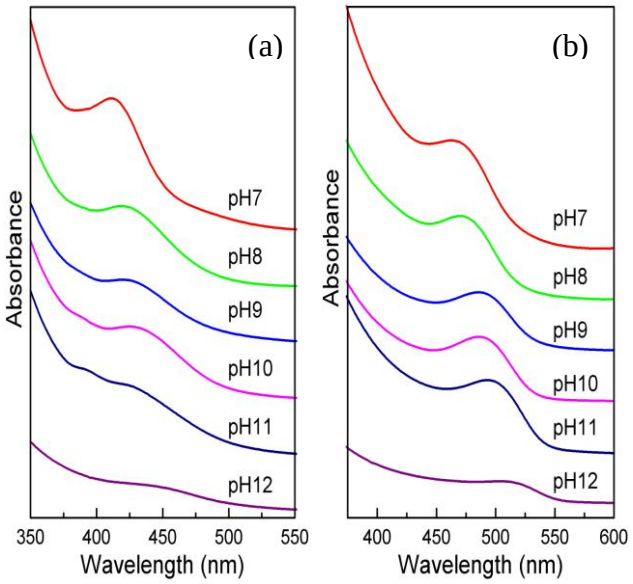


Figure 1: Absorbance of CdTe (Cd:Te:MPA = 1:0.2:1) in different pH-level media before (a) and after (b) annealing

solution, the better CdTe QDs can be fabricated in pH7 environment, which show sharper exciton peak position at 430nm with narrow FWHM (Fig. 1); that mean the higher quality of nuclei was form in very small size (about 3-4 nm in diameter). If pH level of solution was increase, the characters of CdTe nuclei would go to unexpected trends (Fig. 1a).

However, it is hard to stabilize the quality and characteristics of QDs for a long time at the room temperature, which is caused by the decay of MPA. For this reason, the QDs solution was added 1M NaOH solution to increase the pH to 8-10 to keep the QDs in colloidal phase.

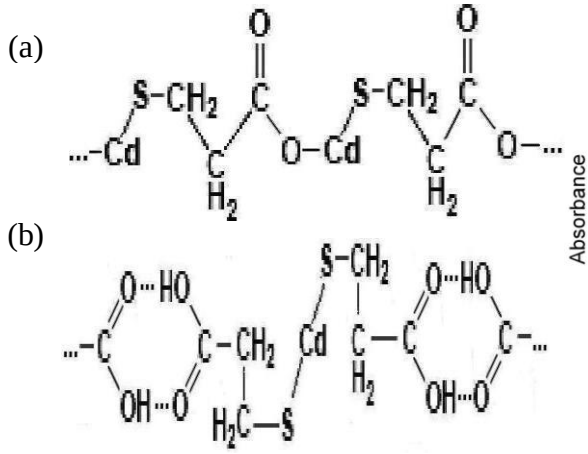


Figure 2: Two types of Cd-MPA complex

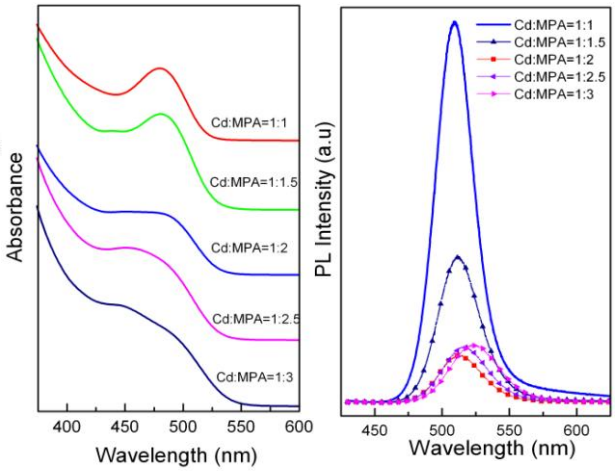


Figure 3: Absorbance and PL spectra of QDs CdTe (Cd:Te ratio of 1:1)

3.2. The effect of MPA ratio

MPA molecules play a significant role in the synthesis of CdTe QDs, which prevent the aggregation of these QDs and passivate their surface to protect them from the environment or oxidation. To study the contributions of MPA to the nucleation, some samples having different MPA-to-Cd ratio was synthesized. Base on their absorbance and PL spectra (Fig. 2), it is obviously that proficient Cd-to-MPA ratio for synthesis is about 1:1 to 1:1.5.

We believe that this result can be explained by two types of MPA-Cd complex (Fig. 3). Type (a) will dominate when Cd:MPA ratio is between 1:1 and 1:1.5 and type (b) will be the main Cd-MPA complex when this ratio is larger than 1:1.5.

Since the Cd tend to combine with S more than with O and the strong reaction between Cd and the HS function of MPA, it is more difficult to separate S-Cd-S bonds in type (b) than O-Cd-S bonds in type (a) precursor for generating CdTe monomer. That is why the Cd:MPA ratio of 1:1 to 1.5 is the best for the nucleation.

3.3. The effect of Cd-to-Te ratio

The Cd-to-Te ratio is the main factor which determines the concentration of QDs in the solution. When this ratio is changed, the sizes of QDs remain the same showed by absorbance peak positions at about 460-480 nm after annealing (Fig. 4). Only the size distribution and the concentration of QDs in solution were increased in direct ratio to the reacted Te molecules. If the Cd:Te ratio is larger than 1:1, the black precipitations which is attributed to the oxide of tellurium was formed. In addition, the excess of Cd molecules is required for further coating CdS, thus the amount of Te is always taken less than of the Cd molecule.

Using the optimal parameters studied above, the high quality CdTe QDs and CdTe/CdS core/shell structure can be synthesized with the design PL peak of 510 - 615 nm (Fig. 5 and Fig. 6) with narrow FWHM of 30-50 nm. The quantum yield of as-prepared QDs are about 40% by comparing the integrated emission of QDs samples in water with that of fluorescent dye, rhodamine 6G(in ethanol, QY = 95% with identical optical density.

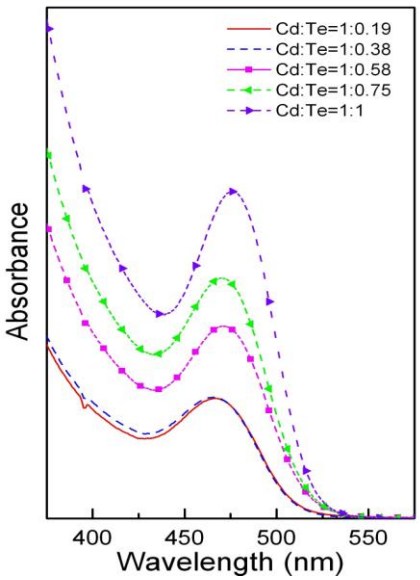


Figure 4: Absorbance of QDs CdTe (Cd:MPA =1:1) with different ratio of Cd:Te

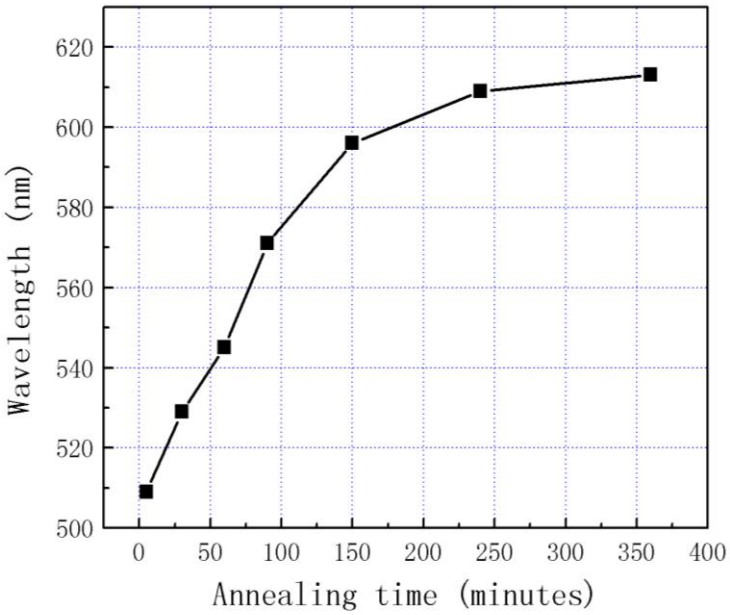


Figure 5: Temporal evolution of CdTe QDs at 120^{o}C

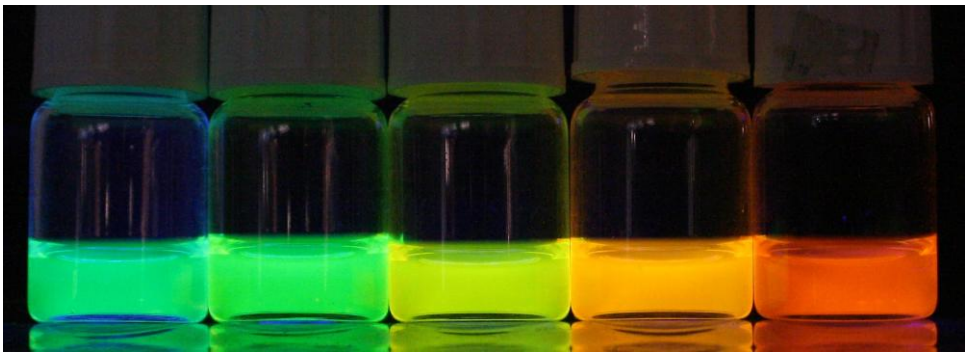


Figure 6: Photograph of CdTe samples under the irradiation of UV lamp

4. Conclusion

Base on the obtained result, the high PL quantum yield of CdTe QDs (up to 40%) can be produced in neutral media with molar ratio of Cd:Te:MPA of 1:1:1-1.5. After nucleation, these QDs solution was added an excessive amount of thiourea and then annealed at 120^{o}C to coat the CdS shell around CdTe NCs. Finally, 1M NaOH solution was dropwised to adjust pH value to 8-10 in order to keep CdTe QDs in colloidal phase.

This process is a low-cost, safe, simple method to synthesize CdTe NCs in large scale with designed PL peak positions. We hope that this synthesis could provide a large amount and stable source of CdTe QDs and CdTe/CdS core/shell structure for further applications and studies.

Acknowledgements

Authors thank Vietnam Academy of Science and Technology for financial supports.

References

1. Dmitri V. Talapin, *Experimental and theoretical studies on the formation of highly luminescent II-VI, III-V and core-shell semiconductor nanocrystals*. PhD thesis 2002.
2. Kortan A R, Hull R, Opila R L, Bawendi M G, Steigerwald M L, Carrol P J and Brus L E 1990 J. Am. Chem. Soc. 112 1327, "Nucleation and growth of cadmium selenide on zinc sulfide quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media"
3. Gaponik N, Talapin D V, Rogach A L, Hoppe K, Shevchenko E V, Kornowski A, Eychmuller A and Weller H 2002 J. Phys. Chem. B 106 7177, "Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes"
4. Zhang H, Wang L, Xiong H, Hu L, Yang B and Li W 2003 Adv. Mater 15 1712, "Hydrothermal Synthesis for High-Quality CdTe Nanocrystals"
5. Zhenyu Gu, Lei Zou, Zheng Fang, Weihong Zhu and Xinhua Zhong, Nanotechnology 19 (2008) 135604 (7pp). "One-pot synthesis of highly luminescent CdTe/CdS core/shell nanocrystals in aqueous phase".
6. Yan Liu, Qihui Shen, Dongdong Yu, Weiguang Shi, Jixue Li, Jianguang Zhou, and Xiaoyang Liu, Nanotechnology 19 (2008) 245601 (6pp). "A facile and green preparation of high-quality CdTe semiconductor nanocrystals at room temperature".

STUDYING STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF SnO2:Co

Duong Manh Toan, Pham Van Hai, Luc Huy Hoang, Nguyen Van Minh, Pham Anh Duc, Nguyen The Khoi and Nguyen Van Hung

Faculty of Physics, Hanoi National University of Education
136 Xuan-Thuy Rd, Cau-Giay, Hanoi, Vietnam

Abstract. The influence of annealing temperature and Co concentration on structure and magnetic properties of SnO_2 films synthesized by sol-gel method have been investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and PPMS techniques. The XRD results confirmed that the cassiterite phase structure of SnO_2 is maintained for SnO_2 doped with Co up to 4%. The SEM images showed a good homogeneity of the prepared films with average particles size of 30 nm. The particle size increases with increasing annealing temperature from 350 ^oC to 600^oC, and decreases with increasing the Co contents. $Sn_{1-x}Co_xO$ with $x \leq 1\%$ exhibits ferromagnetism behavior at room temperature and the saturated magnetization is found to be dependence on the concentration of Co.

***Key words**: SnO_2:Co, structure, Ferromagnetic.*

1. Introduction

As a wide band semiconductor (E_g ~ 3.6 eV at 300 K), tin dioxide (SnO_2) is a key functional material that has been used extensively for gas sensor, transparent conductor, and nanoelectronic device [1]. SnO_2, a chemically stable transparent oxide semiconductor with a band gap of ~3.6 eV, is an attractive system for a wide variety of practical applications. It has been shown that Co doping produces ferromagnetism in SnO_2, thus making it a promising ferromagnetic semiconductor at room temperature. This is a very important step in producing practically useful spintronic devices [2]. The presence of oxygen vacancies is crucial in producing the ferromagnetism in transition-metal-doped semiconductor oxides [3].

Nanoparticles of $Sn_{1-x}Co_xO_2$ (x = 0, 0.5, 1, 1.5, 3, 4, 5, 6, 8, 10%) were prepared by the wet chemical method from $CoCl_2.6H_2O$ and $SnCl_2.2H_2O$ as precursors [4]. In a typical preparation, $SnCl_2.2H_2O$, an appropriate amount of $CoC_{12}.6H_2O$, and NH_4OH were added and the precursors were stirred in air in several hours, during which time the Co^{2+}:SnO_2 powder formed. The precipitates were annealed at various temperatures (350, 450 and 600^{0}C) The physical properties of Co-doped SnO_2 powders were investigated by using x-ray diffractometer (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and PPMS measurements.

2. Experimental details

The samples were prepared by the chemical method following the schema on fig. 1

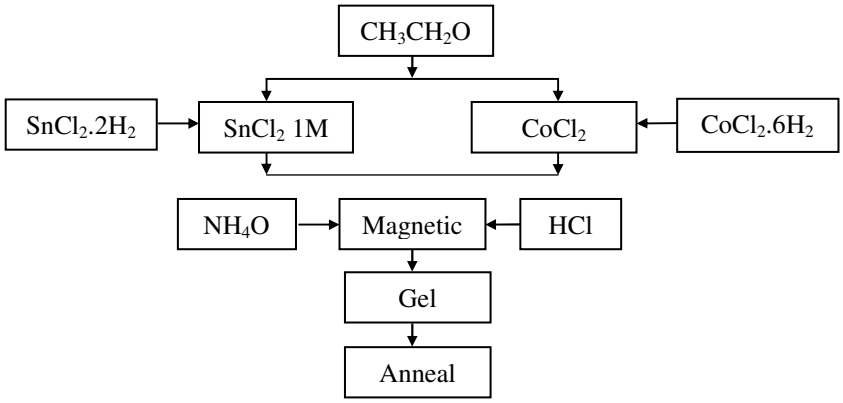


Fig 1. Schema of preparing nanoparticles of $Sn_{1-x}Co_xO_2$

Structural characterization was performed by means of X-ray diffraction using a diffractometer D5005 (Siemens) with Cu Kα radiation. Scanning electron microscopy (SEM) was operated using a JSM-5600 microscope. The magnetic properties of the obtained nanoparticles were investigated by a magnetic property measurement system-check PPMS 6000 (Quantum Design).

3. Results and discussion

3.1. X ray diffraction

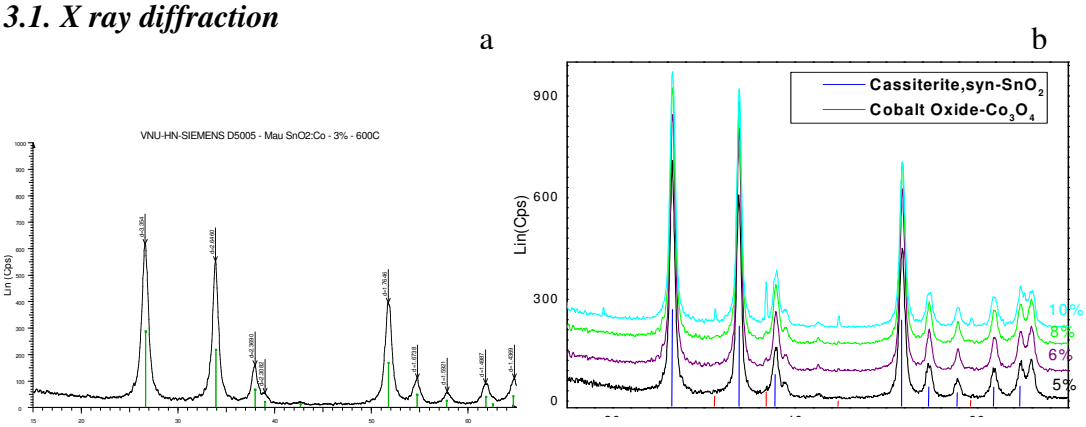


Fig.2 X-ray diffraction pattern of $Sn_{1-x}Co_xO_2$ powders with x=3% (a) and x = 5, 6, 8 and 10% (b)

The XRD patterns confirm that for x ≤ 4% there is only cassiterite phase of pure SnO_2 (Fig. 2a. They can be readily indexed to a pure rutile phase SnO_2 with lattice constants of a = b = 4,738 Å and c =3,187 Å. At high Co content (>4%) the peaks corresponding to Co_3O_4 phase appear at 2θ =36.70 (fig 2b).

3.2. SEM

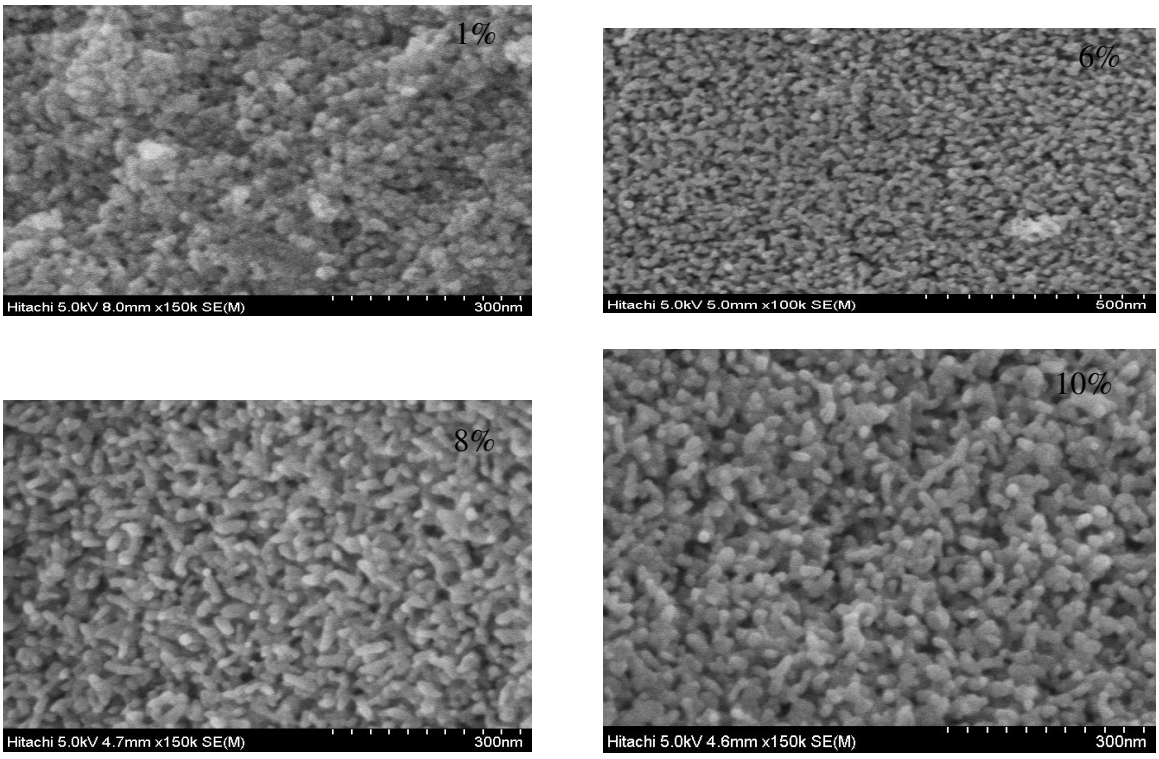


Fig 3. SEM of $Sn_{1-x}Co_xO_2$ powders with x = 1, 6, 8,

It can be seen from the Fig.3 that, the particle size increases with increasing the annealed temperature, and decreases with increasing the Co contents. The average particle size of samples annealed at 600^{o}C with x = 6; 8; 10 % is about 15-20 nm.

3.3.The magnetic properties

Typical VSM hysteresis loop taken at room temperature from cassiterite $Sn_{1-x}Co_xO_2$ sample is shown in Fig. 4

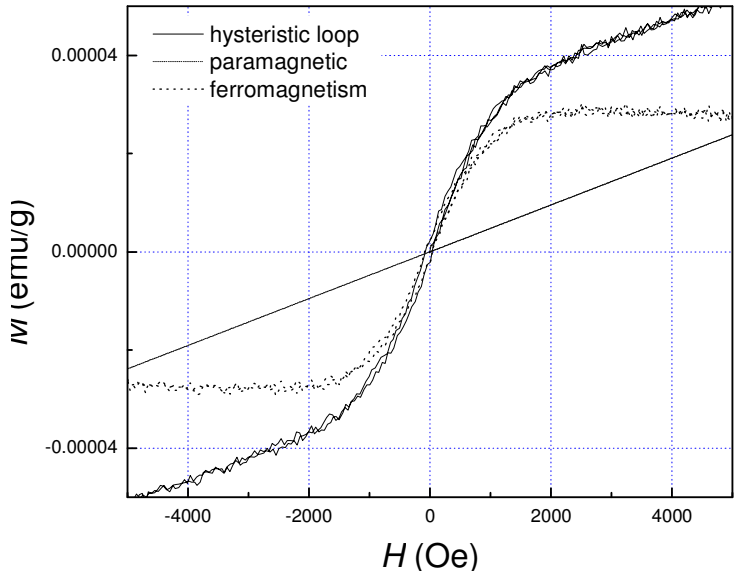


Fig. 4 Hysteresis loop of sample with x = 0.5% annealed at 600^{0}C at room

The hysteresis curve shows to be consisted of two parts related with ferromagnetism and paramagnetism behavious, respectively.

Because of that, the ferromagnetic behavior appears in the samples annealed at 600^{o}C with saturation magnetization about 3.10^{-5} emu/g and coercivity (H_c) of 60 Oe. The superparamagnetism dominates the magnetism of the powder samples annealed at 350^{o}C and at 450^{o}C.

Experiments with different annealing temperature of undoped SnO_2 yielded only diamagnetism (not shown), indicating that the ferromagnetism is indeed due to the Co^{2+} dopants. We propose that, the synthesis condition and Co content have the important role in the occurrence of room-temperature ferromagnetism. The origin of ferromagnetism is still unknown at this time. In further work, we will investigate the magnetization dependence on temperature in order to explain its origin.

4. Conclusion

In summary, (x = 0 - 0.1) were successfully synthesized using sol-gel method. Evidence for both substitutional and interstitial incorporation of Co were observed in the XRD. In samples with Co doping greater than 4%, there appear peaks corresponding to Co atoms, implying that the solubility of Co in SnO_2 is about 4%. Magnetic properties of SnO_2Co_x powders are strongly dependence on the Co contents and annealing temperature.

References

1. G. Ansari et al. Thin Solid Films 295 (1997) 271; M.J. Zheng et al. Chem. Mater. 13 (2001) 3859.
2. G. A. Prinz, Science 282, (1998) 1660; J. Magn. Magn. Mater. 200, (1999)57.

3. J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, and M. Venkatesan, Appl.Phys. Lett. 84, (2004) 1332.
4. J.Hays, A.Punnoose, R.Baldner, M.H.Engelhard, J.Peloquin, K.M.Reddy, Physical review B72, (2005) 07203.
5. P.S. Peercy and B. Morosin, Phys. Rev., B7 (1973) 2779.
6. J. Hays, A. Punnoose, R. Baldner, M. H. Engelhard, J. Peloquin, K. M. Reddy, Physical Review B 72, 2005, 075203, 1-7.
7. A. Bouaine, N. Brihi, G. Schmerber, C. Ulhaq Bouillet, S. Colis, A. Dinia, J. Phys. Chem., 2007, 111, 2924 - 2928.
8. S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofland, S. R. Shinde, S. N. Kale, V. N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J. R. Simpson, N. D. Browing, S. Das Sarma, H. D. Drew, R. L. Greene, T. Venkatesan, Physical Review Letters, 2003, 077205, 1-4.

GROWTH SINGLE CRYSTAL $Li_2B_4O_7$ AND THE KINETIC PARAMETERS OF THERMAL STIMULATION LUMINESCENCE

Bui The Huy, Vinh Hao, Huynh Ky Hanh, Doan Phan Thao Tien, Dinh Van Kinh, Ngo Van Tam, Vo Thi Thu Ha

Nhatrang Institute of Technology Research and Application, Vietnam
02 Hungvuong, Nhatrang, Vietnam; Email: buithehuy.nt@gmail.com

Abstract. The authors have primarily succeeded in the studying of the technology for growing single crystal $Li_2B_4O_7$ doped with Cu ions by Bridgman technique. The block single crystal have dimension Φ20 mm x L35 mm. The kinetic parameters of thermal stimulation luminescence were investigated by FGT method. This success opened out an opportunity in the radiotherapy to manufacture scintillators for neutron detection.
Keywords: *single crystal, kinetic parameter, FGT method, thermoluminescence*

1. Introduction

Lithium Tetraborate ($Li_2B_4O_7$, LBO) single crystals have attracted much attention of researchers for use in surface acoustic wave (SAW), bulk acoustic wave (BAW) devices and dosimeter in radiotherapy. LBO is considered to be a promising material for piezoelectric materials due to its high electromechanical coupling coefficient (k^2=1) and very low temperature coefficient of delay (TCD, 0 ppm/^{0}C) [1]. LBO materials have found application in neutron detection and nonlinear harmonic generation [2]. Initially, Lithium Tetraborate single crystals were grown by Czochralski method and subsequently both vertical and horizontal Bridgman methods were applied [3,4]. The LBO single crystals of lager size were grown by Bridgman [5].

Thermoluminescence (TL) phenomenon is a result of the stimulated radiative recombination of released electrons, initially trapped by some centers and defects in the material lattice after being exposed to a source of ionizing radiation. The studies of TL have revealed useful information on the properties of the various types of defects within insulator or semiconductors. Many TL glow curve has been determined and a variety of methods for analyzing TL glow curve has been developed. Several methods are applied to obtain the trap parameters of the glow peaks [6-9].

LBO single crystals doped Cu were grown in a graphite crucible by the Bridgman method at our laboratory. The FGT method has been applied for the investigation of the kinetic parameters of thermal stimulated luminescence as the order kinetics, energy of trap etc.

2. Fractional glow technique

The fractional glow technique (FGT) is known to be the most precise method for the investigation of the trap distribution spectrum in thermoluminescent material. This method first applied by Gobrecht and Hofmann (1966) was improved by taking into account the difference between the heating and cooling ratio in a cycle. The average energy of trap emptied in the i-th cycle E_i is described by :

$$E_i = E_{ih} + b_c(E_{ic}-E_{ih})/(b_c+b_h)$$

where E_{ih} is the energy estimated for the heating part of TL curve in i-th cycle, E_{ic} is the energy obtained for the cooling part of i-th cycle; b_h and b_c are the heating and cooling rates, respectively. One can present direct measurement results in the form of trap energy dependence on the maximum temperature in the cycle (called E(T)) and the dependence on the sum under the TL curve obtained for one cycle on the maximum temperature in this cycle (called the light sum L(T)). The trap occupation spectrum H(E) is taken as the sum over all H_i for which $E < Ei < E +\Delta E$, where:

$$H_i = \frac{L_i}{|E_i - E_{i-1}|}$$

Li is the sum under the TL curve obtained for i-th cycle, the so-called partial light sum. ΔE is the bar width of trap spectrum histogram.

3. Experimental

Single crystal of LBO:Cu was grown by the modified vertical Bridgman method. The electric furnace has two independent heating zones. The raw material was a polycrystalline disc of 99.99% purity. The raw material was charged into the graphite crucible after being doped Cu_2O 0.03 wt%. The inside diameter of the crucible is 20 mm and the length is 110 mm. The charge was melted in a nitrogen atmosphere. A seed crystal oriented to <110> direction with a dimension of 5 mm in diameter and 50 mm in length was placed at the bottom of the crucible.

An important parameter of the growth process is temperature gradient of the furnace system. It requires that the gradient should be from 15 to 20 ^{0}C/cm. The furnace was heated to 930 ^{0}C in both zone, the temperature gradient was reached to 17 ^{0}C/ cm.

The raw materials were melted for 10 hours and then the crucible was moving down with the rate of movement of 0.4- 0.8 mm/hour in 100 hours. The furnace was cooled with the rate of 20 ^{0}C/hour to room temperature. After the growth, the crucible was peeled off to get the crystal out of it.

4. Results and discussion

The crystal sample has cylinder shape with about 35 mm in length. The crystal is transparent but there are some bubbles in the out of surface of sample. The reason is the difference between heat transfer coefficients of graphite and the crystal. The block crystal is shown in Fig. 1.

The block crystal was cut perpendicular to the growth direction and polished to mirror finish. The crystal sample was measured by slice surface measurement method on the Injury Lawyers system at Shonan Institute of Technology. The measurements were carried out with the four sites 0, 90, 180 and 270 degree of cylinder slice-sample.

The crystal $Li_2B_4O_7$ belongs to tetragonal crystal system and consists of eight $Li_2O/2B_2O_3$ per unit cell. The lattice constants are a_0=9,479 A^o and c_0=10,280 A^o. The distance spacing d_{hkl} between neighboring lattice plane express an equation:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + (\frac{l}{c})^2}}$$

$$d_{110} = 6,7$$

Therefore, at the each site there were 3 measurements with the tilt angle 0, +7 and -7 degrees. Fig. 2 shows X-ray pattern of crystal at site 0 degree. It proves that the sample is single crystal. At the others sites, the results are same.

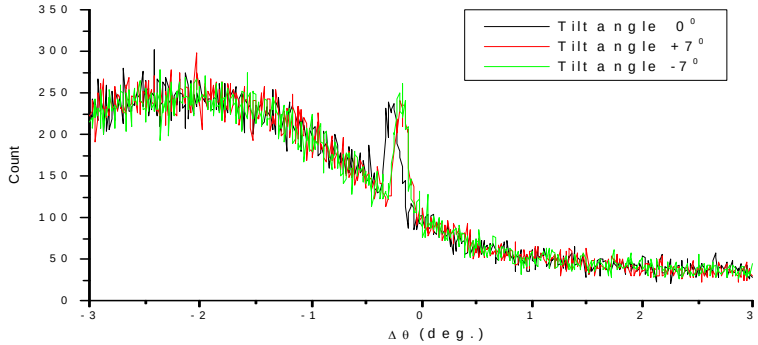


Fig. **2**. X-ray pattern of crystal of LBO:Cu crystal

The thermoluminescence glow curve was received from Harshaw Reader 3500 with the heating rate of 1 ^{0}C/sec as shown in Fig. 3. There are main peaks at 209 ^{0}C and a shoulder at 345 ^{0}C. The TL intensity of LBO:Cu crystal is equal to half of TL intensity of TLD-100 chip.

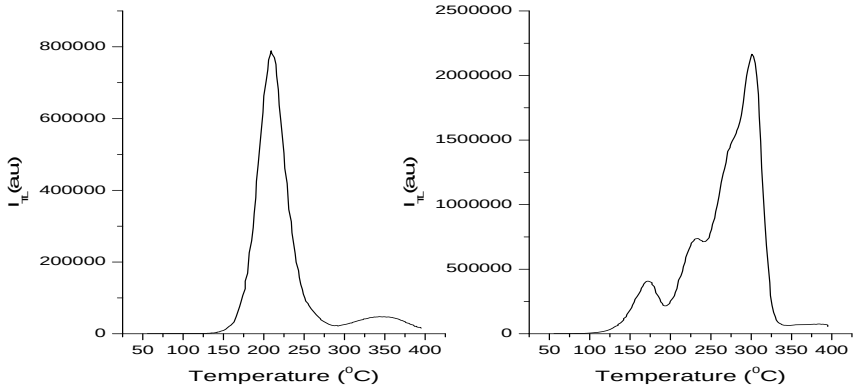


Fig. 3. TL glow curve of LBO:Cu crystal (left) and TLD-100 (right)

Copper involved into the crystal as the dopant, may exist in a form of Cu, Cu^+ and Cu^{2+} ions. The atomic-ionic radius for copper (1,35A^o) is less then that for lithium (1,45A^o), it is obvious that a certain part of the copper atoms may be occupy the lithium atoms positions. The copper ions also form the positively charge complexes with oxygen atom vacancies and other defects. Therefore, the carrier capture cross section increases resulting in the appearance of the maximan.

The crystal samples was measured the TL- 3D and shown in Fig. 4. The spectra show that there is a peak at around 375 nm and near 200 ^{0}C. This emission relate to the emission of Cu^+ ($3d^94s \rightarrow 3d^{10}$ radiative excitation transition). The peak 345 ^{0}C did not appear in the spectra because the measurement was performed in the long time, so the intensity of this peak was decreased and overlaped by blackbody signal.

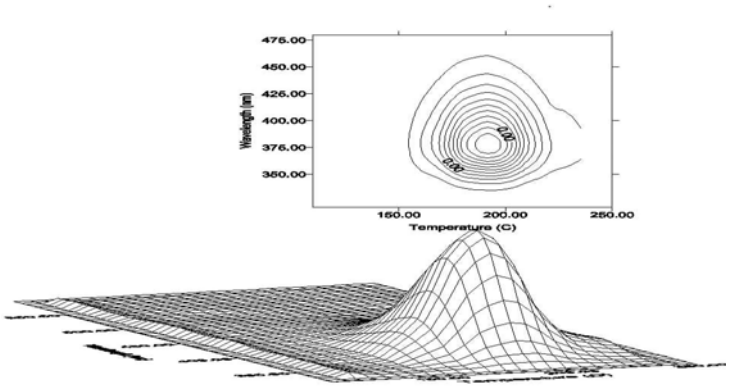


Fig. 4. TL-3D spectra of LBO:Cu crystal

There are a different position of peaks between in Fig.3 and Fig.4. The reason is accuracy of the temperature system of TL-3D home-made equipment.

Fig. 5 show the results of FGT method for LBO:Cu crystal sample.

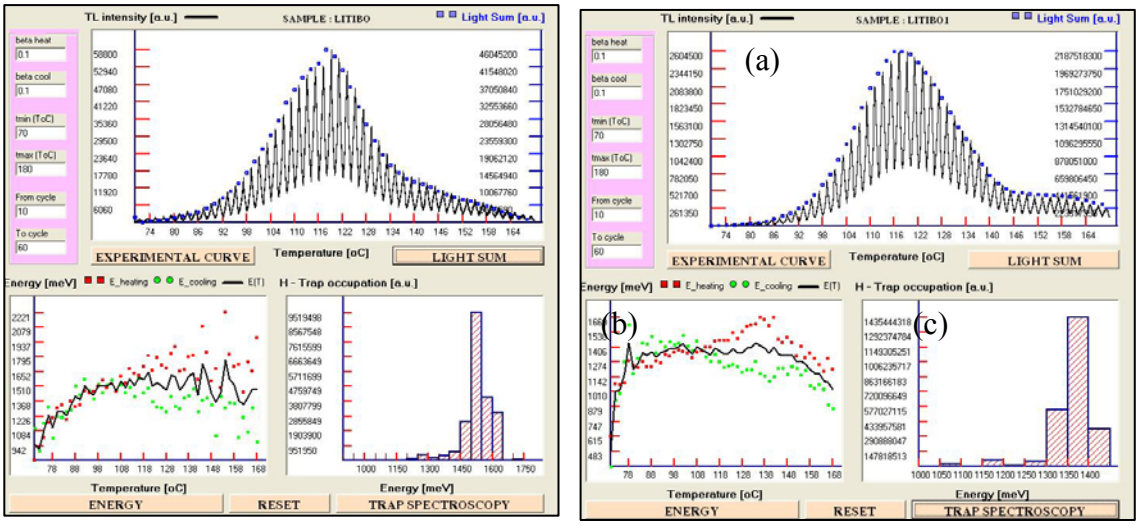


Fig. 5. The FGT results for LBO:Cu crystalwith fast growing (left), low growing (right)
(a)-The raw FGT curver and the light sum dependence on cycle number
(b)-The energy values for heating and cooling cycles.
(c)-50 meV energy step histogram of the density spectrum of trap energy calculated for the above results.

The average values of the depth of all traps were calculated by FGT technique. All FGT experiments were performed with the same heating rate 0.1°C/s and temperature was repeatedly increased by 12 ^{0}C and lowered by 10 ^{0}C (step 2 ^{0}C) starting at 70 ^{0}C, up to 180 ^{0}C. The whole procedure consists of about 50 heating-cooling cycles. The main peak appear at around 118 ^{0}C. This peak shifts to lower temperature in comparison with the result from Fig. 3 because the heating rate is low.

The sample with the fast and low growing are maximal distribution of the depth of all traps about 1.5 eV and 1.35 eV, respectively. The different of these results may be in the distribution of defects in the crystals. Theses results are according to result from different method, which are calculated from the formula $500/T_{max}$.

5. Conclusion

Single crystals of $Li_2B_4O_7$:Cu have been successful grown to a size of 20 mm in diameter and 35 mm in length by the Bridgman method. The emission of single crystal $Li_2B_4O_7$:Cu relate to Cu^+ (375 nm).

The FGT method can quickly estimate the distribution of all traps without initial parameters. The FGT method is reliable and accurate in evaluation of kinetic parameters of thermoluminescence curves.

These results open out an opportunity in the radiotherapy to manufacture single crystal scintillators for neutron detection.

Acknowledgments. *The authors wish to thank Prof. M. Ishii, Shonan Institute of Technology-Japan for his assistance in providing our laboratory with the Bridgman furnace as a gift. This work is supported in part by the Vietnamese Academy of Science and Technology.*

References

1. S.Trolier-McKinstry, L.E. Cross, Y. Yamashita, Piezoelectric Single crystal and Their Application, University Park, Pennsylvania (2004).
2. R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Uda, T. Fukuda, K. Yamanouchi, Appl. Phys. Lett. **70** (1997)
3. J. D. Garrett, M. Natarajan Iyer, J. E. Greedan, J. Crystal growth **41** (1977) 225
4. T. Katsumataa, H. Konouraa, H. Imagawaa, A. Konnob, K. Takeib, M. Shinoharab, K. Kanoc and K. Takahashi, J. Crystal growth **128** (1993) 924-928
5. N.Tsutsui, Y. Ino, K. Imai, N. Senguttuvan, M. Ishii, J.Crystal growth, **211** (2000) 271-275
6. M.S. Rasheedy, Physica B, **228** (1996) 342-344
7. J. Manam, S.K. Sharma, Radia. Phys. And Chem., **7** (2005) 423-427
8. F.O. Ogundare, F.A. Balogun, L.A. Hussain, Radia. Measu. **41** (2006) 892-896
9. M.S. Rasheedy, A.I.Abd-Elmageed, Jour. of Phys. and. Solids **68** (2007) 243-248

SPECTROSCOPIC EVALUATION OF GD^{3+} IONS IN LITHIUM TETRABORATE GLASS BY JUDD-OFELT THEORY.

Bui The Huy[a], Vu Xuan Quang[a] , Huynh Thi Ngoc Nga[b], Be Kim Giap[c]

[a)] Nhatrang Institute of Technology Research and Application, Vietnam
02 Hungvuong str., Nhatrang city, Vietnam
[b)] University of Dalat, Vietnam
[c)] Quanngbinh Training Collegue

Abstract: Evaluations of optical absorption spectra in UV-VIS band of Gd^{3+}ions in lithium tetraborate glasses were carried out by Judd-Ofelt (JO) theory. The JO intensity parameters Ω_λ (λ = 2,4,6) with gadolinium oxide concentrations of 3 and 5 mol% are 14.9 $x10^{-20}$ cm^2, 0 , 5.47 $x10^{-20}$ cm^2 and 17.4 $x10^{-20}$ cm^2, 0, 5.88 $x10^{-20}$ cm^2, respectively. These values were used to estimate radiative properties such as electric and magnetic dipoles (S_{ed} and S_{md}) line strengths, transition probabilities A_T, lifetime τ for the excited levels of Gd^{3+} ions.

***Keywords**: rare earth ions, absorption, Borate glass, Judd-Ofelt theory*

1. Introduction

Glasses doped with rare earth ions are of importance for the development of optical fibre, optical amplifier, laser…. Many investigations have been carried out in order to seek and improve new glass matrix, which contains rare earth ions. The characteristic absorption is influenced by the ligand surrounding rare earth ions [1]. Among rare earth ions, the spectroscopic properties of Gd^{3+} ions are less studied than those of other ions, although some studies on the optical properties of Gd^{3+} doped aqueous ions [2,3], glasses [4-5] and crystal [6] have been found.

In this paper, we present the absorption spectra of Gd^{3+} ions in Lithium Tetraborate $Li_2B_4O_7$ (LBO) glass. The Judd-Ofelt theory was used to predict radiative properties for the levels which are located in the region from 200 nm to about 600 nm. The radiative properties of 5 Gd^{3+} levels (in VIS region) were predicted.

2. Experimental

$Li_2B_4O_7$ powder (Merck) was used for preparation of glass samples. The powder was mixed with Gd_2O_3 of 99.9% purity (Johson Matthey Chemicals Ltd.) and then melted in an electric furnace at temperature 920 - 940^0C for about 30 minutes in a platinum crucible. After melting, the mixing was poured onto a high purity graphite mould. Finally, these glass samples were polished by a diamond powder.

Absorption spectra were recorded at room temperature on a spectrometer UV-VIS- JASCO Corp., V-550.

3. Theory

The f-f intensity model described in detail elsewhere [1-3] has been used. So that in this work only the most important formulas will be presented

3.1 *Oscillator strengths and Judd- Ofelt analysis*

The oscillator strengths P of the absorption bands could be determined experimentally from the area under the absorption band using following formula [1-3]:

$$P_{\exp} = 4.318\times10^{-9}\times\int\varepsilon(\nu)d\nu \qquad (1)$$

where ε is molar extinction coefficient at average energy, ν cm^{-1}.

The f-f intensity model of the JO theory gives the oscillator strength, P, of an electric dipole transition between two multiplets. Accordingly, the calculated oscillator strength from the initial state to an excited state is given by [7]

$$P = \left[8\pi^2 mc\nu/3h(2J+1)\right]\left[(n^2+2)^2/9n\right]\sum_{\lambda=2,4,6}\Omega_\lambda(\Psi J\,\|U^\lambda\|\,\psi' J') \quad (2)$$

$$Pmd = \frac{\pi\hbar}{3mc}\nu n\frac{1}{2J+1}\sum_{M,M'}\left|\left\langle JM\left|\vec{L}+2\vec{S}\right|\right\rangle J'M'\right|^2 \qquad (2a)$$

where m is a mass of the electron, c - velocity of light in vacuum, h - Plank's constant, n - refractive index of the medium, J - total angular momentum of the initial state, ν - mean energy of the transition in cm^{-1} and Ω_λ (λ=2,4,6) - JO intensity parameters and $\|U^\lambda\|$ - squared doubly reduced matrix elements of the unit tensor operator of the rank λ=2,4 and 6, which are calculated from the intermediate coupling approximation for a transition ψJ → ψ'J'. By using Eq. (1), the oscillator strength of the various observed transitions are evaluated. Next step, through Eq. (2) to determine Ω_λ parameters by a standard least-squares fitting method. Finally, the theoretical oscillator strengths, P_{cal}, are determined by using Eq. (2) and Ω_λ.

3.2 *Radiative transition rate*

From the measured oscillator strength for the excited initial transitions, we can estimate the radiative transition rate, which is reciprocal to lifetime of the excited state. The electric S_{ed} and magnetic S_{md} dipole strengths are calculated from the formula [8]:

$$S_{ed} = e^2\sum_{\lambda=2,4,6}\Omega_\lambda\left(\Psi J\,\|U^\lambda\|\,\Psi' J'\right)^2 \qquad (3)$$

$$S_{md} = (e^2h^2/16\pi^2m^2c^2)(\Psi J\,\|L+2S\|\,\Psi' J')^2 \qquad (4)$$

The radiative transition probability A for a ψJ → ψ'J' transition is given by

$$\frac{1}{\tau_R} = A(\Psi J,\Psi J') = \frac{64\pi^4\upsilon^3}{3h(2J+1)}\left[\frac{n(n^2+2)^2}{9}S_{ed}+n^3S_{md}\right] \qquad (5)$$

Total spontanneous emission probability A_T is related to the τ_R as.

$$A_T = \sum_{\Psi' J'}A(\Psi J,\Psi' J') \qquad (6)$$

4. Results and discussion

The absorption spectra of Gd^{3+} doped $Li_2B_4O_7$ glass for the region of 200-500 nm are shown in Fig.1

For the absorption spectra there exist the transitions from initial state $^8S_{7/2}$ to ^6P, ^6I, ^6D. The $^8S \rightarrow {}^6P$ transitions appeared in the spectral range 310- 330 nm, $^8S \rightarrow {}^6I$ in 270 – 290 nm and $^8S \rightarrow {}^6D$ in 250- 265 nm ranges.

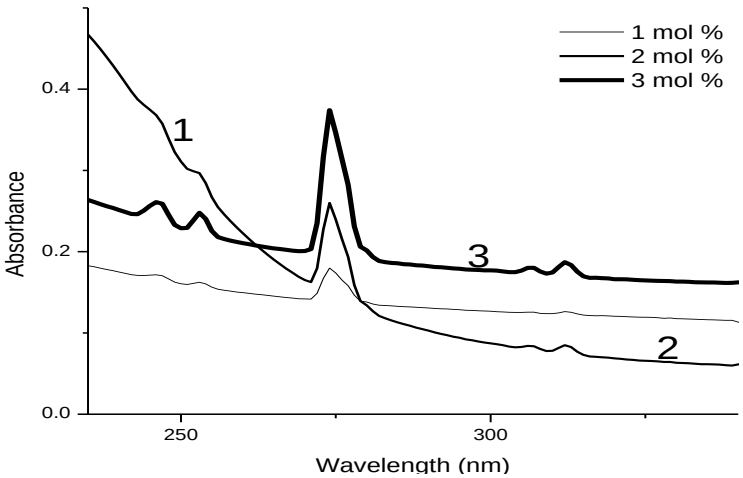


Fig.1. Absorption spectra of Gd^{3+}-doped $Li_2B_4O_7$ glass

Table 1: Energies of the observed band for Gd^{3+}-doped $Li_2B_4O_7$ glass

Transition from $^8S_{7/2}$	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
$^6P_{7/2}$	312	32017
$^6P_{5/2}$	306	32620
$^6I_{9/2}$, $^6I_{17/2}$, $I_{11/2}$	274	36401
$^6D_{7/2}$, $^6D_{1/2}$	253	39467
$^6D_{3/2}$, $^6D_{5/2}$	246	40598

The Fig. 1 shows that the shape and energies of the peaks are not changed, while the intensities changed with different concentrations of Gd^{3+} in the host matrix. The strongest absorption peak was at 287 nm, matched with ^6I transition. The ^6P and ^6D transitions are weak.

The experimental oscillator strength P_{exp} of each of observed transitions is determined using formula (1). The experimental oscillator strength includes the magnetic dipole P_{md} and electric dipole P_{ed} . The P_{ed}(cal.) were calculated by formula (2) with the doubly reduced matrix elements of the unit tensor operator of Carnal [2] and P_{md} (cal.) from formula (2a) with $\vec{L} + 2\vec{S}$ of Detrio [4]. With Gd^{3+} concentration of 3 and 5 mol%, the calculated and experimental oscillator strengths were obtained and presented in table 2 and 3, respectively.

We noticed that electric dipole transition from $^8S_{7/2}$ to the ^6P and ^6D states are dominated by the Ω_2 parameters, while those to the ^6I states are dominated by the Ω_6 ones.

Table 2. Measured and calculated oscillator strength for the 3 mol% Gd^{3+}- doped LBO glass

Excited level	P_{exp}	$P_{md}^{cal.}$	$P_{ed}^{exp.}$	$P_{ed}^{cal.}$
$^6P_{7/2}$	1.86E-07	7.44E-08	1.11E-07	1.01E-07
$^6P_{5/2}$	7.78E-08	4.20E-08	3.58E-08	4.11E-08
$^6I_{9/2}$, $^6I_{17/2}$, $^6I_{11/2}$	4.25E-06	0	4.25E-06	4.25E-06
$^6D_{7/2}$,$^6D_{1/2}$	3.97E-07	7.75E-09	3.90E-07	5.47E-07
$^6D_{3/2}$, $^6D_{5/2}$	5.62E-07	4.08E-09	5.58E-07	4.22E-07

Table 3. Measured and calculated oscillator strength for the 5 mol% Gd^{3+}- doped LBO glass

Excited level	P_{exp}	P_{md}^{cal}	P_{ed}^{exp}	P_{ed}^{cal}
$^6P_{7/2}$	2.20E-07	7.44E-08	1.46E-07	1.18E-07
$^6P_{5/2}$	8.64E-08	4.20E-08	4.44E-08	4.80E-08
$^6I_{9/2}$, $^6I_{17/2,}$ $^6I_{11/2}$	4.57E-06	0	4.57E-06	4.57E-06
$^6D_{7/2}$,$^6D_{1/2}$	4.06E-07	7.75E-09	3.98E-07	6.38E-07
$^6D_{3/2}$, $^6D_{5/2}$	5.96E-07	4.08E-09	5.92E-07	4.93E-07

The intensity parameters Ω_λ were determined by a standard least-squares fitting method. The results were shown in table 4.

Table 4. Judd-Ofelt parameters (Ω_λ x $10^{-20}cm^2$) for Gd^{3+}-doped LBO glass

Gd concentration	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Remark
Gd^{3+}(3mol%)	14,9		5.47	$\Omega_2 > \Omega_6$
Gd^{3+}(5mol%)	17.4		5.88	$\Omega_2 > \Omega_6$

In order to investigate the sensitive of the transitions when the host matrix was changed, the LiB_3O_5 (LTO) glasses doped Gd^{3+} with the same concentrations were investigated. The intensity parameters Ω_λ were shown in table 5.

Table 5. Judd-Ofelt parameters (Ω_λ x $10^{-20}cm^2$) for Gd^{3+}-doped LTO glass

Gd concentration	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Remark
Gd^{3+}(3mol%)	12,7		4.43	$\Omega_2 > \Omega_6$
Gd^{3+}(5mol%)	15,9		5.30	$\Omega_2 > \Omega_6$

The calculated and experimental oscillator strengths for LiB_3O_5 glasses were obtained and presented in table 6 and 7, respectively.

Table 6. Measured and calculated oscillator strength for the 3 mol% Gd^{3+}- doped LTO glass

Excited level	P_{exp}	$P_{md}^{cal.}$	$P_{ed}^{exp.}$	$P_{ed}^{cal.}$
$^6P_{7/2}$	1.68E-07	7.44E-08	9.41E-08	8.59E-08
$^6P_{5/2}$	7.04E-08	4.20E-08	2.84E-08	3.50E-08
$^6I_{9/2}$, $^6I_{17/2}$, $^6I_{11/2}$	3.44E-06	0	3.44E-06	3.44E-06
$^6D_{7/2}$,$^6D_{1/2}$	3.33E-07	7.75E-09	3.25E-07	4.66E-07
$^6D_{3/2}$, $^6D_{5/2}$	5.01E-07	4.08E-09	4.97E-07	3.60E-07

Table 7. Measured and calculated oscillator strength for the 5 mol%Gd^{3+}- doped LTO glass

Excited level	P_{exp}	$P_{md}^{cal.}$	$P_{ed}^{exp.}$	$P_{ed}^{cal.}$
$^6P_{7/2}$	2.07E-07	7.44E-08	1.33E-07	1.08E-07
$^6P_{5/2}$	7.92E-08	4.20E-08	3.72E-08	4.38E-08
$^6I_{9/2}$, $^6I_{17/2}$, $^6I_{11/2}$	4.12E-06	0	4.12E-06	4.12E-06
$^6D_{7/2}$,$^6D_{1/2}$	4.10E-07	7.75E-09	4.03E-07	5.83E-07
$^6D_{3/2}$, $^6D_{5/2}$	5.53E-07	4.08E-09	5.49E-07	4.50E-07

The results form table 4 and table 5 show that the value of the Ω_2 were changed when the host matrix was changed. The value $\Omega_2 > \Omega_6$ prove that the chemical bonds are substantial covalent character. . The Ω_6 parameter is related to the rigidity of the medium in which lanthanide ions were embedded and considered as an indicator of viscosity. As concentration of Gd ions increases, the effect of medium decreases and Ω_6 increase.

The comparisons between experimental and calculated values of oscillator strength for all observed transitions of LBO glass were illustrated in the fig. 2. The agreement is quite good.

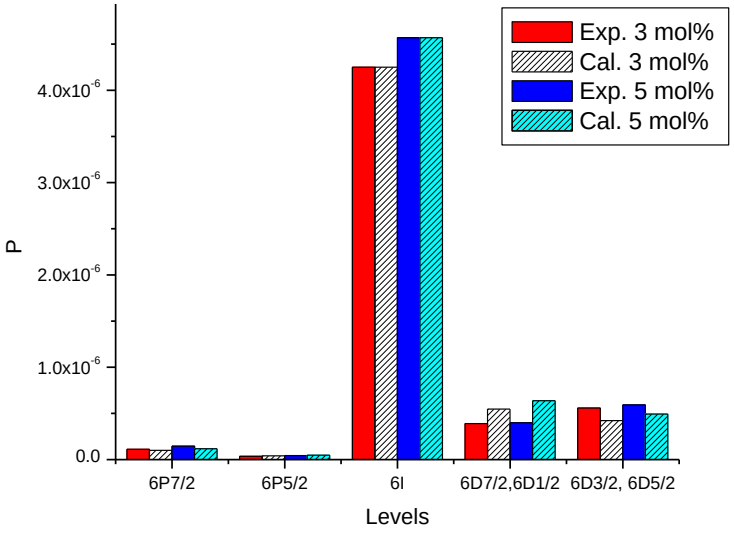


Fig. 2. Comparision between experimental and calculated values of oscillatorstrength of LBO glass

The electric dipole and magnetic dipole strengths (S_{ed} and S_{md}), transition probabilities A_T, lifetime τ for the $^6P_{7/2}$ transition of the Gd^{3+}-doped lithium tetraborate glasses with Gd^{3+} concentration of 3 and 5 mol% were shown in table 8..

Table 8. The values of S_{ed}, S_{md}, transition probabilities A and lifetime of $^6P_{7/2}$.

Level	S_{ed}	S_{md}	$A_{md}(s^{-1})$	$A_{ed}(s^{-1})$	$A(s^{-1})$	$\tau(ms)$
$^6P_{7/2}$ (3 mol %)	3.44E-41	4.477E-41	282.42	126.2	440.81	2.45
$^6P_{7/2}$ (5 mol %)	4.01E-41	5.17E-41	282.42	147.38	472.15	2.32

5. Conclusions

The study presents the spectroscopic evaluation of Gd^{3+} doped Li_2BO_7 glasses. The results derived from the absorption spectral data show that the experimental results were in good agreement with the calculated data by Judd-Ofelt theory. The value $\Omega_2 > \Omega_6$ prove that the chemical bonds are substantial covalent character. The transition $^6P_{7/2}$ is hypersensitive transition but with the host matrix Li_2O-B_2O_3 this transition does not clearly shown.

Although the vibration intensity in the glass is weaker than in the crystal but with the Lithium tetraborate doped Gd^{3+} can be stronger, where the emission rate for transition $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ amount to 440 s^{-1}

References

1. C. Gorller-Walrand, K. Binemans, Spectral intensities of f-f transtions, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol. 25, Elsevier Science, 1998 (chapter 167)
2. W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, Electronic energy levels in the Trivalent Lanthanide Aquo ions, Jour. Chem. Phys. Vol.49 (1968) 4443-4446
3. W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanide and Actinidea in solution., Jour. Chem. Phys. Vol.49 (1968) 4412-4423
4. J. A. Detrio, Line Strengths for Gd^{3+} at a $C_{4\gamma}$ site in SrF_2, Phys. Rev. B. 4 (1971) pp. 1422-1427
5. S.M. Kacmarek, Cz. Koepke, M. Grinberg, A. Majchrowski, K. Wisniewski, M. Czuba, Optical properties of $Li_2B_4O_7$ glasses doped with rare-earths and transition metal ions, Proceedings of SPIE Vol. 4412 (2001) 389-395
6. G. Blasse, Laser excited spectroscopy of Gd^{3+} ions in crystalline and glass borate hosts with comparable composition, chapter in Luminescence of metal ions in the crystalline and in the glass phase (1982) 31-50
7. B.R. Judd, Optical Absorption intensities of Rare Earth Ions, Phys. Rev. 137 (1962) 750-761
8. A. Renuka Devi, C. K. Jayasankar, Optical properties of Nd^{3+} ions in lithium borate glasses, Materials Chemistry and Physics, 42 (1995) 106-119

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE PROPERTIES OF GREEN-EMISSION (La,Gd)PO_4:Tb^{3+} PHOSPHOR PREPARED BY SOL-GEL METHOD

Duong Thanh Tung[a], Bui Van Hao[b], Tran Ngoc Khiem[b], Le Anh Tuan[a]
Pham Thanh Huy[a,b], Pham Hong Duong[c]

[a)] Hanoi Advanced School of Science and Technology (HAST)
[b)] International Training Institute for Materials Science (ITIMS)
Hanoi University of Technology (HUT), No 1 Dai Co Viet Road, Hanoi, Vietnam
[c)] Intitute of Materials Science (IMS), Vietnam Academic of Science and Technology (VAST)
18 Hoang Quoc Viet Road, Hanoi, Vietnam

Abstract: Green-emission (La,Gd)PO_4:Tb^{3+} phosphors were synthesized by sol-gel method from metal nitrate aqueous, the citric acid, and the diamonihydrophosphat in the water-ethanol solvent. To obtain green-emission phosphors the gel was sintered at different temperatures. The X-ray diffraction studies reveal that the samples are amorphous at sintering temperatures below 600^0C and completely crystallized at 800^0C. Under UV excitation of a He-Cd laser with wavelength of 325 nm at room temperature, strong photoluminescence spectrum characterized by a four-peak structure was observed. The most intensive peak at ~ 543 nm can be identified as due to the $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ transition of the Tb^{3+} in the host matrix. The dependence of the emission intensity on the sintering temperature will be discussed.

Keywords: *(La,Gd)PO_4:Tb^{3+}, Sintering temperature, PL*

1. Introduction

Over the past years, phosphors based on phosphate host matrices have become the subject of great interest for an extensive investigation due to their wide applications in lighting and displays with a high quantum efficiency and stability at higher temperatures [1]. $LaPO_4$:Tb^{3+} has been considered as an excellent commercial green phosphor that has been widely applied in the development of fluorescent lamps, cathode ray tubes, field emission displays and plasma display panels.

C. Wu et. al [2] had an idea about the phenomenon in which the host absorption will be enhanced with the existence of Gd^{3+}. It is well known that the radius of Gd^{3+} is smaller than that of La^{3+} due to the lanthanide shrinkage . With the Gd^{3+} concentration increasing, the atomic volume becomes smaller, thus the distance between the Tb^{3+} and the PO_4^{3-} molecule will become shorter. According to Förster's theory for energy transfer [3], the efficiency of energy transfer between the PO_4^{3-} and Tb^{3+} molecule will be enhanced which leading to the emission of Tb^{3+} being improved.

Orthophosphate phosphors have prepared by solutions based on combinatorial chemistry method [4], solid-state reaction [5], precipitation method [7], hydrothermal reaction [2] and spray pyrolysis [6]. Sol-gel method was selected with some advantages: The step progresses were uniform, less toxic and lower sintering temperature compared to solid-state reaction and many others. Grain sizes of the powder are in the range of nanometer [8].

In this paper, we report on the synthesis of Tb-doped (La,Gd)PO_4 phosphor by sol-gel method with citric acid as chelating agent. The structural, surface morphological and the optical properties of the obtained phosphors are investigated and brought up for discussion.

2. Experimental

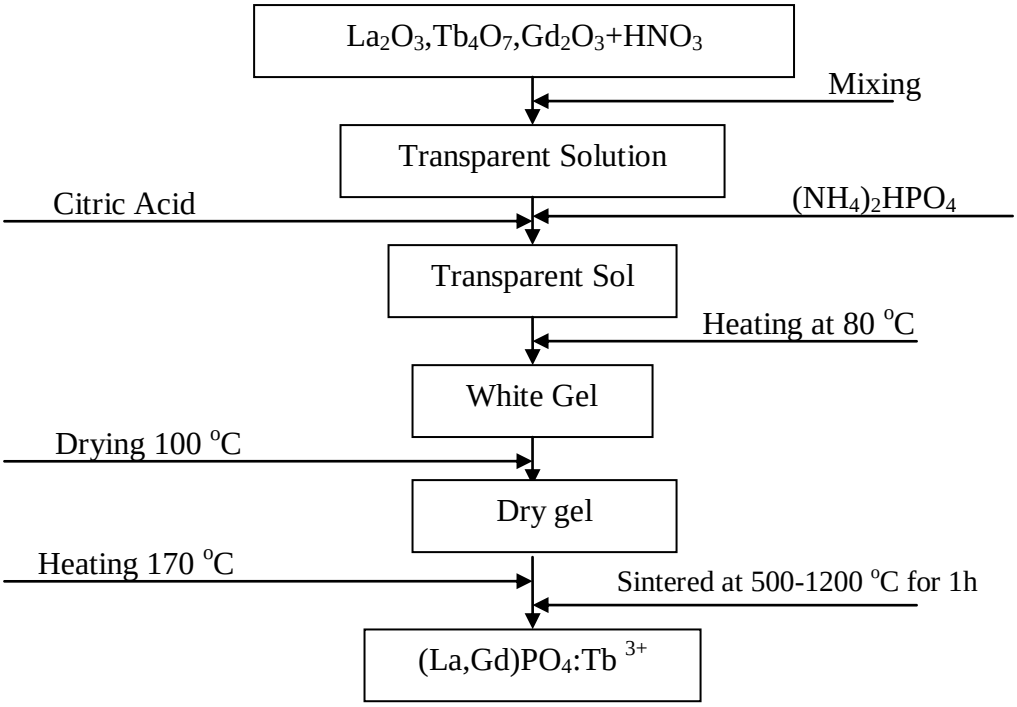


Fig. 1. The synthesis process for $(La,Gd)PO_4:Tb^{3+}$ by sol-gel method

Stoichiometric amount of La_2O_3 (99.99%), Tb_4O_7 (99.99%) and Gd_2O_3 with molar ratio (0.65 : 0.15 : 0.2) were dissolved in nitric acid. The transparent solution was mixed with a water-ethanol volume ratio (1:7) containing citric acid as chelating agent for the metal ions. The molar ratio of metal ions to citric acid was 1 : 2. The pH of the solution was adjusted to a low value with HNO_3 followed by the addition of stoichiometric amount $(NH_4)_2HPO_4$ (99%) [8]. The sol changes to white opaque which had been stirring and heating to evaporate water and established white viscous gel. After drying, the gel was heated to 170^0C and it turned to black color due to autofire reaction. Finally, the samples was annealed from 500 to 1200^0C to received white powders $(La,Gd)PO_4:Tb^{3+}$. The synthesis process of the $(La,Gd)PO_4:Tb^{3+}$ is shown in Fig. 1.

The effects of sintering temperature on the crystallization degree and the particles morphology were investigated by XRD (Siemens D5005) and FE-SEM (Hitachi S-4800). Emission spectra at room temperature were recorded on the Microspec 2300 spectrometer, excited by He-Cd laser.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the XRD patterns of the $(La,Gd)PO_4:Tb^{3+}$ powders sintered at 600, 700, and 900^0C. For the powder sintered below 600^0C, no diffraction peak is observed in the XRD pattern (not shown), indicating that the film remains amorphous at this stage. After sintering at 600 °C, some weak and broad peaks are present in the XRD pattern. With the increase of annealing temperature to 900^0C, the diffraction peaks become sharper and stronger due to the increase of the crystallinity and the growth of the crystallite size. From the literatures, it is known that orthophosphates based on rare-earth element display a variety of structures [9]. They are hexagonal, tetragonal and monoclinic modifications. On heating up to 900^0C, the sample formed monoclinic structrure with the lattice parameters were a = 0.6800 nm, b = 0.7035 nm, c = 0.6479 nm and $\beta = 103.5^0$.

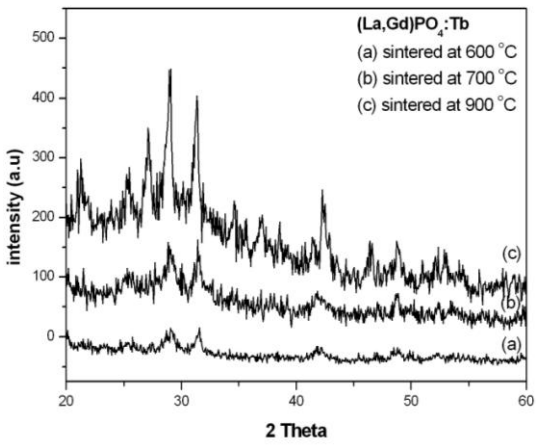


Fig. 2. XRD patterns of the $(La,Gd)PO_4:Tb^{3+}$ samples sintered at (a) 600^0C; (b) 700^0C; (c) 900^0C.

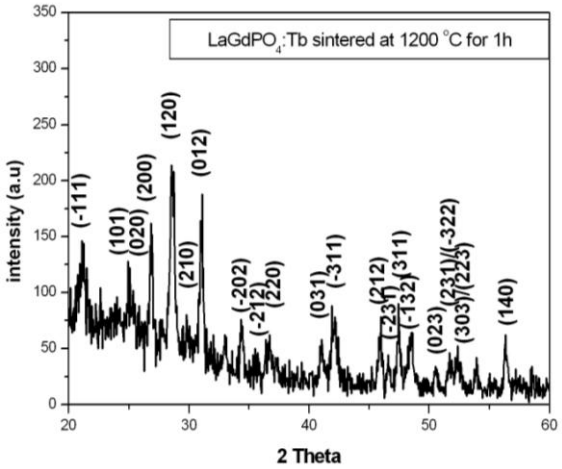


Fig. 3. XRD pattern of the $La_{0.65}Gd_{0.2}Tb_{0.15}PO_4$ powder sintered at 1200^0C.

Fig. 3 shows the XRD pattern of the $La_{0.65}Gd_{0.2}Tb_{0.15}PO_4$ powder samples annealed at 1200^0C. Several peaks at $2\Theta = 21.74^0$, 27.32^0, 28.92^0, 29.60^0, 46.5^0, 48.96^0 are present, which are due to the (231), (202), (200), (120), (221), (312) and (132) reflections of the crystalline lathanium phosphat, respectively. This is consistent with the no. 84-0600 of JCPDF date file.

Fig. 4. shows the FE-SEM micrograph of the $(La,Gd)PO_4$: Tb powder sintered at at 1000^0C for 1 hour. The particles with sizes ranging from 100 to 500 nm can be seen clearly from the FE-SEm image.

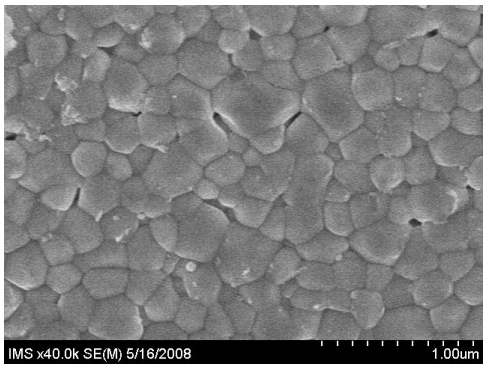
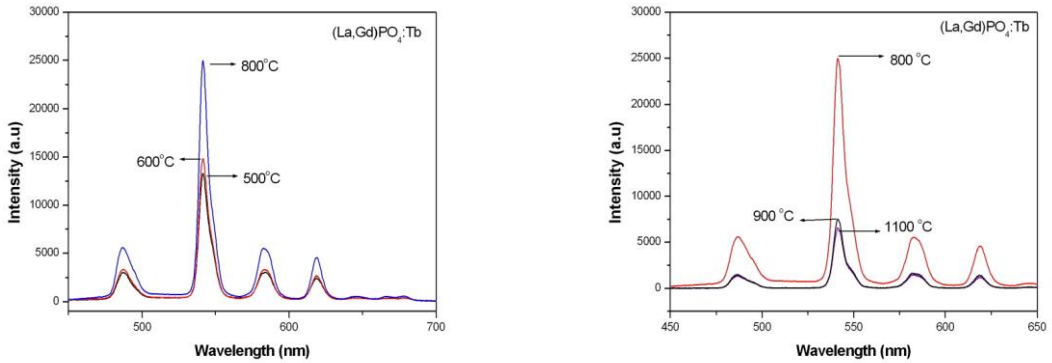


Fig.4. FE-SEM image of the $(La,Gd)PO_4$: Tb sample sintered at 1000^0C



(a) **(b)**

Fig. 5. PL spectra of the $La_{0.65}Gd_{0.2}Tb_{0.15}PO_4$ powders (a) sintered at 500, 700, 800^0C; (b) sintered at 800, 900 and 1100 ^{o}C.

Fig. 5 shows emission spectra of the $La_{0.65}Gd_{0.2}Tb_{0.15}PO_4$ powders sintered at different temperature from 500 to 1100^0C under He-Cd excitation of 325 nm at room temperature. The most intense emission peak of the $La_{0.65}Gd_{0.2}Tb_{0.15}PO_4$ powder located at 543 nm is assigned to the $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ transition of Tb^{3+}. The other peaks at 486, 584 and 619 nm are assigned to the $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ transition of Tb^{3+}, respectively. This observation is in good

agreement with the PL result previously reported for the (La,Gd)PO_4: Tb^{3+} [9]. The effect of sintering temperature on photoluminescent intensity is also shown in Fig. 5 (a) and (b). At first, the emission intensity increases with the increase of sintering temperature. The highest PL intensity obtained for the sample sintered at 800^0C for 1 hour. Higher sintering temperatures caused the decrease of emission intensity. In our opinion, the increase of the PL intensity when the sintering temperature increases from 500 to 800^0C can be explained as due to the better crystallization of the powders as already shown in XRD patterns. At higher sintering temperature, the particle tends to move in together and creating clusters. Thus, emission yield of the phosphor decreases.

4. Conclusion

Powder of the (La,Gd)PO_4:Tb^{3+} phosphors have been successfully prepared by a sol-gel process using the non toxic inorganic compounds as main precursors. XRD pattern showed a well-crystallized structure when the sample was sintered at 800 ^{o}C. The final product has the particle morphology with sizes in the range from 200 to 500 nm. Strong photoluminescence was observed from the sample sintered at 800 ^{o}C and showed the characteristic four-peak structure, which corresponding to the four main transitions of Tb^{3+} in the host matrix.

Acknowledgement

This work is supported by the Key National Research Program in Science and Technology KC.02.10/06-10.

Reference

1. Phosphor Handbook, Phosphor Research Society (Japan), CRC Press, Boca Raton, (1999).
2. Chunfang Wu and Yuhua Wang, Materials Letters 61, 2416–2418 (2007).
3. Th. Förster, Ann. Phys,2, 55(1948).
4. Kee-Sun Sohn, Jae Mun Lee II, Woon Jeon and Hee Dong Park, J. Electrochem. Soc,150,H182(2003).
5. R.P. Rao and J. Lumin,113, 271(2005).
6. Wuled Lenggoro, Bin Xia, Hiroaki Mizushima, Kikuo Okuyama and Naoto Kijima. Materials Letters, 50, 92–96(2001)..
7. Xueyan Wu, et al. Mater. Res. Bull, 37, 1531(2002).
8. M. Yu, J. Lin, J. Fu and Y.C. Han, Chemical Physics Letters, 371, 178–183(2003).
9. U. Rambabu, N.R. Munirathnam, T.L. Prakash and S. Buddhudu, Materials Chemistry and Physics, 78, 160–169(2002)

EFFECTS OF TIO_2-NANOPARTICLES ON OPTICAL PROPERTIES OF MEH - PPV + TIO_2 CONJUGATED POLYMER NANOCOMPOSITES

Nguyen Nang Dinh[a], Tran Thi Chung Thuy[b], Nguyen Kien Cuong[a], Nguyen Thang Long[a], Nguyen Minh Nam[a], Nguyen Duc Diep[a], Le Ha Chi[a], Tran Hong Nhung[c]

[a)]College of Technology, Vietnam National University in Hanoi, Vietnam
[b)]Thai Nguyen University of Education
[c)]Institute of Physics, VAST
E-mail: dinhnn@vnu.edu.vn

Abstract: Optical properties of TiO_2/MEH-PPV composites were studied based on different weight ratio of TiO_2 embedded in poly(2-methoxy, 5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene (MEH-PPV). The composites were prepared on ITO/glass substrates by spin-coating. The composite properties were characterized by alpha-step measurement, Raman, absorption and photoluminescence (PL) spectra. Results show that the amount of nc-TiO_2 particles and the drying vacuum procedures considerably affected both the absorption and PL spectra. The absorption and photoluminescence spectra of MEH-PPV polymer matrix, COM-2 (20 wt% TiO_2) nanocomposite films better show conjugated length, the order of molecular chains and delocalization of π-electrons. Therefor, 20 wt% TiO_2/MEH-PPV composite films with 150 nm thickness annealed at temperature of 130 ^{0}C and time of 1h were selected as electroluminescence-emitted polymer layers in OLED devices

Keywords*: Organic light-emitting diodes (OLEDs), nanocomposites, MEH-PPV, I-V characteristic, PL spectra, ITO.*

1. Introduction

Organic light-emitting diodes (OLEDs) based on conjugated polymer and nanoparticles have been widely studied for optoelectronic devices because their low-cost, light-weight, flexible configuration, large-luminescence area, and their simple-processing [1-3]. It is necessary for OLEDs to improve the light-emitting efficiency. It has known that the electrons have lower mobility due to higher mass weight of two carriers. This leads to the unbalance of holes and electrons injection, resulting in decreasing luminescent-emitting efficiency of OLEDs. Adding nanoparticles like titan oxide (TiO_2) into emitting polymer layer is the one of the approaches to enhance luminescent effectiveness for OLED [4,5]. In this case, nanoparticles play a role of p-type semiconductor, and conducting polymers as n-type similar to p-n heterojunction.

Absorption and photoluminescence spectra of the nanocomposites based on the uniformed dispersion of TiO_2 in the conducting polymer were changed, in comparision with those of the polymer matrix without adding TiO_2 nanoparticles. Almost studies revealed that photoluminescence quenching is usually coupled with the adding TiO_2 nanoparticles into conducting polymers due to the charge separation and transfer at interfaces of inorganic nanoparticles and polymer matrix of the composites [8-10]. It depend on the weight percentage of TiO_2 in the composites, the thickness of a composite layer as well as annealing conditions. The characteristic of the absorption and photoluminescence spectra could give information about polymer-chain directions, conjugated length and localization of π-electrons [4,5]. An increase in the full width half maximum (FWHM) of the PL spectra corresponding to zero-phonon emission and vibronic spacing energy of nanocomposites is attributed to an increase of polymer-chain directions and localization of π-electrons of the nanocomposites compared to those of the controlling samples (the sample made by polymers without any TiO_2 particles added). On the contrary, if FWHM of PL spectra corresponding to zero-phonon emission and vibronic spacing energy decreased, the polymer-chain directions and localization of π-electrons of the nanocomposites reduced. In addition, the absorption and photoluminescence peaks of

TiO_2/MEH-PPV shifted to the longer wavelength (red-shift) than those of the controlling samples. This shows that the conjugated length of polymer chains in the composite is longer than that of the controlling polymer. In the case of the peaks (mentioned above) shifted to the shorter wavelength (blue-shift), conjugated length of polymer chains decreased [4,5].

In this paper, we have reported the effects of embedded TiO_2 nanoparticles on optical properties of TiO_2/MEH-PPV nanocomposites spin-coated on the ITO/glass substrates using absorption, photoluminescence and Raman measurement.

2. Experiments

The solution of MEH-PPV were prepared by dissolving 2 mg MEH-PPV in 1ml xylene solvent. TiO_2 nanoparticles in 5 nm-diameter were dispersed in MEH-PPV solution with a weight ratio of 0, 10, 20, 40 and 50 wt%; COM-0, COM-1, COM-2, COM-3, COM-4, in short, respectively,. The compositions of TiO_2 / MEH-PPV samples are listed in table 1.

Table 1. The compositions of TiO_2 / MEH-PPV samples

Samples	*Weight of MEH-PPV (g)*	*Weight of TiO_2(g)*	*Weight of TiO_2 to MEH-PPV (wt%)*
COM-0	0.002	0	0
COM-1	0.002	0.0002	10
COM-2	0.002	0.0005	20
COM-3	0.002	0.0010	40
COM-4	0.002	0.002	50

The fine-distribution of TiO_2 in the MEH-PPV matrix was performed by using the ultrasonic irradiation, and casted onto the glass-surfaces and indium-tin-oxide (ITO) substrates (area A = 3.5 cm^2, thickness d = 150 nm) to fabricate nanocomposites films. Then, the films were annealed at 130^0C for 1 hour in vacuum.

The thickness of thin films were measured by α-step measurement .The interaction of TiO_2 and MEH-PPV in composite films was detected by Raman spectroscopy using He-Ne laser excitation at 325 nm. Effects of TiO_2 nanoparticles on the optical and electrical prperties of TiO_2/MEH-PPV nanocomposite films were investigated by absorption, photoluminescence spectra.

3. Results and discussion.

Fig 1 shows the absorption spectra of pure MEH-PPV and nanocomposites films annealed at 130^0C for 1 hour in vacuum. The absorbance configuration of MEH-PPV in composites mainly remains the same compared to that of only MEH-PPV, corresponding to $\pi - \pi^*$ transition [7] with the peak at the 498 nm. The absorption spectra of COM-1 and COM-2 nanocomposites were slightly red-shifted compared to those of MEH-PPV matrix, and different from those of COM-3 and COM-4, which show the blue-shift. This can be attributed to the conjugated length of COM-1, COM-2 samples are longer and COM-3, COM-4 samples are shorter than those of precursor polymer film [4-

Tables 2. Gaussian fitting parameters for PL spectra (Fig. 2) of MEH-PPV and MEH-PPV + TiO_2 nanocomposites thin films heated in vacuum at $130\ ^0$C for 1 hours

Samples	Peak 1 (0-0 transition) (nm)	Peak 2 (0-2 transition) (nm)	Vibronic splitting (eV)	PLI_{peak1}/ PLI_{peak2}
COM-0				
λ	599.28	644.28	0.12	1.12
FWHM	14.23	20.89		
COM-1				
λ	602.34	639.21	0.121	1.13
FWHM	14.2	21.23		
COM-2				
λ	603.71	637.81	0.122	1.22
FWHM	14.04	19.58		
COM-3				
λ	597.43	634.73	0.123	1.09
FWHM	14.07	31.23		
COM-4				
λ	598.33	635.45	0.121	1.08
FWHM	14.45	21.56		

6]. Photoluminescence spectra of pure MEH-PPV matrix and TiO_2/MEH-PPV nanocomposites films were presented in Fig 2. It can be seen that the photoluminescence intensity decreased when TiO_2 ratio increased due to photoluminescence quenching effect. This is attributed to the increase in the interfacial area between TiO_2 particles and polymer matrix in composites, leading to an increase the number of the separation of charge at the interface and the transfer of the photogenerated electrons from MEH-PPV polymer matrix to TiO_2 nanoparticles. It has shown that the photoluminescence features of nanocomposites are similar to that of MEH-PPV, except the relative intensity between peaks was changed. The MEH-PPV film emitted red-orange at the wavelength of 594 nm and 630 nm, assigned to 0-0, 0-1 transition, respectively [10,11].

Peak located at 594 nm was named as peak 1, the other at the 630 nm as peak 2.. The PLI of the peak 1 were increased for COM-1, COM-2 and decreased for COM-3, COM-4 compared to that of COM-0 (Fig. 3). The increase of peak 1 intensity, corresponding to 0-0 transition shows that the direction of molecular chains and localization of π-electrons increased [4]. These results revealed that the direction of molecule chains of polymer matrix of COM-1 and COM-2 samples was more regular than that of COM-3, COM-4 samples.

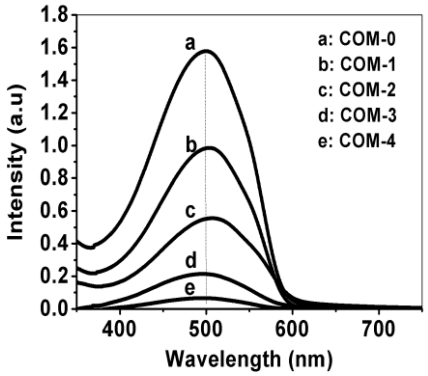


Fig. 1. The absorption spectra of pure MEH-PPV(a) and TiO_2/MEH-PPV nanocomposite films (b-e) on ITO substrates heated in vacuum at 130^0C for 1 hour

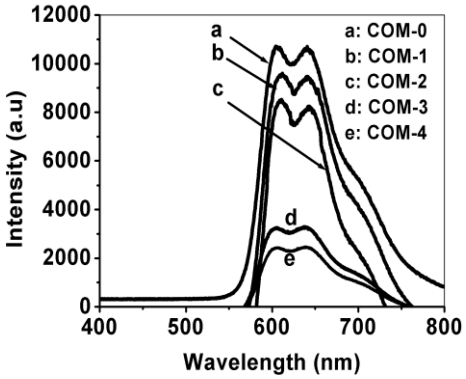


Fig. 2. The PL spectra of pure MEH-PPV(a) andTiO_2/MEH-PPV nanocomposite films (b-e) on ITO substrates heated in vacuum at 130 ^{0}C for 1 hour

The Gaussian fitting parameters for PL spectra of MEH-PPV matrix and TiO_2/MEH-PPV nanocomposites films heated at 130^0C for 1 hour are shown in table 3. When the TiO_2 ratio increased from 0% to 20 wt%, the full width and half maximum (FWHM) of spectra corresponding to emitted zero-phonon decreased from 14.23 to 14.04 nm, while the vibronic spacing energy increased from 0.120 to 0.122 eV. It has been known that in [4,5], an increase of vibronic splitting energy width and zero-phonon emission means an increase of the order of molecular chains and π-electron delocalization [4,6]**.** Contrary to COM-3, COM-4 samples**,** the FWHM of the spectra corresponding to zero-phonon emission increased from 14.07 to 14.45 nm while the vibronic spacing energy decreased from 0.122 to 0.121 when the TiO_2 ratio went up from 40 wt% to 50 wt%. This may be attributed to the very high TiO_2 ratio leading to changes in the direction of molecular chains, thus, π-electrons was difficult to have a regular localization along the molecular chains [4,6].

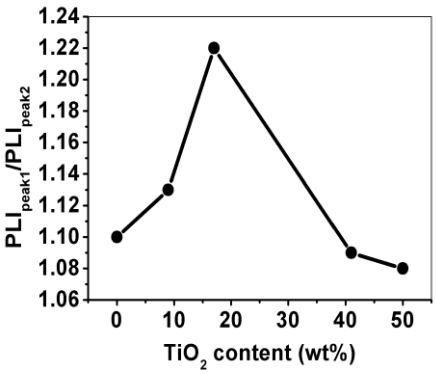


Fig. 3. The photoluminescence intensity (PLI) ratio of peak 1 to peak 2, depend on TiO_2 content

Further more, photoluminescence spectra of COM-1, COM-2 nanocomposite were red-shifted, in contrary to those of COM-3, COM-4. These results coincide with those of absorption spectra. This may be attributed to increasing conjugated length of molecular chains of COM-1, COM-2 compared to MEH-PPV. For COM-2 (20 wt% TiO_2/MEH-PPV) samples, the photoluminescence quenching is very strong indicated that the conjugated length, the order of molecular chains and π-electron delocalization increased much more than those of pure MEH-PPV [4,5]. Based on the analysis mentioned above, the COM-2 was selected for the next characterization.

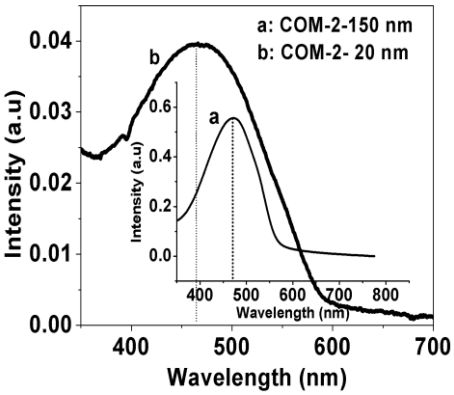


Fig 4. The absorption spectra of COM-2 with the different thickness

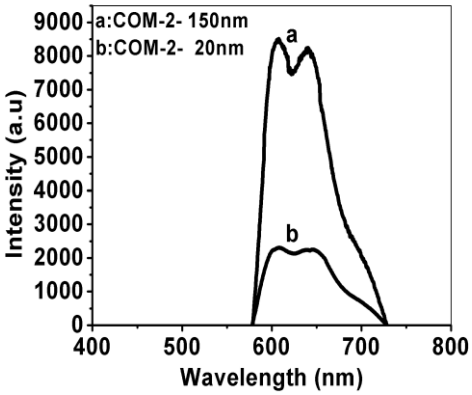
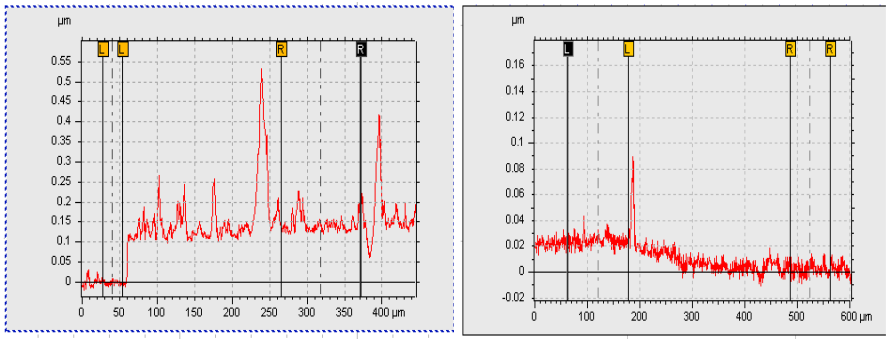


Fig 5. The phtoluminescence spectra of COM-2 with the different thickness.

Fig 4 and Fig 5 indicate the absorption and photoluminescence spectra of COM-2 thin films of 150 and 20 nm in thickness. As the thickness decreased from 150 nm to 20 nm, coincident with the band-gap energy increased, the absorption and photoluminescence spectra of COM-2 nanocomposites were blue-shifted [6], and inversely were red-shifted. This maybe ascribed to the quantum size efficiency. Analyzing the Gaussian fitting parameters we can see that the FWHM of spectra corresponding to the zero-photon emission increased from 14.04 to 14.60nm while the vibronic spacing energy decreased from 0.122 to 0.11. This demonstrates that the order of molecular chains and delocalization of π-electron decreased with the decrease of film thickness from about few hundreds nm to about few tens nm.



a **b**

Fig 6. The thickness of COM-2 (20 wt% TiO_2): a):COM-2-150nm; b):COM-2-20 nm

Table 3. Gaussian fitting parameters for PL spectra (Fig. 8) of MEH-PPV and MEH-PPV + TiO_2 nanocomposites thin films dried in the air at room temperature

Samples	Peak 1 (0-0 transition) (nm)	Peak 2 (0-2 transition) (nm)	Vibronic splitting (eV)	PLI_{peak1}/ PLI_{peak2}
COM-0				
λ	574.91	613.04	0.134	1.16
FWHM	14.29	20.79		
COM-1				
λ	578.36	615.27	0.13	1.08
FWHM	14.06	21.31		
COM-2				
λ	603.71	617.79	0.128	1.22
FWHM	14.04	19.59		
COM-3				
λ	597.43	621.72	0.127	1.08
FWHM	14.07	21.22		
COM-4				
λ	598.33	627.72	0.124	1.08
FWHM	14.45	21.23		

Fig 7 and Fig 8 present the

absorption and photoluminescence spectra of nanocomposite films, which were air dried in air at room temperature**.** Compared to the absorption and photoluminescence spectra (data in the Tab.2) of nanocomposite films annealed at 130^0C for 1 hour in vacuum the non-annealed films show a blue-shift of the spectra (data in Tab.3). It means that the changes in the order of molecular layer on the surface and distribution of π-electrons of composite films heated in vacuum at 130^0C that could be better than those of the films dried in air at room temperature

The combination of TiO_2 nanoparticles and MEH-PPV polymers was studied by Raman spectroscopy. Figure 9 shows the Raman spectra of MEH-PPV (a) and TiO_2/MEH-PPV composites (b). Peaks were located at wavenumbers of 1110, 1290, 1312, 1583…cm^{-1}, corresponding to the bands of MEH-PPV pure. It proves that the TiO_2/MEH-PPV composites were formed as a simple mixture. Hence, many inorganic/organic boundaries were created, making a great contribution to the change in electrical properties of MEH-PPV.

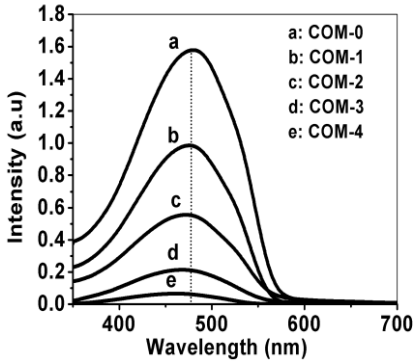


Fig 7. The absorption spectra of pure MEH-PPV and TiO_2 /MEH-PPV nanocomposite films casted on ITO substrate, dried in air at room temperature.

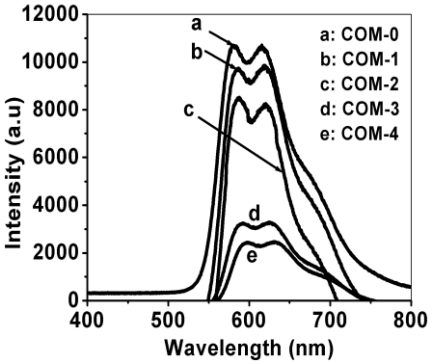


Fig 8. The PL spectra of pure MEH-PPV and TiO_2 /MEH-PPV nanocomposite films casted on ITO substrates, dried in air at room temperature.

4. Conclusions

Optical properties of TiO_2/ MEH-PPV nanostructured composite films vs. embedded nc-TiO_2 concentration were investigated, with different film thickness and annealing conditions. Compared to the absorption and photoluminescence spectra of the pure MEH-PPV polymer matrix, the COM-2 (20 wt% TiO_2) nanocomposite films show better conjugated length, the order of molecular chains and delocalization of π-electrons, leading to the increase in spectra FWHM corresponding to zero-photon emission and vibronic spacing energy corresponding to the shift of absorption and photoluminescence peaks to the longer wavelength (red-shift) and the increase in photoluminescent intensity of a peak corresponding to zero-photon emission. Therefore, COM-2 (20 %wt TiO_2) composite films with 150 nm thickness annealed at temperature of 130 ^{0}C and time of 1h were selected as electroluminescence-emitted polymer layers in OLED devices.

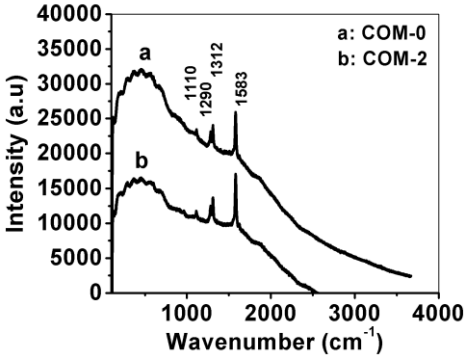


Fig 9. The Raman spectra of pure MEH-PPV and TiO_2 /MEH-PPV nanocomposite films casted on ITO substrates.

Acknowledgements

This work is supported in part by Vietnam National Foundation for Basic Scientific Research in Physics (2006-2008), Project code: 410306. The author T.T.C.Thuy acknowledges

the MOET for a partial financial support to Ph.D research through a project No.B2007-TN 04-04.

References

1. I. H. Campbell and D. L. Smith, J. P. Ferraris. *Electrical impedance measurements of polymer light - emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **66** (22), 3030-3032, 29 May 1995.
2. Aziz Mahfoud Familia and Andrew Saranga, Thomas R. Nelson. *Gas to crystal effect on the spectral line narrowing of MEH-PPV*. 25 June 2007. Vol. **15**, N0. 13/OPTICS EXPRESS 8231.
3. A. J. Breeze, Z. Schlesinger, and S. A. Carter, P. J. Brock. *Charge transport in TiO_2/MEH-PPV polymer photovoltaics*. Physical Review B, Volume **64**, 125205, 2001.
4. T.W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss, A. J. Heeger, Phys. Rev. B 44 (1991) 8652
5. Jing Zhang, Bo-jie Wang, Xin Ju, Tao Liu, Tian-dou Hu. *New observation on the optical properties of PPV/TiO_2 nanocomposites.* Polymer **42** (2001) 3697-3702.
6. V. Sivaji Reddy, K. Das, S. K. Ray and A. Dhar. *Characteristics of MEH-PPV thin films on ITO electrode for organic light emitting diodes*. Proc.of ASID'06, 8-12 Oct, New Delhi 215-218.
7. Fumitomo Hide, MarÍa A.DÍaz-GarcÍa, Benjamin J. Schwartz and Alan J. Heeger. *New developments in the photonic applications of conjugated polymers*. Acc.Chem.Res.1997, **30**, 430-436.
8. S. A. Cater, J. C. Scott and P. J. Brock. *Enhanced luminance in polymer composite light emitting devices. Appl. Phys. Lett.* **71** (9), 1145-1147,1997.
9. V. M. Burlakov, K. Kawata, H. E. Assender, and G. A. D. Briggs, A. Ruseckas and I. D. W. Samuel. *Discrete hopping model of exciton transport in disordered media*. Physical Review B **72**, 075206 (2005).
10. T. Huser, M. Yan. *Aggregation quenching in thin films of MEH-PPV studied by near-field scanning optical microscopy and spectroscopy*. Synthetic Metals **116** (2001) 333-337.
11. Kyu Won Lee, Kyu Hyun Mo, Jea Won Jang and Cheol Eui Lee. *Photoluminescence study of the proton-irradiated MEH-PPV conjugated polymer*. Jounal of the Korean Physical Society, Vol. **47**, No. 1, July 2005, pp.130~132.

SOL-GEL SYNTHESIS OF $BAMGAL_{10}O_{17}$:EU BLUE-EMITTING PHOSPHOR POWDER

Nguyen Manh Cuong[a], Tran Trong An[a,b], Le Anh Tuan[a], Pham Thanh Huy[a,b] and Pham Hong Duong[c]

[a)] Hanoi Advanced School of Technology (HAST)
[b)] International Training Institute for Materials Science (ITIMS), Hanoi University of Technology (HUT), 1 Dai Co Viet, Hanoi, Vietnam.
[c)] Intitute of Materials Science (IMS), Vietnamese Academy of Science and Technology (VAST), 18 Hoang Quoc Viet Road, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Abstract: The $BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu (BAM) blue-emitting phosphor powders successfully prepared by citrate sol-gel technique. Crystallinity and photoluminescence of the powders were investigated. XRD result show that phase of the powders strongly depend on the annealing temperatures

1. Introduction

Blue-emitting phosphors, with maximum emission in range of 440-480nm, are interesting materials for light and display devices comprising fluorescent lights (FL), projection televisions (PTV), plasma display panels (PDP) and field emission displays (FED). Eu^{2+} activated barium magnesium aluminates (BAM) have been considered as the important blue-emitting phosphors because of their good emission efficiency and chemical stability [1-4].

The quality of BAM phosphors is strongly influenced by crystalline, shape of particle, additives, defects and preparing technique. Conventionally, commercial BAM phosphors are synthesized by solid-state reaction method. However, complicated process and high energy consumption are the big problems to fabricate in phosphors by solid-state reaction method. Furthermore, this method also causes the inhomogeneity and large impurities in material [5,6]. For improving the disadvantages of solid-state reaction method, numbers of other techniques have been proposed to synthesize BAM phosphors including: sol-gel route, spray pyrolysis. The sol-gel method is able to be seen as a potential way to prepare the fine phosphor powders. In comparison with solid-state reaction method, the well-mixing at molecule level and the controlling of ingredients can be done easily by sol-gel method. Moreover, sol-gel technique guarantees that this is considerable method to reach the fine particles and pure of phosphors [6-8].

In this work, by citrate sol-gel process, we successfully synthesize the pure well-crystallized BAM phosphors. The influence of the annealing temperature and reduction process on the structures and luminescent properties of BAM has been investigated. The works showed that improving the stability of phosphor could be carried out by increasing firing temperature.

2. Experimental

The powder BaMgAl10O17:Eu2+ (BAM) blue phosphors were successfully prepared by citrate sol-gel process that shows in figure 1. The starting reagents consists of Al(NO3)3.9H2O(98,5%), Ba(NO3)2(99%), MgO(98%) and Eu2O3(99,99%). To obtain Eu(NO3)3 and Mg(NO3)2 solutions, Eu2O3 and MgO were dissolved in nitric acid. Then Al(NO3)3.9H2O and Ba(NO3)2 were added and mixed until the solution became transparency. In the next step, citric acid was added and mixed continuously to gain homogeneous solutions. The solutions were heat at 80^0C, in this process, the water was slowly evaporated. Because of the removing water, solutions were converted into the white gel ultimately. After drying at 120^0C for 2h and heating at 200^0C for a day in a muffled oven, dried puffy and porous gels were obtained.

These gels were calcined at 900,1000,1100,1200 and 1300^{0}C for 3h and cooled to room temperature in air. Finally, the samples were annealed at 900, 1000, 1100 and 1200^{0}C in a reductive gas consisting of 90% argon and 10% hydrogen for 1 h.

To characterize the crystal structure of these powders, Siemens D5005 X-Ray diffractometer with Cu-Kα radiation system was performed. The shape of particles was observed by scanning electron microscopy (Hitachi S-4800 FE-SEM). Emission spectra at room temperature were conducted on spectrometer excited by He-Cd laser.

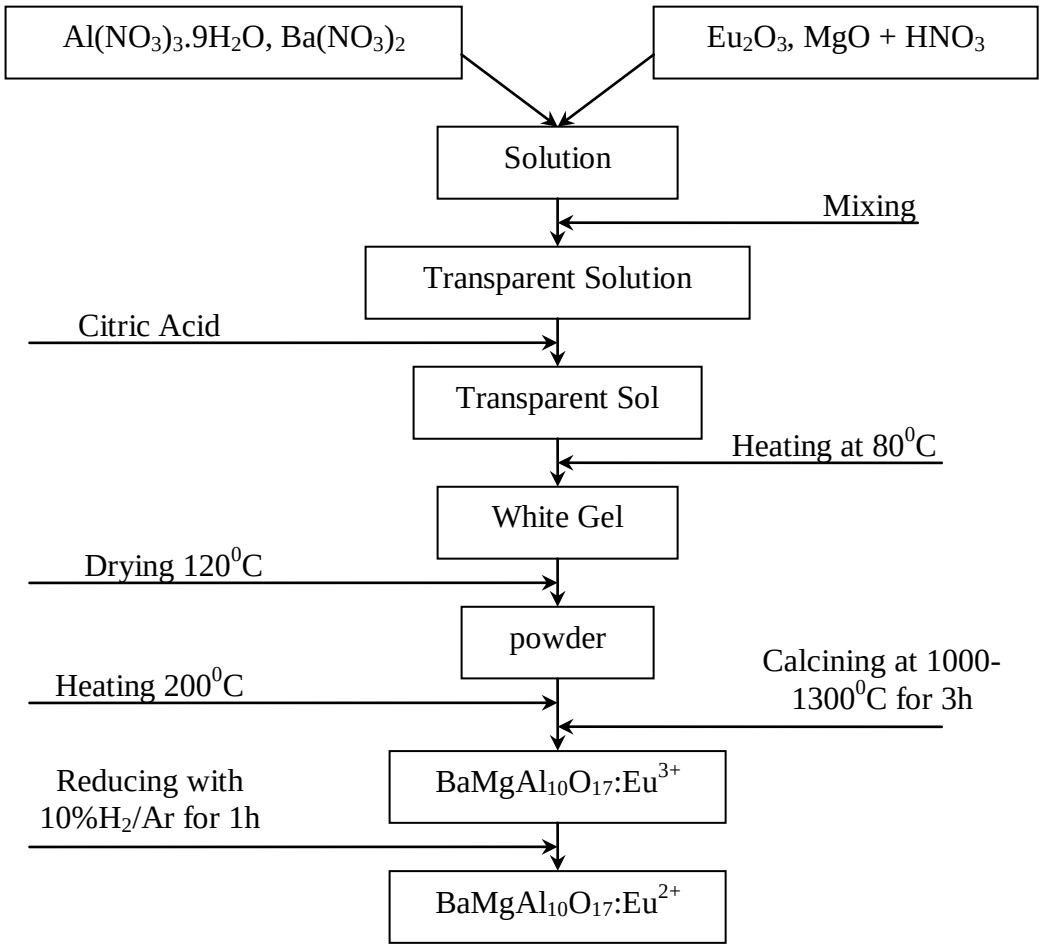


Fig. 1 The process of BAM by sol-gel synthesis

3. Results and Discussion

XRD patterns of powders annealed at temperatures between 1000 and 1300^{0}C are shown (In Fig. 2). At 1000^{0}C and 1100^{0}C of the calcining temperature, the precursors were crystallized and. Three Three peaks (19.603^0, 28.282^0 and 34.318^0) correspond to BaAl2O4 (200), BaAl2O4 (202) and BaAl2O4 (220) due to the transformation of precursors to BaAl2O4. As we annealed samples at 1200^{0}C and 1300^{0}C, the phase of BaMgAl10O17 (BAM) that shown at 31.781^0(110), 33.179^0(107) and 35.600^0(114) was appeared. In addition, it can be seen that increasing of annealing temperature lead to higher peaks due to the enhanced crystallinity. In comparison to conventional solid-state reaction method with 1500^{0}C of preparation, BAM crystals can be synthesized at lower temperature (1300^{0}C) by sol-gel method.

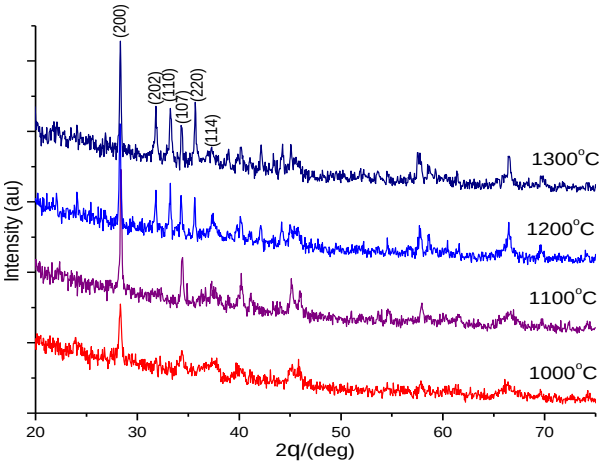


Fig. 2 XRD patterns of the BAM samples calcined at different temperatures

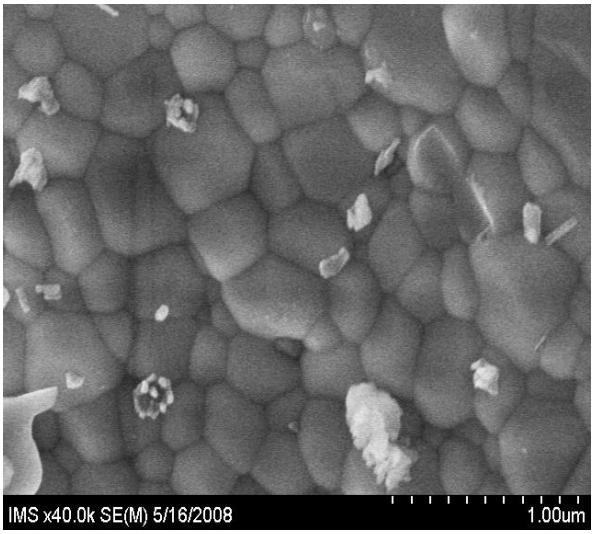


Fig. 3 FE-SEM micrograhs of the BAM samples calcined at 1300^{0}C and reduced with 10%H_2/Ar at 1200^{0}C for 1h

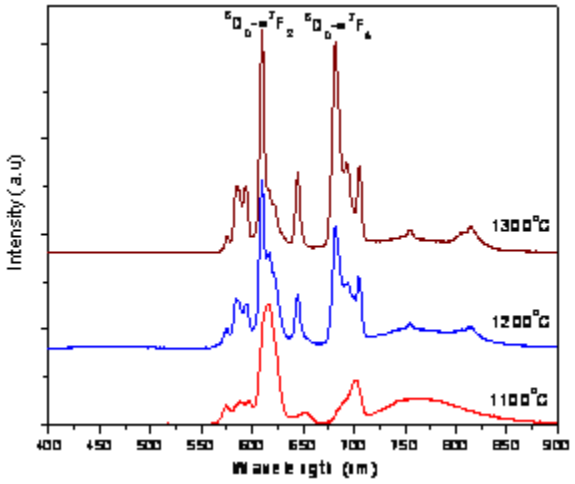


Fig.4. 3 FE-SEM image of the BAM samples calined at 1300^{0}C and reduced with 10% H_2/90% Ar at 1200^{0}C for 1 h

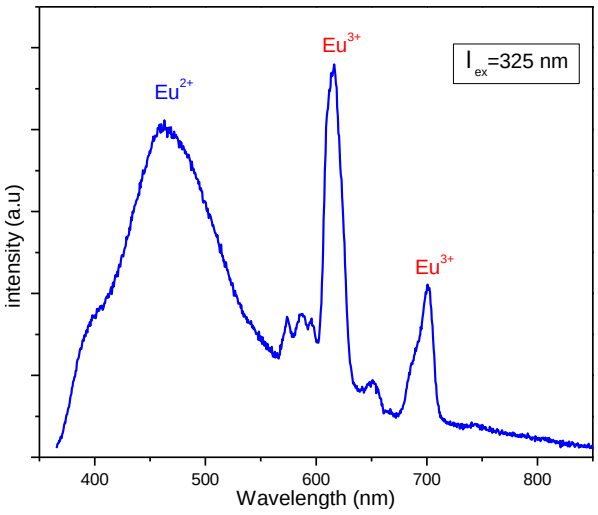


Fig. 5 Emission spectra of obtained BAM for the samples calcined at 1100^{0}C and reduced with 10%H_2/Ar at 1100^{0}C

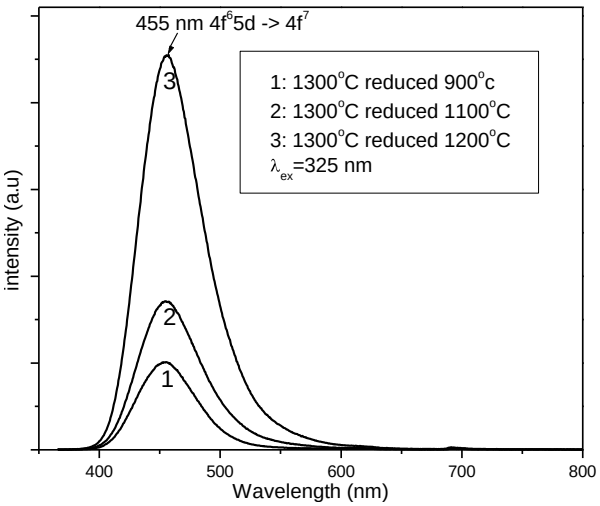


Fig. 6 Emission spectra of obtained BAM for the samples after reduction

The morphology of the BAM powder was examined by FE-SEM. As shown in Fig. 3, particles with sizes ranging from 100 to 700 nm were observed for the sample cancined at 1300^{0}C and then reduced in a mixed gas of 10% H_2/90% Ar at 1200^{0}C for 1 hour.

The photoluminescence (PL) spectrum is a simple and useful tool to characterize and evaluate quality of the phosphors. The PL measurements were performed at room temperature using a He-Cd laser with a wavelength of 325 nm. Fig. 4 shows the PL spectra of the BAM powders, which were fired at different temperatures in the air. The PL spectrum of the BAM powder (without reducing in H_2/Ar gas) is characterized by a

multi-peak structure in the visible from 550 to 900 nm with the two most intensive peaks located at around 618 and 700 nm. From the literature, these two emission bands can be identified as due to the transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ of Eu^{3+} in the host matrix, respectively. The intensity of their emission bands increased with increasing firing temperature from 1100 to 1300^0C. At the same time the position of the peaks shifted to 610 and 683 nm, respectively.

One should note that when the BAM powder was fired at a temperature below 1200^0C, the main crystal phase in the host is $BaAl_2O_4$, as shown by XRD in Fig. 2. At higher firing temperature, there was a gradual transformation of the crystal phase to $BaMgAl_{10}O_{17}$. This phase transformation leads to the change in the crystal field of the host and thus leads to the shift of the two main emission peaks to 610 and 683 nm. It is interesting to mention that the goal of this study is to synthesis $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ with the Eu ion in the divalent state (Eu^{2+}). However, before annealing the powder in the mixture of H_2/Ar gas, we only observed the transitions related to the trivalent state (Eu^{3+}) of Eu in the host matrix. It is known from the literature that the Eu^{3+} ion can effectively be converted to Eu^{2+} by a second heat-treated step in a reductive gas. The obtained powders were the annealed at different temperatures in a mixture of 10% H_2 /90 % Ar.

Fig. 5 shows a typical PL spectrum of BAM phosphor calcined at 1100^0C and reduced at 1100^0C. Beside, the two well-known peaks related to the transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ of Eu^{3+} in the host matrix at 610 and 683 nm, a new emission band with peak around 455 nm was observed. This new emission band can be identified as due to the transition from the $4f^65d$ to $4f^7$ of Eu^{2+} ions. This observation indicates that after the second firing process, not all the Eu^{3+} were reduced to Eu^{2+} ions.

Fig. 6 shows the PL spectra of the BAM samples calcined at 1300^0C and reduced at 900^0C, 1100^0C and 1200^0C for 1h. To our surprise, in these heat-treatment conditions, only one emission band (at 455 nm) relating to the $4f^65d$ to $4f^7$ of Eu^{2+} in the host was observed in the PL spectra. The intensity of the 455 peak increased with increasing the annealing temperature in the H_2/Ar mixed gas. By varying the heat-treatment conditions, we have found that when the BAM sample was calcined at the temperature higher than 1200^0C, and reduced at higher temperatures, Eu^{3+} ions were transformed completely to Eu^{2+}.

4. Conclusions

$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (BAM) blue phosphors were produced via a simple citrate sol-–gel process. The synthesis temperature was lower compared to solid-state method. X-ray showed a well-crystallized, hase-pure β-alumina structure BAM crystalline. The resultant BAM phosphors had high purity, perfect crystalline morphology and exhibited a higher luminescent intensity. When BAM were annealed to 1200^0C in a reductive atmosphere with 90% argon and 10% hydrogen for 1h is better than annealed to 900^0C, 1000^0C and 1100^0C.

Acknowledgement

This work is supported by Vietnamese national key Science and Technology Program, grant No. KC.02.10/06-10.

Reference

1. Camellia Panatarani, I. Wuled Lenggoro, Naoki Itoh, Hiroyoshi Yoden, Kikuo Okuyama *"Polymer-supported solution synthesis of blue luminescent $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ particles"* Materials Science and Engineering B 122 (2005).
2. Li-Te Chen, I-Lei Sun, Chii-Shyang Hwang, Shoou-Jinn Chang, *"Luminescence properties of BAM phosphor synthesized by TEA coprecipitation method"* Journal of Luminescence 118 (2006) 293-300

3. Shuxiu Zhang, Toshihiko Kono, Akira Ito, Taketo Yasaka, Heiju Uchiike *"Degradation mechanisms of the blue-emitting phosphor $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ under baking and VUV-irradiating treatments"* Journal of Luminescence 106 (2004).
4. Journal of Alloys and Compounds 454 (2008) 245–249 Luminescent properties and thermal stability of BaMgAl10O17Eu2+ synthesized by sol–gel route
5. Shozo Oshio, Koji Kitamura, Teruaki Shigeta, Shigeru Horii, Tomizo Matsuoka, Shosaku Tanaka, and Hiroshi Kobayashi *"Firing technique for preparing a $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ Phosphor with controlled particle shape and size"* Journal of the Electrochemical Society, 146 (1) 392-399(1999).
6. Zhe Chen, Youwei Yan *"Crystallinity and luminescent properties of citrate sol-gel derived BAM phosphor"* Materials Letters 61 (2007) 3927-3930.
7. Kyeong Youl Jung, Yun Chan Kang *"Preparation of $BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu blue phosphor by flame-assisted spray pyrolysis: photoluminescence properties of powder and film under VUV excitation"* Materials Letters 58 (2004).
8. Kyeong Youl Jung, Dong Youl Lee, Yun Chan Kang, Hee Dong Park, *"Improved photoluminescence of $BaMgAl_{10}O_{17}$ blue phosphor prepared by spray pyrolysis"* Journal of Luminescence 105 (2003).
9. Kazuyoshi Yokota, Shu-XiuZhang, Katsuaki Kimura, Akira Sakamoto *"Eu^{2+}-activated barium magnesium aluminate phosphor for plasma displays – Phase relation and mechanism of thermal degradation"* Journal of Luminescence 92 (2001) 223-227
10. G. Bizarri, B. Moine, *"On $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ phosphor degradation mechanism: thermal treatment effects"* Journal of Luminescence 113 (2005).

TiO_xN_y PHOTOCATALYTIC THIN FILMS FABRICATED BY THE EXTRA UNBALANCED MAGNETRON SYSTEM

Vu Thi Hanh Thu , Nguyen Huu Chi, Le Van Hieu, Đinh Cong Truong, Pham Kim Ngoc, Le Dinh Minh Tri

University of Science, 227 Nguyen Van Cu Street, 5, Ho Chi Minh City, Vietnam.
E-mail: vththu@hcmuns.edu.vn.

Abstract: In our work [1], the TiO_xN_y photocatalytic thin films achieve a high content of doped Nitrogen and the band gap belonging to visible light range. However, these films still have the low photocatalytic properties due to the high energy of bombardment ions and they are deposited at the low pressure. According to Thornton structure model, the fabricated process have to be carried out at pressure about 10^{-2} torr, so that thev films have sufficient large effective surface area. In addition, at this pressure, the impact of particles makes energy of neutral particles decrease and the films contain lower amount of doped Nitrogen, causing weaker light absorption in visible light range. To solve this problem, we use the unbalanced magnetron system in which the amplitude of magnetic field decrease from 400 Gauss to 200 Gauss. The results show that films can not only thoroughly absorb light in the visible range but have the high photocatalytic properties as well.

1. Introduction

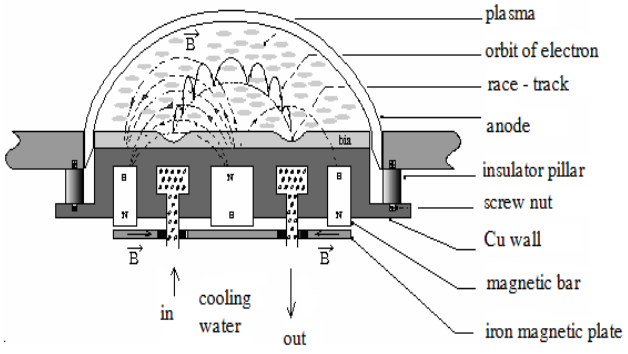


Fig. 1: DC magnetron system

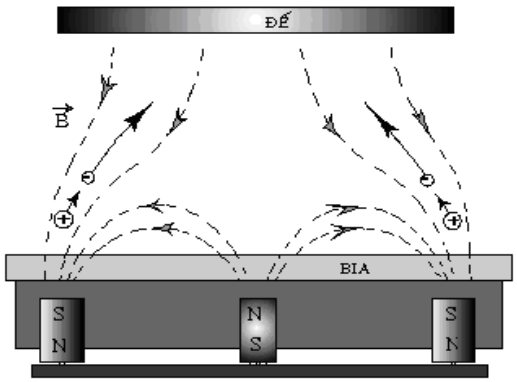


Fig.2: the unbalanced magnetron system

Nowadays, thin films as well as TiO_xN_y films are fabricated by many methods. However, they are arranged into two basic methods: Physical Vapor Deposition (PVD) and Chemical Vapor Deposition (CVD). In our study, we are concerned about the first method. There are many ways to fabricate thin films by PVD method, but researchers mainly have utilized the deposition process from the vapor phase and sputtering method. Specifically, we have used the reactive sputtering combining the magnetic field (to enhance the moving path of electrons) which are created by right laid magnets (fig.1). To achieve our purpose, we want to increase the bombardment into films while maintaining the relative low pressure, so we have used the unbalanced magnet system[1] (fig.2). The magnetic field has reached 400Gauss above the surface target in this system.

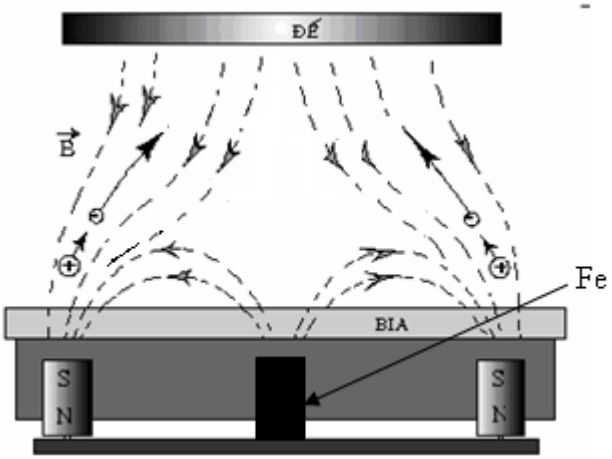


Fig. 3: the extra unbalanced magnetron system.

Currently, the TiO_xN_y thin films fabricated by DC magnetron sputtering have studied by many groups. However, most of their results show that the amount of Nitrogen doping is relative low (lower than 2%atN)[2] or the photocatalytic properties are not effective (Δabs = 0.077) [3].

With the study [1], we have successfully fabricated the TiO_xN_y films having a relatively high %atN ratio (25,1%N), E_g = 2,15eV. However, films have the low photoreaction (Δabs = 0.068) due to the strong bombardment from ions and films have deposited with low pressure.

According to Thornton structure model, the fabricated process have to be carried out at pressure about 10^{-2} torr, so that the films have sufficient large effective surface area. In addition, at this pressure, the impact of particles makes energy of neutral particles decrease and the films contain lower amount of doped Nitrogen, causing weak light absorption in visible light range.

To overcome this problem, we have proposed an extra unbalanced magnetron system, in which the magnetic field decrease from 400Gauss to 200Gauss (fig.3) by lifting the target above the surface of magnetron system about 3cm.

In this study, we have fabricated TiO_xN_y films by 400Gauss and 200Gauss magnetron system. After that, we have compared their Nitrogen doping ratio and photocatalytic properties.

2. Experimental

The TiO_xN_y films have been fabricated by reactive sputtering DC magnetron method with titanium target (99.99% purity) and the size of target is 80x80x6mm. The sputtering gas is Argon gas (99.99%) and reactive gas is oxygen (99.99%) and nitrogen (99.99%). They are mixed according to sputtering ratio in the press container and enter the vacuum chamber by needle valve system.

The process of deposition occurs at the total pressure 13mtorr. The distance between target and substrate is 4cm [1] and the sputtering power varies from 129W to 412W. The structure, optical properties and ratio %at N of films are characterized by X-rays, UV – vis and EDX spectroscopy, respectively. The effects of photocatalyst are examined by investigating parameter $\Delta abs = \ln \frac{T_f}{T_i}$.

Fig. 4. The unbalanced magnetron system in the sputtering process.

3. Results and discussion

Acording to the work [1], we have discovered that %atN ratio and the photocatalytic capability increase with high sputtering power. Therefore, in this work we consider to investigate the films made in condition of varied sputtering power.

3.1. With the 400 Gauss system

Table 1. Results of band gap E_g, stress σ_f, particle size D, ratio %atN and the photocatalytic capability Δabs when varying the sputtering power at p=13mtorr.

Sample	Power (W)	E_g (eV)	σ_f (Gpa)	D(nm) at peak A(101)	%atN	Δabs after 5 hours
M57	168	3.3	-3.515	263	0	0.143
M58	193.5	3.3	-3.765	281	0	0.172
M59	215	3.2	-3.859	297	0.04	**0.202**

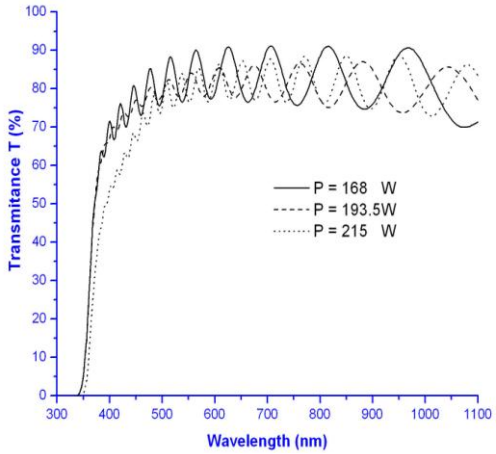


Fig. 5: The transparent spectra of TiO_xN_y films at varied power (400Gauss system)

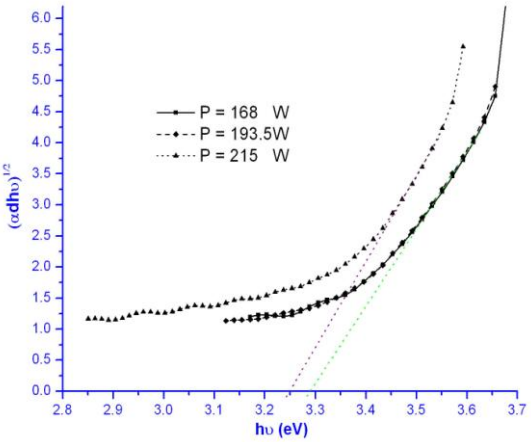


Fig. 6: The graph $(\alpha dh\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ of TiO_xN_y films at varied power (400Gauss system).

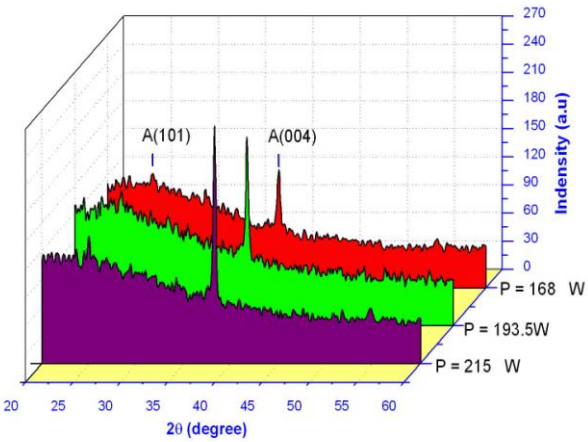


Fig. 7: XRD spectrum of TiO_xN_y at varied power (400Gauss system).

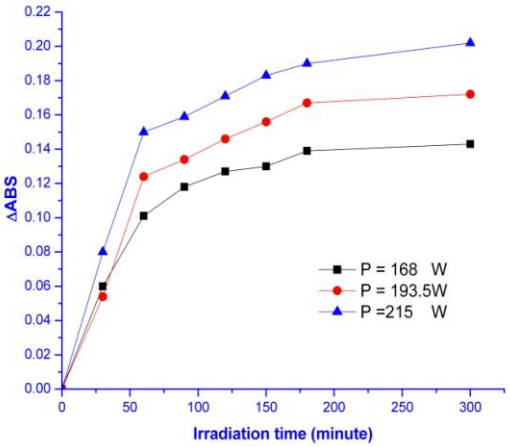


Fig. 8. the degradation of MB of TiO_xN_y films at varied power(400Gauss system).

Fig. 5 and 6 show that despite increasing sputtering power, films have a low content of the Nitrogen doping into TiO_2 crystal because the absorption edge has not shifted to visible light range and $E_g > 3.2eV$ ($E_g = 3.2eV$ is the band gap of bulk material of anatase TiO_2[4]). The maximum transparency of films in the visible light range is about 85% – 90%, strongly absorbing at 350 nm (fig.5). All of films are light yellow. Films fabricated with higher power have shifted the absorption edge to a longer wavelength, but just in a small range.

The structure of films still remains at anatase TiO_2 phase with the A(004) plane priority oriented (fig. 7). The films have deposited with higher power and the intensity of A(004) peak is higher, i.e. higher crystallinity.

However, at p = 13mtorr, the Nitrogen doping in films is very small with the power about 168W – 215W. Nevertheless, all films have ΔABS > 0.14 after a 5-hour illumination. The transparency of films after immersing in MB solution at the 650nm wavelength increases gradually with exposing light in visible range (fig.8). It is found that the degradation of MB increases with the higher power.

3.2. With the 200 Gauss system

Due to of the properties of our system, we couldn't continue to increase the sputtering power above 400Gauss. Therefore, we have improved the system until the magnetic field is down to 200Gauss and hence the power has increased remarkably.

Table 2. Results of band gap E_g, stress σ_f, particle size D, %atN ratio and the photocatalytic capability Δabs when varying the sputtering power at p = 13mtorr.

Sample	Power (W)	E_g (eV)	D (nm) at peak A(101)	σ_f (Gpa)	Δabs after 5 hours	%at N
N03	260	2.5	30.4	-7.67	0.080	0
N05	297	2.4	25.3	-7.27	0.158	0
N07	350	2.35	25.4	-7.74	0.278	12.44
N09	412.5	2.25	27.7	-8.57	0.476	14.13

Fig.9 shows that the maximum transparency of films in the visible range is about 75% – 80% and the maximum absorption of those varies from 380nm – 480nm wavelength. Films which have been fabricated with higher power shift the absorption edge to longer wavelength (or smaller E_g) (fig.9). E_g varies from 3.15eV – 2.15eV (fig.10), showing that films strongly absorb light in the visible range.

The amount of Nitrogen doping with the power P = 350W (sample N07) and 412.5W (sample N09) is 12.44at%N and 14.3at%N, respectively (table 2). When the sputtering power is smaller 350W, there is nearly no Nitrogen doping in films, or it is too small to be detected by equipment.

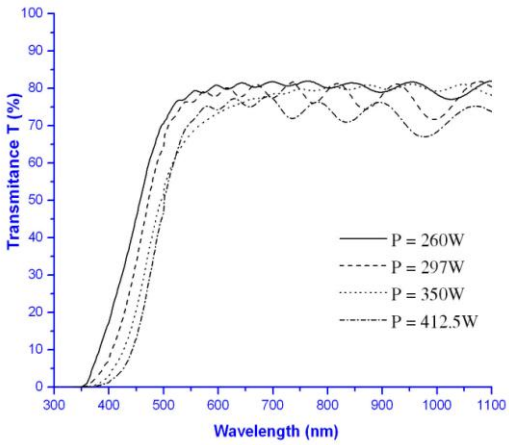


Fig. 9: The transparent spectra of TiO_xN_y films at varied power (200Gauss system)

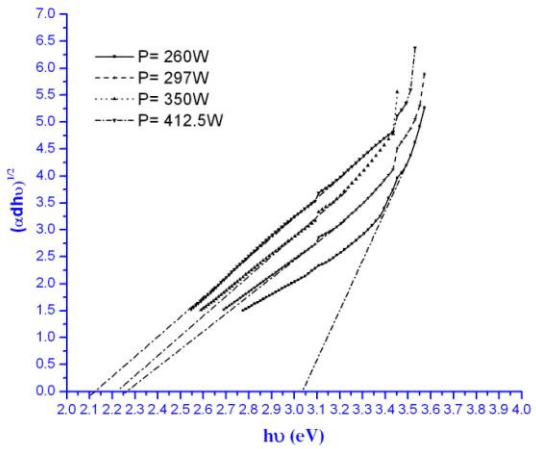


Fig. 10: The graph $(\alpha dh\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ of TiO_xN_y films at varied power (200Gauss system).

Alternatively, all films have contained the mixture of anatase phase (fig.11). The intensity of peaks is higher and density of peaks is larger when films are deposited with higher power. At the power 412.5W (V_p ~ 750V), the A(211) plane grows rapidly. This is not observed in the previous experiment due to low sputtering power.

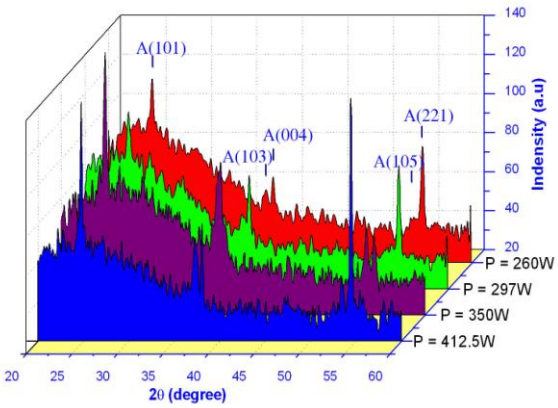


Fig. 11 XRD spectrum of TiO_xN_y films at varied power (200Gauss system).

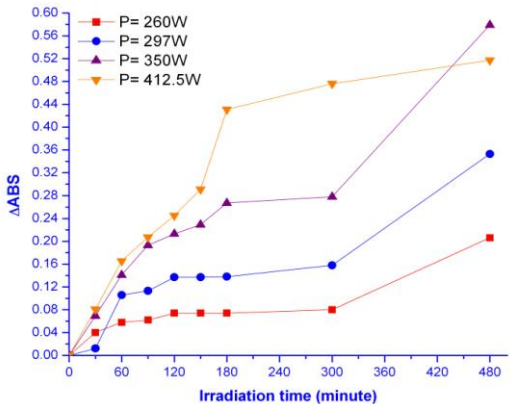


Fig. 12 The degradation of MB solution of TiO_xN_y at varied power (200Gauss system).

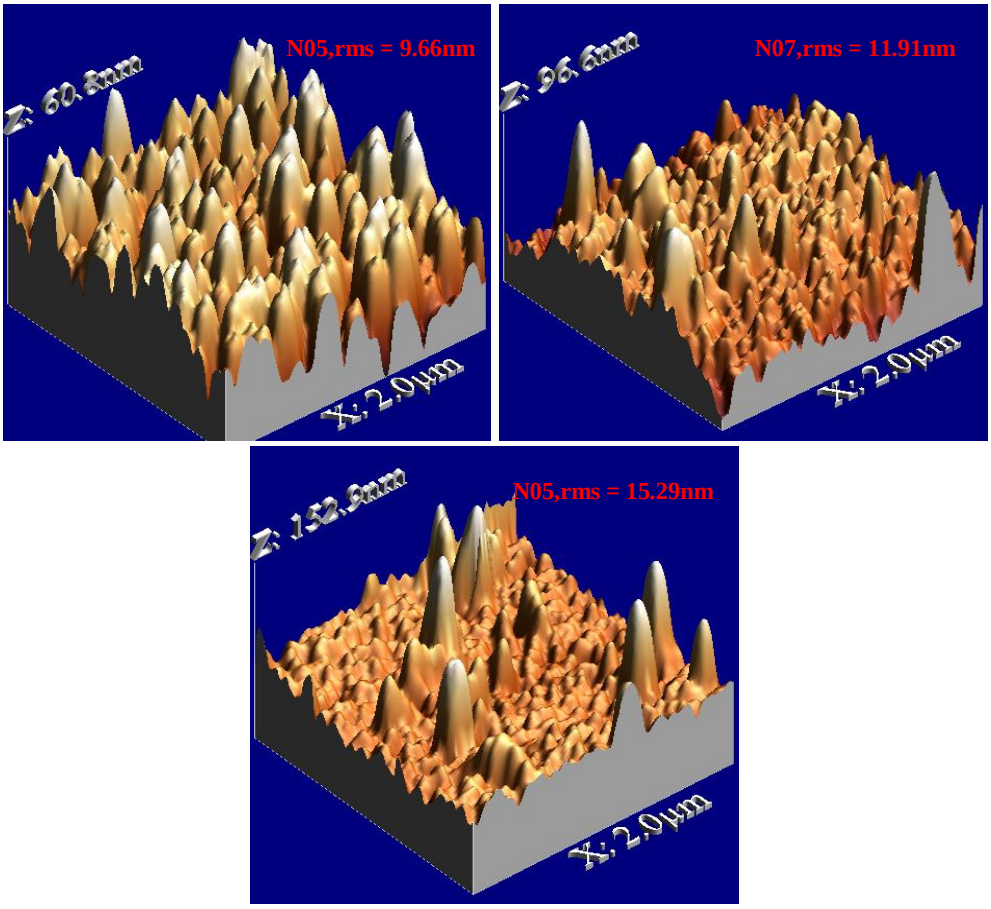


Fig.13: The AFM images of TiO_xN_y films at varied power (200Gauss

The photoreaction of films increases with high sputtering power and exposed time. The best of MB degradation is attained with films which are deposited at power P = 412.5W (fig.12).

The effective surface area of TiO_xN_y films have investigated by the roughness (rms) from AFM images. These AFM images (fig.13) show that films have higher roughness when they are fabricated at higher sputtering power.

4. Conclusions

We have improved the DC magnetron system to enhance the sputtering power (from 215W to 412W) by decreasing the magnetic field from 400Gauss to 200Gauss and have reached the better results. The TiO_xN_y films have the doped Nitrogen about 14,13%atN; E_g = 2.15eV and the photocatalytic capability is higher in the visible light range with Δabs = 0,476 after a 5 - hour illumination.

References

1. Vu Thi Hanh Thu , Nguyen Huu Chi, Le Van Hieu, Dinh Cong Truong, Le Queo, Pham Kim Ngoc, (2008), "*The auger neutralization process in the unbalanced dc sputtering magnetron method when fabricated $TiO_{2-x}N_x$ photocatalytic films*", Communication in Physics, vol 18, No.4, pp 206 – 212.
2. P.-G.WU, C.-H.MA, J.K.SHANG, (2005), *Effects of nitrogen doping on optical properties of TiO2 thin* films, Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801, USA, Appl.Phys.A81, pp 1411-1417.
3. Ming- Show Wong, Hung Pang Chou, Tien- Syh Yang, (2006), *Reactively sputtered N-doped titanium oxide films as visible-light photocalyst*, Department of Materials Science and Engineering, National Dong Hwa University, Hualien, Taiwan, ROC, Thin Solid Films 494, pp 244 – 249.
4. Hans *Bach*, Dieter Krause, (1997), *Thin films on glass*, Springer - Verlag Berlin Heidelberg, pp 137 – 161.

OPTICAL CHARACTERIZATION OF DYE DOPED IN SILICA NANOSPHERES FOR BIOAPPLICATIONS

Vu Thi Thuy Duong[a], Do Quang Hoa[a], Nguyen Thi Van[a], Nghiem Thi Ha Lien[a], Bach Nhat Hong[b], J.C.Brochon[c] and Tran Hong Nhung[a]

[a)] Institute of Physics, VAST, Vietnam, 10 Dao Tan, Ba dinh, Hanoi
[b)] Vietnam Institute of Sicences and Technologies of Army, 17 Hoang Sam, Cau Giay, Hanoi
[c)] Laboratoire de Biotechnologie and Pharmacologie Génétique Appliquée, ENS Cachan, France.
E-mail: vtduong@iop.vast.ac.vn

Abstract: Dye-doped silica nanoparticles (NPs) have significant advantages over single-dye labeling in signal amplification, photostability and surface modification for various biological applications. The dyes: Rhodamine 6G (Rh6G) and Rhodamine B (RB) were successfully incorporated into silica nanoparticles fabricated by micellar nanochemistry from Trimethoxysilane $CH_3Si(OCH_3)_3$ precursor. The optical characterization of dye-doped silica NPs was studied in comparison with it's of free dye in solution. The results shown that the photostability of silica dye doped nanospheres is much improved in comparison with it's of dye in solution. Other studies of the photophysical properties such as anisotropy, fluorescence lifetime, spectral conversion under high and UV excitation and the application of particles for cell labeling must be done.

Keywords: *Dye-doped polymers, Nanoparticles, Biolabeling*

1. Introdution

Recently, we have seen the discovery of an increasing number of molecular mechanisms underlying disease processes. Consequently, clinical diagnosis has come to depend heavily on detection and monitoring of individual chemical interactions of smaller targets; such as individual cells, DNA, proteins and peptides…. Because these targets exist on nanoscale, probes of equivalent dimentions have been developed, leading to the integration of nanotechnology and biology. Of the many fluorescent labeling reagents, organic fluorophores are used most often in these cases. The fluorophores usually have high quantum yield and can be easily used in many different applications. However, they usually suffer from limited sensitivity and photostability.
In the last ten years or so, significant advances have led to a large variety of labeling reagents based on nanomaterials with controlled size and shape. These nanomaterials represent an exciting and often more effective alternative to the use of organic fluorophores

Dyes doped in silica and in polymer-based nanoparticle (PNs) have been investigated in the last decade [1-6]. Weihong Tan et co-workers showed that silica based NPs are less aggregate and little dye leakage in comparison with polymer based NPs. The size of silica particles remains unchanged while changing solvent polarity [2]. In silica-based NPs dye molecules are incorporated into the silica network, in turn silica host. Silica NPs possess three important properties that have made them highly useful in bioanalysis: highly optical intensity, excellent photostability, and easy surface modification with various functional groups (e.g., amine, thiol, carboxyl…). Furthermore, silica is used because it is chemically inert; it protects the embedded dyes of the particle from the outside environments. Silica matrix is optically transparent that allows excitation and emission light to pass through the silica matrix. Dye can be attached to the NPs surface or can be embedded inside the particles by noncovalent or covalent bonds. These NPs can be also modified with biomolecules for biological applications. Silica NPs applications have been using for detection the immunogen, for cellular imaging, multiplexed bioanalysis, and nucleic acid detection [3].

These are two main methods used in synthesis silica based fluorescent NPs: Stober method and use the reverse-micelle method or water in oil microemulsion system. NPs formed via Stober method are typically large and non uniform but this method is simple to realise and can be carried out in short time and the solvents used in this method are non toxic: water or ethanol. Stober method has been modified to easily incorporate organic dye molecules inside the silica NPs and reform high uniform bears. NPs produced by using the water in oil system usually give a high degree of uniformity and are well dispersed in water but this method is only use to incorporate inorganic dyes [3].

2. Materials and experiment

Reagents: Methyltrimethoxysilane (MTMOS), Aminopropyl triethoxysilane (APTEOS), dimethylsulfoxide (DMSO), Clorotrimethylsilane, aqueous Ammonia solution 25% ,co-surfactant butanol-1 were purchased from Merck. Rhodamine 6 G dye was from Exiton. Surfactant Aerosol-OT (AOT) (96%) was purchased from Fluka. Dialysis tubing, MWCO=10000, was purchased from Sigma-Aldrich.

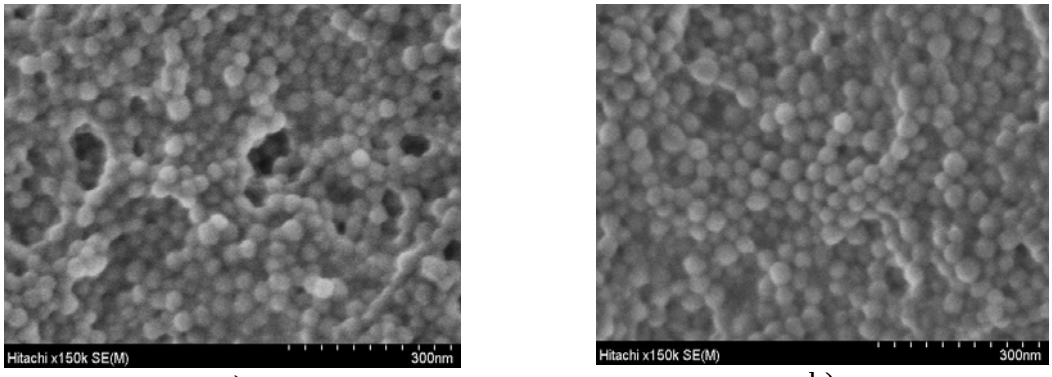
Synthesis: We are used the modified Stöber method for the synthesis dye-doped silica particles.

The first, we prepared a co-surfactant mixture using AOT and butanol1 with ratio AOT: butanol 1g:1,82ml, and using supersonnic till optically clear. In order to adjust the sizes of sphere particles, the quantities of this mixed co-surfactant have been changed [4]. Then in the 200 µl of precursor MTMOS was added with 1.25 ml above surfactant. This mixture was diluted with 20 ml double distilled and 100 µl of dye in DMSO was added in the solution while stirring which give a micellar system AOT(butanol)/DMSO/water. For void NPs, 100 µl DMSO without the dye was added. After that, we have the precursor MTMOS is diluted inside the non polar core of micelle. MTMOS and APTEOS are used to product silica networks which have the organic groups as methyl and aminopropyl groups remaining on their surfaces and we obtained the ormosil NPs. APTEOS has amine groups so it plays also a role of base catalyses, furthermore this groups exists on the surface of ormosil NPs and it give a ability bioconjugation. The hydrolysis and condensation were stated when aqueous ammonia or APTEOS was added to the micelle system. Ormosil NPs was formed which embedded the dye molecule within. After 1 h of reaction, a 20 µl of clorotrimethylsilane was added to quench the remaining silanol groups in the surface of NPs. Next, this system was stirring for 20 h at room temperature. After the formation of the NPs, the solution was dialyzed in a 10000 MWCO dialysis tubing against water for a week in order to remove the remaining chemical agents and all the surfactant AOT and butanol-1.

High-resolution scanning electron microscopy (HSEM) Hitachi-S480 was used to determine the shape and the size of particle. Infrared absorption spectra were recorded in Impact 410 Nicolet FTIR spectrophotometer. Absorption spectra were measured using JASCO-V570-UV-VIS-NIR spectrometer. Fluorescence spectra and anisotropy were measured on a spectrofluorimeter.

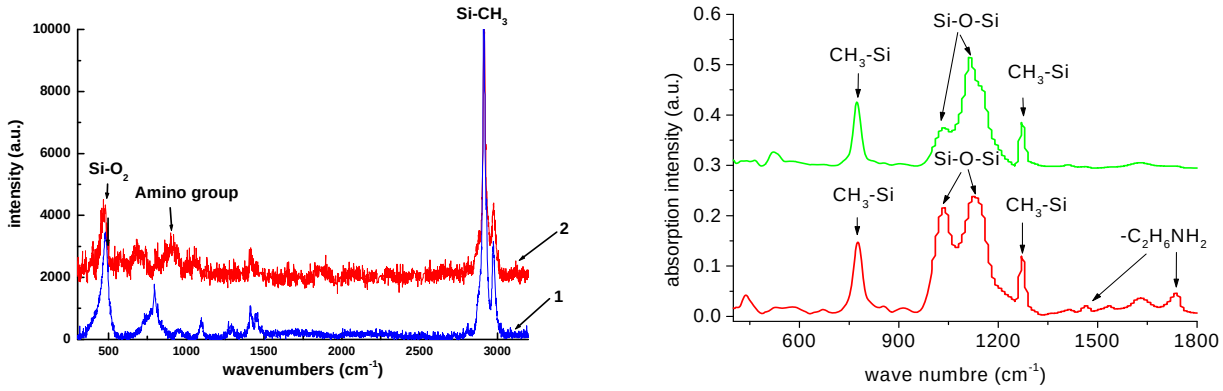
3. Results and discussions

The HSEM images of void and dye doped NPs are present in fig.1. It shows that the particle shape is spherical with the average diameter of 30 nm with high monodispersion.



a) b)

Fig.1: HSEM image of: a) Ormosil pure NPs b) Dye doped ormosil NPs



a) b)

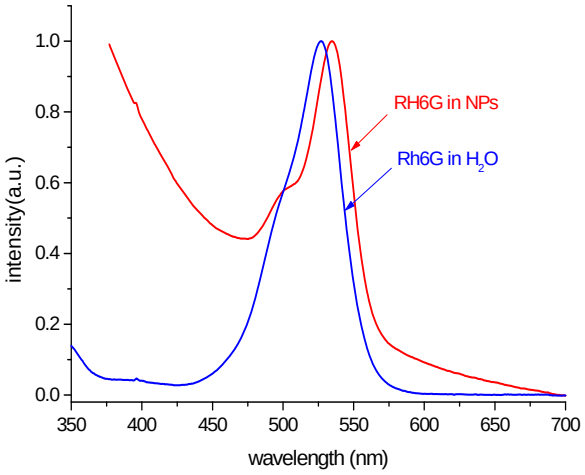
Figure 2. a) Micro Raman spectrum of ormosil NPs without NH_2 groups (blue line) and with NH_2 (red line) on the surface; b) FTIR spectrum of ormosil NPs without NH_2 groups (red line) and with NH_2 (green) on the surface.

Chemical composes of NPs are confirmed by analyzing micro Raman and FTIR spectra both of void NPs with and without the amine groups. Since both our NPs with and without amino groups which are produced from MTMOS precursor but the NPs that its surface is functionalized by amino groups by adding a suitable quantity of APTEOS precursor.

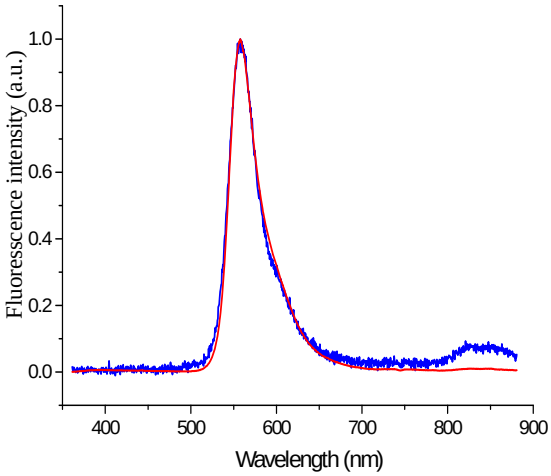
Fig.2a. is Micro Raman spectrum, the band corresponding to siloxan networks (SiO_2) is observed at 560 cm^{-1}. The methyl group bonding to Si atom is charactered by the strong bands at 2950 cm^{-1} and … . The band at 911 cm^{-1} is attributed to amino group.

FTIR spectrum of void NPs with and without amino groups shown on Fig.2.b. The presence of methyl group bonded to silicon atom ($Si-CH_3$) on the ormosil NPs are observed by two strong bands at 780 and 1270 cm^{-1}. The bands corresponding to Si-O-Si symmetric and asymmetric stretch are charactered at 1034 and 1113 cm^{-1}, respectively. For NPs which are formed from MTMOS and APTEOS precursors, the bands at 1534 and 1740 cm^{-1} are attributed to amino groups. The region 1380 to 1450 cm^{-1} character to the deformation vibration of propyl groups. In other works, the region 1380 to 1740 cm^{-1} is attributed of aminopropyl groups.

By analyzing micro Raman and FTIR spectrums indicated that the NPs structure is siloxan networks and have the methyl groups bonded to silicon atom. Furthermore, it confirmed that NPs are formed from MTMOPS and APTEOS has the amiopropyl group bonded to silicon atom on the surface of NPs.



a)



b)

Figure 3: Comparison of optical absorption a) and fluorescence emission b) spectra of Rhodamine 6G: in water with 0,2% DMSO (red line) and in ormosil NPs (blue line).

In order to compare the optical properties of the dye doped in NPs and bare dye, rh6G dye diluted in water with 0.2 % DMSO(v/v). Optical absorption spectra of the rhodamine 6G in water and in ormosil NPs were normalized, showed in fig.3.a. We can see the difference of Rh6G maximum absorption in different media (NPs and water) but the fluorescence emission do not change with around media, showed in fig.3.b. Fluorescence emission of dye molecules is not influenced by ormosil host so the fluorescence emission spectra of dye doped in NPs do not changed. The photostability of Rh6G dye doped in NPs and bare dye is also measured using laser Nd-YAG at 532nm, frequency of 20 nm and power of 1.39 mW as excitation source. Rh6G is known to be a photosensitive compound. To investigate whether the Rh6G molecules still remain photosensitive when doped inside the ormosil NPs in aqueous solution, we measured emission intensity with respect to time and excitation intensity. The result is showed on fig.4 that Rh6G doped in NPs is no photobleaching as compare to pure Rh6G in water.

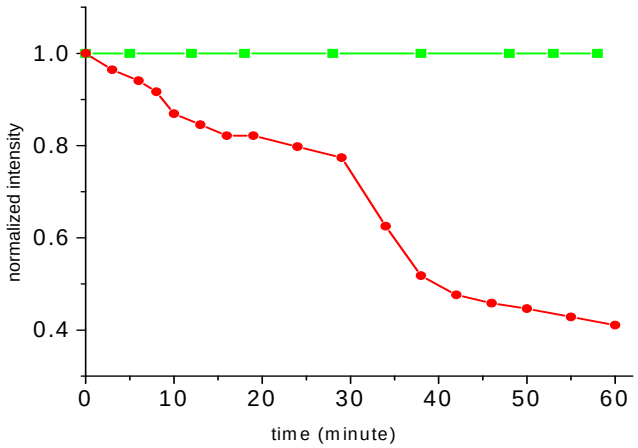
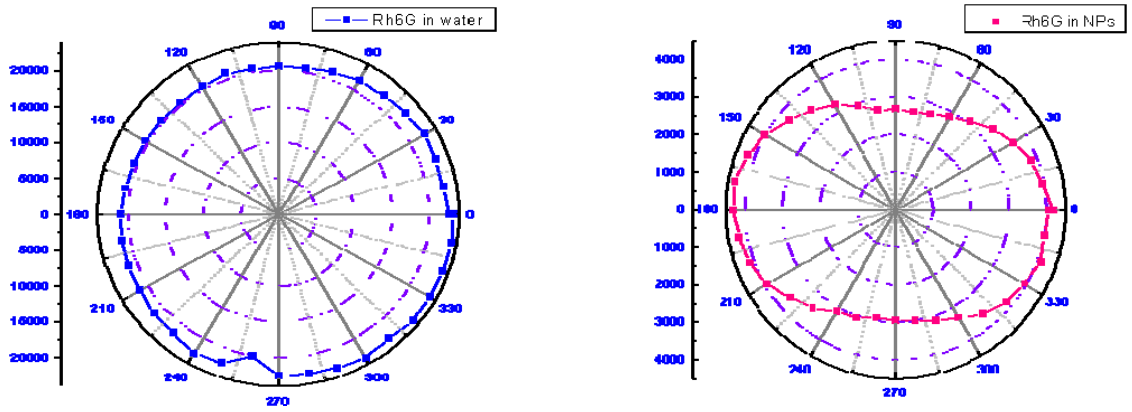


Figure 4: Photobleaching experiment: (green line) Rh6G doped in NPs, (red line) the pure Rh6G in aqueous phase with a 1.39 mW, 20 Hz, 532nm laser Nd-YAG excitation source.

We are also measured the polarization anisotropy of Rh6G in water and in ormosil NPs by using linearly polarized UV light. The polarization anisotropy is defined here as $p=(I_{||}-I_{\perp})/(I_{||}+I_{\perp})$, where $I_{||}$ and $I_{\perp}$ are the fluorescence intensities for polarization components parallel and perpendicular to the alignment direction[7]. The results are presented on Fig.5, we can see

that Rh6G in water is not polarized but Rh6G in ormosil NPs is polarized with a high polarization anisotropy (p~18%).



Fiure 5: Polarization anisotropy of Rh6G dye in water and doped in ormosil NPs , under linearly polarized UV light.

5. Conclusion

In conclusion, we report a straightforward approach for the synthesis of monodispersion water soluble the ormosil NPs and the function its surface by amino groups using modified Stober method. We have been observed that the maximum absorption of dye molecules changed with the media around but fluorescent emission spectra not change. We have been remarked that the fluorescent intensity of dye in ormosil NPs were polarized under linearly polarized UV light.

Acknowledgments

The work was partly supported by National Program of Fundamental Research N^o 4 035 06 and 4 034 06

References

1. Jilin Yan, M. Carmen Rstevez, JoshuaE. Smith, Kemin Wang, Xiaoxiao He, Lin Wang, and Weihong Tan, "*Dye-doped nanoparticles for bioanalysis*", Nanotoday, Jun 2007, 2(3), 44-50.
2. Tan, W., et al., Med.Res. Rev (2004), 24,621.
3. Joshua E. Smith, Lin Wang, Weihong Tan, *Bioconjugated silica-coated nanoparticles for bioseparation and bioanalysis*, Anal. Chem., Vol. 25, No. 9, 2006
4. Indrajit Roy, Tymish Y. Ohulchanskyy, Haridas E. Pudavar, Earl J. Bergey, Alain R. Oseroff, Janet Morgan, Thomas J. Dougherty, and Paras N. Prasad.*Ceramic-Based nanoparticles entrapping watter-insoluble photosensitizing anticancer Drugs : A novel Drug-carrier system for photodynamic therapy, PNAS, vol.125, 2. 279-284. Nanostructures in biodiagnostics*, Nathaiel L. Rosi and Chad A. Mirkin, Chem. Rev. 2005, 105, 1547-1562
5. A. Van Blaaderen, and A. Vrij, *Synthesis and characterization of monodisperse colloidal Organo-silica spheres,* J. Colloid and Iterface Science 156, 1-18 (1993)

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON OPTICAL PROPERTIES OF COLLOIDAL GOLD NANOPARTICLES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Nghiem Thi Ha Lien[a], Vu Xuan Hoa[a], Tong Kim Thuan[b], Nguyen Van Tinh[a], and Tran Hong Nhung[a]

[a)] Institute of Physics, VAST, 10 Dao Tan, Ba dinh, Ha Noi
[b)]Institute of Biotechnology . VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Ha Noi
E-mail : halien@iop.vast.ac.vn

Abstract: The gold nanoparticle solutions are well known as an extremely sensitive biomedical analytical tool, due to the strong dependence of their absorption in the visible range on the environment. In this work, the colloidal nano golds were synthesized from metal precursor chloroauric acid ($HAuCl_4$) using trisodium citrate dehydrate ($C_6H_5O_7Na_3$) as reducing and stabilizing agents. The optical characterization - absorption of colloidal gold solution have been investigated under the different synthetic conditions such as: reducing agent concentration, concentration of auric ion, pH, duration of reaction and aging time. The results show that the absorption and the stability of the colloidal gold nanoparticles depend robustly on the synthetic conditions and pH of environment.

Keywords : *Colloidal gold, Nanoparticles, Absorption, Surface Plasmon Resonance - SPR*

1. Introduction

The optical properties of gold Nanoparticles (NPs) have attracted scientists since recent past because of their applications as functional materials in optical devices [1], optical energy transport [2], near-field scanning optical microscopy [4], surface enhanced Raman scattering spectroscopy [3], and chemical and biological sensors [5]. Characteristically, Au NPs exhibit a strong absorption band in the visible region and this is indeed a small particle effect, since they are absent in the individual atom as well as in the bulk. The physical origin of the light absorption by gold NPs is the coherent oscillation of the conduction band electrons induced by the interacting electromagnetic field. The absorption band results when the incident photon frequency is resonant with the collective oscillation of the conduction band electrons and is known as the surface plasmon resonance (SPR). The resonance frequency of this SPR is strongly dependent upon the size, shape, dielectric properties, and local environment of the NPs [6,7,8].
There are multiple strategies for synthesizing the gold NPs. The physical methods include photochemistry, sonochemistry, radiolysis, thermolysis,…There are many other approaches based on the chemical methods use of sulfur, phosphine, phosphineoxide, amine, amino acid, and carboxylate ligands. Protocols for the synthesis of water dispersible are extensively developed, using multifunctional molecule oleyl amine to stabilization and surface modification gold NPs [9-11]. Alternatively, stabilization can be achieved though compartmentalization in micelle, microemulsions, and immobilization in silica, for instance, Liz-Marzan et al used silica coating to stabilize nanosized gold particles and to modulate their optical properties[12]. In Brust-Shiffrin method, using strong reducing agent $NaBH_4$ and alkanethiols capped gold NPs formation in a biphasic mixture in organic solvent produced the small particle sizes (2-5nm)[13]. Chloroauric acid ($HAuCl_4$) is dissolved in water phase and phase transfer extracted into an organic solvent followed by reduction with $NaBH_4$. In Turkevich method [14], gold NPs are produced by chemical reduction of a $HAuCl_4$ with trisodium citrate in water. The trisodium citrate first acts as a reducing agent. Later the negatively-charged citrate ions are adsorbed onto

the gold NPs, introducing the surface charge that repels the particles and prevents them from aggregation. Because of water dispersible, gold NPs has immediate applications in a vary fields, particularly for biolabelling and biosensing.
In this paper, we present details of the synthesis of gold nanoparticles of good monodispersity by the reduction of aqueous chloroaurate ions by the trisodium citrate. Citrate stabilized gold NPs are targeted, because their syntheses are quick and easy to attain good mono-dispersed diameters.

2. Experimental

2.1. Chemicals

The tetrachloroauric acid trihydrate 99.5 % ($HAuCl_4.3H_2O$), trisodium citrate dehydrate ($Na_3C_6O_7.2H_2O$) purchased from Merck.

2.2. Synthesis of aqueous citrate reduced gold NPs

- *Experiment 1: time of reaction.*
90 ml of 3.10^{-4} M aqueous solution of chloroauric acid (HAuCl) was reduced by 3.6 ml 6.8 10^{-2} M aqueous solution of trisodium citrate under boiling and stirring vigorously conditions to attain colloidal gold nanoparticles. In about 5 s the boiling solution turned colorless. During the time of reaction, the color of solution suddenly changed to the black then pink and at red after 10 minute. After boiling one minute, a series of this solution were taked up for every 3 minutes until 28 minutes.
-*Experiment 2: concentration of citrate.*
In order to investigate the depending size and shape of colloidal gold NPs on the citrate concentrations, one series of 8 solutions of colloidal gold NPs have been prepared with the $HAuCl_4$ concentrations 610^{-4} M. The molar ratio of chloroaurate ions to citrate is varied 2 to 5.5 with a step of 0.5 and the time of reactions were 12 minutes.
-*Experiment 3: concentraton of chloroauric acid*
In order to investigate the depend of the optical density of colloidal gold NPs on the $HAuCl_4$ concentrations, one series of 12 solutions of colloidal gold NPs have been prepared by varying the $HAuCl_4$ concentrations from 1.5 10^{-4} to 1.8 10^{-3} M with a step of 1.5 10^{-4} M. The molar ratio of chloroaurate ions to citrate was used 4.5 and the time of reaction was determined for each solution. The $HAuCl_4$ concentration increase, the time of reaction decrease.

The optical properties of citrate gold colloidal solutions were measured using the Varian Carry-5000 spectrophotometer operated at resolution of 1 nm.
High-resolution scanning electron microscopy (HSEM) Hitachi-S480 using an accelerating voltage of 5 kV was used to determine the shape, the size of the gold NPs. Samples for SEM were prepared by placing a drop of gold colloidal solutions on silicon place and were dried before the observation of image.

3. Results and discussion

Fig.1. presents the UV-VIS spectra recorded from the gold colloidal solutions of experiment 1 as a function of time of reaction within trisodium citrate and chloroaurate ions. The maximum of the absorbance spectra decreases from 550 nm (1min), 540nm (4min), 534nm (7min) and to 524nm (10 min). When the reaction terminate, the maximum of the absorbance is stable at 519 nm. A monotonic increase in the surface plasmon resonance intensity with time is observed, the reaction accelerating from 1 to 10 minute and terminating after 13 minute of reaction. Thanks to

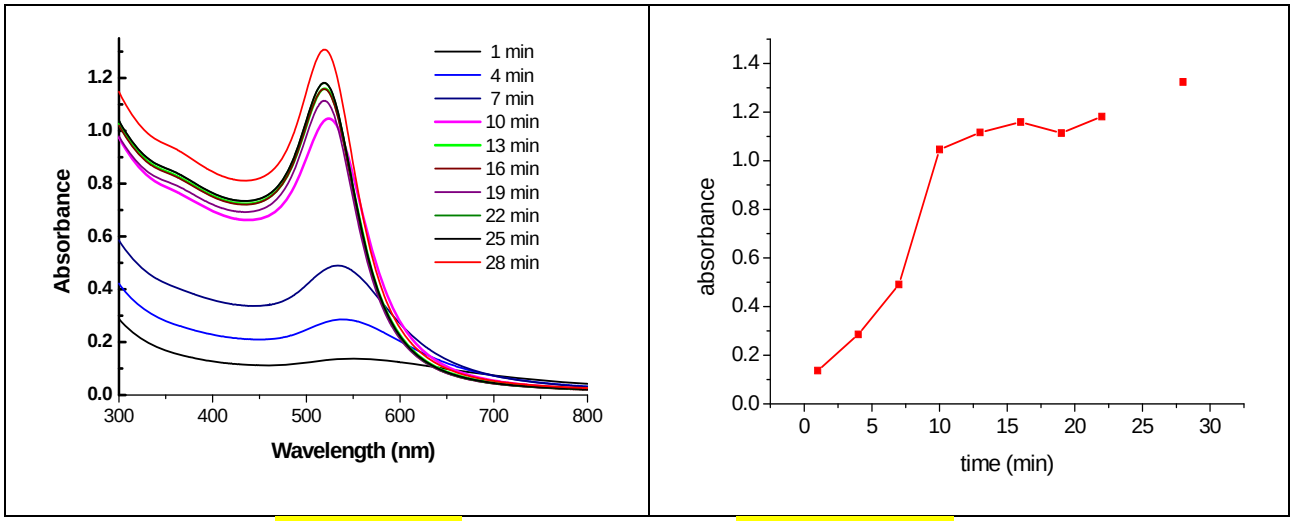


Figure 1. UV-VIS spectra recorded as a function of time of reaction in experiment 1, right is a plot of the absorbance corresponds to the maximum as function of time

this protocol we can determinate the time of reaction for each $HAuCl_4$ concentrations.
All both of size and shape of these gold NPs solutions of experiment 2 were observed with the HSEM, their results show that the gold NPs are quasi spherical and good monodipersed with the diameters distributed around 15 nm. fig 2. is a HSEM image of one gold NPs solution in this experiment and the particle size distribution histogram from the image. The mean size is 15.8 nm with standard deviation is ± 3.8 nm. This result shows us that the molar ratio of chloroaurate ions to citrate (2 to 5.5) do not influents to the size and shape of gold NPs. This result resemble to the result of Chow et al [15] when they used the ratio molar of chloroaurate ions to citrate is 6.6 to 30. The diameter of their gold NPs solutions is 14 nm.

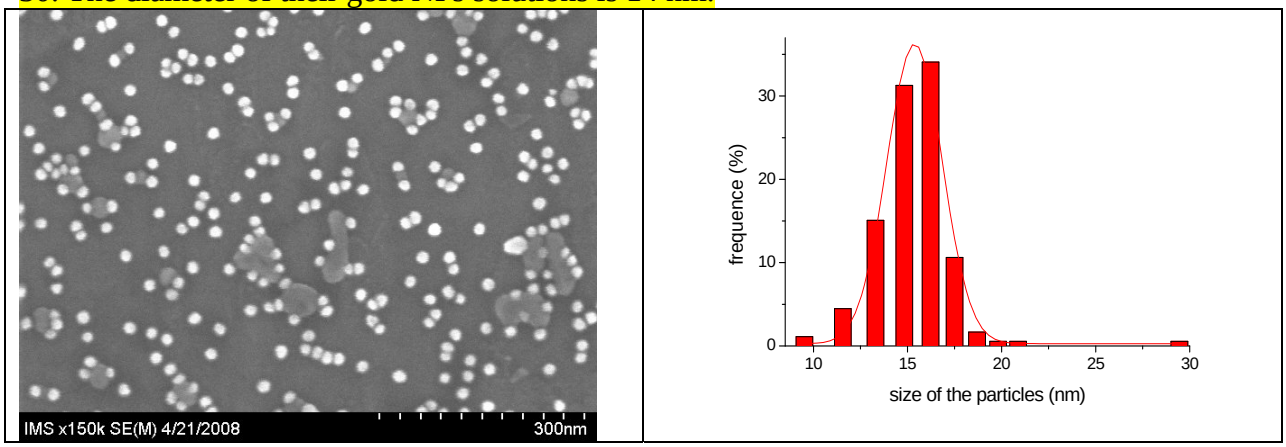


Figure 2. HSEM image of gold NPs from one gold NPs. Particle size distribution histogram measured from the image

The fig.3. presents the UV-VIS spectra of the colloidal gold solutions prepared by experiment 3 as a function of $HAuCl_4$ concentrations. The absorbance intensity observed around 520 nm increases quasi linearly with the increase of $HAuCl_4$ concentrations, on the right of fig. 3. These results show that with optical density < 3.5, the absorbance intensity of the gold NPs solutions were proportion with the $HAuCl_4$concentrations.

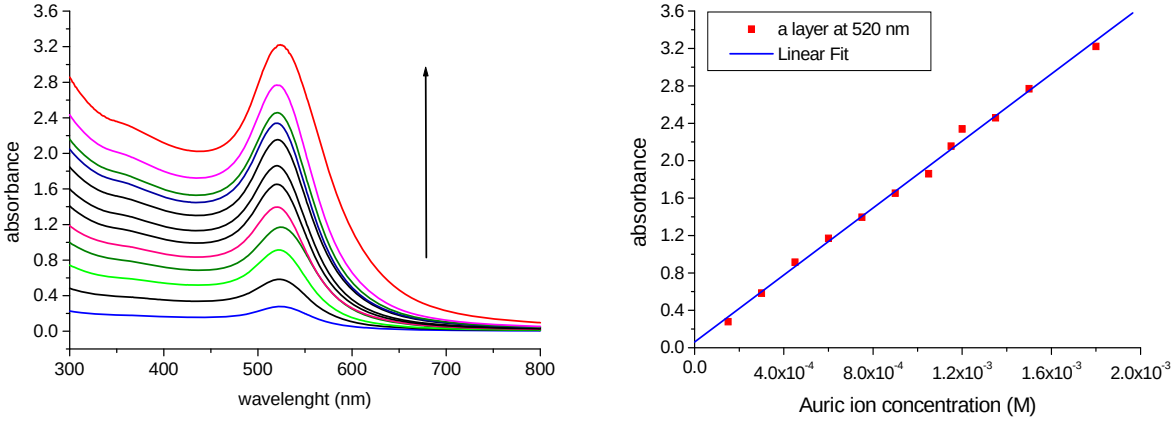


Figure3. UV-VIS spectra recorded as a function of [$HAuCl_4$] in experiment 2 (left), right is a plot of the absorbance corresponds to the maximum as function of [$HAuCl_4$]

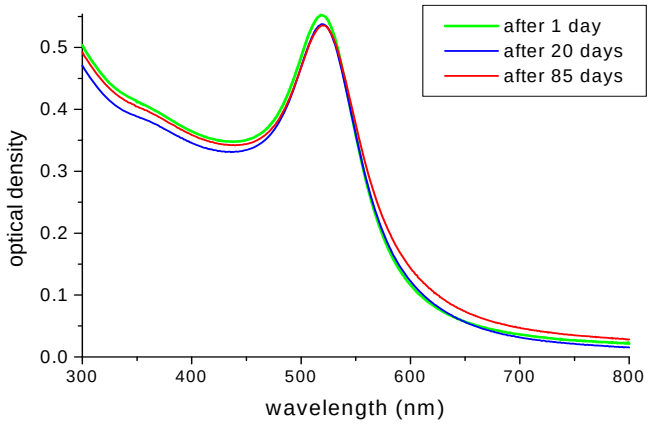


Figure 4. Stability of gold NPs. Absorbance of colloidal gold solution vs. time

5. Conclusions

We reported a protocol of synthesis to produce good monodipersed gold NPs with uniform nanospheres of 16 nm diameter have been observed. We demonstrated the proportion linear within $HAuCl_4$ concentrations and optical density of gold NPs solutions. ….

Acknowledgments. *This work is supported by VAST project KHCN-15.*

References

1. Y. Dirix, C. Bastiaansen, W. Caseri, P. Smith, Adv. Mater. 11, 223 (1999).
2. J.R. Krenn, A. Dereux, J.C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J.P. Coadonnet, Phys. Rev. Lett. 82,2590 (1999) .
3. E.J. Sanchez, L. Novotny, X.S. Xie, Phys. Rev. Lett. 82, 4014(1999).
4. T. Wadayama, O. Suzuki, K. Takeuchi, H. Seki, T. Tanabe, Y. Suzuki, A. Hatta, Appl. Phys. A 69,77 (1999).

5. J.J. Storhoff, R. Elghanian, R.C. Mucic, C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, J. Am. Chem. Soc. 120 1959(1998) .
6. C.A. Mirkin, M.A. Ratner, Annu. Rev. Phys. Chem. 101, 1593 (1997) .
7. D.L. Klein, R. Roth, A.K.L. Lim, A.P. Alivisatos, P.L. McEuen, Nature,389, 699 (1997).
8. U. Kreibig, M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Springer, Berlin, 1995.
9. Lin He, Michael D. Musick, Sheila R. Nicewarner, Frank G. Salinas, Stephen J. Benkovic, Michael J. Natan, and Christine D. Keating, J. Am. Chem. Soc 122 , 9071.(2000).
10. Saikat Mandal, Pr Sekvakannan,, Sumant Phadtare, Renu Pasricha and Murali Sastry. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 114 (5), pp 513 (2002).
11. Florian Vital, Rosa Vitaliano, Chiara Battocchio, Ilaria Fratoddi, Emanuela Piscopiello, Leander Tapfer and Maria Vittoria Russo, J.organometallic chemistry 693, p 1043 (2008).
12. Luis M. Liz-Marzan, Michael Giersig and Paul Mulvaney, Langmuir 12, 4329 (1996).
13. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman, Synthesis of Thiol-derivatised Gold NPs in a Two-phase Liquid-Liquid System J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 801.
14. J. Turkevitch, P. C. Stevenson and J. Hillier, Trans. Faraday Soc. 11, p 55, (1951).
15. M.K Chow and C. F. Zukoski, J. Colloid and Interfece Science, 165, p97 (1994).

PREPARATION AND STUDY THE EFFECT OF ANNEALING ON SOME PROPERTIES OF ZnS:Cu^{2+} MATERIALS

Nguyen Thi Van Anh[a], Nguyen Minh Thuy[a], Nguyen Thi Thanh Ngan[c], Le Thi Hong Hai[b], Dang Thi Thuy Chi[a], Nguyen Manh Nghia[a]

[a)] Faculty of Physics, Hanoi University of Education
[b)] Faculty of Chemistry, Hanoi University of Education
[c)] Institute of Materials Science, Vietnamese Academy of Science and Technology
E-mail: anhntv@hnue.edu.vn

Abstract: ZnS:Cu^{2+} powder was prepared by a co – precipitation technique with chemicals $Zn(CH_3COO)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$, Na_2S. Then, the sample was annealed at different temperatures (300^0C, 450^0C, 500^0C, 600^0C) in Nitrogen medium. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), SEM and photoluminescence (PL). The XRD, SEM results show that the crystal sizes of samples are quite small, approximately 5 nm and they increase with the increasing of the annealing temperature. The PL results show that the PL peak of sample without annealing is around 510,26 nm (blue region) whereas the PL peaks of annealed samples are around 625 nm (orange region). These peaks are not shifted by annealing. This phenomenon can be attributed to the quantum effect appeared by the nanometer size of the samples.

1. Introduction

Recently, there have been many studies on the fabrication and optical properties of semiconductor nanocrystals, because they will become new function materials for future optoelectronic deviecs. In particular, the semiconductor nanocrystals doped with luminescence centers exhibit efficient luminescence even at room temperature. Many different techniques have been developed for the fabrication of high – quality semiconductor nanocrystals [1-4].

Among the semiconductor nanostructured materials of interest, ZnS is one of the well-known II-VI compound semiconductors which is suitable to be used as host matrix for large variety of dopants because of its wide direct energy band gap (≈3.7eV). It is known that ZnS phosphors have a broadband luminescence from the near ultraviolet (UV) to the near infrared (IR). Therefore, it has been often used in the field of optoelectronic devices, such as for light – emitting diodes and flat – panel displays [5]. Especially, when ZnS is doped with a small amount of metallic ions, it emits a light in the visible region which is characteristic of the incorporated impurity. Therefore, it forms a very important class of phosphor for the fabrication of thin film electroluminescent devices.

In the 1920s, it was established that a small amount of copper incorporated in ZnS produces a green luminescence. During the period from the 1950s to the 1970s, the research on the luminescence of bulk ZnS:Cu^{2+} expanded. This material turned out to be a good cathode ray tube (CRT) phosphor and was applied in for example oscilloscopes. Besides that, the electroluminescence (EL) of bulk ZnS:Cu^{2+} had been widely studied for possible applications in electroluminescence devices. Nowadays, the luminescence of nanocrystalline ZnS:Cu^{2+} has been investigated [6-8]. Due to the large surface to volume ratio of the nanoparticles, charge carriers can be injected efficiently into these materials. This could make nanocrystalline semiconductors better suited for EL devices than bulk materials. The change of the electronic structure can be explained by strong confinement of the charge carriers in all three dimensions. Besides the size quantisation, surface effects are also known to influence of opticles properties of nanoparticles [9,10].

We know that for bulk ZnS:Cu^{2+}, five emissions are observed: a UV, blue, green, red and IR emission. It is generally believed that copper incorporates in ZnS on a Zn^{2+} site as Cu^{2+} ($3d^9$). In the tetrahedral crystal field of the four S^{2-} legands, the $3d^9$ ground state splits into higher lying t_2 levels and lower lying e levels (in figure 1). The observed IR emission (~1450 nm) corresponds to the trasition from t_2 level to the e level [11]. When an electron is excited to the conduction band, and subsequently trapped by shallow (delocalised) donor levels, a green luminescence can occur, by recombination at the Cu impurity. The red emission (R - Cu) is assigned to the recombination of an electron from a deep (localised) donor level (e.g., S^{2-} vacancy) at the copper site. In literature, the green emission is reported on both bulk and nanocrystal ZnS:Cu^{2+}, but the red emission is reported only for bulk ZnS:Cu^{2+} and there are few paper reporting on the red emission for nanocrystalline ZnS:Cu^{2+} [9].

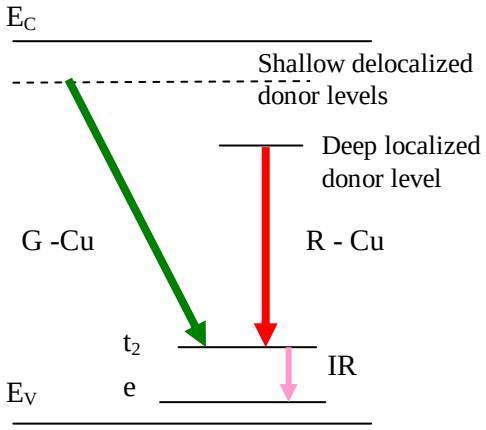


Fig.1: Schematic energy level diagram of ZnS:Cu^{2+}

Table 1: Samples and measurements

Sample	Annealing t^0 (^{0}C)	XRD	PL	SEM	TEM
M3	Not be annealed	X	X	X	X
M3 -300	300	X	X		
M3- 450	450		X		
M3–500	500		X		
M3- 600	600		X		

In this paper, we report on the preparation of Cu-doped ZnS based on co-precipitation technique. The influence of annealing temperature on the crystal structure and the luminescence of nanocrystalline ZnS:Cu^{2+} are studied. In addition, some results involving in the red emission of nanocrystalline ZnS:Cu^{2+} is also presented.

2. Experimental

The method used for the synthesis of nanocrystalline ZnS:Cu^{2+} coated with sodiumphosphate (PP) was co – precipitation technique. 10 ml $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ 1M and 1ml $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ 0.01M were added to an aqueous solution of 6.12 g $Na(PO)_3$ (n=6). The total volume after the additon was 90 ml. After about 10 minutes of stirring, 10 ml of $Na_2S.9H_2O$ 1M solution was injected into the solution. Immediately after the injection of the Na_2S solution, a turbid white fluid was obtained. Then the particles were centrifuged, rinsed with distilled water and ethanol, and dried in vacuum at 80^{o}C (sample M3). In order to study the effect of annealing on the structure and optical properties, the sample M3 was annealed at different temperatures (300^{0}C, 450^{0}C, 500^{0}C, 600^{0}C) in 30 minutes in Nitrogen medium.

The structure and crystal properties of samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) in Siemens D5005 in which an X ray wavelength of 1.54 Å (CuK_α line) used as a diffraction angle 2θ is varied from 20^0 to 70^0. The morphology and micro structure of powder ZnS:Cu^{2+} were characterized by using scanning electro microscope (SEM) in FE – SEM 4800 Hitachi and transmission electro microscope (TEM). The photoluminescence spectra (PL) of samples were obtained by Jobin Yvon Spex FL – 3 – 32 and spex 1250 fluorescence

spectrophotometer at room temperature. The table 1 lists the names of the samples and the mesurements which were used in this paper.

3. Results and discussion

The XRD pattens of the samples M3 and M3-300 are shown in figure 2 and figure 3.

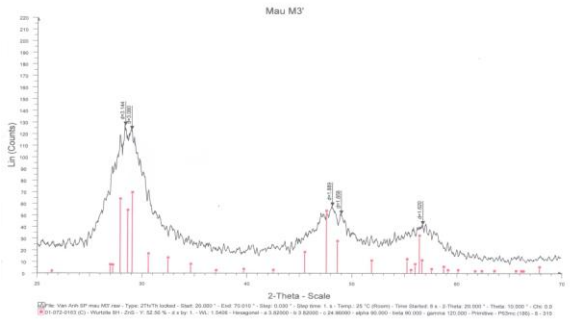


Fig.2: The XRD spectrum of sample M3

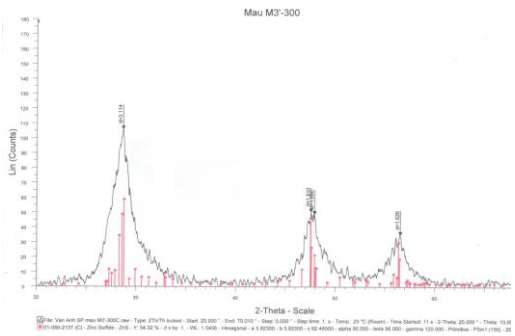


Fig.3: The XRD spectrum of sample M3-300

It is observed that, the XRD of sample M3 is found to be polycrystalline with preferential orientation along the (002) plane ($2\theta \approx 28.7^0$), the other secondary peaks visible are (220) and (112) ($2\theta \approx 47.5^0$ and $2\theta \approx 56.5^0$, respectively). All these peaks are associated with hexagonal ZnS (wurtzite structure). In the other hand, the locations of XRD peaks of the two samples are nearly the same. But, in compare with sample M3, we can see that in the sample M3 – 300, the sharpness of the peak increases which in turn decreases the full – width of the half – maximum (FWHM) of sample M3 – 300 or increases the crystal size of the particles in sample M3 - 300. By using Scherrer formula, the crystal size of particles are about 10 nm and 15 nm respectively for sample M3 and sample M3 – 300. This means that the crystal size of the particle increases by the annealing process.

Figure 4 shows the SEM image of sample M3. It can be seen that the particles are approximately spherical in shape and aggregate a little. Hence, it is hard to recognize the boundary between particles. This is attributed to the presence of sodiumphosphate (PP) in the sample.

In this technique, sodiumphosphate plays and important role in the synthesis of the nanocrystal particles. We know that solubility product constant T of CuS and ZnS are much different ($T_{\mathrm{CuS}} = 6{,}3\times10^{-36}$ and $T_{\mathrm{ZnS}} = 1{,}6\times10^{-24}$). Thus, it is easier for CuS to dissolve in the solution than ZnS. In this paper, we used sodiumphosphate to coat Cu^{2+} particle, hence, we could limit the dissolve of CuS in the solution and ensure the co – precipitation of CuS and ZnS and making the particles to grow with the nanometer size. After synthesis, the precipitate is rinsed in distilled water and ethanol several times to remove the coat of particles. In the sample M3, perhaps there still have more or less coats around the particles. This makes the boundary of particles unclear enough to distinguish. In the figure 4, the size of the big particle is about several tens nanometer. To confirm the size of particles in sample M3, we have taken a TEM image.

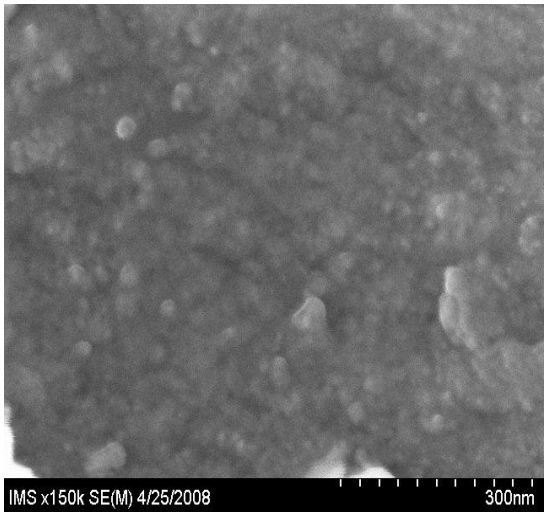


Fig.4: The SEM image of sample M3

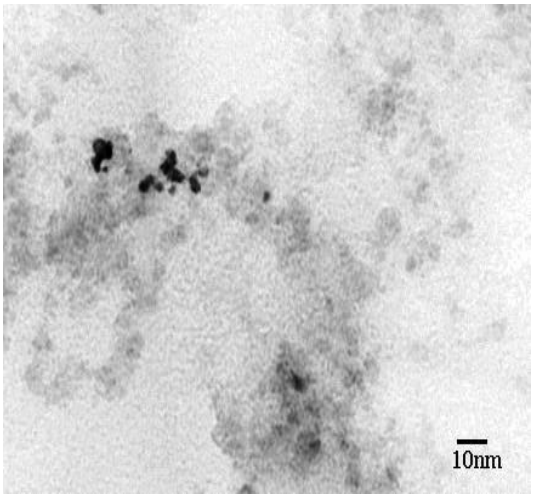


Fig.5: The TEM image of sample M3

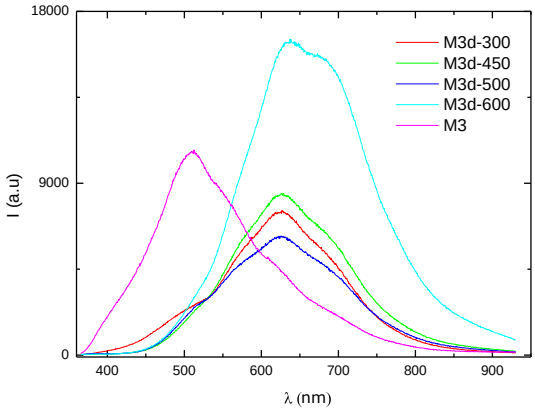


Fig.6: The PL spectra of samples

Table 2: The PL peaks of samples ZnS:Cu^2

Sample	PL peak (nm)
M3	510,260
M3-300	625,005
M3-450	625,005
M3-500	626,005
M3-600	629,388

Before taking a TEM image, the sample M3 was shaken by untrasound in distilled water in about 60 minutes to remove all the coats. The result in figure 5 shows that the size of particles is about 5 nm. This result corresponds to the XRD result.

Figure 6 shows the room temperature PL spectra of sample M3 and annealed samples (M3 – 300, M3 – 450, M3 – 500, M3 - 600). It can be seen that the PL spectrum of sample M3 is characterized by the PL peak at 510.26 nm (green region), whereas, the PL spectra of annealed samples are all characterized by the PL peak at around 625 nm (red region). The results are listed in table 2.

In nanocrystalline ZnS:Cu^{2+}, the green emission probably originates from the recombination of an electron from a shallow delocalized donor level just below the conduction band at the Cu^{2+} impurity. This mechanism is similar to the one proposed for the green Cu emission in bulk ZnS:Cu^{2+}.

The red emission is assinged to a transition between a deep localized donor level (possibly related to a S^{2-} vacancy) and the Cu^{2+} impurity.

To give the reason for the results obtained in figure 6, we have used the fitting method using Gaussian fuction. The result shown in figure 7 presents that in sample M3, besides the green peak, there still have a red peak with much smaller intensity. This makes the curve unsymetrical. When the sample is annealed at high temperature (more than 300^0C), it seems to be that the green emission has almost quenched completely and the weak red emission still exists and becomes visible (figure 6). This result corresponds to the one reported in reference [9], in which they find that in nanocrystalline ZnS:Cu^{2+}, the red emission quenches at higher temperature than

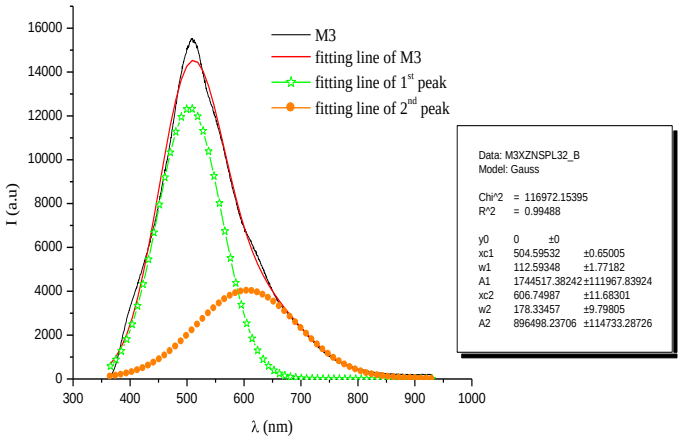


Fig.7: The fitting result of sample

the green emission. This is also consistent with the model proposed for bulk ZnS:Cu^{2+} in which the green emission originates from shallow delocalized traps are situated just below the conduction band, these traps are thermally emptied at relative low energies. Whereas more energy is needed to empty the deep traps responsible for the red emission. As a consequence, the red emission quenches at much higher temperature. As far as can be deduced, the red emission does not shift with increasing the temperature, until the temperature reaches an enough high value. This can be seen in the figure 6 that the PL peaks remain the same until the annealing temperature reaches the value of 600^0C.

By the ways, the result in the figure 6 seems to be different to bulk ZnS:Cu^{2+}. For the red emission of bulk ZnS:Cu^{2+}, a blue shift (shift ~ 36 meV) was reported with increasing temperature [9]. This shift was explained with the configurational co – ordinate model for localized luminescence centre. With increasing temperature higher, vibrational levels of the excited state will be occupied, which results in a shift of the emission spectrum to higher energies [9]. However, in this paper, a red shift is observed for red emission in nanocrystalline ZnS:Cu^{2+}. This is attributed to the quantum effect appeared when the particles are nanometer. But, this needs a further research to give a reasonable explanation.

Besides all above, it is also reported that the quenching of the red emission is dependent on the particle size because the red emission originates from deep localized traps. Moreover, because the red emission involved an S^{2-} vacancy deep in the band gap and the Cu impurity, the heat treatment may result in an increase of the S^{2-} vacancy concentration or lead to an increase of association of S^{2-} vacancies and Cu^{2+} ions, resulting in an increase of the red emission intensity. In this paper, we do not mention in the PL intensity of samples. The researches in detail are carried on by our group in order to resolve these problems.

4. Conclusion

In summary, we have prepared nanocrystalline ZnS:Cu^{2+} by a co precipitation technique. The XRD studies show that all the samples have wurtzite structure and crystal sizes of particles on samples have increased due to the annealing process. The size of the particles is about 5 nm. The PL results show that green emission is dominated in lower temperature and this emission quenches due to the annealing process but the red emission lasted even at high temperature. The PL peaks of annealing samples do not shift with the increasing of annealing temperature until the temperature reaches the value around 600^0C.

Acknowledgements

This paper was supported by the project under the contract number SPHN – 08 – 190 from Hanoi National University of Education.

References

1. A. Ishizumi, C. W. White, Y. Kanemitsu, Physica E 26 (2005) 24-27
2. A. A. Bol, A. Meijerink, Phys. Stat. Sol. B 224 (2001) 291.

3. M. Tanala, S. Sawai, M. Sengoku, M. Kato, Y. Masumoto, J. Appl. Phys. 87 (2000) 8535.
4. Y. Kanemitsu, H. Matsubara, C. W. White, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 535.
5. I. D. Desnica – Frankovic, U. V. Desnica, A. Stotzler, M. Deicher, Phys. Rev. B Condens. Matter 273 – 274 (1999) 887.
6. L. Sun, C. Liu, C. Liao, C. Yan, Solid State Commun. **111** (1999), 483
7. M. Wang, L. Sun, X. Fu, C.Liao, C. Yao, Solid State Commu. 115 (2000), 493
8. P. T. Huy, N. D. Chien, Proceedings of International Conference on Engineering Physics, 2006, 44 - 48
9. A. A. Bol, J. Ferwerda, J. A. Bergwerff, A. Meijerink, Journal of Luminescence, 99 (2002), 325 – 334
10. X. Zhang, H. Song, L. Yu, T. Wang, X. Ren, Journal of Luminescence, 118 (2006), 251 – 256
11. P. Peka, H. J. Schulz. Physica B **193** (1994), 57.

PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF $Y_2O_3:Eu^{3+}$ MICROPHOSPHORS SYNTHESIZED BY SOL-GEL PROCESS

Bui Van Hao [a,b], Do Quang Trung [b,c], Pham Thanh Huy [b,d], Nguyen Thi Thanh Ngan [e] and Pham Hong Duong [e]

[a)] Faculty of Engineering Physics, Quy Nhon University
170 An Duong Vuong Street, Quy Nhon City, Binh Dinh Province
E-mail: haobv_itims2006@yahoo.com
[b)]International Training Institute for Materials Science (ITIMS), Hanoi University of Technology
[c)]Faculty of Natural Science, Quang Ninh College of Industry
[d)]Hanoi Advanced School of Science and Technology (HAST), Hanoi University of Technology
[e)]Institute of Materials Science, Vietnamese Academy of Science and Technology

Abstract. In this paper, photoluminescent properties of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ microphosphors synthesized by sol-gel process are reported. Different factors effecting on morphology, crystallite structure and optical properties of the phosphors, such as sintering temperature, concentration of Eu^{3+} and molar ratio of metal ions to citric acid, were examined. Crystal structure of the particles was investigated by X-ray diffraction (XRD) technique. The results showed that the phosphor powders completely crystallized at 600^{o}C. The morphology of particles was observed by using a scanning electron microscope (SEM). The particle size of the synthesized phosphors is in the range of 1 – 6 μm. Photoluminescence measurements of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ microphosphors showed red emission at the wavelength of 612 nm, which corresponds to the transition between $^5D_0$ and $^7F_2$ energy levels of Eu^{3+} ion. The optimal molar concentration for obtaining the highest photoluminescent intensity for the phosphor was 7% of Eu^{3+} (sintered at 900 ^{o}C for 3 hours).

Keywords: *$Y_2O_3:Eu^{3+}$, phosphor, photoluminescent properties, sol-gel.*

1. Introduction

In the early time of luminescent lighting (1938-1948), a mixture of two phosphors was used, namely $MgWO_4$ and $(ZnBe)_2SiO_4:Mn^{2+}$. While the former has a broad bluish-white emission band with a maximum at 480 nm and can be efficiently excited by short wavelengths in UV radiation, the emission spectrum of $(ZnBe)_2SiO_4:Mn^{2+}$ covers the green to red part of the visible spectrum. A disadvantage of this kind of Mn^{2+}-doped phosphor is its unstableness in lamp. It is easy to be decomposed under ultraviolet radiation. In addition, beryllium is very toxic and later not acceptable for application.

In 1948, these phosphors were superseded by one phosphor with blue and orange emission, viz. Sb^{3+} and Mn^{2+} activated calcium halophosphate ($Ca_5(PO_4)_3(Cl,F):Sb^{3+}$, Mn^{2+}). The color of the light output can be adjusted by altering the ratio of the blue emitting antimony dopant and orange emitting manganese dopant. By carefully adjusting Sb^{3+} and Mn^{2+} ion concentrations, we can obtain a white emitting phosphor with color temperatures in the range of 6500 and 2700 K. Though, a big problem of the halophosphate lamps is the fact that it is impossible to have simultaneously high brightness and high color rendering index (CRI).

Koedam and Opstelten predicted that a luminescent lamp with an efficacy of 100 lm/W and a CRI of 80-85 can be obtained by combining three phosphors which emit in narrow wavelength intervals centered around 450, 550 and 610 nm. A few years later such a lamp was realized using rare-earth activated phosphors. This type of lamp is known as the tricolor lamp [1].

The material $Y_2O_3:Eu^{3+}$ has been widely used in lighting and displaying devices as a red emitting phosphor. Its red emission is located at around 612 nm and all other emission lines have negligible intensity in comparison with the main peak. Most of recent researches on this kind of phosphor have concentrated on nanoscaled material which is one of the most promising red phosphors for field emission display applications [2, 3]. N. Vu et al. [4] used combustion

reaction method to synthesize the phosphor with the particle size estimated in the range of 10 to 20 nm. Spray pyrolysis techniques have been applied to produce nano-sized Y_2O_3:Eu^{3+} material [5, 6]. Nanocrystalline cubic Y_2O_3:Eu^{3+} with an average particle size of only 10 nm was fabricated using chemical vapor technique by Konrad et al. [7]. A laser-heated gas condensation technique has also been employed to prepare nanocrystalline Y_2O_3:Eu^{3+} with the monoclinic crystal structure [8]. Sol-gel method was used to prepare Y_2O_3:Eu^{3+} with grain of 0.2 to 2 μm in size [9].

In this paper, we present synthesis process and optical properties of Y_2O_3:Eu^{3+} micro-phosphors prepared by sol-gel method. Citric acid was used as chelating agent. The initial materials were rare-earth oxides Y_2O_3 and Eu_2O_3 and nitric acid. The phosphors we obtained have particle size in the range of 1-6 μm with high luminescent intensity. These grain sizes are very suitable for applications in lighting and displaying devives, such as cathode ray tubes (CRT), plasma display panels (PDP) and fluorescent lamps [10, 11].

2. Experimental

2.1. Preparation of Y_2O_3:Eu^{3+} microphosphors

Synthesis process of the microphosphors is shown in figure 1. The initial rare-earth oxides Y_2O_3 and Eu_2O_3 (99.99%, A.R) with different atomic ratios were dissolved in a definite amount of diluted nitric acid (A.R) and stirred to obtain a transparent liquid. Next, citric acid was introduced.

Different ratios of metal ions to citric acid were studied in this paper. The solution was then constantly stirred in 14 hours at room temperature. In the next step, the mixture was heated at 80^0C and a transparent sol was formed. In the process of heating at 100^0C, the condensation reaction between –COOH groups occurred and led to the formation of water. The evaporation of water made the volume of the sol reduced quickly. When most of water was removed, the sol turned into a gel and then a viscous resin was formed. Finally, further heating caused the combustion of the gel and the powder with a brownish color was obtained, which is called dry gel. The dry gel was then sintered at different temperatures to produce the phosphors.

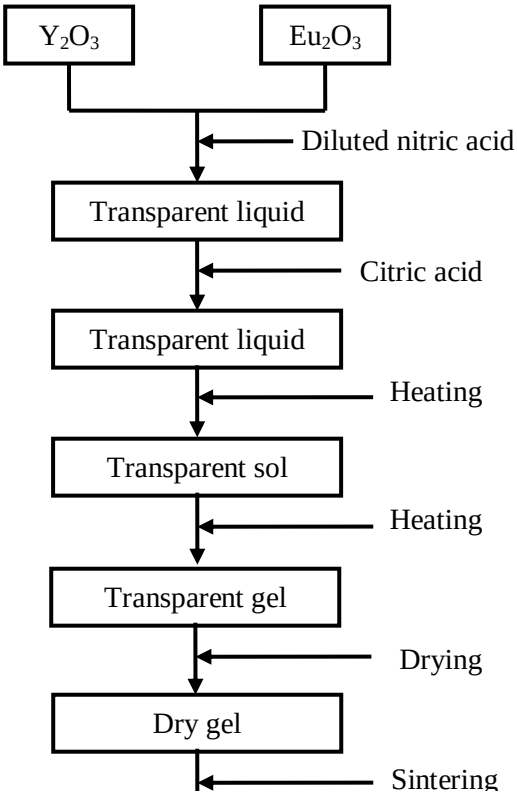


Fig.1. Synthesis process of Y_2O_3:Eu^{3+} micro-phosphors

2.2. Characterization of the phosphors

The IR spectra of the gels sintered at different temperatures were measured by using a Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer. X-ray diffraction images were studied with Brucker D8-Advance XRD meter using Cu K_α radiation. The morphology of the particles was observed by using ESEM FEI scanning electron microscope. Photoluminescence measurements were performed using a continuous wave He–Cd laser (325 nm) as the excitation source.

3. Results and discussion

3.1. Formation of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor in the sintering process

Figure 2 shows the IR spectra of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphors before sintering and sintered at different temperatures. For the dry gel before calcination, the IR spectrum consists mainly of three parts: the first part with a peak at 3438.5 cm^{-1} arises from the absorption of O–H vibration; the second part with the main peaks at 1418.3 and 1541.2 cm^{-1} comes from citrate groups and the third part with a weak peak at 845.3 cm^{-1} due to the absorption of small amount of CO_3^{2-}. After sintering at 600^0C, the absorption peaks from the organic components decrease, and a new sharp peak at 560 arises due to the absorption of Y_2O_3. The absorption peak due to Y_2O_3 became stronger indicating the complete crystallization of Y_2O_3. The absorption of organic composition almost disappeared after sintering at 900^0C.

XRD patterns of phosphors sintered at different temperatures are shown in figure 3. The powders crystallized completely at the temperature of 600^0C. From these results, it can be seen that crystal structure of samples obtained single phase body-centered cubic. Narrow peaks indicate large particle size of the phosphors.

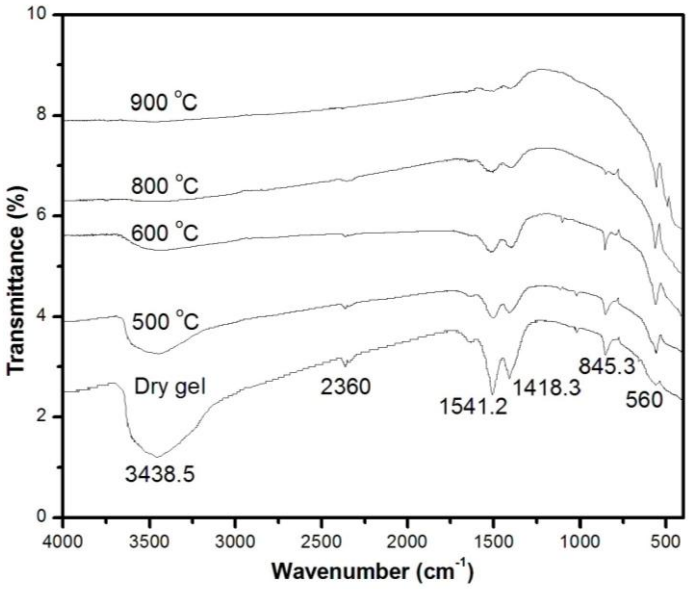


Fig. 2. IR spectra of the phosphors before sintering and sintered at different temperatures

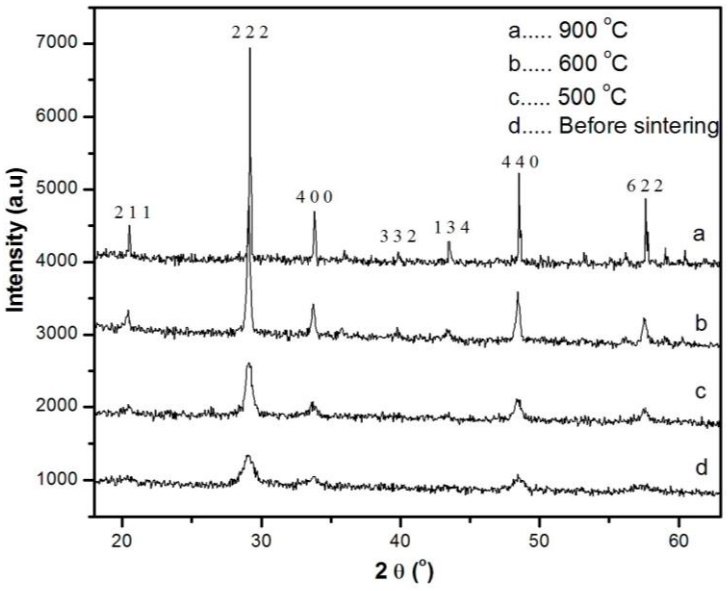


Fig. 3. XRD patterns of the phosphors sintered at different temperatures

3.2. Morphology of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor

Figure 4 shows SEM image of the powders sintered at 900^0C in 3 hours. It can be seen that nearly spherical particles of narrow size distribution are obtained and the mean particle size is estimated from 1 to 6 μm.

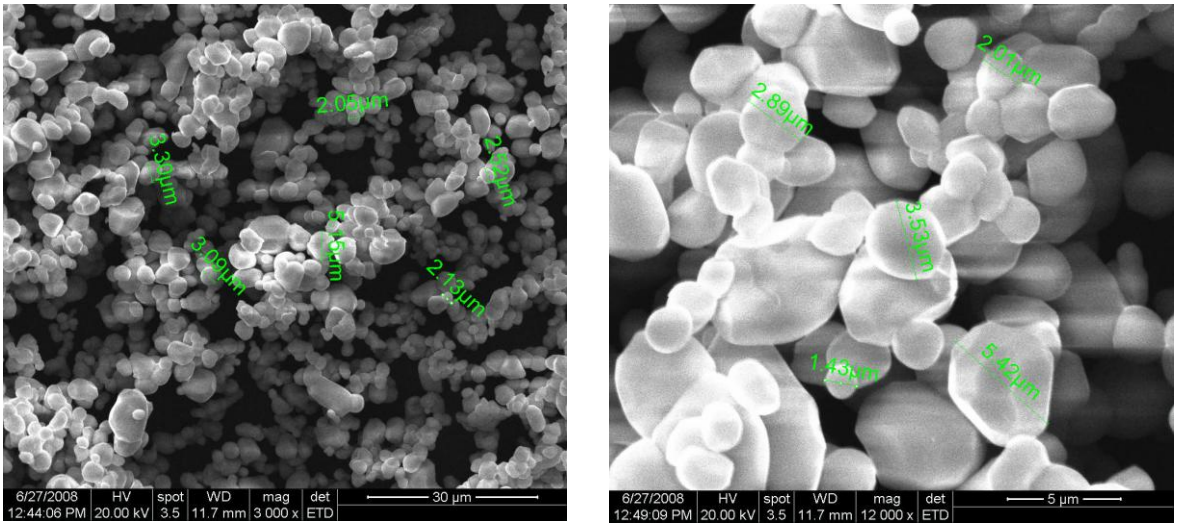


Fig.4. SEM image of the powder sintered at 900^0C for 3 hours

3.3. Luminescent properties of the phosphor

Emission spectra of the phosphors with Europium atom concentration of 7% sintered at 900^0C for 3 hours when excited by 325 nm beam are shown in Figure 5. It can be seen that the phosphors have an intensive fluorescence with a sharp peak at the wavelength of 611.5 nm corresponding to the transition between $^5D_0$ and $^7F_2$ levels of Eu^{3+} ion.

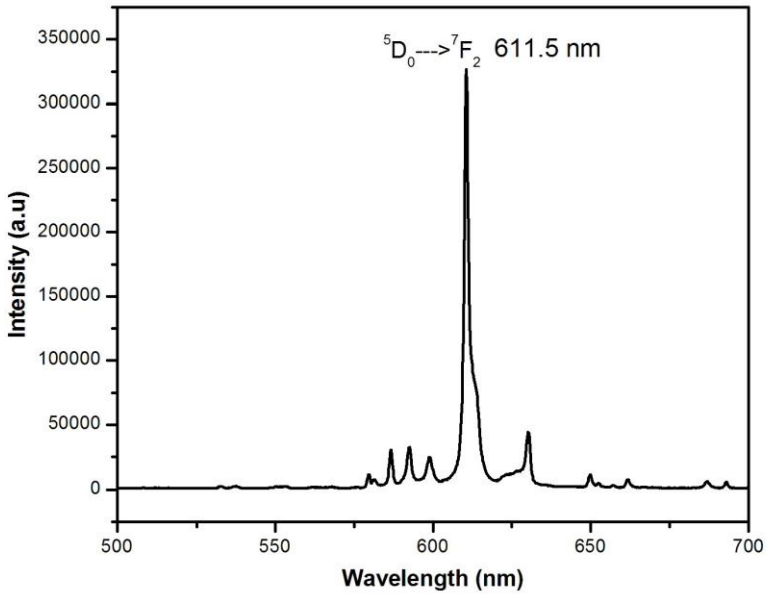


Fig. 5. Emission spectrum of the phosphor sintered at 900^0C for 3 hours, λ_{ex} = 325 nm.

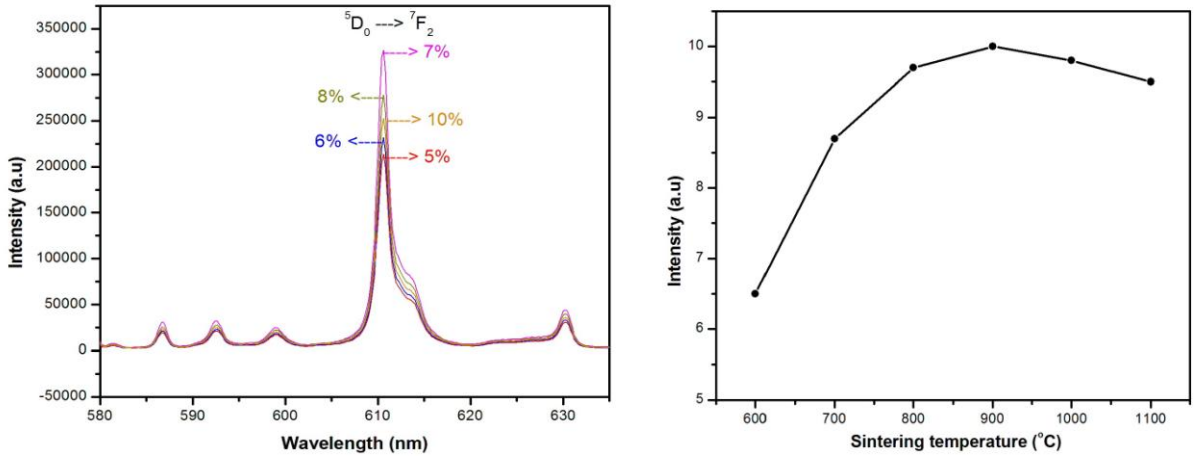


Fig. 6. Concentration (left) and sintering temperature (right) dependence of emission intensity of the phosphors

The emission intensity of the phosphors depends on europium concentration and sintering temperature. As shown in figure 6, the strongest emission intensity corresponds to the concentration of 7 at.%. Higher concentrations cause the decrease of emission intensity. This effect may be attributed to the concentration quenching mechanism [12].

Effect of sintering temperature on photoluminescent intensity was investigated. Results showed that emission intensity increases with the increase of temperature. The optimal sintering temperature to produce high intensity is 900 ^oC. Higher sintering temperatures caused the decrease of emission intensity. This can be explained that at higher temperatures, particles tend to move into clusters, as a result, the emission intensity will be decreased.

3.4. Effect of molar ratio of metal ions to citric acid on luminescent properties of the phosphors

Effect of molar ratio of metal ions to citric acid (1:1, 1:2, 1:3, and 1:4) on luminescent intensity of the phosphors was studied. The results shown that when this ratio was 1:2, the highest emission intensity was obtained. This can be explained that higher citric acid concentration causes a higher carbon impurity left in the powder which decreased luminescent intensity while the lower citric acid amount accelerates the rate of hydrolysis in sol-gel process, as a result, the particles could not be homogeneous.

4. Conclusions

Y_2O_3:Eu^{3+} microphosphors have been synthesized by simple sol-gel process. The phosphors have single phase BCC crystallite structure. Effect of europium concentration and sintering temperature on luminescent properties of Eu^{3+} doped Y_2O_3 have been investigated. The optimal Europium concentration is 7at.%. The photoluminescent intensity increases with the increase of sintering temperature up to 900^0C. Higher sintering temperatures can cause the decrease of emission intensity. The particle size of the phosphor is in the range of 1-6 μm. The best ratio of metal ion to citric acid to obtain the highest luminescent intensity was 1:2.

Acknowledgments. *This work is supported by the National Key Science and Technology Program Grant number KC.02.10/06-10.*

References

1. G. Blasse, B.C. Geiabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, 1994, p.115
2. X. Jing, T. Ireland, C. Gibbons, D.J. Barber, J. Silver, A. Vecht, G. Fern, P. Trowga, D.C. Morton, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 4654.
3. M.H. Lee, S.G. Oh, S.C. Yi, D.S. Seo, J.S. Yoo, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3139.
4. N. Vu, T.K. Anh, G. Yi, W. Strek, J. Lumin. 122–123 (2007) 776–779
5. Adrian Camenzind, Reto Strobel, Sotiris E. Pratsinis, Chem. Phys. Lett. 415 (2005) 193–197
6. C. H. Lee, K. Y. Jung, J. G. Choi, Y. C. Kang, Mater. Sci. Eng. B. 116 (2005) 59–63
7. A. Konrad, T. Fries, A. Gahn, F. Kummer, U. Herr, R. Tidecks, K. Samwer, J. Appl. Phys. 86 (1999) 3129.
8. H. Eilers, B.M. Tissue, Chem. Phys. Lett. 251 (1996) 74.
9. J. Zhang, Z. Zhang, Z. Tang, Y. Lin, Z. Zheng, J. Mater. Pro. Tech. 121 (2002) 265–268.
10. R.P. Pao, J. Electrochem. Soc. 143 (1) (1996) 189–196.
11. A. Mored, N.EL. Khiati, J. Electrochem. Soc. 140 (7) (1993) 2019–2022.
12. L.R. Singh, R.S. Ningthoujam, V. Sudarsan, I. Srivastava, S.D. Singh, G.K. Dey and S.K. Kulshreshtha, Nanotechnology 19 (2008) 055201 (8pp).

LUMINESCENT MEASUREMENTS AND DECAY TIME OF SILICA TITANIA AND SILICA ZIRCONIA DOPED ERBIUM

Le Quoc Minh[a,b], Tran Thu Huong [a] and Tran Kim Anh[a]

[a)]Institute of Materials Science, Vietnamese Academy of Science and Technology
18 - Hoang Quoc Viet Road, Road, Cau Giay Distr., Hanoi, Vietnam;
[b)]College of Technology, Vietnam National University Hanoi, 144 Xuan Thuy Hanoi
E-mail: kimanh1949@gmail.com

Abstract. In this paper, we report new results about fabrication technology of SiO_2/TiO_2 and SiO_2/ZrO_2 doped Er^{3+}, Yb^{3+} and Al^{3+} planar wave guide have been fabricated by the sol–gel technique and multilayer coating technology. Luminescent spectra and decay time of all the samples were studied in detail. The influence of concentration and technology conditions were investigated. Emission in the third telecommunication window was observed for all the samples. The Er^{3+} active SiO_2/TiO_2 and SiO_2/ZrO_2 waveguide has been demonstrated a high quality for C-telecom band amplification with significantly photonic characters such as: spectral width of the $^4I_{13/2}$-$^4I_{15/2}$ transition of Er^{3+} over 40 nm, decay time of 4-7.4 ms. Optical losses of films were measured by an m-line spectroscopic set up about <1dB/cm.

Keywords: *Planar wave guide; SiO_2/TiO_2; SiO_2/ZrO_2; Luminescent spectra; Decay time.*

1. Introduction

Planar light wave guide photonics is becoming increasingly important in integrated optics, modern telecommunication and nanotechnology [1, 2]. The fabrication of a planar wave guiding device requires the preparation of transparent multilayer films with low optical losses and controlled refractive index. These thin multilayer film systems with high quality could be able to design a passive planar wave guide device such as splitter, combiner or array wave guide for WDM (Wavelength Division Multiplexing) telecommunication technology. Besides this, for amplification or modulation of optical signals, the films need to be doped with optically active elements. In regards to optical amplification for telecommunication in the infrared spectral region, the active wave guides have to process some significantly optical features such as: strong emission at around 1500 nm, third optical window, wider band width (> 40 nm), longer decay time of fluorescence in millisecond scale and crucially lower wave guide (optical) loss as possible [3,4,5]. At present there is a key methods in developing an active wave guiding multilayer films and device: sol gel process. The active sol gel multilayer films and planar photonic device has optical high transparency (low optical loss) and excellent doping capacity of activation agent such as nonlinear optic or in near infrared luminescent one. In our laboratory we have investigated silica based planar photonic materials from sol gel process [6, 7, and 8]. We have developed two promising active multilayer films of silica/titania and silica/zirconia doped with erbium for optical amplification device at third window of telecommunication around 1500nm.

In this paper, we report new results about fabrication technology of the erbium-activated planar waveguide, based on the Silica/Zirconia (SiO_2-ZrO_2) and Silica/Titania (SiO_2-TiO_2) thick films. We present the research for enhancing the planar active (luminescent) properties and especial improving the optical loss of the multilayer film in the two and third telecommunication bands at 1300 nm and 1500 nm region.

2. Experimental

The solutions of Silica/Titania and Silica/Zirconia were prepared by sol gel method: The starting solution was obtained by mixing TEOS [$Si(OC_2H_5)_4$, tetraethylorthosilicate Aldrich], IPA [CH_3-CH(OH)-CH_3 (isopropanol) Merck], HCl was added as a catalyst and water, the hydrolysis was processed at 50°C for one hour. TPOT [$Ti((CH_3)_2CHO)_4$ (Titanium iso propoxide Aldrich] and ZOP [$Zr(OC_3H_7)_4$ (Zirconium (IV) propoxide Aldrich)] hydrolyses much faster than TEOS. So, AcAc [$C_5H_8O_2$(Acetyl Acetone)] was first added in TPOT, and MAA [$C_4H_6O_2$ (methacrylic acid)] was added in ZOP to reduce its hydrolysis speed before it was mixed with the SiO_2 solution, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (Merck), $Yb(NO_3)_3$.$5H_2O$ (Merck) and $Er(NO_3)_3$.$5H_2O$ (Merck) are dissolved in IPA, and then mixed with the pre–hydrolyzed SiO_2-TiO_2 solution and SiO_2-ZrO_2 solution. Wave-guide films were deposited on cleaned Silicon substrates by dip coating technology and thermal annealing from 700°C to 950°C within 2 minutes. Optical and luminescent properties of these materials have been investigated. The optical losses result of Er^{3+} doped SiO_2/TiO_2 and SiO_2/ZrO_2 multi - layer films were measured by m-line spectroscopic method. All the experiments were carried out at the room temperature [5].

3. Results and discussion

3.1. Fluorescence spectra

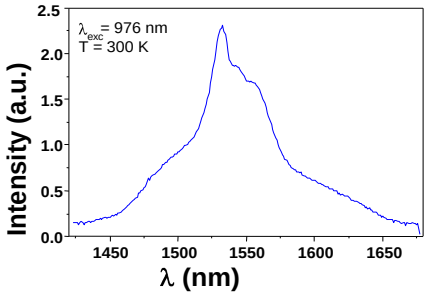


Fig.1: The luminescent spectra of the Er^{3+} doped silica (92)/titania(08)/Al(10)/ Yb (12.5) samples heat – treated at 950°C

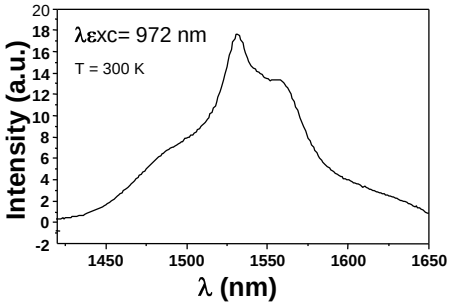


Fig.2: The luminescent spectra of the Er^{3+} doped Silica (83)/ Zirconia/ (17)/ Al^{3+} (6) / Yb^{3+} (1) samples heat – treated at 850°C.

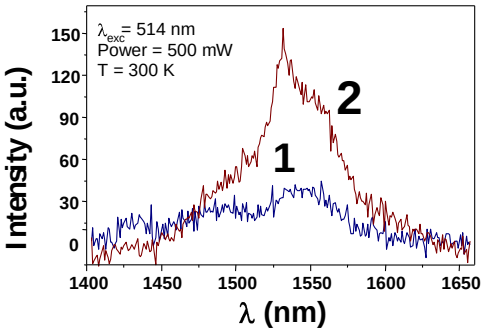


Fig.3: The luminescent spectra of 1-SiO_2/TiO_2 (92/08)/ Er^{3+} /Al (10%) and 2-SiO_2/TiO_2 (92/08)/ Er^{3+} /Al (10%) / Yb^{3+} (12.5%)

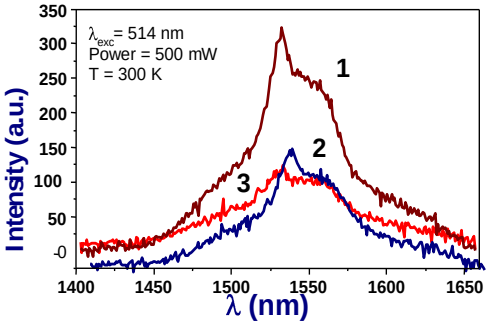


Fig.4: The luminescent spectra of SiO_2/ZrO_2 (83/17):Er^{3+} : 3- Without Al^{3+}; 2- Al^{3+} (6%); 1- Al(6%), Yb^{3+} (12.5%) - 850°C

Fluorescent spectra of the samples were measured at excitation wavelength of λ = 976 nm and λ = 514 nm. Results of the luminescent spectra of the Er^{3+} doped silica (92)/titania(08)/Al(10)/ Yb (12.5) samples heat - treated at 950°C and the luminescent spectra of the Er^{3+} doped Silica(83)/ Zirconia/ (17)/ Al^{3+} (6) / Yb^{3+} (1) samples heat - treated at 850°C are shown in fig. 1 and fig.2. These spectra have peak at 1530 nm for the 3rd Window of Optical

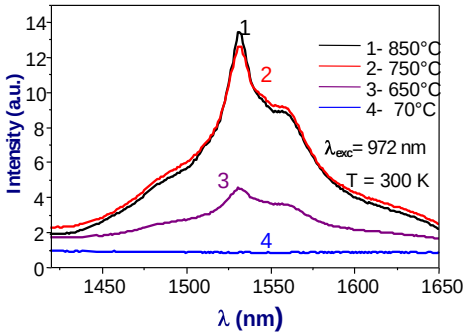


Fig.5: The luminescent spectra of SiO_2/ZrO_2 (83/17) Er (0, 75%) Yb (0.825%) Al (6%) at different temperature at excitation wavelength of λ = 976nm

Telecommunication. The spectral width of the emission band from the $^4I_{13/2}$- $^4I_{15/2}$ transition is over 40 nm.

Three electronic levels are involved in the basic amplification process created by Er^{3+} ions: a photon with the 972 nm pump wavelength is absorbed, which promotes the excitation of an electron from the $^4I_{15/2}$ fundamental level to the $^4I_{11/2}$ excited level; rapid de-excitation occurs at the $^4I_{13/2}$ metastable, and a photon with the 1530 nm signal wavelength is spontaneously emitted, due to the final electronic de-excitation back to the fundamental level.

When only Er^{3+} ions are present in short waveguides, the pumping efficiency at 972 nm is not very good, because the Er^{3+} absorption cross-section at this wavelength is not very high. This problem can be alleviated by the addition of Yb^{3+}: pumping promotes an electron from the $^2F_{7/2}$ ground state to the $^2F_{5/2}$ manifold; the excited Yb^{3+} ion then transfers its energy to the Er^{3+} $^4I_{11/2}$ level [fig. 3, 4]; this transfer is very efficient, since it is quasi-resonant; this is then followed by non radioactive decay to the Er^{3+} metasable level $^4I_{13/2}$. Since the population of the $^4I_{13/2}$ level is increased by this mechanism, the fluorescence lifetime τ is also increased. Two deleterious processes can also occur: back energy transfer from Er^{3+} to Yb^{3+} ions, or double energy transfer, where a second excited Yb ion transfers its energy to the Er^{3+} ion and promotes one electron from the $^4I_{11/2}$to the $^4F_{7/2}$. Based on these mechanisms, several trends may be expected: with no Yb^{3+} present, Er^{3+} ions are not screened on one another and energy transfers between them can lower the fluorescence lifetime. When the Yb^{3+} concentration is increased, Er^{3+} ions start to"see" Yb^{3+} ions and deleterious $Er^{3+} \leftrightarrow Er^{3+}$ energy exchanges are progressively replaced by beneficial $Yb^{3+} \leftrightarrow Er^{3+}$ transfers [6]. The common feature of the luminescence emission from $^4I_{13/2}$- $^4I_{15/2}$ transition of Er^{3+} ion in the wave guides is abroad band with full with at half-maximum (FWHM) over 40nm. The emission maximum is situated around 1530 nm.(fig.5).

3.2. The fluorescence decay spectra

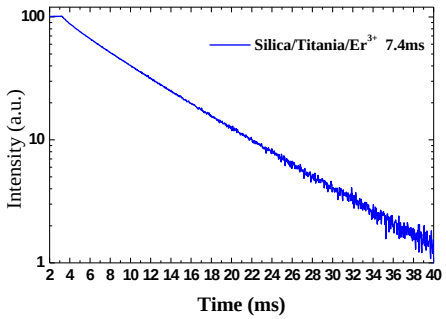


Fig.6: The fluorescence decay curves of the Silica/Titania/Er^{3+}

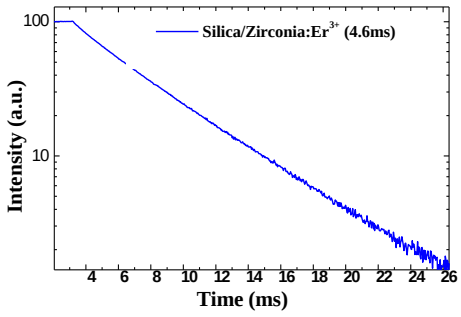


Fig.7: The fluorescence decay curves of the Silica/Zirconia/Er^{3+}

Table 1: Decay time of some multilayer wave guides.

Samples	Silica/Zirconia(83/17) sample (ms)	Samples	τ of Silica/Titania(92/08) sample τ of
Si/Ti /Er	**3.5 ms**	**Si/Zr/Er**	**4.2**
Si/Ti/ Er/Yb	**4.1 ms**	**Si/Zr/ Er/Yb**	**5.7**
Si/Ti/Er/Yb/Al	**4.6 ms**	**Si/Zr/Er/Yb/Al**	**7.4**

The fluorescence decay curves of the SiO_2 (92) / TiO_2 (08) / Al_2O_3 (x)/Er^{3+}/Yb^{3+} and SiO_2 (83) / ZrO_2(17)/ Al_2O_3(x) /Er^{3+} /Yb^{3+} films Er^{3+}(1mol%) doped Silica (83) / Zirconia (17)/ Al^{3+} (6) and Silica (83) / Zirconia (17) / Al^{3+} (6) / Yb^{3+} (1) samples were measured.[7, 8],
Decay exponentially with a lifetime of about 2 ms. The Er^{3+} emission in the infrared region provides a possibility in development of an optical amplifier operating in the third telecommunication band. When we use high purity chemicals, lifetimes were increased. Time resolved fluorescence of samples were measured at excitation wavelength of λ = 976 nm from a pulsed SDL-MOPA System (edge steepness 10 µs), perpendicular trapping of Er^{3+} fluorescent photons with a 600 µm tap-fiber. Detection of the fluorescent signal by an InGaAs-photodetector connected with an oscilloscope; the life time of Er^{3+} doped SiO_2/ZrO_2 is around 3.0 to 5.0 ms, especial, the fluorescence decay curves of the Silica/Zirconia/Er^{3+} is 4.6 ms [Fig.6]; the life time of Er^{3+} doped SiO_2/TiO_2 is around 4.0 to 7.0 ms. We can improve the life time of Er^{3+} in SiO_2/TiO_2 multilayer films up to 7.4 ms [Fig.7]. [Table 1].

3.3. Optical losses

Optical losses of Er^{3+} doped SiO_2/ZrO_2 50, 60 layers were measured by an m-line spectroscopic set up and are shown in table 2. The excitation source was argon laser at 532 nm, HeNe laser at 632.8nm and semiconductor laser at 1310 nm. The film with thickness d = 3.5 µm, index n = 1.49 used prism coupler measure have rather low optical loss at 0.85 dB/cm. This value is one of the lowest losses of optical multilayer films [7]. The 60 layer film was shown optical loss of 1.88dB/cm. This indicated very good optical properties of the multilayer light wave guide in the infrared region.

Table 2: Optical losses of some multilayer wave guides.

Samples	d (µm)	Optical loss (dB/cm)
Silica/Zirconia(83/17) 50 layers	1.46	1.70 (532 nm) 2.24 (632.8 nm)
Silica/Zirconia (83/17)Er 60 layers	3.5	0.85 (632.8 nm) 1.88 (1310 nm)

4. Conclusion

Systems Er^{3+} activated SiO_2/TiO_2 and SiO_2/ZrO_2 planar wave guide have been successfully fabricated by the sol–gel technique and multilayer coating technology. The layers were deposited on silicon or silica wafers by a dip coating process.

Emission in the third telecommunication window was observed for all the samples. The Er^{3+} active SiO_2/TiO_2 and SiO_2/ZrO_2 waveguide has been demonstrated a high quality for C-telecom

band amplification with significantly photonic characters such as: spectral width of the $^4I_{13/2}$-$^4I_{15/2}$ transition of Er^{3+} over 40 nm, decay time of 4-7.4 ms. Optical losses of films were measured by an m-line spectroscopic set up about <1dB/cm.

This highly developed wave guide multilayer film system shows very promising one to develop a planar optical amplification device. This research direction has intensively been undertaken in our institutes.

Acknowledgement

This work was supported by Vietnam Basic Research Program in Physic Science, project 408806 and Key Lab of Electronic Materials and Devices.

References

1. Bernard Jacquier "*Photonic materials for active devices in telecommunications*". Proceeding of the international Workshop on Optical and Spectroscopy (IWOS'2000) Hanoi, Vietnam, March 30-April1, 2000. pp.335-346
2. Xavier Orignac, Denis. Barbier, Xin Min Du, Rui M. Almeida, Orla Mc Carthy, Eric Yeatman "*Sol-gel silica/titania –on-Silicon Er/Yb-doped waveguide for optical amplification at 1.5 μm*" Optical materials 12 (1999) 1-18
3. Alessandro Martucci, Alessandro Chiasera, Maurizio Montagna, Maurizio Ferrari *"Erbium-doped GeO_2–TiO_2 sol–gel waveguides"*Journal of Non-Crystalline Solids 322, (2003) 295–299
4. Chun Jiang, Qingji Zeng "*Optimization of erbium – doped waveguide amplifier*" Optics & Laser Technology 36 (2004) 167-171.
5. E.M.Yeatman, M.M.Ahmad, O.McCarthy, A.Vannucci, P.Gastaldo, D.Barbier, P.Mongadien, C.Moronvalle "*Optical gain in Er^{3+}-doped SiO_2-TiO_2 waveguides fabricated by the Sol-gel technique*" Optical Communications 164, (1999)19-25
6. Tran Thu Huong, Tran Kim Anh, Carlos Barthou, Vo Thach Son and Le Quoc Minh "*Fluorescent properties of Silica(92)-Titania(08) / Alumina (X) and Silica(83)-Zirconia(17) / Alumina (X) doped with Er^{3+} and Yb^{3+}".* Proceedings of the Sixth German-Vietnamese Seminar on Physics and Engineering, Chemnitz, 25 - 31, May, 2003. pp.172-176.
7. Tran Thu Huong, Tran Kim Anh, Johannes Kirchhof , Claudia Aichele and Le Quoc Minh "*Preparation and photonic features of Erbium- activated Silica-Zirconia multilayer films derived from sol gel process"* International Conference on Engineering Physics ICEP2006, Hanoi; October 09-12, 2006, pp 79-82
8. Tran Thu Huong, Tran Kim Anh, Martin Becker, Anka Schwuchow and Le Quoc Minh "*Luminescence, Lifetime and Optical Losses of Active Wave Guide Systems SiO_2/TiO_2 and SiO_2/ZrO_2 Derived by Sol Gel Process*" 1st IWOFM-3rd IWONN Conference, Ha long, Vietnam, December 3-10, (2006) 544-547.

OPTICAL PROPERTIES OF $CuInS_2$ THIN FILMS PREPARED BY SPRAY PYROLYSIS

Tran ThanhThai[a,c], Vo Thach Son[a], Vu Thi Bich[b] and Pham Phi Hung[a]

[a)] Institute of Physics Engineering, Hanoi University of Technology
No 1, Dai Co Viet Road, Hanoi, Vietnam
[b)] Center for Quantum Electronics, Institute of Physics and Electronics, VAST
10, DaoTan Road, Badinh District, Hanoi, Vietnam
[c)] Department of Technique and Technologies, Quy Nhon University
170 An Duong Vuong Street, Quy Nhon, Vietnam
E-mail: thaittdhqn@gmail.com

Abstract: Polycrystalline $CuInS_2$ absorber films for solar cells have been prepared by spray pyrolysis of aqueuos solution of copper chloride, indium chloride and thiourea onto heated glass substrates. By optimizing the spray parameters, such as the temperature of the substrate and molar ratio of Cu/In in spray solution, the optical characterization of films which are well matched to the solar spectrum were obtained. Transmission measurements were performed to examine the optical properties of the films, the absorption coefficient and the optical band gap of the films were calculated by transmission spectra. The absorption spectra of the films showed that this compound is a direct band gap material and gap values varied between 1.35 - 1.78eV. Those thin films were analysised by XRD in order to understand the effect of layers structure on their optical properties.
***Keywords**: $CuInS_2$, Spray pyrolysis.*

1. Introduction

The $CuInS_2$ compound belongs to the family of direct band gap I-III-IV_2 chalcopyrite semiconductor. This compound exhibits a large fundamental absorption coefficient ($\alpha \sim 10^5$ cm^{-1}) and a band gap ($E_g \approx 1.55$eV) optimally close to the peak of the spectral distribution of solar energy [2,5,6,7,9,13,14]. No high toxic component is included in this compound semiconductor. The highest reported efficiency of $CuInS_2$ based solar cells is close to 12% [1,5,6,7,8,15]. However, at the present time, the main fundamental physical parameters important for practical application of this material and among them, the band gap, are known only approximately. This is primarily caused by the fact that the growth of high-quality $CuInS_2$ chalcopyrite polycrystallines and films presents technological problems.

There are various methods for the preparation of $CuInS_2$ such as chemical vapour transport [10,13], chemical bath deposition [5,6,14], solvothermal route [3,4], wet chemical process [1], sol-gel spin-coating [15], spray pyrolysis [2,7,8,9,11], etc. Among these methods, spray pyrolysis, used in the present study, is an inexpensive technique which proved its convenience to deposited homogeneous films over a large area [2,7,8,9].

In this present work, we have studied the optical properties of spray $CuInS_2$ films depend on the preparation conditions as growth temperature and molar ratio of Cu/In in spraying solution.

2. Experiment

In the present study, hydrated copper chloride $CuCl_2.2H_2O$, indium chloride $InCl_3$ and thiourea $CS(NH_2)_2$ were used as initial chemicals. Deionised water was used for solution. Copper to indium molar ratio in the solution was varied in the range of Cu/In = 0.85 - 1.25, while S/Cu ratio was always maintained constant (~3.6) for all the cases. The nozzle to substrate distance was about 40cm. The solution was sprayed onto a heated glass substrates at temperature of 320-410^{o}C $\pm$ 5^{o}C and nitrogen was used as carrier gas.

The optical transmittance spectra of the films were measured using a Carry 100 UV-VIS Spectrophotometer in the wavelength region of 200-900 nm. X-ray diffraction patterns were recorded with a PANalytical Diffractometer using the Cu-Kα radiation. The thickness of the films were measured using an Alpha-Step IQ profilometer.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

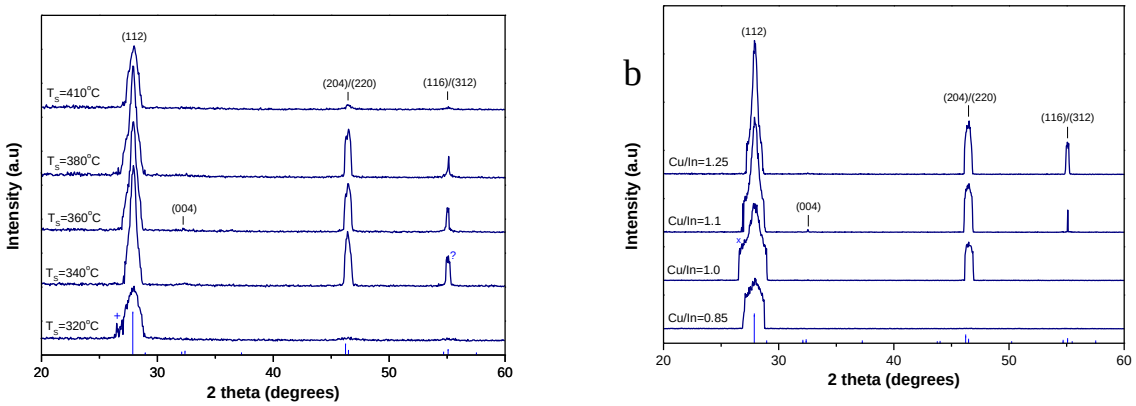


Fig.1. a) XRD patterns of $CuInS_2$ films deposited at different substrate temperatures. b) XRD patterns of thin films deposited from spray solution with a Cu/In ratio between 0.85 and 1.25

The influence of the substrate temperature and the variation of Cu/In molar ratios on the crystallinity of $CuInS_2$ films was studied by the X-ray diffraction (XRD) (Fig. 1). We have indexed the XRD peaks according to the crystallographic orientations of the chalcopyrite structure (ASTM card - No 00-027-0159).

The XRD spectra shown in Fig. 1a is for films of $CuInS_2$ deposited at temperatures between 320 and 410°C with solution in with Cu/In = 1.1 and S/Cu = 3.6. Accordingly to the chemical composition analysis as reported in [11], the spectra correspond to those films with copper excess relative to the stoichiometric composition. It was found that the substrate temperature had great effects on the growth of polycrystalline $CuInS_2$ films. When the growth temperature increases, the films are polycrystalline with preferred (112) orientations together with (004) and the splitting of the (204/220) and (116/312) peaks. $CuInS_2$ films growth at 340-380°C are considered to have tetragonal chalcopyrite structure. These extra reflections (marked by '+') close to the (112) peak in $CuInS_2$ films growth at low temperature T_S = 320°C are obviously caused by the formation of other phases beside $CuInS_2$ in the Cu-In-S system formation [2,8]. Beside, the films growth at 340°C also contains additional the (215) diffraction peak (marked by '?'), it is considered that the formation of chalcopyrite structure of ternary compound at higher temperature is explained by additional energy require to order the atoms from disordered sphalerite phase [2,7]. Hence, these extra reflections disappear with increasing the growth temperature. Notice that, the films are deposited at T_S = 320°C and 410°C, the splitting of the (204/220) and (116/312) reflection cannot be indentified by the XRD pattern because of the low crystallinity of the films [2,7,11].

In Fig. 1b , we show the XRD spectra of thin films prepared at 360°C from solutions where the ratio S/Cu was maintained constant at 3.6, but changing the ratio of Cu/In from 0.85 to 1.25.

For films prepared from solution with Cu/In ≥ 1.1 all the significant peaks correspond to the tetragonal structure as discussed above. However for Cu/In ≤ 1, in addition to these peaks, there appears another diffraction peak at $2\theta = 26.7^o$ which may be related to the phase of In_2S_3 (ASTM card - No 00-033-0623). Beside, the spraying of indium excess solutions (In/Cu >1) does not show a very good crystallinity due to the presence of a secondary chemical phase [2,7].

The improvement of crystallinity when Cu/In ratio is increased is an effect which has been attributed to copper mobility [3,4,6]. According to our result [11], this optimum value for Cu/In is 1.1.

3.2. Optical properties

3.2.1. Transmission and reflection spectra

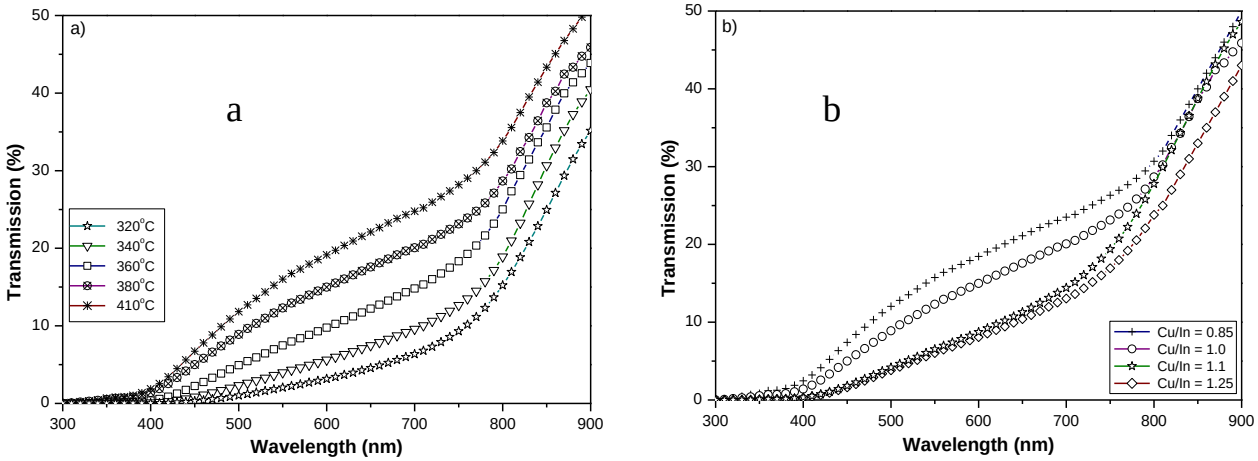


Fig.2. a) Optical transmittance spectra of the films at different substrate temperatures.
b)Optical transmittance spectra of the films at various Cu/In ratios

Optical transmission for thin films was measured in the range 300 - 900nm. The transmission of these films are shown in Fig. 2.

In Fig. 2a the $CuInS_2$ film presents at lower temperature (320°C) lower transmission. The further increase in growth temperature increases the transmittance of sprayed films due to the changes in the thickness or in the structure in the film. The films thickness has a tendency to decrease with increasing the growth temperature as it was found also for the spray pyrolysis ZnO and CdS films [2,8].

Fig. 2b shows the optical transmittance spectra of the films at different Cu/In ratio in the range of 0.85-1.25. It is evident that an increase of the ratio of Cu/In leads to the decrease of the optical transparency of the films in the visible region because of copper excess starting solution lead to the recrystallization and larger crystallites.

3.2.2. Absorption coefficient

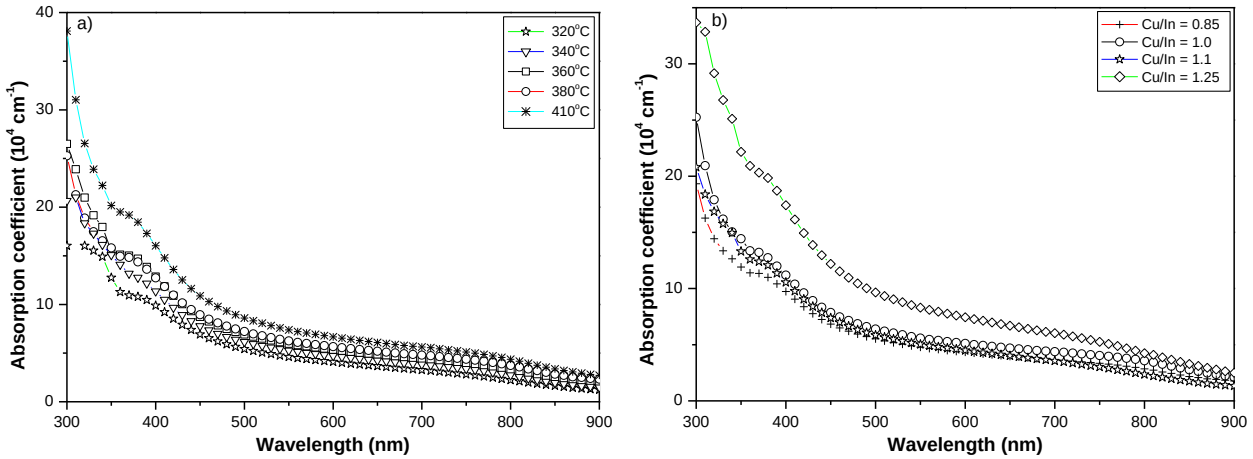


Fig.3. a) Absorption coefficient as a function of photon energy, for thin films prepared at different substrate temperatures.
b) Absorption coefficient of $CuInS_2$ thin film prepared at various Cu/In rati

The absorption coefficient α of the films have been calculated from the following relation [12]:

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}$$

where R and T are the spectral reflectance and transmittance, d is the film thickness.

For greater optical density (αd > 1), the interference effects due to internal reflections as well as reflectance at normal incidence are negligible and the previous equation can be approximated as:

$$T \sim \exp(-\alpha d)$$

Optical absorption coefficient is given by the approximate formula [12,14]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$$

Where d is the film thickness and T the transmittance measured. We have calculated the absorption coefficient for $CuInS_2$ thin films having the average thickness values that various between 231 - 592nm.

Fig. 3a,b show the absorption coefficient (α) of $CuInS_2$ thin films with different substrate temperatures and different Cu/In ratios. In the range of visible light, the order of their absorption coefficient reaches 10^{-5} cm^{-1} and decreases with the increase of wavelength. This value is close to reported values [5,7,10,13,14]. Summing up the law, α increases with increment of substrate temperature keeping Cu/In and S/Cu molar ratios constant. In addition, α increases with increment of Cu/In molar ratio keeping S/Cu molar ratio constant. Beside, the soft variation of the absorption coefficient at the absorption threshold and its high value for energies below suggest that there is a contribution of transitions from states within the band gap to light absorption.

3.2.3. Determination of the gap energy

The fundamental absorption edge of semiconductor corresponds to the threshold for charge transitions between the highest nearly filled band and the lowest nearly empty band. The absorption is very small for photon energy much less than the energy gap and increases significantly for higher photon energies.

For an allowed direct band gap transition [1-14], the absorption coefficient (α) can be related to the incident energy (hν) by the following equation:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2} \qquad (1)$$

where C is a constant, E_g is the optical band gap and h is the Planck constant. For a direct band gap semiconductor, the $(\alpha h\nu)^2$ versus hν characteristic is predicted to be a straight line with a photon energy axis intercept giving the value of the band gap.

A plot of $(\alpha h\nu)^2$ against the photon energy hν for $CuInS_2$ thin films deposited at different substrate temperatures is presented on Fig. 4a.

From substrate temperatures ranging from 320^0C to 410^0C, a decrease in band gap values was observed. This compound is a direct band gap material with value of 1.78eV at 320^0C, 1.69eV at 340^0C, 1.58eV at 360^0C, 1.51eV at 380^0C and 1.35eV at 410^0C substrate temperature (Fig. 4a). A possible cause for this effect may be carrier degeneracy in $CuInS_2$ due to defect in the crystalline lattice and the presence of secondary phases which have been confirmed by XRD [2,7,9,11]. From these observations, the influence of both the film thickness and substrate temperature on E_g values is clearly evident.

Fig. 4b shows the $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy hν of $CuInS_2$ films deposited at various Cu/In molar ratios of the starting solution. It can be observed that the band gap decreases from 1.72 to

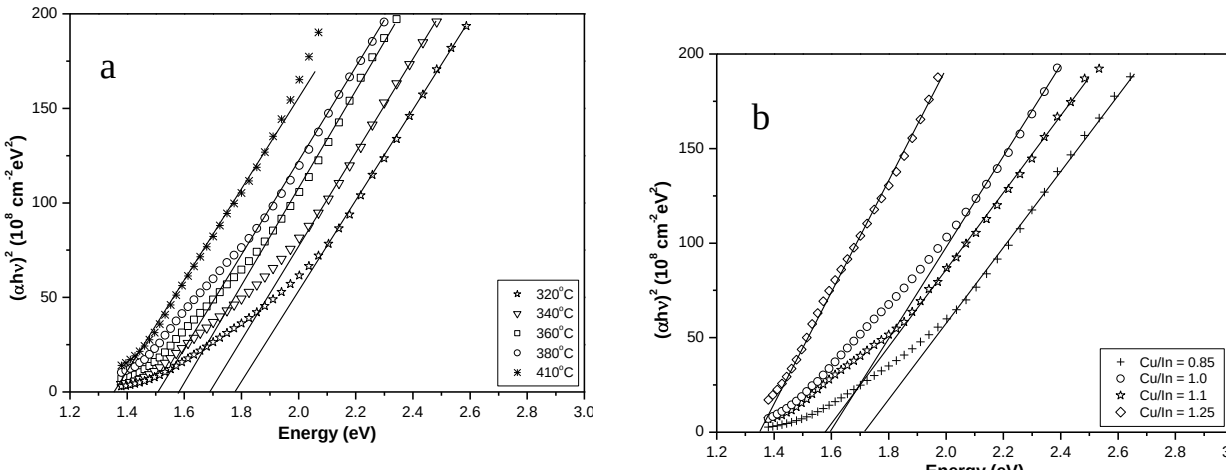


Fig.4. a) A plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs hν for $CuInS_2$ films at different substrate temperatures.
b) A plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs hν for $CuInS_2$ films at various Cu/In ratios.

1.30 eV when the Cu/In molar ratio increases from 0.85 to 1.25. The value of band gap 1.58eV for Cu/In = 1.1 is close to 1.55eV, which is the reported value for bulk crystalline [2,7,14]. It may be noted that the lower Cu/In molar ratio leads to the increase of the optical band gap [3,6]. The deviations from stoichiometry in $CuInS_2$ result in some defects in crystalline lattice, such as copper, indium and sulphur vacancies (V_{Cu}, V_S), interstitial sulphur (S_i), substitutional copper in indium sites (Cu_{In}), and also substitutional indium in coper sites. When Cu/In increases, the Cu_{In} and V_{In} defect densities may increase which make the materials p-type degenerate, but when the products become indium-rich, the most probable defects are V_S, In_{Cu}, which can introduce shallow donor levels and also the defect V_{Cu} is responsible for introducing an acceptor levels [3,7].

In the present study, the decrease of optical band gap of $CuInS_2$ thin films may be attributed to the presence of unsaturated defect, which increase the density of localized states in the band gap. This decrease in optical band gap is attributed to variation of stoichiometric [6,9].

4. Conclusion

The thin films of $CuInS_2$ with chalcopyrite structure have been prepared by varying of Cu/In ratio in spray solution at growth temperatures of 340 - 380°C. The optical studies reveal that these films have a direct band gap and the band gap energy varies from 1.35 to 1.69eV, which accords with the requirement of solar cell. It is observed that the band gap decrease with the increase of the substrate temperature or with the increase of Cu/In molar ratio. Having all this information we expect that these properties can be controlled in order to achieve high efficiencies when making solar cells based on this material.

Acknowledgements

We thank the Laboratory of Physical Analysis and Measurement, Institute of Engineering Physics, Hanoi University of Technology, Vietnam for his help and excellent working conditions.

References

1. P. Guha, D. Das, A.B. Maity, D. Ganguli, S. Chaudhuri, Solar Energy Materials & Solar Cells 80 (2003) 115-130.
2. M. Krunks, O. Bijakina, T. Varema, V. Mikli, Thin Solid Films 338 (1999) 125-130.
3. K. Das, S.K. Panda, S. Gorai, P. Mishra, Materials Research Bulletin 43 (2008) 2742-2750.
4. S. Peng, J. Liang, L. Zhang, Y. Shi, J. Chen, Journal of Crystal Growth 305 (2007) 99-103.

5. Yunxia Chen, Xin He, Xiujian Zhao, Mingxia Song, Xingyong Gu, Materials Science and Engineering B 139 (2007) 88-94.
6. M.D. Mahanubhav, L.A. Patil, P.S. Sonawane, R.H. Bari, V.R. Patil, Sensors & Transducers Jounal, Vol.73, Issue 11 (2006) 826-833.
7. M.O. Lopez, A.M. Acevedo, Thin Solid Films 330 (1998) 96-101.
8. J. Gonzalez-Hernandez, P.M. Gorley, P.P. Horley, O.M. Vartsabyuk, Yu.V. Vorobiev, Thin Solid Films 403-404 (2002) 471-475.
9. B. Altiokka, S. Aksay, Journal of Arts and Sciences Sayı: 3 / Mayıs 2005, 27-34. Solid Films, 515 (2006) 1157
10. M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig, M. Brunel, Solar Energy Materials & Solar Cells 59 (1999) 299-307.
11. Thai T.T, Son V.T, Bich V.T, Proceedings of the Eleventh Vietnamese-German Seminar on Physics and Engineering, Nha Trang City, from March, 31, to April, 5, 2008.
12. A. Bouzidi, N. Benramdance, A. Nakrela, C. Mathieu, B. Khelipha, Material Science and Engineering B 95 (2002)141-147.
13. F.C. Akkari, M. Kanzari, B. Rezig, Materials Science and Engineering C 28 (2008) 692-696.
14. Fangming Cui, Lei Wang, Zhenqiang Xi, J Mater Sci: Mater Electron - DOI 10.1007/s10854-008-9773-3 (2008).
15. S.Y. Lee, B.O. Park, Thin Solid Film, (2007).

RAMAN SCATTERING OF $Ga_{1-x}Mn_xAs$

Nguyen Van Minh and Luc Huy Hoang

Center of Nano Science and Technology, and Department of Physics, Hanoi National University of Education, 136 Xuan-Thuy Rd., Cau Giay, Hanoi
E-mail: minhsp@yahoo.com

Abstract. $Ga_{1-x}Mn_xAs$ samples with various Mn concentrations grown on GaAs substrates by low temperature molecular beam epitaxy were studied using Raman spectroscopy. Here we report a spectroscopic measurement of $Ga_{1-x}Mn_xAs$ layers at room temperature using a Raman scattering intensity analysis of the coupled plasmon-LO-phonon mode and the unscreened LO phonon. The hole density determined from Raman scattering shows a monotonic increase with x, exhibiting a direct correlation to the observed T_c. This technique provides an useful tool to study spintronic semiconducting materials.

1. Introduction

For many years, Mn-containing diluted magnetic semiconductors (DMS's) based on II-VI compounds have been the subject of intense fundamental studies because of the strong exchange interaction between the half filled 3*d* shell of the Mn^{2+} ions (S=5/2) and the charge carriers [1]. The recent progress in growth techniques made cubic (Ga,Mn)As available, and the discovery on its ferromagnetism made this material attractive for fundamental studies as well as for applications in devices based on spin-related phenomena [2,3]. The origin of ferromagnetism in diluted (Ga,Mn)As is not yet well understood, as illustrated by the large number of recent publications devoted to theoretical investigations of this problem. The attempts to explain the ferromagnetic behavior in (Ga,Mn)As have used the following approaches: hole-mediated Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) type interaction between local Mn moments, [4,5,6] Zener mode virtual electron excitation from the magnetic impurity to the valence band. To fully understand the origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As it is necessary to clarify the electronic configuration in which Mn enters GaAs in the diluted regime. In addition, type and density of free charge carriers are important parameters for the ferromagnetic Mn–Mn-interaction. In non-magnetic materials the carrier densities are usually determined by Hall measurements. However, in $Ga_{1-x}Mn_xAs$ the ordinary Hall effect is superimposed by an anomalous Hall effect which is proportional to the magnetization M and to the spin polarization. Therefore, the hole concentration can only be derived from the Hall resistance under high magnetic fields above 20 T, where M saturates.

Looking for an alternative method for the determination of carrier type and density in $Ga_{1-x}Mn_xAs$ Raman scattering by the coupled modes of longitudinal optical (LO) phonons and electron or hole plasmons may be taken into account. It is well known that in n-type GaAs two coupled plasmon-LO-phonon modes (CPLOM) L^- and L^+ can be observed in the Raman spectrum [7]. The L^+ mode strongly shifts to higher frequencies with increasing carrier density for $n \geq 5\times10^{17}$ cm^{-3}, allowing an accurate determination of the electron density from its Raman shift. In p-type GaAs only one phonon-like coupled mode LS is observed because of the strong damping of the hole plasmon [8]. Its frequency shifts from the LO-phonon position to the transverse-optical (TO) phonon position with increasing hole concentration p. For a plasmon damping $\Gamma \approx 2000$ cm^{-1} and for hole densities 5×10^{18} $cm^{-3} \leq p \leq 10^{20}$ cm^{-3} the LS mode appears as a broad band between the TO and LO positions. Beyond these limits its line width approaches that of the LO phonon with decreasing or increasing carrier density, respectively.

The aim of this paper is to present a set of Raman spectra recorded from $Ga_{1-x}Mn_xAs$ samples with different Mn concentrations and to tentatively estimate the type and density of free charge carriers from a line shape analysis of the Raman spectra.

2. Experiment

$Ga_{1-x}Mn_xAs$ (x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07) thin films were grown by molecular-beam epitaxy on a GaAs substrate. Raman scattering spectra were recorded by using T64000 Raman spectrometer (Jobin-Yvon) using 514.5 nm line Ar^+ laser excitation at the room temperature. All spectra reported here were measured in backscattering geometry on the (001) growth surface of the samples.

3. Result and discussion

The scattering efficency per unit crystal length per unit solid angle at a temperature T can be written [9]:

$$S = \frac{2\hbar\omega_s^4 N^2}{\rho c^4 \Omega}(n_0 + 1)\sum_j |\hat{e}_s . R_j . \hat{e}_i|^2 \quad (1)$$

Where ω_s is the frequency of the scattered light, N is the number of the primitive cells per unit volume, n_o is the Bose-Einstein factor, ρ is the density, c is the velocity of light, and Ω is the phonon frequency. The vectors $\hat{e}_i$ and $\hat{e}_s$ represent the polarization of the incident and the scattered light and R_j is the Raman tensor, the subindex allowing for phonon degeneracy. In the case of the zone-center optical phonon in tetrahedral semiconductors R_j has the three components:

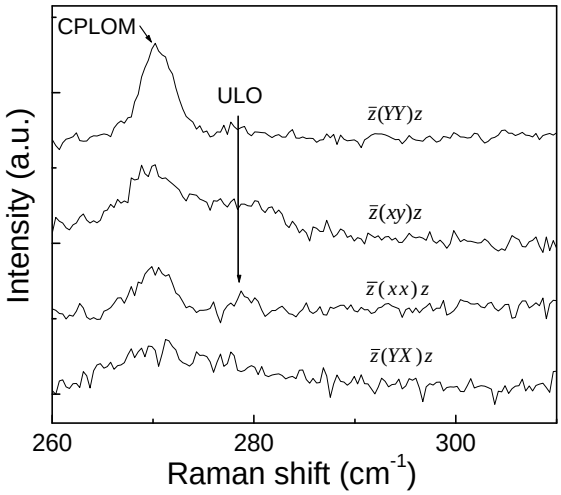


Fig 1. Raman spectra of $Ga_{1-x}Mn_xAs$ with 5% Mn with different polarization configurations

$$R_3 = \begin{bmatrix} 0 & a & 0 \\ a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \qquad R_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 \end{bmatrix}, \qquad R_3 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a \\ 0 & a & 0 \end{bmatrix} \quad (2)$$

GaAs is a polar material and therefore has the LO-TO splitting. Thus for propagation along directions other than the crystal axes the appropriate combination of the tensors of Eq. (2) must be considered for either TO or LO scattering.

Typical Raman spectra of $Ga_{1-x}Mn_xAs$ with 5% Mn at room temperature in backscattering geometry with different polarization configurations are shown in Fig.1, where z = [001] is the growth direction and x = [100], y = [010], X = $[1\bar{1}0]$ and Y = [110]. According to the Raman selection rule for a zinc-blende crystal, the LO phonon is allowed for $\bar{z}(YY)z$ and $\bar{z}(xy)z$ but forbidden for $\bar{z}(xx)z$ and $\bar{z}(YX)z$, whereas the TO phonon is forbidden for all the scattering configurations employed in Fig. 1. The Raman feature near 278 cm^{-1} is very strong in $\bar{z}(YY)z$ and $\bar{z}(xy)z$, whereas it is extremely weak in $\bar{z}(YX)z$ and $\bar{z}(xx)z$ where LO modes are forbidden. The very weak Raman signal near 270 cm^{-1} in $\bar{z}(YX)z$ configuration is the disorder-induced TO phonon that should exist as a weak background Raman intensity [10] for all the other configurations employed in Fig. 1. Therefore, the Raman feature at 278 cm^{-1} is a CPLOM in $Ga_{0.95}Mn_{0.05}As$. We did not observed any signal at high frequency that can be attributed to L^+. This indicates that the free carrier is a hole. The exists the shouder on the high frequency side of the CPLOM is due to ULO in the depletion layer near the surface.

The superimposed Raman features can be decomposed into CPLOM and ULO parts by fitting the experimental data using two Lorentzian oscillators as shown in Fig. 2, where Raman spectra of $Ga_{1-x}Mn_xAs$ for x = 0.00; 0.03, 0.05, 0.07 in a $\bar{z}(YY)z$ scattering configuration are shown. The reference (x =0.00) exists only one Lorentzian oscillator. The ratio of the ULO and CPLOM decreases as the Mn content increases. Seong et.al. [10] indicated that as Mn content increases the Raman intensity of ULO rapidly decreases. In our result, only the ratio of ULO and CPLOM intensity is in agreement with Seong's suggestion. The ULO frequency linearly decreases with increasing Mn content. Two reasons can be appeared in this case. One is the lattice constant changes and the other is alloying effect. Therefore, there appears a blue shift in ULO frequency. The position of ULO and CPLOM of Raman spectra vs. Mn concentration was shown in Fig. 3 and Table.1.

We assume that the phonon frequencies of the TO and LO do not change with doping because dopant concentrations are too small to change most of the physical parameters of GaAs used for the line-shape analysis. The depletion layer thickness d for $p > 10^{18}$ can be calculated as a function of hole concentration p at zero temperature:

$$d = \left(\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_S \phi_B}{e} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{p^{1/2}} \qquad (1)$$

Where d is the depletion layer thickness. ε_S is the static dielectric constant and ϕ_B is the surface potential barrier. We use ε_S=12.8 [11] and ϕ_B=0.5 [10]. In addition, we have the formula [10]:

$$d = \frac{1}{2\alpha} \ln\left(1 + \frac{\xi_A}{\xi_S} \right) \qquad (2)$$

where $\xi_A = A_L / A_P$ is the ratio of the integrated intensity of the ULO to that of the CPLOM in the Raman spectrum, α is the absorption coefficient, and $\xi_S = I_L / I_P$ is the relative Raman scattering efficiencies of the ULO and CPLOM in a unit volume.

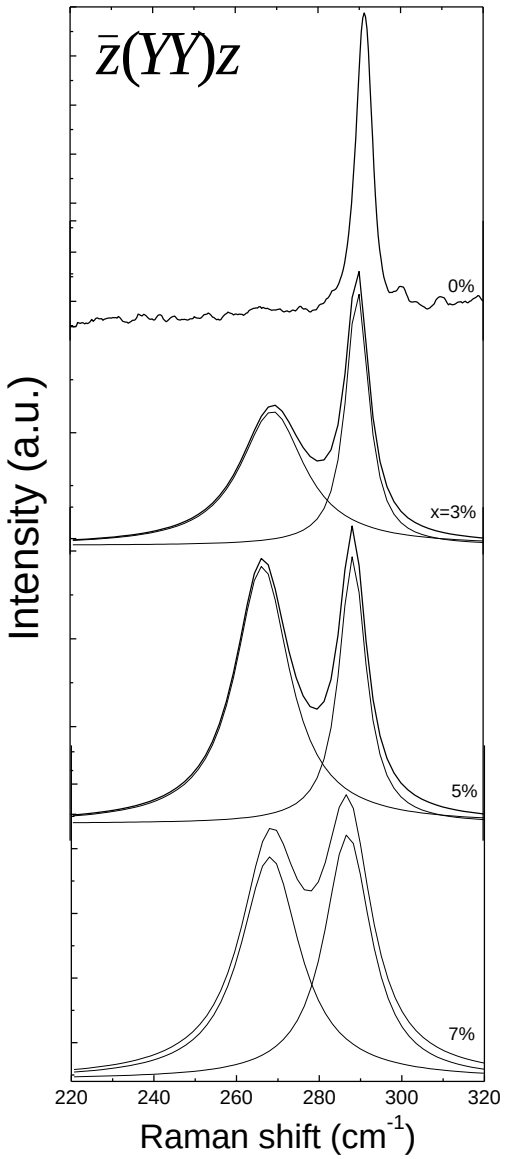


Fig. 2 Superimposed Raman features can be decomposed into CPLOM and ULO parts by fitting data using two Lorentzian

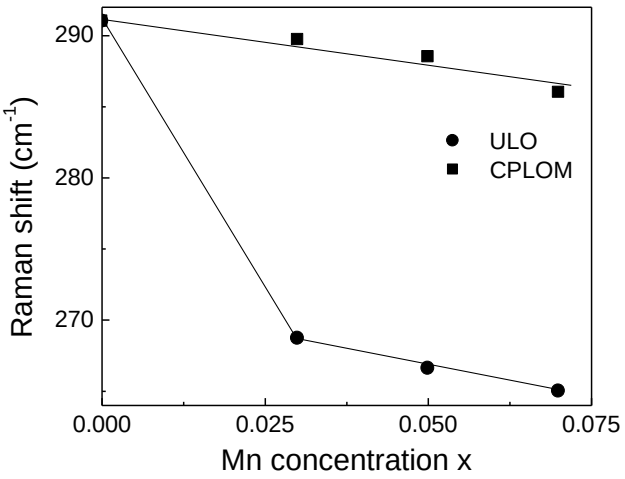


Fig. 3 Position of ULO and CPLOM vs. Mn concentration

By equating (1) and (2), p is given by:

$$p = \frac{8\varepsilon_0\varepsilon_S\alpha^2\phi_B}{e\left[\ln\left(1+\frac{\xi_A}{\xi_S}\right)\right]^2} \qquad (3)$$

And thus calculated hole concentrations are listed in table 1, with an uncertainty less than 15%.

Table 1. Result of calculated hole concentration

Mn(%)	ULO (cm^{-1})	CPLOM (cm^{-1})	d ($\overset{o}{A}$)	p (cm^{-3})
0	291	0		
3	289.7	268.7	60	1.3×10^{19}
5	288	266.6	20	1.9×10^{20}
7	286.7	265	10	2.7×10^{20}

In summary, we have presented one way to determine the room temperature carrier concentration in $Ga_{1-x}Mn_xAs$ for various content of Mn using Raman intensity analysis of the CPLOM and ULO phonon. This result shows that, unlike standard Hall measurement, Raman scattering provides an useful method of determining the hole density in $Ga_{1-x}Mn_xAs$ that can be profitably exploited for gaining a better understanding of the origins of ferromagnetism in ferromagnetic semiconductors.

Acknowledgment

This work was supported by Basic Research Program in Natural Science of Vietnam.

References

1. J.K. Furdyana, J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988).
2. H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, and L.L. Chang, Phys. Rev. Lett. **68**, 2664 (1992)
3. H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iey, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996).
4. H. Akai, Phys. Rev. Lett. **81**, 3002 (1998).
5. J. Konig, H.-H. Lin, and A.H. MacDonald, Phys. Rev. Lett. **84**, 5628 (2000).
6. T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, Phys. Rev. B **63**, 195205 (2001).
7. G. Abstreiter, M. Cardona, A. Pinczuk, in: M. Cardona, G. G.untherodt (Eds.), Light Scattering in Solids IV, Springer, Berlin, p. 5 (1984).
8. G. Irmer, M. Wenzel, J. Monecke, Phys. Rev. B **56,** 9524 (1997).
9. M. Grimsditch and A.K. Ramdas, Phys. Rev. B **14** 1670 (1976).
10. M.J. Seong, S.H. Chun, H.M. Cheong, N. Samarth and A. Mascarenhas, Phys. Rev. B **66**, 033202 (2002).
11. J.S. Blakemore, J. Appl. Phys. **53**, R123 (1982).

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF $BI_{1.8}SB_{0.2}TE_{3.0}$ SINGLE CRYSTALS UNDER HIGH PRESSURE.

Ngo Thu Huong, Do Thi Kim Anh

Faculty of Physics, Hanoi University of Science, VNU
334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi.

Abstract: The single crystals $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ were prepared by a Gradienze Freeze method. In this paper, we have report the thermoelectric properties of $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ single crystals under high pressure. A strong anisotropy was confirmed in the electrical resistivity and thermopower for *p* and *n* -types $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$. The electrical resistivity is decreased linearly with pressure at 297 K for *p* and *n*-types. The *n*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ exhibits a larger decrease in the electrical resistivity with pressure at a rate of -35 %/GPa along the *a* and *c*-axes. The pressure dependence of thermopower has been shown to be anisotropic depending on the crystallographic direction for both *p* and *n*-types at 297 K. The thermopower value at 297 K is increased with pressure at a rate of 29.4 μVK^{-1} /GPa (+13.9 %/GPa) along the *a* -axis and is approximately constant along the *c*-axis for *p*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$. At 297 K, the absolute value of the thermopower is decreased with pressure at a rate of -15.2 μVK^{-1} /GPa (-17 %/GPa) and -20.8 μVK^{-1}/GPa (-35.5%/GPa) for *n* -type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ along the *a* and *c*-axes, respectively. The power factor is increased largely with pressure for *p*-type, while it is approximately constant for *n*-type at 297 K. The thermoelectric performance is improved by pressure for *p*-type while it is pressure independent for *n*-type.

1. Introduction

The search for improved thermoelectric materials has renewed interest in fundamental as well as applied physics. It should be stressed the search for optimum conditions. The *p*-type and *n*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0+\delta}$ alloys exhibit high thermoelectric performance below room temperature. A strong anisotropy was found in the resistive behavior, whereas the thermopower was isotropic. Thermoelectric perfomance is much better along the a-axis than the c-axis. The power factor exhibited a maximum value of 35 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$ around 200 K for *p*-type. However, it is only one half magnitude of recently reported value for *n*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ [1]. In this paper, we present the effect of pressure on the thermoelectric properties of *p* and *n*-types $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ alloys.

2. Experimental

The single crystals of $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ alloys were prepared from pure elements of Bi,Sb and Te with the purity of 99.9999 % (6N).We have added an excess amount of Te element by δ ranging from 0.0 to 0.25 in the starting chemical formular of $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0+\delta}$ to control the carrier concentration in the ingots to prepare. These starting elements were melted at 610 ^oC for 12 hours in an electric furnane and were cooled to room temperature. Then, the $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ ingots were grown by using the Bridgman method in a Gradient Freeze (GF) furnace. We used the DC four-probe method for the electrical resistivity measurement under high pressure. The hydrostatic pressure up to 1.2 GPa was generated by using a clamp-type piston cylinder apparatus. The temperature range for the electrical resistivity measurement extends from 80 K to 300 K. The thermopower measurement under high pressure was performed by a steady-state longitudinal heat flow method. Hydrostatic pressure up to 0.5 GPa was generated by the high pressure pump system.

3. Results and discussion

3.1. Effect of pressure on electrical resistivity

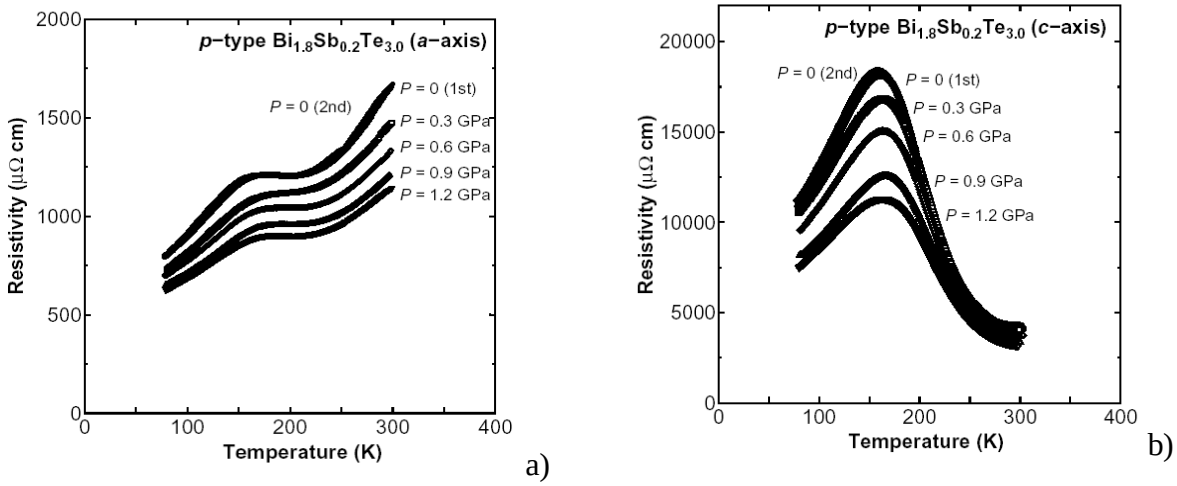


Fig. 1: Temperature dependence of electrical resistivity for *p*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ along the *a* and *c*-axes at various presures.

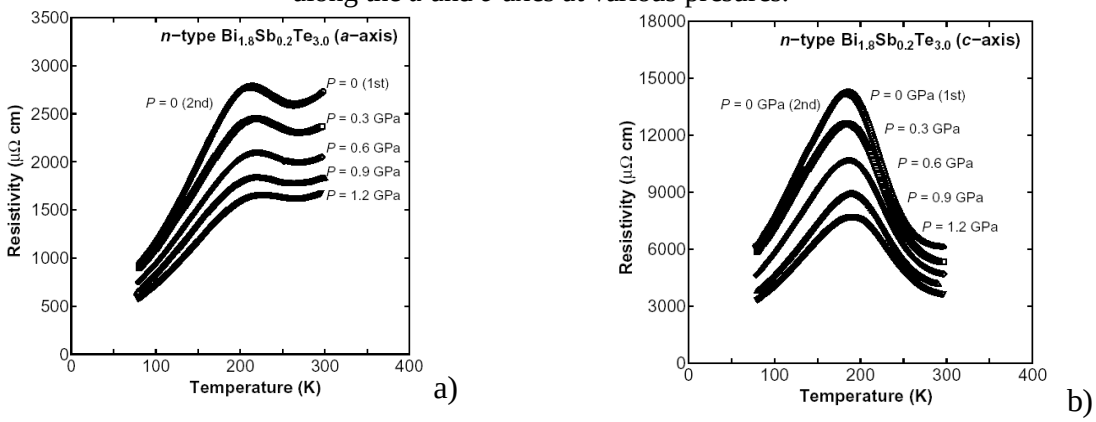


Fig. 2: Temperature dependence of electrical resistivity for *n*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ along the *a* and *c*-axes at various presures.

The temperature dependence of the electrical resistivity ρ(T) is shown for *p*–type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ along the *a* and *c*-axes at various pressures in Fig. 1a and Fig. 1b, respectively. The electrical resistivity decreases with increasing pressure in all the investigated temperature range from 80 K to 300 K for *p*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ samples. The electrical resistivity ρ increases with increasing temperature and takes a maximum at around 180 K along the *c*-axis. This behavior may be explained by the mixed conduction [2]. The electrical resistivity values are 1.6 and 4.1 $\mu\Omega$ cm at zero pressure and room temperature for *p*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ along the *a* and *c*-axes, respectively. These results are in good agreement with the previous report [3].

For *n*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$, the electrical resistivity is found to be decreased with pressure in the temperature range from 80 K to 300 K (Fig. 2). A peak appears in the ρ(T) curves at around 210 K and 185 K along the *a* and *c*-axes, respectively and is shifted appreciably to higher temperature with pressure.

The electrical resistivity of *p*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ along the *a* and *c*-axis is plotted in Fig. 3a and Fig. 3b, respectively, as a function of pressure at 297 K and 80 K. At 297 K, the electrical resistivity ρ is decreased linearly with increasing pressure. The reduction rate of ρ is - 429 $\mu\Omega$cm/GPa (-26 %/GPa) along the *a*-axis and -1191 μΩcm/GPa (-29 %/GPa) along the *c*-axis, respectively. The decrease in the electrical resistivity at 80 K is smaller than that at 297 K along the *a*-axis, while it is larger than that at 297 K along the *c*-axis.

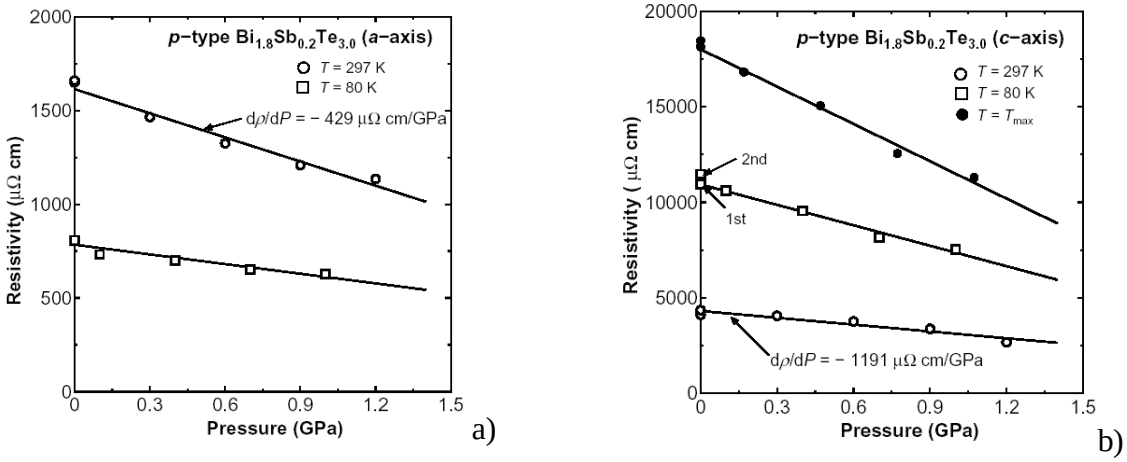


Fig. 3: Electrical resistivity of *p*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ along the *a* and *c*-axes as a function of pressure at 297 K and 80 K

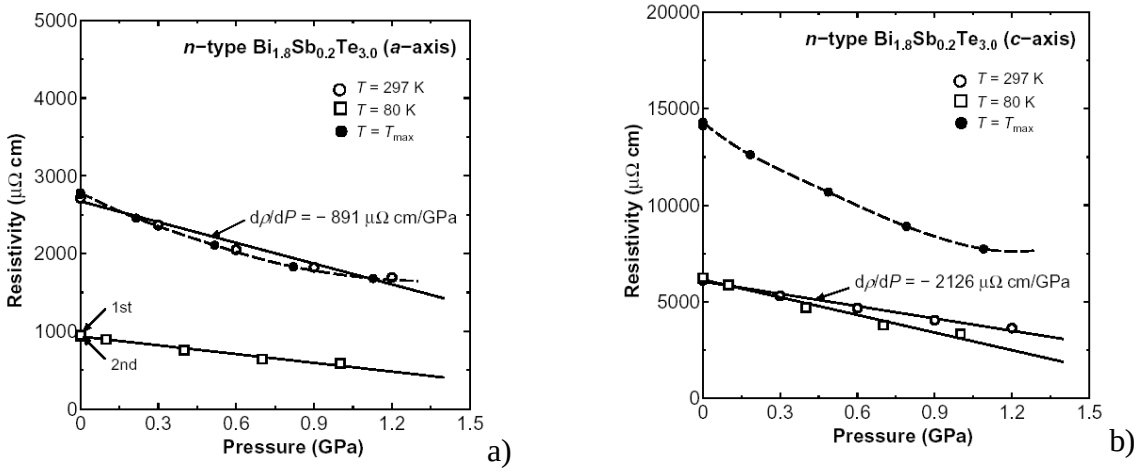


Fig. 4: Electrical resistivity of *n*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ along the *a* and *c*-axes as a function of pressure at 297 K and 80 K

The similar behavior has also been observed for *n*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ (Fig. 4). The electrical resistivity value at 297 K decreases at a rate of -891 μΩcm/GPa (-35 % /GPa) and -2126 μΩcm/GPa (-35 %/GPa) along the *a* and *c*-axes, respectively.

3.2. Effect of pressure on thermopower

Figures 5a and 5b show the pressure dependence of the thermopower and power factor for *p*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ along the *a* -axis at 297 K. At zero pressure, the thermopower value *S* along the *a*-axis is +216 μVK^{-1}, which is in good agreement with previous report [3]. Along the *c*-axis the value of *S* at zero pressure is +130 μVK^{-1} which is one half of that reported by Huong et al.[3].

The magnitude of the thermopower along the *a*-axis increases with pressure at a rate of +29.4 μVK^{-1}/GPa (+14%/GPa). While the measured thermopower along the *c*-axis is approximately constant with increasing pressure (Fig. 5b). Thus, it is concluded that the pressure dependence of the thermopower is highly anisotropic depending on the crystallographic direction for *p*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$. The increase in the thermopower with pressure may be associated with a change in the electronic band structure which has a major impact on transport properties [4-8].

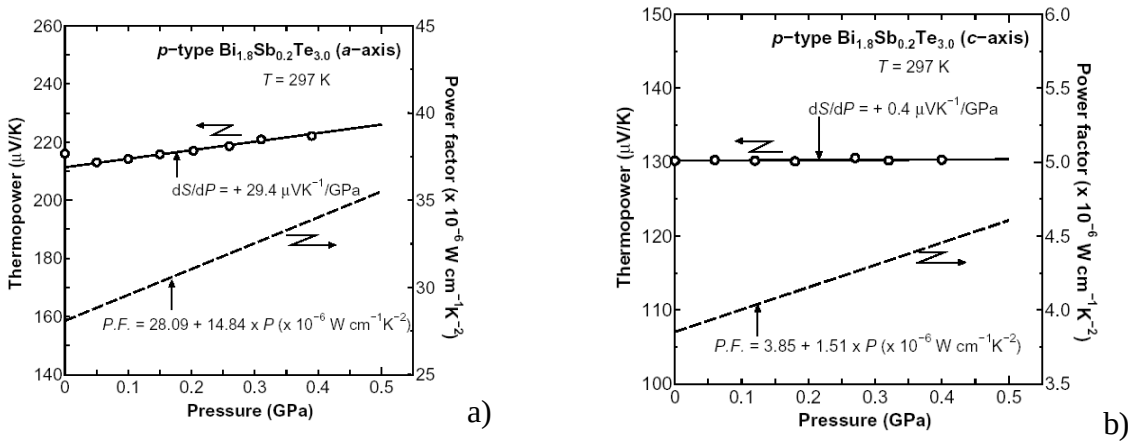


Fig. 5: Dependence of thermopower and power factor on pressure for *p*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ along the *a* and *c*-axes at 297 K.

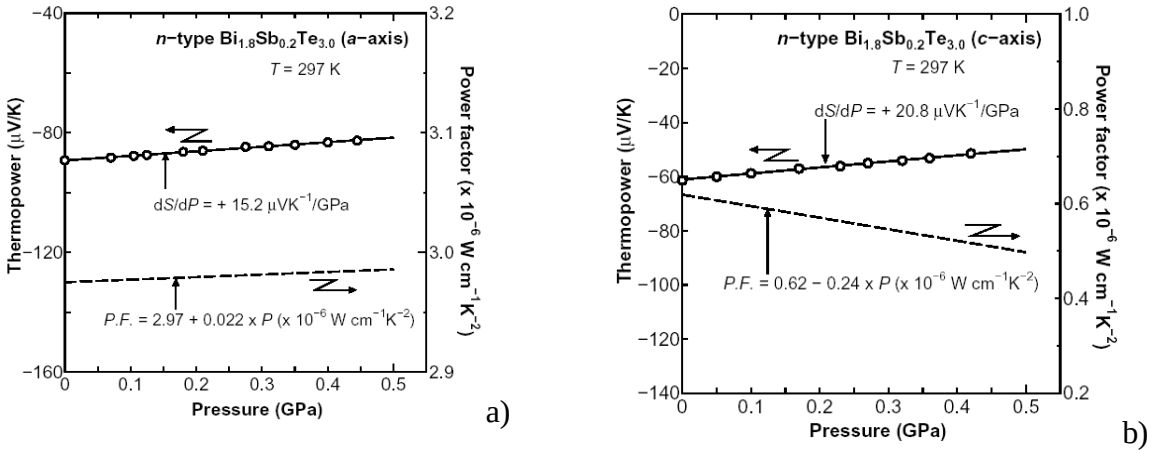


Fig. 6: Dependence of thermopower and power factor on pressure for *n*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ along the *a* and *c*-axes at 297 K.

Figures 6a and 6b show the pressure dependence of the thermopower for *n*–type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ along the *a* and *c*-axes at 297 K, respectively. At zero pressure, the thermopower values are -89.2 and -61.4 μVK^{-1} along the *a* and *c*-axes, respectively.

The absolute value of the thermopower for *n*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ is found to be decreased with pressure. Along the *a*-axis the decreasing rate of the thermopower is -15.2 μVK^{-1}/ GPa (-17.0% /GPa). A larger decrease in the absolute value of thermopower is found along the *c*-axis at a rate of -20.8 μVK^{-1}/GPa (-35.5%/GPa).

3.3. Total thermoelectric performance under pressure

The thermoelectric performance under high pressure will be discussed in this section. The power factor $P.F.=S^2/\rho$ is evaluated from the thermopower and the electrical resistivity data measured under high pressure, and plotted in Fig. 5 for *p*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ and Fig. 6 for *n*–type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$. The power factor is found to be increased largely with increasing pressure for *p*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ along the *a* and *c*-axes, respectively. For *n*–type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$, a very small change in the power factor is found and the thermoelectric performance is admitted to be pressure independent.

To estimate the figure of merit *Z* under pressure, the thermal conductivity measurement under pressure is necessary, but it is so difficult to measure thermal conductivity under pressure. Instead, we only take into account the change of the electronic thermal conductivity κ_e with pressure.

The electronic thermal conductivity κ_e and electrical conductivity σ are connected by the Wiedemann-Franz law,

$$\kappa_e = L_0 \text{ x } T \text{ x } \sigma$$

where L_0 is the Lorentz number, T is the absolute temperature. When we assume L_0 is temperature independent [7]. Thus, the electronic thermal conductivity κ_e is obtained and the lattice thermal conductivity κ_l can be estimated by subtracting the electronic contribution from the total thermal conductivity κ.

For *p*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ the electrical resistivity at zero pressure and 298 K is 0.0016 Ωcm (625 S/cm). The electronic thermal conductivity κ_e is calculated to be 3.1 mW/cmK. It is readily shown that the electronic contribution κ_e to the total thermal conductivity κ is only 25%. At P =1 GPa, the electrical coductivity is increased by a factor of 1.25 (i.e., from 625 to 789 S/cm). Therefore, according to the Wiedemann-Franz law, the electronic thermal conductivity will be increased by a factor of 1.25 to 3.72 mW/cmK at 1 GPa. It should be noted that this increase in κ_e under pressure could not be so significant when we consider large enhancement of P.F.by more than 50 %/GPa with pressure.

The lattice contribution κ_l may be also increased with pressure. For certain semiconductors such as CsI, the lattice thermal conductivity increases by more than a factor of 2 in an extreme case at pressure less than 2 GPa [8]. We may expect that many materials may shift their phonon frequency to higher values under pressure, so the contribution of κ_l should be more or less appreciable under pressure.

4. Conclusion

The following conclusions can be drawn from the investigation of the effect of pressure on the electrical resistivity and thermopower in the *p*-and *n*-types $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ alloys.

- A strong anisotropy was confirmed in the electrical resistivity and thermopower for both *p* and *n*-types.
- The electrical resistivity is decreased linearly with pressure at 297 K for *p* and *n*-types, respectively. The *n*-type $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ exhibits a larger decrease in the electrical resistivity along the *a* and *c*-axes.
- The pressure dependence of thermopower has been shown to be anisotropic depending on the crystallographic direction for both *p* and *n*-types at 297 K. The thermopower value at 297 K is increased along the *a*-axis and is approximately constant along the *c*-axis for *p*-type. At 297 K, the absolute value of the thermopower is decreased for *n*-type along the *a* and *c*-axes, respectively.
- The power factor is increased largely with pressure for *p*–type, while it is approximately constant for *n* -type at 297 K.

Acknowledgment: *This work is supported by the Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST).*

References

1. N. T. Huong, Ph. D. thesis, JAIST (2003).
2. D. B. Hyun, J. S. Hwang, T.S.Oh, J. D. Shim and N.V.Kolomoets, *J. Phys. Chem. Solids*, **59** (1998) 1039.
3. N. T. Huong, Y. Setou, G. Nakamoto, M. Kurisu, T. Kajihara, H. Mizukami and S. Sano, *J. Alloys Compound* , **368** (2004) 44.
4. N. B. Brandt, M. Yu Lavrenyuk, N. Ya Minina, A. M. Savin, W. Kraak and R. Herrmann, *Phys. Status Solidi b*,**143** (1987) 601.
5. X. F. Chen, G. X. Tessemaand, M. J. Skove, *Phys. Rev. B* **48** (1993)13141.
6. T. A. Davis, W. Schaffer, M. J. Skove and E. P. Stillwell, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 10094.
7. T. M. Tritt, E. P. Stillwell and M. J. Skove, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 6799.
8. Y. T. Tseng, G. X. Tessema and M. J. Skove, *Solid State Commun*., **94** (1995) 867.

SYNTHESIS OF LONG AFTERGLOW PHOSPHORS MAl_2O_4(M: Ca, Sr,Ba) CO-DOPED WITH RARE EARTH IONS BY COMBUSTION METHOD AND THEIR OPTICAL PROPERTIES.

Nguyen Manh Son[a], Le Thi Thao Vien[b], Nguyen Ngoc Trac[a]

[a)] Department of Physics, College of Sciences, Hue University
[b)] Department of Physics, Qui Nhon University

Abstract: Long afterglow phosphors MAl_2O_4 (M: Ca, Ba, Sr) co-doped with rare earth ions (Eu^{2+}, Dy^{3+}, Nd^{3+}, Gd^{3+}) were synthesised by combustion method using nitrate metals and urea at 540^0C for 5 minutes. The crystalline structure of samples was monoclinic phase (α-phase) and was analyzed by XRD using CuK_α radiation. The average size of particles is about 80 nm and determined by TEM. The emission spectra of these phosphors were the broad bands due to transitions from the $4f^65d^1$ to the $4f^7$ configuration of the Eu^{2+} ion. The emission color of these materials depends on the earth alkaline ion in the MAl_2O_4 lattice. The decay time of afterglow depended not only on the RE^{3+} rare earth ion but also influenced by the earth alkaline ion in the lattice. The influence of second RE^{3+} ion on the luminescent properties in the MAl_2O_4 lattice had been investigated.

1. Introduction

Long afterglow phosphors MAl_2O_4 (M: Sr, Ca, Ba) co-doped with rare earth ions (Eu^{2+} and Dy^{3+}, Nd^{3+}) have attracted much attention of sciences [1, 2, 3 ,4] since they show excellent properties, such as: high radiation intensity, color purity, longer afterglow, chemically stable, safe and no radiation, etc. Beside, the emission color of these phosphors depends on alkaline metal in aluminates lattice and the long afterglow of phosphors depends on co-doped rare earth ions. With the development of scientific technologies on materials, there are several chemical synthesis techniques, such as: co- precipitation [4], sol-gel [10, 13], solid state reaction [1, 6] and combustion [8, 12] methods have been applied to prepare MAl_2O_4: Eu^{2+}, RE^{3+}. In this paper, we synthesis these phosphors by combustion method using urea as reducer and fuel, nitrate precursors as oxidizer at 540^0C for 5 min. The combustion process to prepare these powders, however, is very facile and only takes few minutes which have been extensity applied to the preparation of various nano-scale oxide materials. These phosphors resulted from combustion method have optical properties like those resulted from the other method and the sintering temperature of the sample prepared by the combustion method is much lower than that of one prepared by solid state reaction or sol-gel method.

The spectroscopy properties of the phosphors will be presented in this paper. The long afterglow of phosphors were influenced by the second doped RE^{3+} ion in the lattice and the emission color influenced by the concentration ratio between Sr and Ca or Ba in aluminate lattice.

2. Experimental

The starting materials included: $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $M(NO_3)_2$ (M: Ca, Sr, Ba), Nd_2O_3, Eu_2O_3, Dy_2O_3, B_2O_3, $CO(NH_2)_2$ and HNO_3 (1.4 g/ml). Small quantities of B_2O_3 were used as a flux; amounts of urea were added as reducer and fuel, metal nitrates were used as oxidizer. The choice of oxidizer and fuel in the stoichiometric ratios are dictated by the propellant chemistry principles.

Firstly, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $M(NO_3)_2$, B_2O_3 and $CO(NH_2)_2$ were dissolved into enough deionized water to obtain transparent solution, Eu_2O_3, Dy_2O_3 were dissolved into concentrated nitric acid to form nitrate solution, then mixed the two solutions together to get the

stoichiometric and stirred for 4 h at 70 °C. The process of heat treatment was study by DTA in the fig. 1. After that, the precursor solution was introduced into a Lenton furnace maintained at 540^0C. Initially, the solution boiled and underwent dehydration, followed by decomposition with escaping large amounts of gases (oxides of carbon, nitrogen and ammonia), then, spontaneous ignition occurred and underwent smouldering combustion with enormous swelling, producing white foamy and voluminous ash, the whole process was over within less than 5 min, after the product was cooled to room temperature, milled the ash slightly and the phosphor obtained.

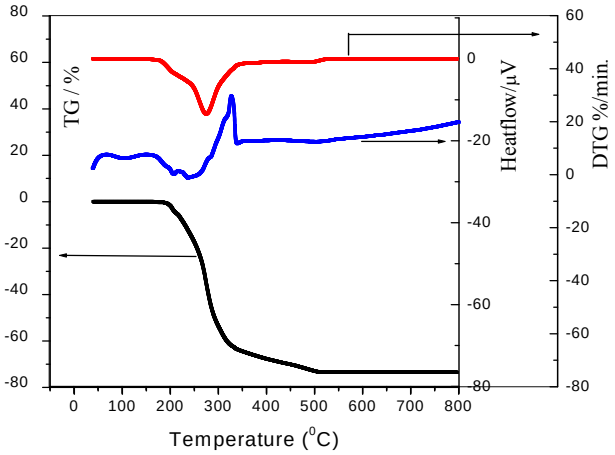


Fig. 1: The DTA of the sample $SrAl_2O_4$

Crystal structure and phase composition of the sample were checked by means of a Burker D8 (Bruker Co., German) X-ray diffractometer using CuKα radiation, $\lambda = 1.5406$ Å. The morphology and particle size of the prepared phosphor powders were observed by transmission electron microscopy. The excitation and emission spectra were measured at room temperature on a luminescence spectrophotometer equipped at Hue University. The decay curves and the glow-curve of the sample were recorded to determine afterglow characteristics.

3. Results and discussion

3.1. Structure

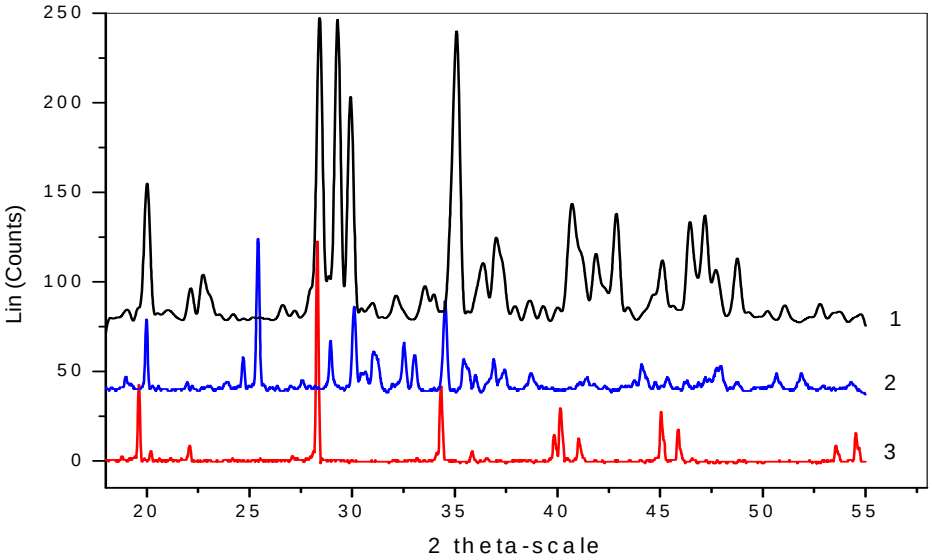


Fig. 2: X-ray diffraction diagram of the phosphor
(1): $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+}, (2): $CaAl_2O_4$: Eu^{2+}, Nd^{3+}, (3): $BaAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+}.

A typical X-ray diffraction pattern of the resultant $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+}, $BaAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} and $CaAl_2O_4$: Eu^{2+}, Nd^{3+} powders are shown in Fig. 2. As can be seen from the figure, pure monoclinic phase diffraction peaks of $SrAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $BaAl_2O_4$ are predominant in the XRD pattern, which are similar with the sample resulted from the solid state reaction method. $SrAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$ powders are all low-temperature monoclinic phase (α-phase), lattice constants of $SrAl_2O_4$ are $a = 8.442$ Å, $b = 8.822$ Å, $c = 5.160$ Å, $\beta = 93.415°$, and of $CaAl_2O_4$ are $a = 8.698$ Å, $b = 8.092$ Å, $c = 15.208$ Å, $\beta = 90.14°$. $BaAl_2O_4$ powders are hexagonal phase,

lattice constants of those are $a = 10.447$ Å, $b = 10.447$ Å, $c = 8.794$ Å, $\beta = 90^0$. It was found that the single-phase MAl_2O_4 was form at 540^0C, which is 300^0C lower than that required for the sol-gel method [10] and 700^0C lower than the solid-state reaction method [1,4]. In fact, the volatile combustible gases ignite and burn with a flame and thus provide conditions for formation of phosphor lattice with dopant. No other products or starting materials are observed, implying that the little amount of doped rare earth ions have almost no effect on the MAl_2O_4 phase composition. In fact, α-MAl_2O_4 can melt with metal ions in a wide range; this gives enough space for doped rare earth ions entering.

3.2. Phosphor morphology

In order to determine phosphor morphology and size of the sample, a typical transmission electron microscope (SEM) were carried out. Fig. 3 displays a typical transmission electron microscope image of the prepared alkaline earth aluminate powder under combustion at 540 °C for 5 minutes.

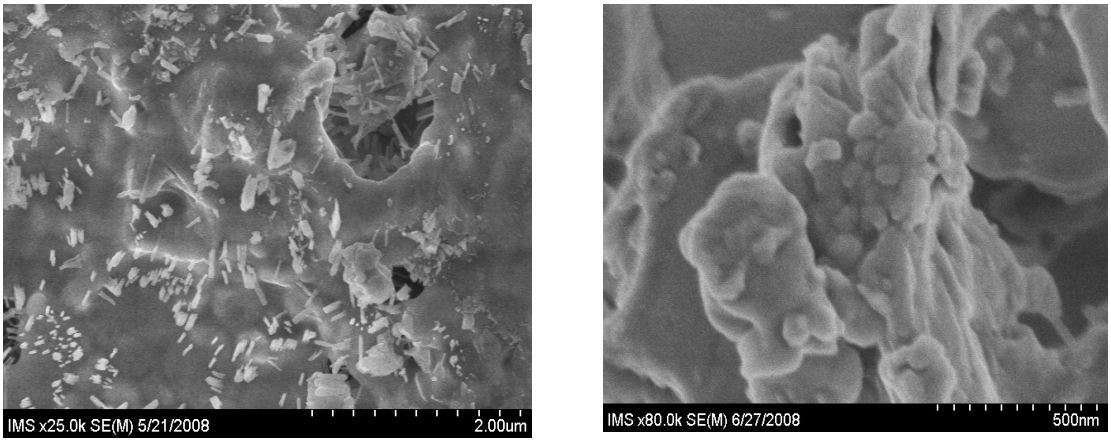


Fig. 3: SEM photograph of the sample $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+}.

The phosphor powders are irregular spherical particles, the surfaces of the foams show a lot of cracks, voids and pores formed by the escaping gases during combustion reaction. It reveals that the mean size is about 80 nm. Compared with the phosphor prepared via the traditional ceramic method, the grain size is greatly smaller but has bad crystallinity. In fact, the large amount of escaping gases dissipates heat and thereby prevents the material from sintering and thus provides conditions for formation of nanocrystalline phase. It is ascribed to solid state reaction requires a high calcining temperature, which induces sintering and aggregation of particles, and it is an advantage for perfect crystal formation.

3.3. Spectroscopy Charactistics

The emission spectra at room temperature of MAl_2O_4: Eu^{2+}, RE^{3+} (M: Sr, Ca, Ba) prepared by combustion method are shown in fig. 4, using the excitation wavelength 365nm. The emission spectra of these phosphors showed that all are broad band due to $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ transition of Eu^{2+} [3, 5, 6], and the main emission peaks of $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+}, $BaAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} and $CaAl_2O_4$: Eu^{2+}, Nd^{3+} phosphors were at 516 nm, 496 nm and 450 nm, respectively.

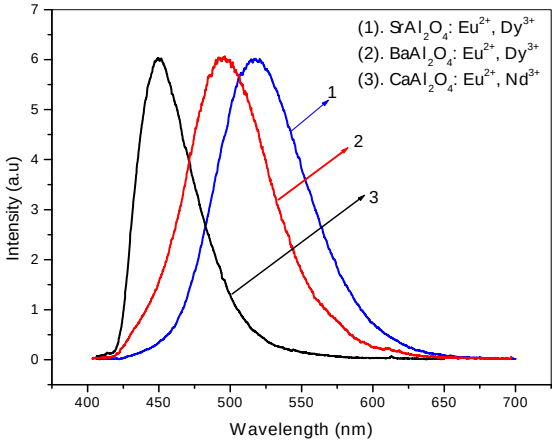


Fig. 4: PL Spectra of MAl_2O_4: Eu^2, RE^{3+}

It is well known that in MAl_2O_4: Eu^{2+}, RE^{3+} (M: Sr, Ca, Ba) phosphors, Eu^{2+} ions are the luminescent centers, the photoluminescence is considered to be due to the transition from 5d level to 4f level of Eu^{2+}. The emission spectra of the phosphors was not observed the luminescence of the RE^{3+} ions. Therefore, RE^{3+} ions work as hole traps and play an important role for the long afterglow. The emission of Eu^{2+} varies from blue to green, depends on the structure it is built into. In many cases, the emission of Eu^{2+} ion in the alkaline earth aluminates is in the blue-green region.

Using for this characteristic of Eu^{2+} in alkaline earth aluminates, we have prepared alkaline earth aluminates co-doped with rare earth ions which have changeable color from wavelength 450nm to 520nm by combustion method.

The figure 5 showed the emissiom spectra and the figure 6 presented the decay cuvers of the alkaline earth aluminate doped with Eu^{2+} and Dy^{3+} that there are two alkaline earth ions in the lattice. It was showed that the emission maximum of the $Sr_{1-x}Ca_x$ Al_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+} phosphors shifts to shorter wavelength when x increases from 0.1 to 1 but the PL intensity and the long afterglow decrease.

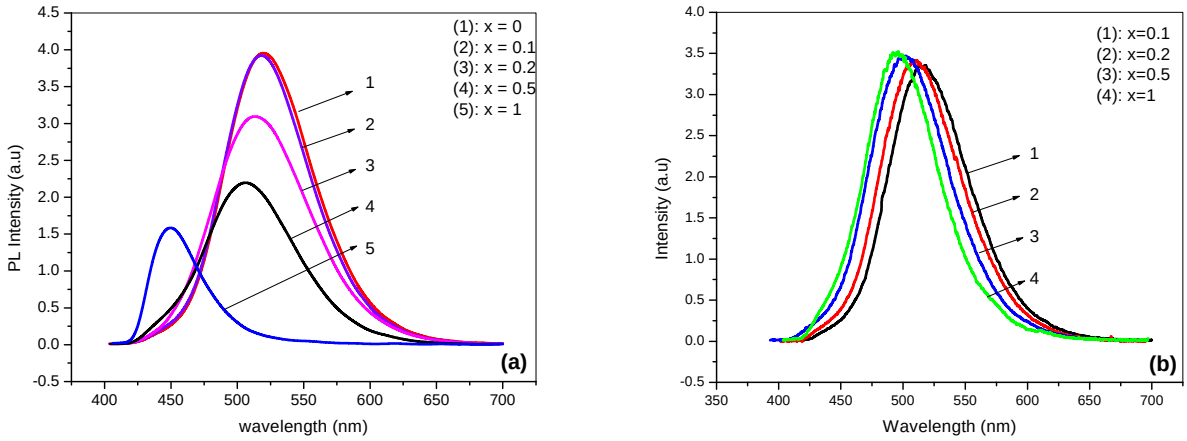


Fig. 5: PL spectra of MAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+} by combustion method at 540^0C
(a): $Sr_{1-x}Ca_xAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+}, (b): $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+}

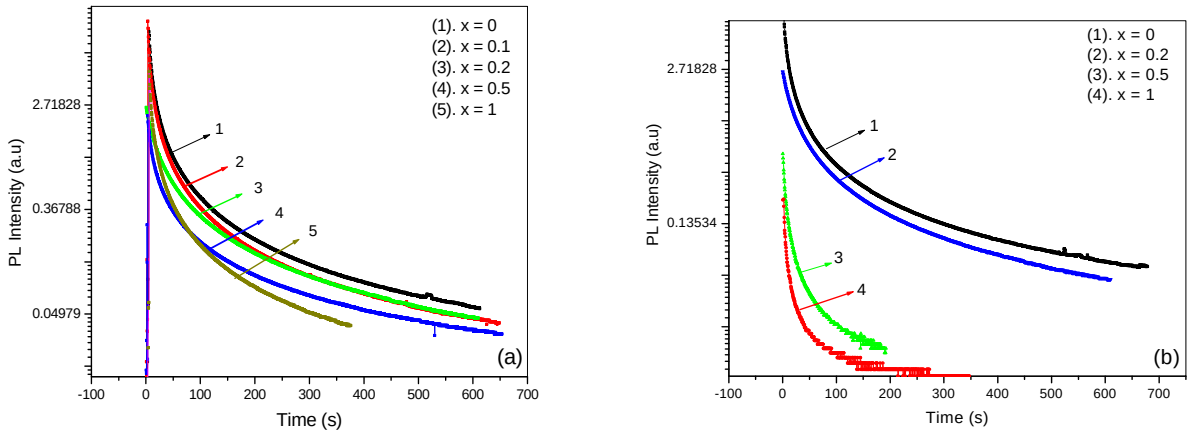


Fig.6: The decay curve of $Sr_{1-x}Ca_xAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} and $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} using the irradiation 365nm for 1 minute

The transfer of the emission peak and a change of PL intensity was found for the *$Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} ph*osphors but the changes were not too strong. Especially, The long afterglow of these phosphors desrease faster.

As it is generally considered that the Eu^{2+} ions entered the M^{2+} site in the MAl_2O_4 hosts. Because the ionic radius of Ba^{2+} (0.135 nm) and Sr^{2+} (0.127 nm) are roughly equivalent to that of Eu^{2+} (0.130 nm), but the radius of Ca^{2+} (0.112 nm) is smaller than of Eu^{2+}, so that the

crystallographic distortions will influence the crystal field at the Eu^{2+} site as well as the emission spectra. The schematic energy level of the Eu^{2+} ion in MAl_2O_4 host as a function of the crystal field strength could be used to explain [5,6]. However, the long afterglow was ifluenced strong by the depth and concentration of trap. In the alkaline earth codoped with Eu^{2+} and Dy^{3+}, the Eu^{2+} ions were the luminescent centers, the Dy^{3+} ions were the hole traps. The trap depths were determined from the glow curve that showed in fig. 7. The experimental results of the decay curve and the glow curves of the MAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+} showed that the Dy^{3+} ions in these hosts created hole traps.

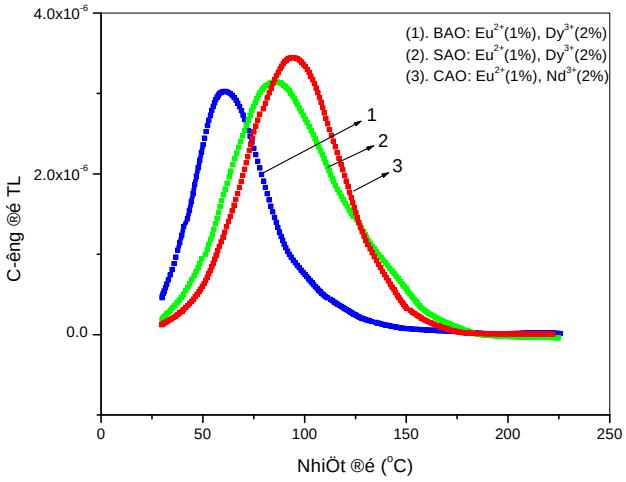


Fig. 7: Glow curve of MAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+} after irradiation 365 nm, 1 min. with heating rate $1,8^0$C/s

The trap depth was at 0.67 eV that was suitable as well as for the long afterglow of the $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} phosphor. But it was shallow or deep for $BaAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} and $CaAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+}.

4. Conclusion

Based on the above research, the long afterglow phosphor MAl_2O_4: Eu^{2+}, RE^{3+} (M: Sr, Ca, Ba) was successfully synthesized by combustion method. Analytical results implied that the phosphor powders have monoclinic phase ($SrAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$) and hexagonal phase ($BaAl_2O_4$), emission color of these phosphors depends on alkaline metal in aluminates lattice. The phosphors resulted from combustion method have optical properties like the phosphors resulted from the other method but the sintering temperature of the sample prepared by the combustion method is much lower than that of one prepared by solid state reaction or sol-gel method.

References

1. T. Matsuzawa, Y. Aoki and N. Takeuchi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* (8) (1996), pp. 2670–2673.)
2. W. Jia, H. Yuan and L. Lu *et al.*, *J. Cryst. Growth* 200 (1999), pp. 179–184.
3. G. Blasse, W.L. Wanmaker and A. Bril, *Philips. Res. Rep.* 23 (1968), pp. 201–206.
4. G. Groppi, C. Cristiani and P. Forzatti, *J. Mater. Sci.* 29 (1994), pp. 3441–3450.
5. Y. Lin, Z. Zhang, Z. Tang, J. Zhang, Z. Zheng and X. Lu.Materials Chemistry and Physics 70 (2001), pp.156-159.
6. Nguyen Manh Son, Journal of Science, Hue University. No 38, 4-2007, pp.85-93
7. J. Hölsä, J. Högne, M. Lastusaari and J. Niittykoski, *J. Alloys Comp.* 323–324 (2001), pp. 326–330.
8. X. Yu, C. Zhou, X. He, Z. Peng and S. Yang, *Mater. Lett.* 58 (2004), pp. 1087–1091.
9. D. Ravichandran, S.T. Johnson, S. Erdei, R. Roy and W.B. White, *Displays* 19 **(**1999), pp. 197–203.
10. L.K. Kurihara and S.L. Suib, *Chem. Mater.* **5** (1993), pp. 609–613.
11. Y. Lin, Z. Zhang, F. Zhang, Z. Tang and Q. Chen, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000), pp. 103–106.
12. T. Peng, H. Yang, X. Pu, B. Hu, Z. Jiang and C. Yan, *Mater. Lett.* 58 (2004), pp. 352–356
13. Y. Lu, Y. Li, Y. Xiong, D. Wang and Q. Yin, *Microelectron. J.* 35 (2004), pp. 379–382.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE PHONON CHARACTERISTICS OF CdSe/CdS CORE/SHELL NANOSTRUCTURES

Le Ba Hai[a,b], Nguyen Xuan Nghia[a], Pham Thu Nga[a], Nguyen Thi Thu Trang[a]

[a)] Institute of Materials Science, Vietnamese Academy of Science and Technology
18 Hoang Quoc Viet Rd., Cau Giay Dist., Hanoi, Vietnam.
[b)] Le Qui Don upper high school, Khanh Hoa, Vietnam

E-mail: nghianx@ims.vast.ac.vn

Abstract: CdSe/CdS core/shell nanostructures with the different shell thicknesses were prepared by chemical method in octadecene. Raman scattering spectra of CdSe cores and CdSe/CdS nanostructures were comparatively investigated in the temperature range of 78–300 K. Both the core- and shell-related phonon peaks reveal a common blue shift, narrowing and enhancement with lowering the temperature. The temperature dependence of the phonon frequency of CdSe cores are well described by considering the contributions from thermal expansion and lattice anharmonicity. For CdSe/CdS nanostructures, the temperature dependence of core-related phonon frequencies is different in dependence on the shell thickness. A narrowing of the core-related phonon peak upon passivation is assigned to a diminished scattering of the phonons at the core/shell interface, as compared to the free surface of CdSe core. Negligible temperature dependence of the exciton-phonon coupling in CdSe core is deduced from a small constant 2LO/1LO intensity ratio (~ 0.2) in the investigated temperature range.

Keywords: *CdSe/CdS core/shell nanostructure, Raman scattering, temperature, exciton-phonon coupling.*

1. Introduction

Semiconductor nanocrystals have attracted great interest over the past years because their properties can be tailored by a judicious control of particle composition, size, and surface [1]. These characteristics arise from several phenomena (quantum confinement of charge carriers, surface effects, and geometrical confinement of phonons) and have turned semiconductor nanocrystals into promising materials for many applications. At present, information on their fundamental physical properties is scarce, and much more information will be required for further progress. In order to elucidate the transition process of the carriers, knowledge of the vibrational states will be necessary and the exciton-phonon interaction in the nanocrystals must be considered. Raman scattering is one of the most important techniques used to obtain information on the vibrational states [2].

The frequency and width of the phonon lines in the light scattering spectra depend on the temperature. The shift of the phonon lines during heating are a manifestation of the phonon-phonon interaction and the measurement of the temperature dependence of this shift allows studying the anharmonicity of the lattice vibrations [3]. The temperature-dependent Raman study of the exciton-phonon coupling in semiconductor nanocrystals could also help separating the homogeneous and inhomogeneous contributions to the phonon peak broadening, as well as finding the factors governing the homogeneous contribution in nanocrystals. One of the purposes of the present temperature-dependent Raman study was to find out whether this narrowing is related to the change of the phonon scattering condition at the nanocrystal surface or core/shell interface after passivation. The systematic study of the exciton-phonon coupling strength is of particular interest, because it affects the shape and width of the absorption and emission bands of

the nanocrystals, as well as the separation between the absorption and emission maxima (Stokes shift) [4].

In this work, we report results on temperature-dependent Raman scattering from CdSe/CdS core/shell nanostructures with the different shell thicknesses. From the analysis of the frequency shift and linewidth of CdSe core-related phonon peak as a function of temperature, we have been discussed the contributions from thermal expansion and anharmonicity of lattice vibrations, the stress caused by the different thermal expansion coefficient between core and shell material, and the change of the phonon scattering condition in core/shell nanostructures, as well as temperature dependence of the exciton-phonon coupling in CdSe nanocrystals.

2. Experimental

The CdSe/CdS core/shell nanostructures were prepared by chemical method in octadecene. The synthetic procedure is described in more detail in [5].

The Raman spectra of CdSe core and CdSe/CdS nanostructures were collected on LABRAM-1B spectrometer, fitted with the Argon ion laser of wavelength 488 nm. The Raman scattering measurements in the temperature range of 78-300 K were performed using Linkam 600 microthermometric cell. All samples were purified and dried.

3. Results and discussion

Figure 1 presents the room-temperature photoluminescence (PL) spectra of CdSe core with size of 4.8 nm and CdSe/CdS core/shell nanostructures with the different shell thicknesses. All spectra are normalized in the intensity and vertically translated for clarity. The PL full width at half maximum (FWHM) of CdSe core and CdSe/CdS nanostructures with the shell thicknesses of 1 and 3 ML is 22, 23, and 25 nm, respectively, indicating a narrow size distribution of the obtained nanocrystals. The surface emission band disappears due to the passivation of CdSe core surface by the outer CdS shell layer. As can see in Figure 1, the increase of shell thickness leads to a redshift of emission peak of CdSe/CdS nanostructures, reflecting an increased leakage of the exciton into the thicker shell [6].

The effect of the passivation on the Raman spectrum showed up as an additional peak in wavenumber range of 280-300 cm^{-1} and a slight redshift of the CdSe core-related phonon peak frequency (Figure 2). The relative intensity of this additional peak increased with increasing the CdS shell thickness. The redshift of the CdSe core-related phonon peak upon passivation is attributed to the reduction of the pure CdSe volume in nanocrystals after intermixing, which increases the confinement of phonon in CdSe core. The peaks at about 420 cm^{-1} are attributed to the second order LO phonon scattering of CdSe core.

Remarkably, for CdSe/CdS nanostructure with the shell thickness of 1 ML, the LO_{shell} peak position at 282 cm^{-1} is very far from that of small CdS nanocrystals, proving that the outer shell material is not CdS, but is an alloy of CdS and CdSe [7]. From our previous studies it was found that this $CdSe_{1-x}S_x$ layer was formated from dissolved CdSe quantity when CdSe nanocrystals were loaded into hot ODE and from Cd^{2+} and S^{2-} precursor injected into CdSe solution. In addition, in the shell growth at high temperature, the interdiffusion of Se- and S-atoms between core and shell also contributes to create the $CdSe_{1-x}S_x$ layer. In the case of CdSe/CdS nanostructure with the shell thickness of 3 ML, the LO_{shell} peak maxima shifts up to 300 cm^{-1} and the low frequency shoulder of this peak increases in the intensity. This variation indicates that the LO_{shell} peak is due to the contributions of phonons scattered from $CdSe_{1-x}S_x$ interface and exterior CdS layer.

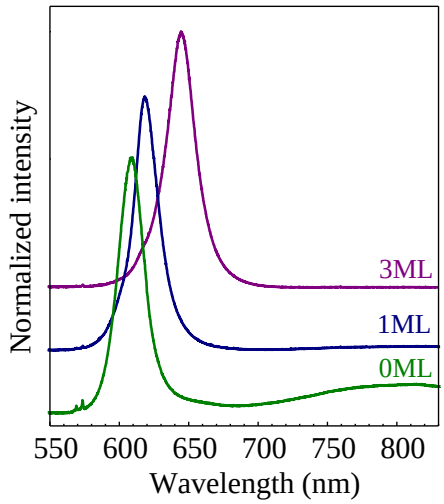


Fig. 1. Room-temperature PL spectra of CdSe core and CdSe/CdS core/shell nanostructures with the shell thicknesses of 1 and 3 ML

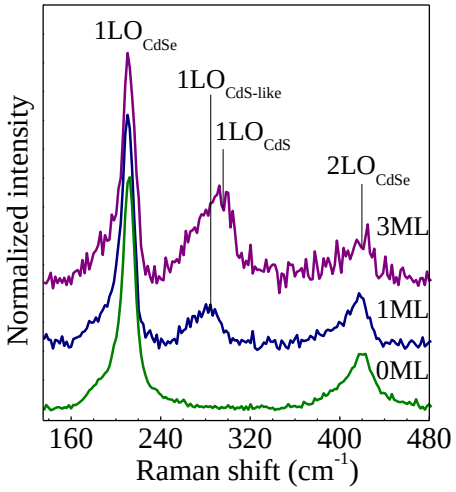


Fig. 2. Raman spectra of CdSe core and CdSe/CdS nanostructures with the different shell thicknesses at 78 K. The spectra were normalized in intensity

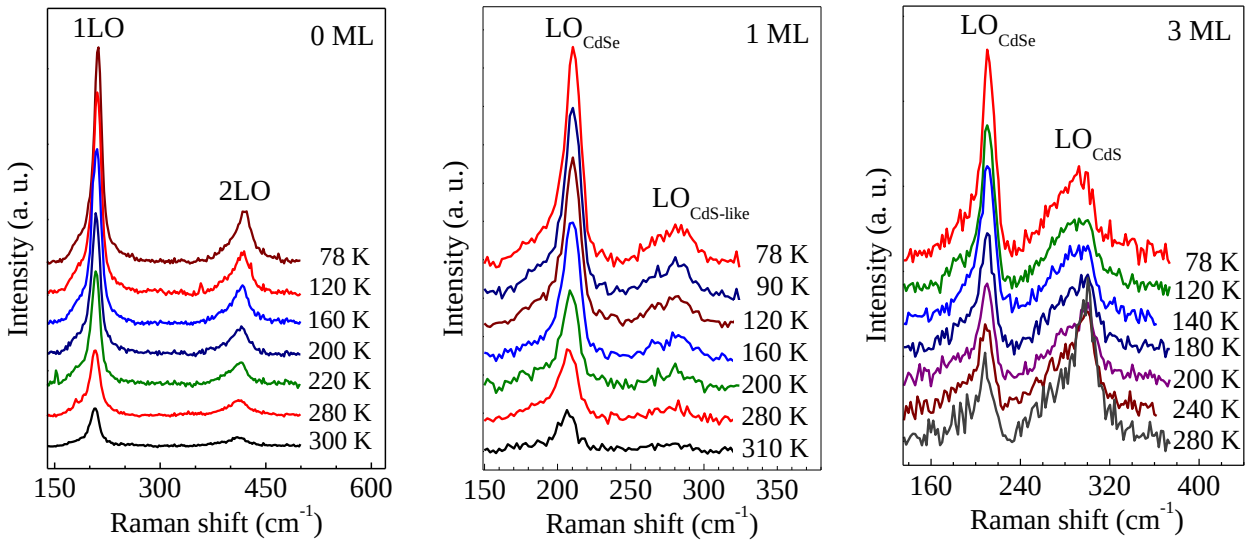


Fig. 3. Temporal evolution of Raman spectra of CdSe core and CdSe/CdS nanostructures with the shell thicknesses of 1 and 3 ML in the temperature range of 78–300 K

The temporal evolution of Raman spectra of CdSe core and CdSe/CdS nanostructures with the different shell thicknesses in the temperature range of 78–300 K is shown in Figure 3. Lowering temperature has similar effects on the Raman spectra for both CdSe core and CdSe/CdS nanostructures commonly observed for bulk and nanocrystal semiconductors [4,8]: increase of the absolute intensity, upward shift of the peak maxima, and narrowing of the linewidth. However, in the case of CdSe/CdS nanostructure with the shell thickness of 3 ML, the intensity of LO_{CdS} peak increases as the temperature increases. This can be explained by the Raman scattering resonance for LO_{CdS} mode due to the gradual decrease of the band gap energy of outer thin CdS shell layer with increasing temperature.

The temperature dependence of frequency shift of $1LO_{CdSe}$ modes for CdSe core and CdSe/CdS nanostructures with the different shell thicknesses are represented in Figures 4. The phonon frequency shift with temperature is assigned the effect of thermal expansion and anharmonicity of the lattice vibrations (phonon-phonon coupling), and can be described by expression [9]:

$$\nu(T) = \nu_0 + \Delta_1(T) + \Delta_2(T) \qquad (1)$$

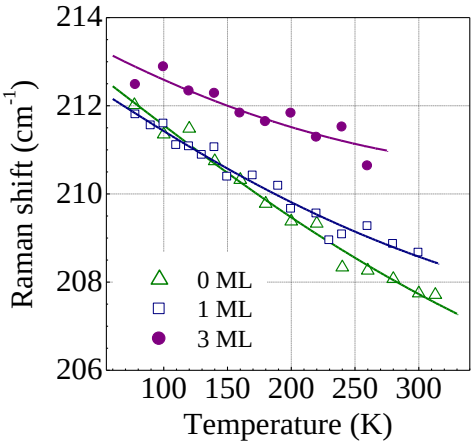


Fig. 4. Frequency shift of $1LO_{CdSe}$ modes for CdSe core and CdSe/CdS nanostructures as a function of temperature. The solid lines are guide for eyes.

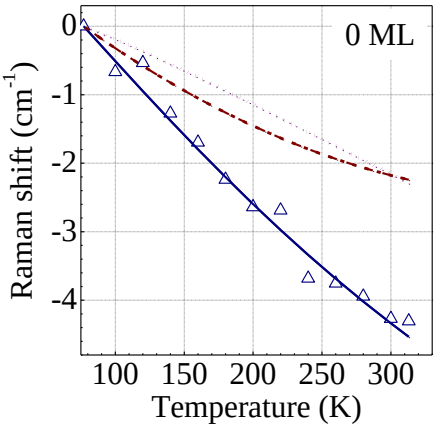


Fig. 5. Temperature dependence of experimental frequency shift (symbol) and volume-induced (dashed lines) and anharmonic (dotted line) contributions to the frequency shift of CdSe core.

where $\nu_0 + \Delta_2(0)$ is the Raman frequency as temperature approaches 0 K, $\Delta_1(T)$ represents the volume dependence of the frequency due to the thermal expansion of the nanocrystals and $\Delta_2(T)$ specifies the contribution of anharmonic coupling to phonon of other branches.

$\Delta_1(T)$ can be written as

$$\Delta_1(T) = \nu_0 \left[\exp\left(-3\gamma \int_0^T \alpha(T')\, dT' \right) - 1 \right] \qquad (2)$$

where $\alpha(T)$ is the coefficient of linear thermal expansion, γ is Gruneisen parameter of the LO phonon. The coefficient $\alpha(T)$ for CdSe is taken from the linear interpolation, and $\gamma = 1.1$ [10].

The purely anharmonic contribution to the frequency shift can be modeled as:

$$\Delta_2(T) = A\left[1 + \frac{1}{e^{x_1} - 1} + \frac{1}{e^{x_2} - 1} \right] \qquad (3)$$

which represents the optical phonon coupling to two different phonons (three-phonon processes). Here, A is the anharmonic constant, $x_1 = h\nu_1 / k_B T$, $x_2 = h\nu_2 / k_B T$, k_B is Boltzmann constant.

The temperature dependence of the frequency shift for $1LO_{CdSe}$ mode of CdSe core was fitted by means of the equations (1)–(3) with A, ν_0, ν_1, and ν_2 as adjustable parameters, keeping the sum, $\nu_1 + \nu_2 = \nu_0$ (energy conservation). In order to estimate the contributions of the thermal expansion and lattice anharmonicity to this frequency shift, we have calculated separately the thermal expansion contribution $\Delta_1(T)$ from the equation (2) and the purely anharmonic contribution $\Delta_2(T)$ from the equation (3) to the frequency shift for $1LO_{CdSe}$ mode of CdSe core using the values of adjusted parameters A, ν_0, ν_1, and ν_2 obtained above. The variations of $\Delta_1(T)$ and $\Delta_2(T)$ as a function of temperature are given in Figure 5 together with the experimental frequency shifts. The obtained result shows that the frequency shifts induced by the two effects are comparable in the investigated temperature range.

As can see in Figure 4, the slope of the temperature-dependent curves of the frequency shift for CdSe/CdS nanostructures decreases as the shell thickness increases. This variation is assigned to the stress caused by the different thermal expansion coefficient between CdSe core and CdS shell material.

In Figure 6, the linewidths of the $1LO_{CdSe}$ peaks for CdSe core and CdSe/CdS nanostructures are plotted as a function of the temperature. The broadening of the linewidth with increasing temperature is confirmed for all samples.

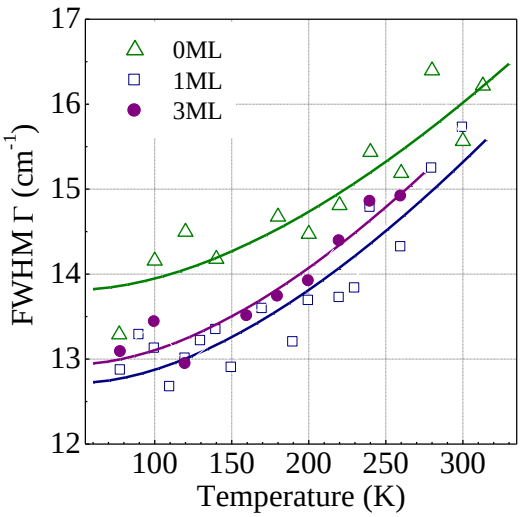


Fig. 6. Linewidths of $1LO_{CdSe}$ peaks for CdSe core and CdSe/CdS nanostructures as a function of temperature. The best-fit results are shown by solid lines

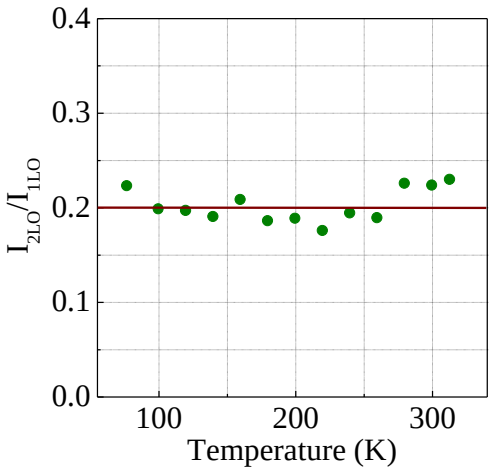


Fig. 7. The 2LO/1LO intensity ratio for CdSe core vs. temperature

For the bulk crystal, the temperature dependence of the Raman linewidth is explained by decay of the optical phonon to two acoustic phonons [11]. In the case of CdSe nanocrystals, the linewidth Γ is the geometrical sum of the intrinsic width Γ_0, determined by the phonon- phonon scattering, and the additional width Γ_1 due to size dispersion of nanocrystals and relaxation of phonon at the surface of nanocrystals. The intrinsic width Γ_0 depends on the temperature, and the additional width Γ_1 does not depend on the temperature. The full Raman linewidth Γ is given by [12]:

Table 1. The homogeneous (Γ_0) and inhomogeneous (Γ_1) parts of the $1LO_{CdSe}$ peak found by fitting the dependence in Figure 6 by equation (4)

Sample	Γ_0 (cm^{-1})	Γ_1 (cm^{-1})
CdSe core	4.2	13.2
CdSe/CdS(1ML)	4.4	11.9
CdSe/CdS(3ML)	4.5	12.1

$$\Gamma^2(T) = \Gamma_0^2\left[1+\frac{2}{e^x-1}\right]^2 + \Gamma_1^2 \qquad (4)$$

where $x = \hbar\omega_{LO}/2k_BT$, ω_{LO} is the frequency of the LO phonon at the zone center.

The fitting curves to the experimental points using the equation (4) are shown by solid lines in Figure 6. Γ_0 and Γ_1 values, found from fitting the dependence in Figure 6, are given in Table 1.

As the passivated nanocrystals revealed Γ_0 even slightly larger than CdSe cores, the observed reduction of the total width Γ_{exp} of the LO peak upon passivation (Figure 7) is not due to a diminished decay of the LO phonon in core/shell nanostructures. The most probable reason is a reduced scattering of these phonons at the core/shell interface, as compared to the free surface of the CdSe core, which is reflected in the
reduced inhomogeneous broadening Γ_1.

In general, the intensity of the Raman peaks increases with lowering the temperature. The exciton-phonon coupling strength (the Huang- Rhys factor) is determined by the intensity ratio of the second and first order LO phonon peak (2LO/1LO). For the CdSe nanocrystals, the LO mode has the Cd anh Se atoms vibrating out of phase within each unit cell. Since the Cd-Se bond is relatively polar, the LO mode interacts with charge distributions within the crystallite through the Frohlich interaction [13]. In our experiment, the 2LO/1LO intensity ratio for CdSe core is about 0.2 and almost is not various in the temperature range of 78-300 K (Figure 7), indicating a

relatively week exciton- phonon coupling strength.

4. Conclusions

CdSe/CdS core/shell nanostructures with the different shell thicknesses were prepared by chemical method. Raman scattering spectra of CdSe cores and CdSe/CdS nanostructures were comparatively investigated in the temperature range of 78–300 K. Both the core- and shell-related phonon peaks reveal a common blue shift, narrowing and enhancement with lowering the temperature. The temperature dependence of the phonon frequency of CdSe cores is well described by considering the contributions from thermal expansion and lattice anharmonicity. The obtained results show that the frequency shifts induced by the two above effects are comparable in the investigated temperature range. Negligible temperature dependence of the exciton-phonon coupling in CdSe core is deduced from a small constant 2LO/1LO intensity ratio (~ 0.2) in the whole investigated temperature range, indicating a relatively week electron-phonon coupling strength.

For CdSe/CdS nanostructures, the temperature dependence of core-related phonon frequencies is different in dependence on the shell thickness. The slope of the temperature-dependent curves of the frequency shifts decreases as the shell thickness increases. This variation is assigned to the stress caused by the different thermal expansion coefficient between CdSe core and CdS shell material. A narrowing of the core-related phonon peak upon passivation is assigned to a diminished scattering of the phonons at the core/shell interface, as compared to the free surface of CdSe core.

Acknowledgement

This work was financially supported by the National Fundamental Research Foundation of Vietnam and by the Institute of Materials Science, Vietnamese Academy of Science and Technology.

References

1. A.P. Alivisatos, J. Phys. Chem. **100**, 13226 (1996).
2. A.V. Baranov, Yu.P Rakovich, J.F. Donegan, T.S. Perova, R.A. Moore, D.V. Talapin, A.L. Rogach, Y. Masumoto, and I. Nabiev, Phys. Rev. B **68**, 165306 (2003).
3. G. Lucazeau, J. Raman Spectrosc. **34**, 478 (2003).
4. J. Camacho, I. Loa, A. Cantarero, and Hernandez-Canderon, Microel. J. **33**, 349 (2002).
5. Le Ba Hai, Nguyen Xuan Nghia, Pham Thu Nga, Vu Duc Chinh, Nguyen Thi Thu Trang, Vu Thi Hong Hanh, Advance in Natural Sciences, **8**, 295 (2007).
6. D.V. Talapin, I. Mekis, S. Goltzinger, A. Kornowski, O. Benson, and H. Weller, J. Phys. Chem. B **108**, 18826 (2004).
7. Hai Le Ba, Nghia Nguyen Xuan, Nga Pham Thu, Chinh Vu Duc, Linh Pham Thuy, and Trang Nguyen Thi Thu, J. Nanosci. Nanotechnol. (2008). In press.
8. C. Raptis, D. Nesheva, Y. Boulmetis, Z. Levi, and Z. Aneva, J. Phys.: Cond. Mater. **16**, 8221 (2004).
9. N.S. Yuksek, and N.M Gasanly, Cryst. Res. Technol. **40**, 264 (2005).
10. Young-Nam Hwang, and Seung-Han Park, Phys. Rev. B **59**, 7285 (1999).
11. T.R. Hart, R.L. Aggarval, and B. Lax, Phys. Rev. B **1**, 638 (1970).
12. A. Tanaka, S. Onari, and T. Arai, Phys. Rev. B **68**, 165306 (2003).
13. M. Nirmal, C.B. Murray, and M.G. Bawendi, Phys. Rev. B **50**, 2293 (1994).

LARGE-SCALE SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO NANOPARTICLES

Pham Van Tuan [a], Le Anh Tuan [a], Pham Thanh Huy[a,b], Le Hong Ha[c]

[a)] Hanoi Advanced School of Science and Technology (HAST)
[b)] International Training Institute for Materials Science (ITIMS), Hanoi University of Technology, No 1 Dai Co Viet, Ha Noi
[c)] Faculty of Physics, Hanoi University of Science, Hanoi National University
No 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Ha Noi
E-mail: tuanphamvan1982@yahoo.com

Abstract: In this work, ZnO nanoparticles were prepared by hydrothermal method. The structural, surface morphology and optical properties of the ZnO products were investigated by X-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), photoluminescence excitation (PLE) and photoluminescence (PL) measurements. The obtained results of FE-SEM images indicate that varying shapes and sizes of ZnO nanoparticles were observed in the sample and the sizes of the nanoparticles were in the range from 50 to 100 nm for the small nanoparticles and 200 to 300 nm for the large nanoparticles. The XRD analysis shows that the ZnO nanoparticles possess hexagonal wurtzite structures. The PL spectra exhibit a near UV emission and a green emission. It has been demonstrated that the morphology, particle sizes and photoluminescence of the ZnO nanoparticles were strongly dependent on the synthesis conditions.

Keywords: *ZnO nanoparticles; Hydrothermal; Photoluminescence*

1. Introduction

Recently, there are much interest in preparation and investigation of properties of nano-scale particles such as metals, metal sulfides, and oxides. Zinc oxide is a well-known semiconductor with a wide direct band gap (3.37 eV) and a large exciton binding energy of 60 meV at room temperature [1]. ZnO has been a promising candidate for room temperature UV LED and laser because its exciton binding energy exceeded the room temperature energy (26 meV). In addition, it can be also used for various applications such as gas sensor [2], antibacterial activity [3], varistor [4], ceramics [5] and solar cells [6].

A photoluminescence (PL) spectrum of ZnO exhibits a near-band-edge emission in the near UV region and a broad defect-related visible emission mostly in the green partly in the yellow and red spectral region. For device application, such as high efficiency UV light emitting devices, it is important to suppress the visible emission.

In the present study, the hydrothermal method was employed to fabricate ZnO nanoparticles. The sizes, morphologies, crystallinities and optical properties of the ZnO nanoparticles were studied. The effects of synthesis conditions on the morphology, size as well as the optical properties of ZnO nanoparticles were also investigated.

2. Experimental

ZnO nanoparticles were prepared by hydrothermal method. The synthesis process for preparing ZnO nanoparticles as previously described in Ref. [7]: $ZnCl_2$ powder were dissolved in deionized water and then NaOH powder was slowly added into the solution. After stirring for 1 hour, the solution was transferred to a Teflon-lined autoclave with about 100 ml capacity. The hydrothermal temperature varied from 100 to 200^0C where as the hydrothermal time changed from 2 to 40 h. After hydrothermal process, the autoclave was cooled to room temperature

naturally. The as-formed white precipitate was filtered off, washed with deionized water and absolute ethanol several times, and then dried in the air at 100 °C.

The synthesized ZnO nanoparticles were characterized by Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi S4800). The shapes and the mean particle sizes of ZnO nanoparticles were observed and also determined by FE-SEM micrographs. The optical properties of ZnO nanoparticles were investigated by Photoluminescence (PL) and Photoluminescence excitation (PLE) spectra (JOBIN YVON SPEX FL-3-22 fluorescence spectrophotometer). The crystal structure of ZnO nanoparticles was studied by X-ray diffraction (XRD, SIMEMS D 5000).

3. Results and discussion

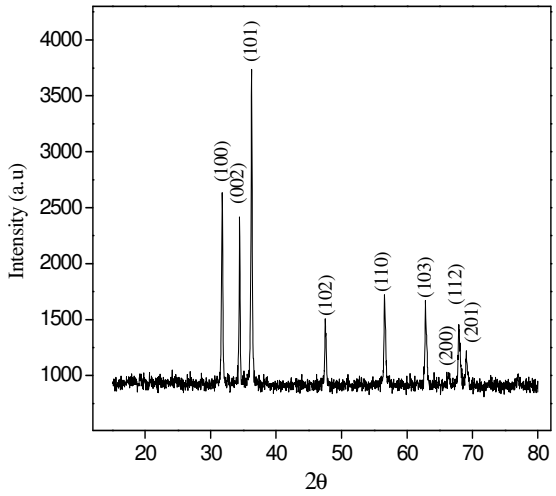


Fig. 1. XRD pattern of the ZnO nanoparticles

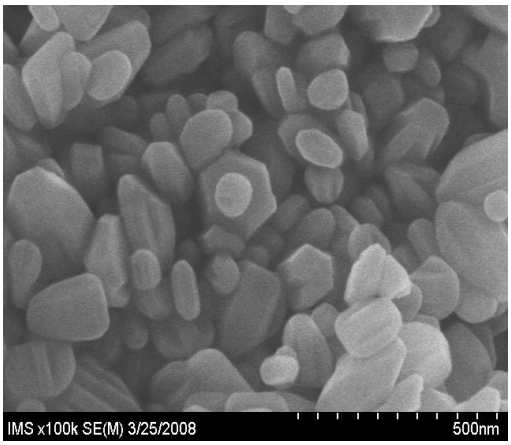


Fig. 2. FESEM image of the as-prepared ZnO nanoparticles

The typical XRD pattern of the ZnO nanoparticles prepared by hydrothermal method was shown in Fig. 1. It can be seen that all the peaks observed in the figure can be indexed to the known wurzite structure of ZnO. The strong and narrow diffraction peaks indicate that the material has a good crystallinity. No characteristic peaks from impurities were found in the pattern. For investigating the surface morphology and determining the size of ZnO nanoparticles, the samples were investigated by the FE-SEM microscopy as displayed in Fig. 2. One can clearly see from Fig. 2 that there are varying shapes and sizes of the ZnO nanoparticles observed in the sample. The sizes of the small nanoparticles were in the range of 50 to 100 nm while that of the large nanoparticles were in the range of 200 to 300 nm.

Next, the effects of varying synthesis conditions of pH value, hydrothermal temperature, hydrothermal time on the shape, size and surface morphology of ZnO nanoparticles were also studied by means of the FESEM images as shown in Figs. (3-5).

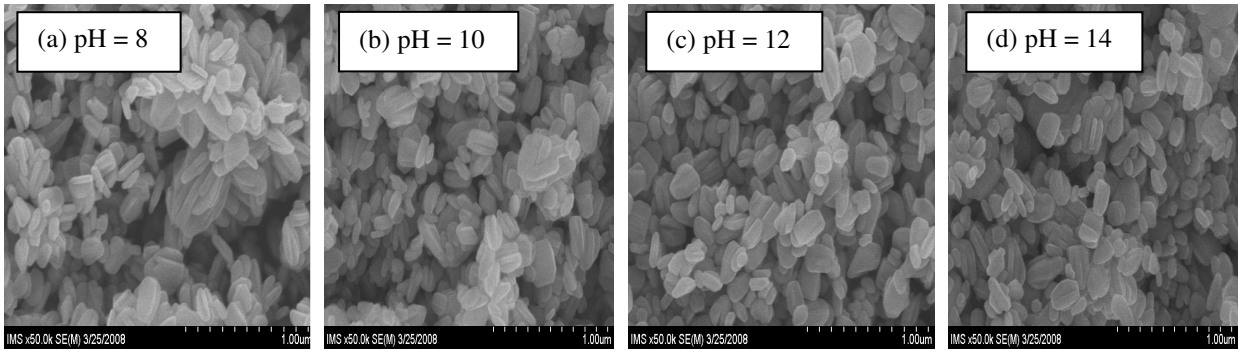


Fig 3. FESEM images of ZnO nanoparticles prepared by hydrothermal method at different pH values

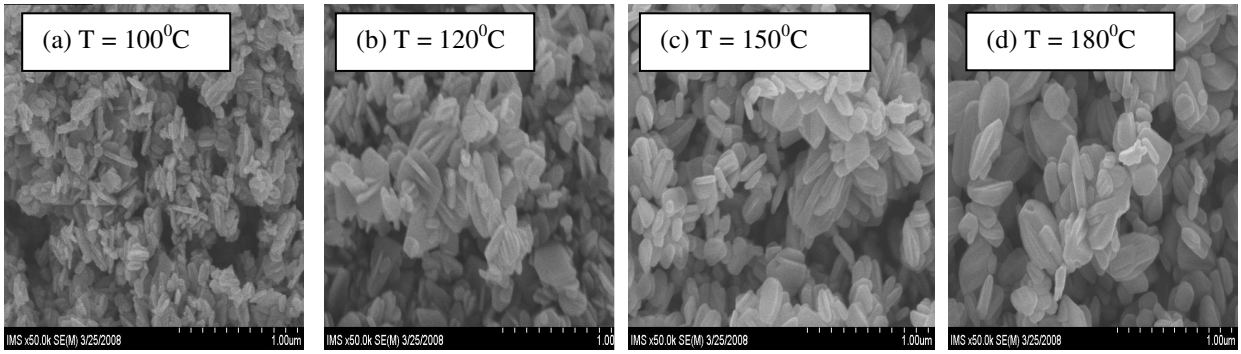


Fig 4. FESEM images of ZnO nanoparticles prepared by hydrothermal method at different hydrothermal temperatures

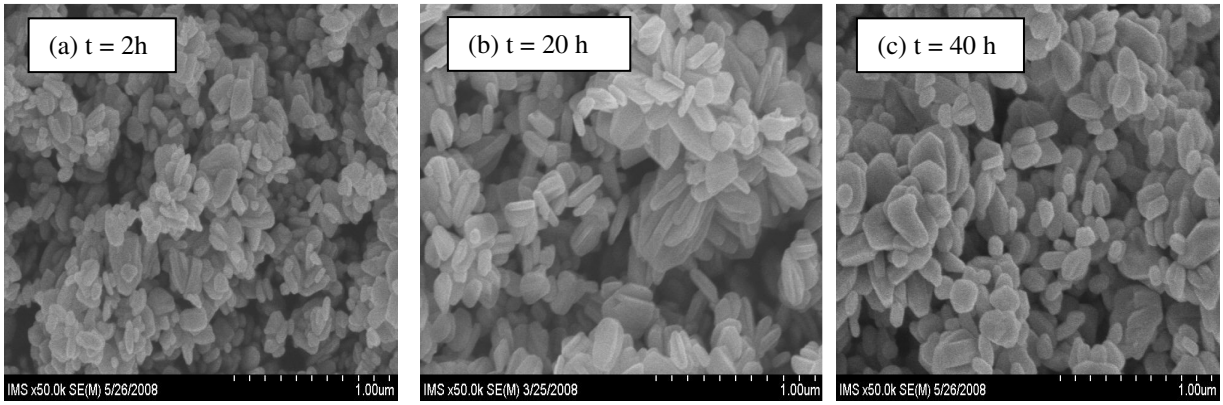


Fig. 5. FESEM images of ZnO nanoparticles prepared by hydrothermal method at different hydrothermal times

As observed in these figures, it is clear that the synthesis conditions affected on the shape and size of ZnO nanoparticles. In other word, the synthesis conditions, such as pH value, hydrothermal temperature, hydrothermal time are the predominate factors for controlling mean sizes and morphology of the nanoparticles.

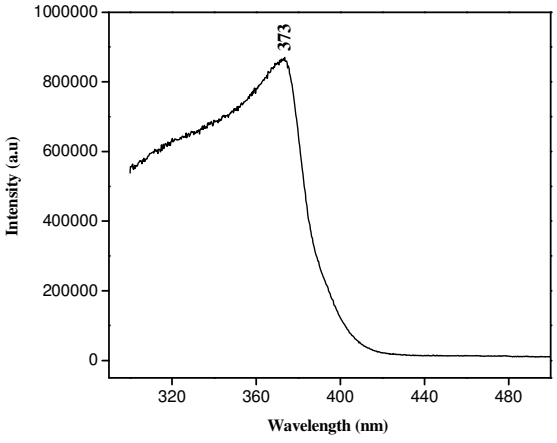


Fig. 6. PLE spectrum of the as-prepared ZnO nanoparticles

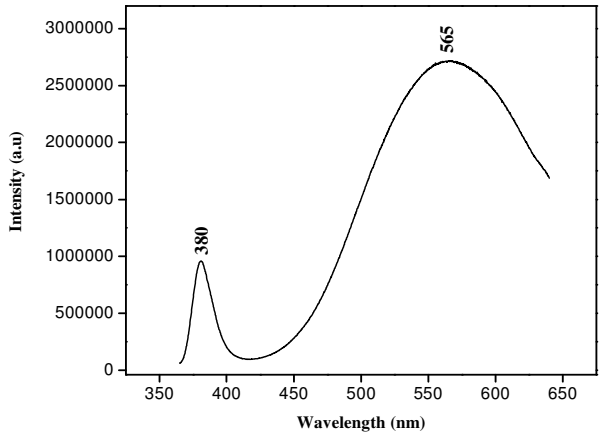


Fig. 7. PL spectrum of the as-prepared ZnO nanoparticles

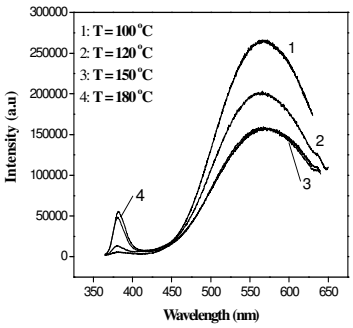


Fig. 8. PL spectra of ZnO nanoparticles prepared at different hydrothermal temperatures

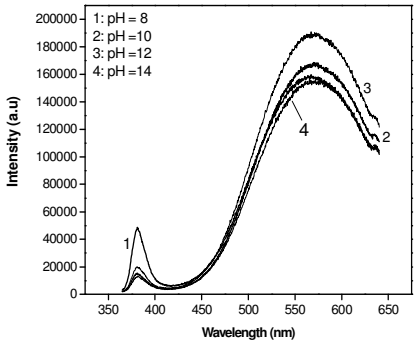


Fig. 9. PL spectra of ZnO nanoparticles prepared at different pH values

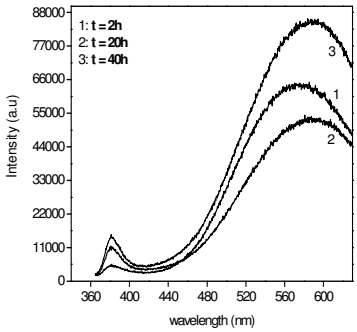


Fig. 10. PL spectra of ZnO nanoparticles prepared at different hydrothermal times

The optical properties of as-prepared ZnO nanoparticles were studied by PLE and PL spectra as shown in Fig. 6. From this figure, it can be seen that there is the only peak of the PLE spectrum located at 373 nm. The PL spectrum of the ZnO nanoparticles in Fig. 7 measured at room temperature indicates that there are characteristic two emission peaks, one is narrow near-UV peak (380 nm) and other is broad green peak (565 nm). The narrow near-UV emission at 380 nm agrees with the band gap of bulk ZnO material [8], which comes from the recombination of free excitons [9]. The broad green peak at 565 nm is related to the defects-related deep level emission, such as oxygen vacancies and Zn interstitials [10–12].

In order to study the effect of the hydrothermal temperature on the luminescence of ZnO nanoparticles, the PL spectra of the samples prepared by hydrothermal method at different hydrothermal temperatures from 100 to 180^{0}C were measured as displayed in Fig. 8. As observed in the figure, the intensity of the visible emission is much stronger than that of the near-UV emission, this indicates that there are many defects in the samples. Moreover, it was found that the relative intensity of the near UV emission and the visible emission strongly depend on the hydrothermal temperature. As the hydrothermal temperature increases the intensity of the near-UV emission increases, whereas that of the visible peak decreases. In other word, the relative intensity of the near-UV emission and the visible emission increases with the increasing hydrothermal temperature. This implies that with increasing the hydrothermal temperature the improved crystalline quality of the sample.

Finally, others effects of synthesis conditions, such as pH value, hydrothermal time on photoluminescence of ZnO nanoparticles were also studied. The PL spectra of ZnO nanoparticles prepared at different pH values were shown in Fig. 9. As clearly seen in the figure, it is also found that the relative intensity of the near-UV emission and the visible emission varies with the variation of the pH value. Fig. 10 displays the PL spectra of ZnO nanoparticles prepared at different hydrothermal times. It can be seen that as increasing the hydrothermal time, not only the relative intensity of the near-UV emission and the visible emission varies but also the maximum position of the visible emission varies. This indicates that the photoluminescence of ZnO nanoparticles was strongly dependent on the synthesis condition.

4. Conclusions

In the present work, ZnO nanoparticles were successfully prepared by the hydrothermal method. Varying shapes and sizes of ZnO nanoparticles in the sample were observed by the FESEM image. The sizes of the ZnO nanoparticles were in the range of 50 to 100 nm for the

small nanoparticles and from 200 to 300 nm for the large nanoparticles. The optical properties of ZnO nanoparticles were also studied. The PL spectra of ZnO nanoparticles exhibited two emission bands: a near-UV emission and other visible emission (green emission). The near-UV emission was related to recombination of free exicitons and the green emission was due to the defect – related deep level emission such as oxygen vacancies and Zn interstitials. The analysis of the hydrothermal temperature on the luminescence of ZnO nanoparticles revealed that the relative intensity of the near UV emission and the visible emission increased with increasing the hydrothermal temperature, this was attributed to the improved crystalline quality of the sample. In addition, the other synthesis conditions, such as pH value, hydrothermal time, also considerably affected on shape, size and photoluminescence of ZnO nanoparticles. This indicated that the synthesis conditions play an important role in controlling shape, size and crystalline quality of ZnO nanoparticles.

Acknowledgement: *This work was financially supported by KC.02/06-10 national key science and technology programme. The authors are thankful for support from ITIMS and HAST directors*.

References

1. Y. S. Kim,W. P. Tai, S. J. Shu, Thin Solid Films **491**(2005) 153–160.
2. Chandra Sekhar Rout, A. R. Raju, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, Solid State Communications **138** (2006)136.
3. K. H.Tam, A. B. Djuriši, C. M. N. Chan ,Y. Y. Xi, C. W. Tse, Y. H. Leung, W. K. Chan, F. C. C. Leung, D. W. T. Au, Thin Solid Films **516** (2008) 6167.
4. N. T. Hung, N. D. Quang, S. Bernik, Journal of Material Research **16** (2001)2817.
5. L. Gao, Q. Li, W. L. Luan, Journal of American Ceramic Society **85** (2002)1016.
6. U. Rau, M. Schmidt,Thin Solid Films **387** (2001) 141.
7. A. Elkhidir, Y.W. Tang, X. Zhang, Z.J. Jia, J. Appl. Sci. **6** (2006)1298.
8. E.M. Wong, P.C. Searson, Appl. Phys. Lett **74** (1999) 2939.
9. V. Stikant, D.R. Clarke, J. Appl. Phys **83** (1998) 5447.
10. W.D. Zhou, X. Wu, Y.C. Zhang, Mater. Lett. **61** (2007) 2054–2057.
11. S. Kar, A. Dev, S. Chaudhuri, J. Phys. Chem. B **110** (2006) 17848–17853.
12. Y.C. Zhang, X. Wu, X.Y. Hu, J. Cryst. Growth **280** (2005) 250–254.

OPTICAL PROPERTIES OF CdS QUANTUM DOTS AND CdS QUANTUM DOTS PASSIVATED BY ZnS SHELL

Chu Viet Ha[a], Vu Thi Kim Lien [a], Le Tien Ha [b], Pham Thai Cuong [b], Nguyen Nhu Dat [c]

[a)] Thai Nguyen University of Education (TUE), Thai Nguyen, Vietnam
[b)] Hanoi University of Mining and Geology, Hanoi, Vietnam
[c)] Institute of Physics, Vietnamese Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

Abstract: In this paper, we present results about the synthesis and optical properties of CdS and CdS passivated by ZnS shell (CdS/ZnS core/shell) semiconductor nanocrystals quantum dots. The CdS quantum dots were produced ranging from about 2.5 to 4 nm in diameter depending on the concentration of surfactant agent. The absorption spectra of CdS quantum dots show a narrow size distribution. The photoluminescence spectra include two bands, the intrinsic emission of CdS nanocrystals and the emission of surface states. There is noticeable increase of the photoluminescence emission intensity and subsequent photostability in CdS/ZnS quantum dots samples compared with CdS quantum dots samples without the ZnS shell.

Keywords: *CdS quantum dots, absorption spectra, narrow size distribution, photoluminescence.*

1. Introduction

Nanocrystal quantum dots are nanometer-sized semiconductor crystals with size-dependent optical and electronic properties. Semiconductor nanocrystal quantum dots have been investigated from physical properties of low-dimensional systems to their application such as labeling and other functional materials. Efficient luminescent quantum dots form an important and interesting class of luminescent materials. The nanocrystal quantum dots exhibit excellent optical properties and higher photochemical stability than most organic emitters [1, 2]. The spectral broad absorption coupled to a narrow emission band is tunable with their size. One of the most interesting applications is the use of quantum dots as luminescent labels for optical sensors. They can be used as fluorescent label sources for biological imaging applications [1, 3-5].

Among approaches to prepare nanocrystals, the direct solution chemical routes have widely been used for synthesis of semiconductor quantum dots because this methods allow us to create the quantum dots with a narrow size distribution [6]. In this work, we used a reverse micelle method to synthesize CdS quantum dots. In the method, a reverse micelle solution is created by three components, surfactant molecules, water and a non-polar organic solvent. The polar heads of the surfactant molecules are directed toward the interior of a water-containing sphere, whereas the aliphatic tails are oriented toward the non-polar organic phase. The size of the CdS quantum dots can be controlled by changing the ratio of water to the surfactant agent. We have studied the optical properties of CdS and CdS/ZnS core/shell semiconductor nanocrystal quantum dots. The core/shell nanocrystal structures show the enhanced luminescence and photostability.

2. Experimental

The CdS semiconductor nanocrystal samples were synthesized by a reverse micelle method with sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) used as the surfactant agent and heptane used as the solvent [6, 7, 8]. To obtain two micellar solutions with the aqueous solution encapsulated within the reverse micelles formed by surfactant in oil, we prepared two identical mixtures of heptane and AOT, and then one of the mixture was added by an aqueous solution of $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, while the other mixture was added by an aqueous solution of $Na_2S \cdot 9H_2O$. After addition of one micellar solution containing Cd^{2+} ions into the other micellar solution

containing S^{2-} ions in a vigorously stirring condition, CdS nanocrystal quantum dots were yielded in the nanometer-sized water pool within the reverse micelles. The size of the nanocrystals can be controlled by changing the molar ratio, W (= [H_2O]/ [AOT]). The value of W was 2.5, 5, 7.5 and 10.

To passivate the CdS quantum dots, a ZnS shell layer was grown on CdS core nanocrystals by using two aqueous solutions of Zn^{2+} and S^{2-} ions which were obtained by dissolving the compounds $Zn(CH_3COOH)_2.2H_2O$ and $Na_2S{\cdot}9H_2O$ into water. The aqueous solutions of Zn^{2+} and S^{2-} were mixed with two identical AOT/heptane stock solutions respectively. Then two micellar solution containing Zn^{2+} and S^{2-} ions were injected at a very slow rate into the CdS nanocrystal micellar solution which was prepared before. The obtained solution was then stirred vigorously, so that ions Zn^{2+} and S^{2-} could hang on the drops containing CdS quantum dots forming the ZnS shell layer. The CdS/ZnS core/shell semiconductor nanocrystal samples were dispersed in organic solvents such as methanol and heptane.

Optical absorption spectra (UV-VIS) of nanocrystal samples were performed in the region 300 - 750 nm wavelengths with Jasco V-600 (Japan). A monochromatized 450 W Xe light source (200 nm < λ_{exc} < 900nm) with FS 920 Edinburgh (England) was used for photoluminescence (PL) spectra and photoluminescence excitation (PLE) spectra at room temperature.

3. Results and discussion

The prepared CdS and CdS/ZnS core/shell quantum dots were clusters which were protected by surfactant agent (AOT) layer dispersed in heptane solvent. Fig. 1 presents the absorption spectra of CdS quantum dots samples with W = 5 grown with different times (15 min., 60 min., and 180 min.). The absorption spectra show a significant note that there is no shift in the absorption spectra when the time preparation increases. The absorption curves are the same. This result shows an ability of the role of surfactant agent AOT versus the aggregation of nanocrystals, and an ability of preparing nanocrystals in the short time. This is different from other colloidal methods, such as the synthesis of CdSe nanocrystals by using organometallic precursors in standard airless condition at high temperature [1]. So we can control the size of nanocrystals just by changing the value of W.

Fig. 2 presents the absorption spectra of the CdS nanocrystals dispersed in solutions with the molar ratio of water to surfactant agent W = 2.5, 5, 7.5 and 10. There is large shift of absorption edge of all nanocrystal quantum dots from the bulk Eg value towards shorter wavelength (or higher energy) compared with that of bulk CdS crystal (λ_{bulk} ~ 500 nm corresponding to $E_g \approx$ 2.48 eV at room temperature [9]). This blue shift agreed with theory about the values of the effective ban gap of semiconductor quantum dots. That is an increase in the band gap of the semiconductor with a decrease in the particle size. Observed clear absorption peaks are explained by the exciton confinement. The exciton energy in quantum dots is explained well by the electron-hole individual confinement model, where R, the nanocrystal quantum dots radius, is smaller than a_B, the Bohr exciton radius. Many different theoretical approaches have been employed to account for the variation in the electronic structure of quantum dots as function of their size [1]. We used the formulation Brus [10] to estimate the size of the CdS nanocrystals:

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar}{2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right)\frac{\pi^2}{R^2} - 1.786\frac{e^2}{\varepsilon R} - 0.248E_{R_y}^*$$

where E_g is the band gap of bulk CdS. The second term is the kinetic-energy term containing the effective masses, m_e^* and m_h^* of electron and hole, respectively. The third term arises due to the Coulomb attraction between electron and hole, and the fourth term due to the spatial correlation between electron and hole which is generally small compared to the other two terms [11]. $E_{R_y}^*$ is

the bulk exciton binding energy, R is the radius of the quantum dots, and ħ is the Plank's constant. E_g of bulk CdS is 2.48 eV at 300K. The large shift from the bulk Eg value is observed according to the value of W: 3.875 eV (320 nm) for W = 2.5, 3.594 eV (345 nm) for W = 5, 3.38 eV (378 nm) for W = 7.5, and 3.024 eV (410nm) for W = 10. The mean radii of CdS quantum dots are estimated from absorption peak energy to be 1.2, 1.4, 1.6, and 2.0 nm for W = 2.5, 5, 7.5 and 10, respectively.

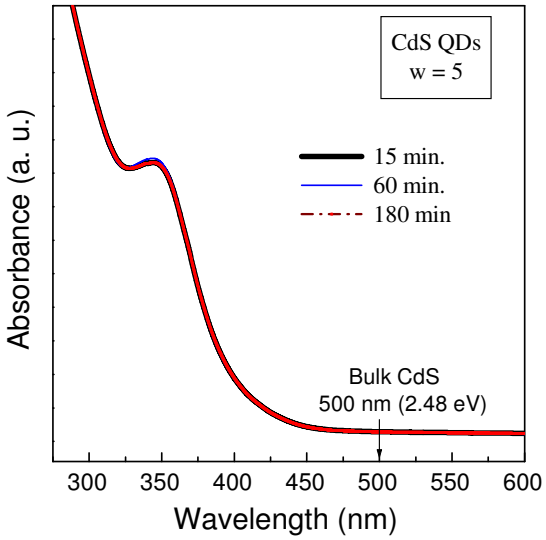


Fig. 1. Absorption spectra of CdS quantum dots samples with W = 5 grown with different times.

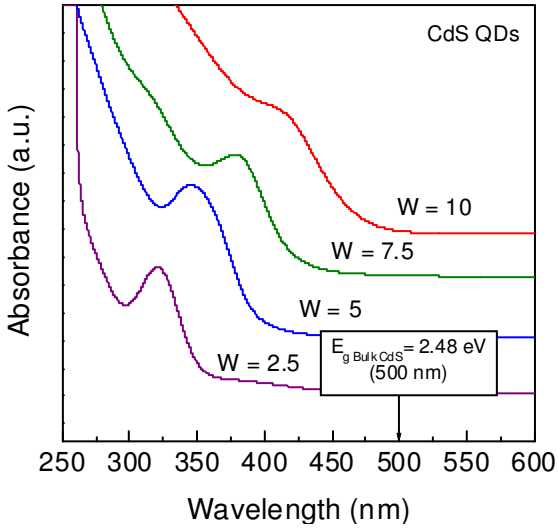


Fig. 2. Absorption spectra of CdS quantum dots with different values of the molar ratio of water to surfactant agent AOT

Fig. 3 presents of the absorption spectra of the CdS and CdS/ZnS core/shell nanocrystal quantum dots dispersed in solution with the molar ratio of water to surfactant agent $W = 5$. There is a red shift (lower energy) in the absorption spectra after overcoating the ZnS shell outside the CdS core. This can be explained that there is a partial leakage of the exciton into the ZnS matrix. This red shift is more pronounced in smaller dots where the leakage of the exciton into the ZnS shell has a more dramatic effect on the confinement energies of the charge carriers [1]. This shift is of the order 294 meV (31 nm) for the core size 2.8 nm (corresponding to $W = 5$).

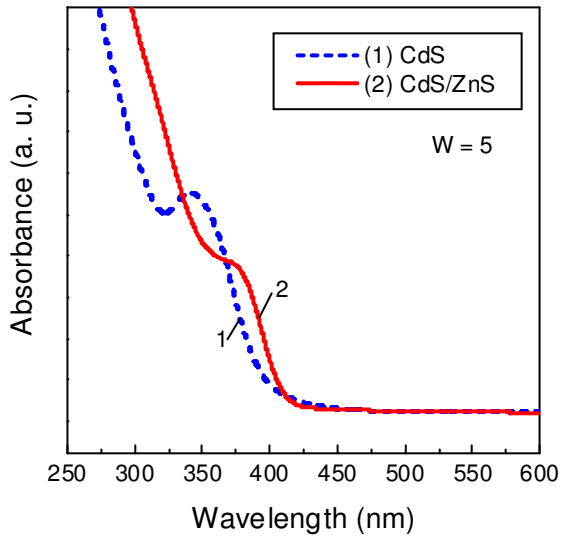


Fig. 3. Absorption spectra of CdS and CdS/ZnS quantum dots samples with W = 5

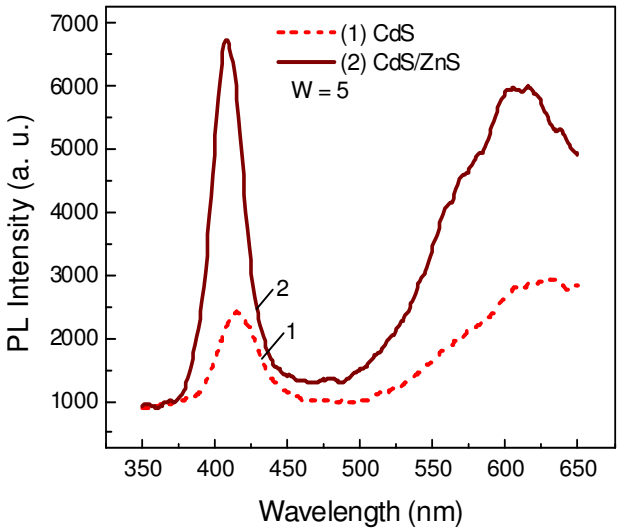


Fig. 4. PL spectra of CdS and CdS/ZnS core/shell nanocrystals quantum dots under excitation of 330 nm at room temperature

The photoluminescence (PL) measurements of the CdS nanocrystal quantum dots were carried out under continuous excitation with 330 nm wavelength of Xe light. For all of our CdS nanocrystal samples, the PL spectra include two bands, the intrinsic emission of CdS nanocrystals and the emission of surface states. (We do not show all of PL spectra here). Fig. 4 shows the PL spectra of CdS and CdS/ZnS core/shell quantum dot in condition of W = 5. The emission of CdS quantum dots without ZnS shell (curve 1 in fig. 4) includes two bands, a narrow band peaked at 410 nm and a broad band peaked at 620 nm. Emission band centered at 410 nm is attributed to the intrinsic emission of CdS quantum dots (or the band-to-band transition in CdS nanocrystals), and the other emission band centered at 620 nm is attributed to the emission of surface states due to the small size of nanocrystals. When the CdS quantum dots are overcoated by a ZnS shell, the intensity of intrinsic emission of CdS quantum dots increases significantly and is stronger than the emission of surface states (curve 2 in fig 4). This shows the passivation of the ZnS shell: the shell ZnS makes the emission of the surface states decrease, so that the intrinsic emission of the CdS nanocrystals is enhanced. However, the emission of surface states is quite strong for CdS/ZnS quantum dot samples. This can be expalined that may be there are a surplus of some compounds that did not react and small ZnS quantum dots formed in solution, so that the density of surface states is high.

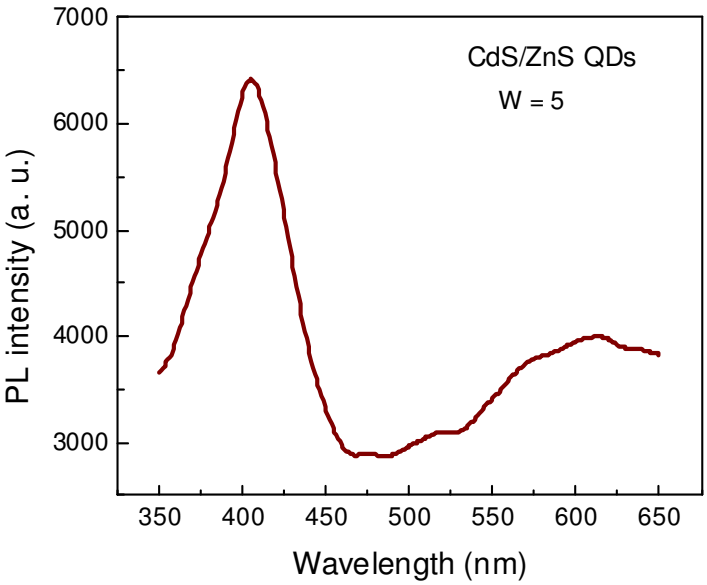


Fig. 5. PL spectra of CdS/ZnS core/shell nanocrystals quantum dots after washing and centrifugation under excitation of 330 nm at room temperature

In order to only obtain the intrinsic emission of CdS quantum dots in PL spectra, besides passivating the quantum dots by ZnS shell, the prepared quantum dots were precipitated and then were washed and centrifuged by methanol. Fig. 5 presents the PL spectra of CdS/ZnS core/shell quantum dots after washing and centrifugation. We can see that the intensity of intrinsic emission of CdS quantum dots is enhanced while the emission of surface states decreases significantly.

4. Conclusions

The CdS and CdS/ZnS nanocrystals quantum dots were synthesized by a reverse micelle method. We have presented shortly our results about the preparation and optical properties of the CdS and CdS/ZnS nanocrystals. The mean diameters of the CdS nanocrystals are about from 2.5 to 4 nm. The absorption spectra of CdS quantum dots show the narrow size distribution. The photoluminescence spectra include two bands, the intrinsic emission of CdS nanocrystals and the emission of surface states. There is noticeable increase of the photoluminescence emission intensity and subsequent photostability in CdS/ZnS quantum
dots samples compared with CdS quantum dots samples without the ZnS shell. By washing and centrifugation after peparation, the emission of CdS/ZnS quantum dots is enhanced significantly.

Acknowledgments: *This work is supported in part by the Natural Science Research Project (2006-2008) and the Asia Research Center, Vietnam National University, Hanoi. We thank Prof. Nguyen Van Hieu, Prof. Phan Hong Khoi, and Prof. Vu Ngoc Tu for their encouragement.*

References

1. P. T. Nga et al, Proceeding of the IEEE SENSORS 2006, Daegu, Korea / October 22~25, 2006, pp 22-25.
2. V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, S.Xu, A.Malko, J. A. Hollingsworth, C.A. Leatherdale, H.J. Eisler, M.G Bawendi, Science **290,** 314 (2000).
3. R. E. Bailey, A.M. Smith, S.Nie, Physica E **25**, 1-12 (2004).
4. C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. **115**, 8706 (1993).
5. V. I. Klimov, J. Phys. Chem. B **104**, 6112 (2000).
6. D.G. Kim, N. Teratani and M. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44 (2002) pp. 5064-5068, Pt. 1. No 8.
7. Atsushi Ishizumi and Yoshihiko Kanemitsu, Adv. Mater. (2006), **18**, 1083-1085.
8. Heesun Yang, Paul Holloway, H., Gary Cunningham, and Kirk S. Schanze, Journal of Chemical Physics, vol. 121, No 20, (2004), 10233-10239
9. Woggon, U. (1996), Optical properties of semiconductor quantumdots, Springer Tract in modern physics, vol. 136, Springer. Berlin.
10. L.E. Brus, J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984).
11. S. Sapra and D.D. Sarma, Phys. Rev. B 69, 125304 (2004)
12. B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, J. Phys. Chem. B, **101**, 9463-9475 (1997).

STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF $YVO_4:EU^{3+}$ NANOMATERIALS PREPARED BY HYDROTHERMAL METHOD

Dinh Xuan Loc [a], Nguyen Vu [a], Pham Thi Minh Chau [b], and Tran Kim Anh[a]

[a)] Institute of Materials Sciences - Vietnam Academy of Sciences end Technology.
18 Hoang Quoc Viet Road, Cau Giay District, Ha Noi, Viet Nam
[b)] Institute of Geography - Vietnam Academy of Sciences end Technology. A27 building,
18 Hoang Quoc Viet Road, Cau Giay District, Ha Noi, Viet Nam

Abstract: Nanocrystals of $YVO_4:Eu^{3+}$ were prepared by hydrothermal method. The samples were characterized by scanning electron microscopy, photoluminescence (PL), and time-resolved luminescence measurements. The PL spectra are described by using the well known $^5D_0$ - ^7F_J transitions (J = 1, 2, 3, 4) of Eu^{3+} ions. The dependence of PL intensity of Eu^{3+} concentration has been investigated. The application potential will be discussed.

Keywords: *$YVO_4:Eu^{3+}$, Photoluminescence, Nanoparticles*

1. Introduction

Yttrium orthovanadate (YVO_4) doped with rare earth ions such as Nd, Er, Eu, Sm has been used as an laser host material, cathode ray tube display for more than 30 years. Bulk YVO_4: Eu^{3+} can be prepared by differencial chemical methods as solid state reaction [1], sol – gel process [2], spray pyrolysis [3], hydro-thermal synthesis [4]. Inrecently, nanosize fluorescent have been found many potential applications for devices [5], optical amplifiter [6], biolabels [7, 8], ect. Luminescent materials emiting visible colors by the excitation near ultra violet (UV) light around 365 nm are extensively used in the fields of security, because it is more harmless to human bodies in comparison of near-UV-light with UV light [9].Vanadate nanoparticles of rare earth ions can crystallize at low temparature through hydrothermal synthesis [4] to develop monodisperse nanocrystals with shape control, some another have been used the high temperature solution phase synthesis as high boiling solvent act a stabilizer [10]. In tendency use nanoparticles powder Eu as a material for control labels. We investigate a process for the synthesis of nanoparticles europium doped yttrium vanadate using hydrothermal method. Some physical charaterizations of the obtained nanomaterials will be disscussed.

2. Expermental

Materials:$Y(NO_3)_3$, $Eu(NO_3)_3$, NH_4VO_3 and NaOH (analytical reagent of Merk) were used as starting materials and ethanol (Prolabo Chemical reagent) as solvent for the preparation and cleaning $YVO_4.Eu^{3+}$ nanorystalline powders.

$Y(NO_3)_3$ and $Eu(NO_3)_3$ was prepared dissolving Y_2O_3 and Eu_2O_3 (both 99.999%) in nitric acid. The process to synthesis of $YVO_4.Eu^{3+}$ nanoparticles powders is following:

The amount of $Y(NO_3)_3.6H_2O$ and $Eu(NO_3)_3.6H_2O$ were dissolved in 15ml of distilled water, and the solution was poured into a Teflon vessel. During stirring, 15ml NaOH 1M were rappidly added to the solution which become a white suspension. To the well - stirring suspension, the amount of $Na_3VO_4.10H_2O$ dissolved in 30 ml of distilled water was added. Finally, the reaction mixture pH should be reached 12.5 by using NaOH 1M. The Teflon vessel containing the suspension was loosely capped and placed in an autoclave (Roth, 200ml) and heated at 200^0C for 1h. After 1h the autoclave was quenched in cold water and the suspension was removed.

The suspension was centrifuged at 3000g for 10 min. The supernatant was discarded. The precipitate was suspended in 40ml distilled water and centrifuged again. As prepared nanoparticles can be easily redispersed in the ethanol, in water at room temperature or in TOPO

(trioctylphosphore oxide) solution with toluen at 240^0C. The powder of the nanoparticles was obtained by removing the ethanol which treated in dryven at 60^0C for several hours.

UV-Vis absorption of the nanoparticles solutions was measured in UV-Vis JASCO 500 (Japan). Photoluminescent spectra of the YVO_4:Eu nanoparticles were determined by using a spectrometer system HORIBA JOBIN YVON IHR 550. The obtained signals were treated through didital sofware program. The SEM images were obtained in the FESEM (HITACHI S 4800) system.

Table 1: The doping concentrations of Y^{3+}, Eu^{3+} and VO_4^{3-} ions in YVO_4 host

TT	Sample	X	$Y(NO_3)_36H_2O$		$Eu(NO_3)_36H_2O$		$Na_3VO_4.10H_2O$	
		mol	g	mmol	g	mmol	g	mmol
1	$Y_{0.99}Eu_{0.01}VO_4$	1%	1.85	4.83	0.02	0.05	1.69	4.65
2	$Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$	3%	1.81	4.71	0.06	0.14	1.77	4.87
3	$Y_{0.95}Eu_{0.05}VO_4$	5%	1.76	4.59	0.11	0.24	1.76	4.83
4	$Y_{0.93}Eu_{0.07}VO_4$	7%	1.71	4.46	0.15	0.33	1.75	4.80

3. Result and Discussion

3.1. Morphology properties

Figure 1 shows scaning electron micrographs (SEM) of the YVO_4: Eu^{3+} nanoparticles prepared by wet – chemical hydrothermal synthesis. As can be seen from the figure that the YVO_4: Eu^{3+} sample occur through the aggregation of the nanocrystals which the sizes were exhibited about 30 to 50 nm.

3.2. Photoluminecent properties

The absorption spectrum of dilute water solution of YVO_4:Eu^{3+} nanoparticles show the broad banks peaking at 272 nm are attributed to a charge transfer inside the VO_4^{3-} ion [8]. The emission spectrum of YVO_4: Eu^{3+} (5%) is shown in figure 2. The most intense transtion observed in the emission spectrum origirate from the ^5D_o level. Which is consequence of the absence of an inversion symmetry at the Eu^{3+} latlice site (D_{2d} symmetry). The intensity of transitions between different J-number leves depends on the symmetry of the local environment of the europium ion and can be discribed interms of the Judd - Ofelt Theory [11]. In bulk YVO_4 the Eu^{3+} site has D_{2d} symmetry. For this point group the splitting of the energy levels has been calculated and the selection rules for transitions between the sublevels are well-known. Our obtained results for YVO_4 : Eu emission spectra are good agreement with the optical transitions actually observed in bulk YVO_4 : Eu [12].

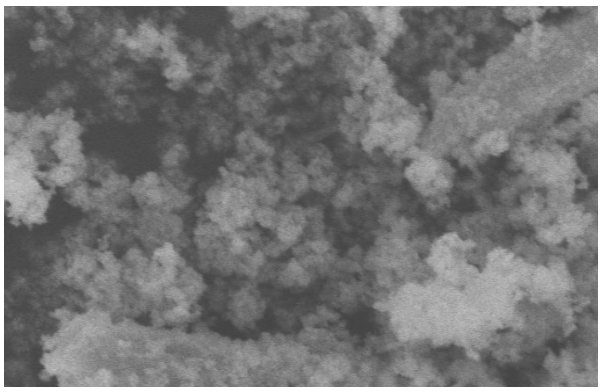


Fig. 1: Scaning electron micrograph (SEM) of the YVO_4: Eu^{3+}

Upon UV excitation, europium doped YVO_4 nanoparticles exhibit strong red luminescence cause by transition within the f – electron shell of the europium ions [12]. From the ^5D_o level there are a magnetic dipole level allowed transitions to a sublevel of $^7F_1$, two electric dipole level transitions to the sublevels of $^7F_2$, three magnetic dipole transitions to sublevels of $^7F_3$.

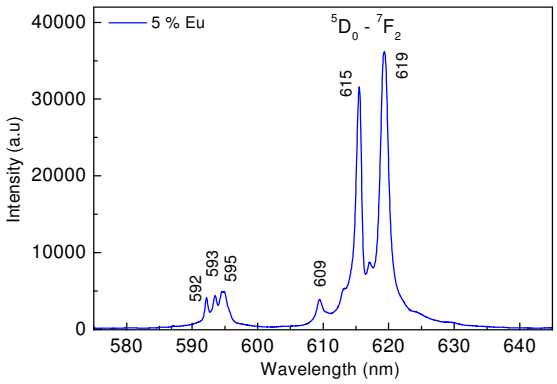


Fig. 2: The emission spectrum of YVO_4: Eu 5%

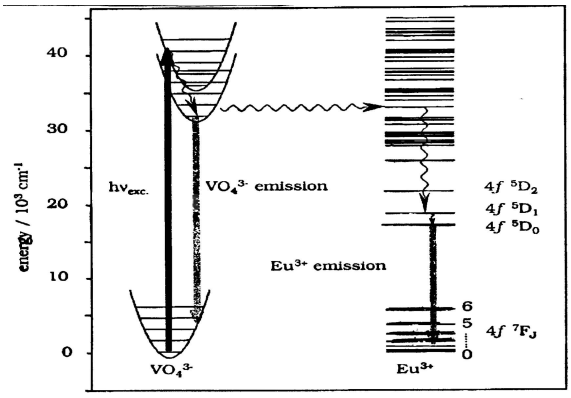


Fig. 3: The energy schem of YVO_4: Eu^{3+}. Excitation, emission, and energy transfer processes

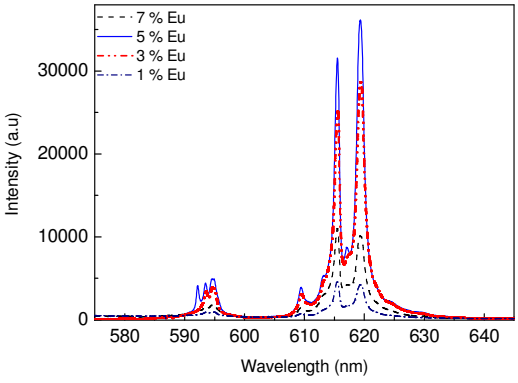


Fig. 4: The comparision of the emission spectra change from 1 mol % to 7 mol % YVO_4: Eu^{3+} nanoparticles

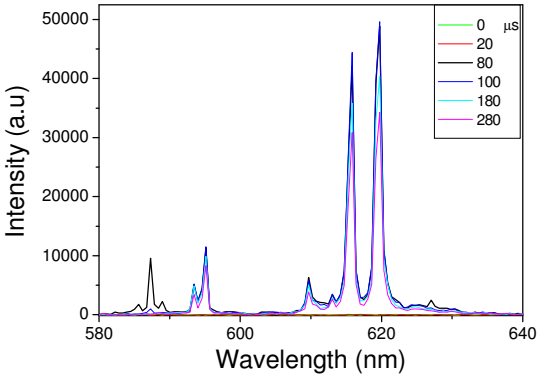


Fig. 5: Time-resolved emission spectra of the YVO_4: Eu^{3+} (5%) nanoparticels, upon 337 nm excitation, with variable time delays.

The most intense luminescence lines coresponding to the ^5D_o - $^7F_2$ emission (619 nm) in YVO_4: Eu^{3+} nanoparticles similar in bulk materials. The consideration difference within the emission bands of the nanocrystals and bulk materials YVO_4: Eu are found the larger with of emission band. Which could be given by the small size of the particles

In YVO_4: Eu^{3+} material, all europium ions are excited via energy transfer from vanadate groups, the later indicates un upper limit of about 250ns for the energy transfer rate to europium [4]. The $^5D_1$ level of europium is not populated directly but via a relaxation process involving several higher states of europium (see figure 3).

Figure 4 shows the comparision of the emission spectra change from 1 mol % to 7 mol % Eu^{3+} in YVO_4: Eu^{3+} nanoparticles. Similar to bulk materials [11] the quantum yield shows a maximum at a doping level at about 5 mol % europium and decreases at higher (7 mol %) europium concentrations.

It is a quenching effect of the luminescence at high concentrations in lanthanid-doped systems. This typical properties is observed when neighboring distance between europium ion decreases below a critical value. The nonlinear variation of the quantum yield shows in figure 4 provides additional proof that the obtained sample consists of doped YVO_4:Eu^{3+} particles which are not a mixture of $EuVO_4$ and YVO_4 particles.

Figure 5 presents the room temperature time-resolved emission spectra of the YVO_4: Eu^{3+} (5%) nanoparticels upon 337 nm excitation and with variable time delays. The maximum intensity corresponding to the $^5D_0$ - $^7F_2$ transition of Eu^{3+} is observed in a time delays of 100 μs. As the time delays increases from 100 μs the emission intensity correspond to the $^5D_0$ - $^7F_2$

transition of Eu^{3+} decreases. This is due to the fact that the decay time of the $^5D_0$ - $^7F_2$ transition of Eu^{3+} ion is in the μs range. The decay curve at 619 nm of the YVO_4: Eu^{3+} (5%) nanoparticels is shown in fig. 6. For the 5% Eu^{3+}-doped sample, the 1/e decay time is about 340 μs.

4. Conclussions

The YVO_4 :Eu^{3+} nanoparticles have been successfully synthesized via wet chemical hydrothermal synthesis. The particles have a size from 30 to 50 nm. YVO_4.Eu^{3+} nanoparticles of all systems investigated show the strongest luminescence. Spectral position of the transition of the luminescence transition correspond to the Eu^{3+} ion occupying a site with D_{2d} symmetry. The low-temperature hydrothermal synthesis at 200^0C in 1 hour, the dopant ion occupies the same site as in the bulk material. The most intense transition observed in the emission of the YVO_4.Eu^{3+} particles originate from the ^5D_o level. The room temperature time-resolved emission spectra of the YVO_4.Eu^{3+} nanoparticels upon 337 nm excitation and with variable time delays indicates that the 1/e decay time is about 340 μs for the 5% Eu^{3+}-doped sample.

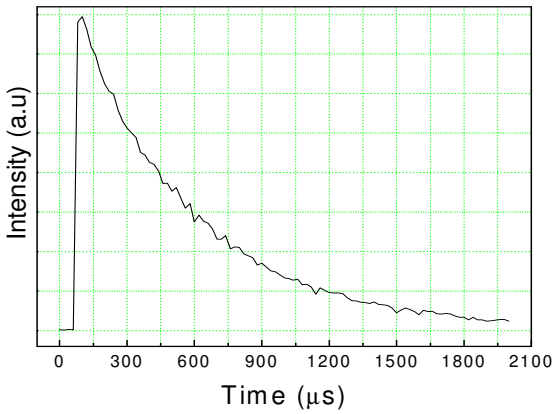


Fig. 6: PL decay curve of YVO_4: Eu^{3+} (5%) nanoparticels at 619 nm, upon 337 nm excitation.

Acknowledgments: *This work is supported in part by Institstute of Materials Sciences - Vietnam Academy of Science and Technology (VAST). A part of the work was done in the National Key Laboratory for Electronic Materials and Devices, Institute of Materials Science, VAST.*

References

1. U. Rambabu, D.P. Amalnerkar, B.B.Kale, S.buddhudu. J.Electrochem. Mater. Res. Bull., Vol.35, No.6, (2000) 929 – 936
2. M.Yu.J. Lin, S.B.Wang. Appl.Phys. A, Vol.80, (2005) 353 - 360
3. Y.H. Zhou, J.Lin. Optical Mater, vol.27, (2005) 1426 - 1432
4. K. Riwotzki and M.Haase.J. Phys. Chem.B 102, (1998), 10129 - 10135
5. J.W. Stouwdam, G.A. Hebbink, J. Huskens, F.C.J.M. Vanveggel. Chem. Mater. Vol.15, No.24 (2003) 4604 – 4616
6. D.B. Barker, C.R. Pollock, L.L. Beeczoft, C.K. Ober. Opt. Lett. Vol.22, No.16(1997)1247 – 1249
7. E. Beaurepaire, V.Buissetle, M.P. Sauviat, D. Giaume, K.Lahlil, A.Mercuri, D.Casnova, A. Huinard, J.L.Martin, T.Gacoin, J.P.Boilot, A.lexandzou. Nano.lett.vol.4,no.11(2004) 2079 – 2083
8. Juan Kang, Xin-Yue Zhang, Ling-Dong Sun, Xin-Xiang Zhang, Talanta, Volume 71, Issue 3, 28 February 2007, Pages 1186-1191
9. Satoru Takeshita, Tetsuhiko Isobeand Seiji Niikura, Journal of Luminescence, Article in Press, Corrected Proof (2008).
10. C.Feldman. Soid Stat Sci., Vol.7(2005) 868 – 873
11. (a) Judd, B.R. Phys. Rev. 127(1962) 750. (b) Ofelt, G.S.J. Chem. Phys.37 (1962) 511
12. F.C Palilla., A.K Levine, M.Rinkevics, J. Electrochem.SOC. 112 (8) (1965) 776

INTERACTIVE KINETIC THEORY IN THERMOLUMINESCENCE

Truong Quang Nghia, Phan Thi Minh Điep, Hoang Thị Thu

Department of Solid State Physics Department,
University of Natural Sciences of Ho Chi Minh City
E-mail: phanthiminhdiep@yahoo.com

Abstract: With our model of three electron traps and two recombination centres, the interaction (competetion) between traps was considered which was not be taken into account in popular kinetic theory nowadays. Computation results by fourth order Runge-Kutta method indicate that the computed glow curve is in good agreement with that of first order kinetic theory in case in which the retrapping probability was neglected in comparation with the recombination probability. Contrarily, in cases in which the retrapping probability has the same order of recombination one, the computed glow curve has different shape and behaviour from that of second order kinetics. In conclusion in fitting technique, one should be care in application of second order kinetics.

1. Introduction

Nowadays in thermoluminescence one still uses widely first order kinetics (neglecting retrapping effect), second order kinetics (having retrapping with an assumption in which the retrapping rate equals to the recombination one) and general order kinetics (developed from second order kinetics with the kinetic parameter b varies in the range 1→2).

However, all the above models have the same assumptions.

- Models have only one trap and one recombination centre.
- Using the assumptions of quasiequilibrium state of charge during specimen heating. That means: $n_c \approx 0$ and $dn_c / dt \approx 0$

With these above assumptions there is no interaction between traps. That means when one elctron leaves a certain trap, coming up to the conduction band, it can only retrap at the same trap. This does not reflect perfectly a truth that when one electron reaches the conduction band, it can be trapped at T_1, T_2, ...T_n traps as the case when electron is trapped during irradiation.

To overcome above discussion we used a model of three electron traps and two recombintion centers and considered the interaction between traps. We also do not use the assumptions of quasiequilibrium state during thermal scanning.

2. Rate equations describing the flow of charges

To limit the programming length and caculation time, we only use three electron traps which have the same retrapping rate A_{ni} (i =1,2,3) and two recombination centers which have the same recombination rate A_{mnj}(j=1,2).

Putting N_i is the concentration of electron traps ith

n_i is the concentration of trapped electrons in trap ith

m_j (j=1,2) is the concentration of holes in recombination center jth

n_c is the concentration of electrons in the conduction band

We have rate equations describing the flow of charges.

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 s_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + n_c\left(N_1 - n_1\right) A_{n1} = F_1(n_1, s_1, E_1, n_c, N_1, A_{n1}, T) \qquad (1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -n_2 s_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + n_c\left(N_2 - n_2\right) A_{n2} = F_2\left(n_2, s_2, E_2, n_c, N_2, A_{n2}, T\right) \qquad (2)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -n_3 s_3 \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) + n_c\left(N_3 - n_3\right) A_{n3} = F_3\left(n_3, s_3, E_3, n_c, N_3, A_{n3}, T\right) \quad (3)$$

$$\frac{dm_1}{dt} = -n_c m_1 A_{mn1} = J_1\left(n_c, m_1, A_{mn1}, T\right) \quad (4)$$

$$\frac{dm_2}{dt} = -n_c m_2 A_{mn2} = J_2\left(n_c, m_2, A_{mn2}, T\right) \quad (5)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = n_1 s_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + n_2 s_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + n_3 s_3 \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right)$$
$$-n_c\left\{m_1 A_{mn1} + m_2 A_{mn2} + \left(N_1 - n_1\right) A_{n1} + \left(N_2 - n_2\right) A_{n2} + \left(N_3 - n_3\right) A_{n3}\right\}$$
$$= L\left(n_c, m_1, m_2, n_1, n_2, ..., T\right) \quad (6)$$

where s_i (i=1,2,3) is the frequency factor of electrons in trap T_i.
$(N_i - n_i)$ (i=1,2,3) is the number of empty traps in trap ith.
E_i (i=1,2,3) is the trap depth ith (from the bottom of conduction band)
A_{ni} (i=1,2,3) is the retrapping rate at trap ith
A_{mnj} (j=1,2) is the recombination rate at recombination centre jth

It is clearly seen that these above aquations are not independent. The kinetic theories now must use different assumptions mentioned so far in order to separate these equations into independent equations. Since then one can find analytic solutions. Contrarily, in our model, we do not use any assumptions, so we can only approximately solve these equations by digital method.

3. The fourth order Runge-Kutta method

The fourth order Runge-Kutta method is applied widely in solving differential equations. This method bases on the fact that if we know the value of y(T) we will find the value of y(T+h), (h is the increasing step of T). The computed accuracy will increase 16 times if h step lessens half. By this way one can continue to deduce h step until the expected accuracy will be taken. Of course the time for calculation is longer.

We apply the fourth-order Runge-Kutta method. Sometimes one can apply higher order (sixth order) Runge-Kutta method in order to save the calculation time. In our case we wrote the program in LabVIEW language for 12000 steps of h and the calculation time is about 5 to 6 seconds.

The fourth order Runge-Kutta method is as follows:

$$y_i\left(T + h\right) = y_i\left(T\right) + \frac{1}{6}\left(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4\right) \quad (7)$$

Coefficents K_1, K_2, K_3 and K_4 are given by:

$$K_{1-i} = hF_i\left(T_0, n_i, m_j, n_c\right) \qquad (i = 1,2,3;\ j = 1,2)$$
$$K_{2-i} = hF_i\left(T_o + \frac{h}{2}, n_i + \frac{K_{1-i}}{2}, n_c + \frac{L_1}{2}\right)$$
$$K_{3-i} = hF_i\left(T_o + \frac{h}{2}, n_i + \frac{K_{2-i}}{2}, n_c + \frac{L_2}{2}\right) \quad (8)$$
$$K_{4-i} = hF_i\left(T_o + h, n_i + K_{3-i}, n_c + L_3\right)$$

Coeficients J_1, J_2, J_3, J_4, L_1, L_2, L_3 and L_4 are calculated in the same way as for K_i (i=1,2,3,4).

The glow curve intensity is calculated by:

$$I\left(T\right) = -\left(\frac{dm_1}{dt} + \frac{dm_2}{dt}\right)$$

It should be noted that these obtained solutions are mathematical solutions not be physical ones (which must be satisfied physical conditions). Therefore we have to add the physical requests for which these solutions must be satisfied.

4. The imposed physical conditions

The physical conditions are imposed following.

- n_c can not have the value exceeding initial value ($n_{01}+n_{02}+n_{03}$), and not having negative value.
- n_1, n_2, n_3 can not receive negative values
- charge neutrality $m_1+m_2=n_c+n_1+n_2+n_3$ must be satisfied during thermal scanning.

5. Results and discussions

Solving the set of equations (1) → (6) with these above imposed conditions, the received results are following:

Figure 1 introduces the computed glow curve using the interactive kinetics (the full line), the sum of three first order kinetic peaks (□) and the sum of three second order kinetic peaks (o). The parameters were used to compute the interactive glow curve and the sum curve of first order and second order kinetics are listed in table 1.

Table 1. The initial values of used parameters in glow curve calculation.

Trap $N^0 1$	Trap $N^0 2$	Trap $N^0 3$	Recombination center 1	Recombination center 2	n_c
$N_1=1.10^{10}$ m^{-3} $n_1=1.10^9$ m^{-3} E_1=-0,95 eV $s_1=1.10^7 s^{-1}$ $A_{n1}=1.10^{-12}$ s^{-1}	$N_2=1.10^{10}$ m^{-3} $n_2=1.10^9$ m^{-3} E_2=-1.2 eV $s_2=1.10^8 s^{-1}$ $A_{n2}=1.10^{-12}$ s^{-1}	$N_3=1.10^{10}$ m^{-3} $n_3=1.10^9$ m^{-3} E_3=-1,42 eV $s_3=2.10^8 s^{-1}$ $A_{n3}=1.10^{-12}$ s^{-1}	$m_1=1,5.10^9$ m^{-3} $A_{mn1}=1.10^{-9}$ s^{-1}	$m_2=1,5.10^9$ m^{-3} $A_{mn2}=1.10^{-9}$	0

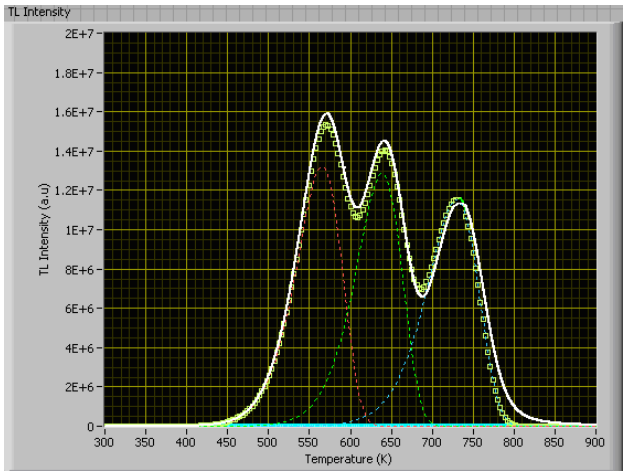


Figure 1. The computedglow curve using the interactive kinetics (the full line) and the sum of three first order curves ().

As be seen in this case the retrapping effect is very small in comparision with the recombination effect ($A_n=1.10^{-12} << 1.10^{-9}=A_{mn}$), the interactive glow curve fits the sum of three first order curves well. The remarkable point is that the intensity of peaks 3 in the interactive kinetics is smaller than that of first order kinetics. Qualitatively we can explain that due to retrapping effects in traps. Note that the electrons that leave trap 3th by thermal energy can be retrapped at trap 1th and trap 2th. Therefore after thermal scanning a lot of electrons is kept in these traps.

Figure 2 represents the case in which the retrapping rate gradually increases (A_n=1.10^{-10}s^{-1}; A_{mn} =1.10^{-9}s^{-1}) and all other parameters are remained the same as in figure 1. The interactive glow curve changes not only intensity but also shape and behaviour. The three peaks remain sepatarely but the first two peaks have lower intensities whereas the intensity of the third peak gradually increases. In all cases it has remarkable departures from that of second order kinetics.

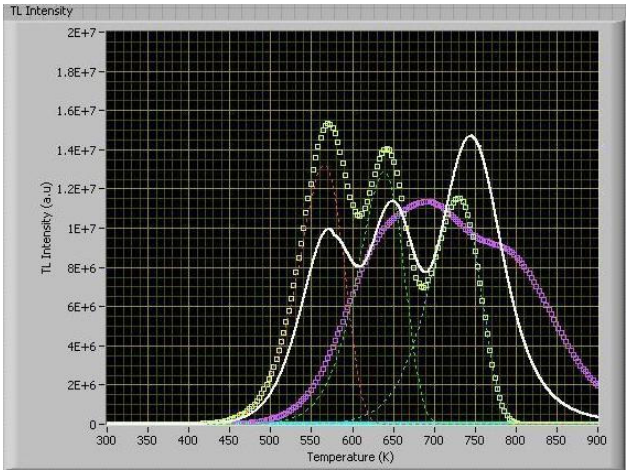


Figure 2. The computed glow curve using the interactive kinetics (the full line) and the sum of three first order curves (□), second order curves (o) calculated with the same condition.

In general we can conclude that in cases where the retrapping effect is neglected the interactive glow curve follows well that of first order kinetics. When retrapping effect is taken into account, the interactive glow curve has its shape and behaviour differ strongly not only the second order kinetics and first order kinetics also. In all cases there are great departures from the interactive glow peak with that of second order kinetics. Therefore in fitting technique one should be care in application of second order kinetics.

Our model has several limitations. Firstly, nowadays we do not know the values of A_n and A_{mn} so they were chosen randomly. Secondly, after thermal scanning a lot of electrons and holes are still captured at their centres and in conduction band. This fact is in disagreement with experiments in which no signal is observed in second thermal scanning. The main reason may be in our model the presence of thermally disconnected traps does not be taken into account.

6. Conclusions

The interactive kinetics makes good a part of kinetics popularly used in thermoluminescence now. Due to the difficulty of the problem and limitations in choosing the unknown physical parameters corresponding to traps and recombination centers, the results and conclusions in this report only be referential.

References

1. S. W. S Mc Keever, “Thermoluminescence of Solids”, Cambrige University Press, 1985.
2. Trương quang Nghĩa, “Thermoluminescence and Applications” (in Vietnamese), VNU-HCM Publishing house, 2007.
3. R. Chen, S. W. S Mc Keever, “Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena”, World Scientific, 1997.
4. Trương Quang Nghĩa, Phan Thị Minh Điệp, Hoàng Thị Thu, “Researching on Thermoluminescence at University of Natural Sciences of HCMC” (in Vietnamese), reported at the 4th internationnal school and workshop on Thermoluminescence and Luminescent Detectors Quangbinh University, July 6 - 7, 2008.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SnO_2: Sb NANOPOWDERS

Nguyen Ngoc Long, Le Thi Thanh Binh, Nguyen Thanh Binh, Nguyen Thi Hanh, Nguyen Tu Niem, Nguyen Viet Duc

Faculty of Physics, Hanoi University of Science, VNU
334 Nguyen Trai Road, Thanh Xuan Distr, Ha Noi, Viet Nam

Abstract: Nanopowders of antimony - doped tin oxide have been received by hydrothermal method. The products were characterized by means of EDS, X- ray diffraction, scaning electron microscopy (SEM). Results indicate that the SnO_2: Sb has a rutile structure with diameters about range from 4 nm to 5 nm. From the absorption spectra, it was found that the bandgap energy of SnO_2: Sb varied from 3.98 eV to 4.12 eV with variation of Sb dopant concentration. The luminescence properties of the samples have been influenced by the Sb dopant concentration.

1. Introduction

Tin dioxide is an n-type and wide band gap semiconductor. It has many important applications in technology of constructing electronic and optoelectronic devices. The novel properties of SnO_2 in nanoscale have been stimulated potential application of the material. Moreover, doping tin dioxide with electronic donors as F or Sb yields a high conductivity without significant changes in its optical transmittance. The dependence of electrical and optical properties on SnO_2 grain size always attracted attention of many scientists on the world. SnO_2 nanostructures can be received by many techniques such as solgel [1], r.f. magnetron sputtering [2], simple thermal evaporation [3], thermal CVD [4], hydrothermal [5, 6, 7, 8] etc.

In this paper, we present our success in syntheses of SnO_2: Sb nanoparticles by hydrothermal method with the Sb dopant concentration changing from 1 to 3 % at and some characterization of the material.

2. Experimental

The samples of SnO_2: Sb nanoparticles were prepared by hydrothermal method from initial materials of $SnCl_4.5H_2O$, C_2H_5OH, NH_3 anf $SbCl_3$. The solution was obtained by dissolving $SnCl_4.5H_2O$ and $SbCl_3$ in distilled C_2H_5OH. The solution was stirred in 30 minutes. Aqueous ammonia (NH_3) was added dropwise until a pH value of 9–10 was reached. Then the white precipitate was washed several times with distilled water until no Cl^- ion could be detected. The white precipitate was in 150 ml of distilled water and then put into teflon liner hydrothermal autoclave. The autoclave was put into the electrical oven Mermert - 500 and kept constantly at 200^0C. The time of hydrothermal process was varied in 24 h. The reactions can be as follows:

$$mSnCl_4 + nNH_3 \rightarrow (SnCl_4)_m (NH_3)_n$$

$$(SnCl_4)_m (NH_3)_n \rightarrow mSn^{4+} + nNH_3 + 4mCl^-$$

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$$

$$Sn^{4+} + 4NH_4OH \rightarrow SnO_2 \downarrow + 4NH_4^+ + 2H_2 \uparrow$$

After the oven was cooled to room temperature, white powders were obtained in the bottom of the teflon liner hydrothermal autoclave. The powders has been washed several times in absolute ethanol and distilled water until the pH = 7. After that, the powders were dried at 100^0C in 10 h. The last products are SnO_2: Sb powders with the dopant concentration change from 1- 3 % at.

The crystal structure of the samples was analyzed by X-ray diffraction using DX 5005 diffractometer and TEM images using JEM 1010 microscope. Optical properties of the samples were investigated at room temperature. Absorption spectra of the samples were measured on

UV-VIS 2450 spectrometer. Photoluminescent emission and excitation spectra of the samples were measured on Fluorolog FL3-22 spectrofluometer.

3. Discussion

The X-ray diffractions patterns of the SnO_2: Sb samples synthesized with the Sb dopant concentration change from 1- 3 % at are shown in Fig.1 and Fig. 2. The XRD patterns clearly indicate that all nanoparticle SnO_2: Sb samples possess a polycrystalline tetragonal rutile structure with lattice constant of a = b = 4.74 Å and c = 3.19 Å. The patterns are consistent with the standard JCPDS card of SnO_2 (JCPDS 21-1250). No other crystalline phase was detected in any of the XRD patterns.

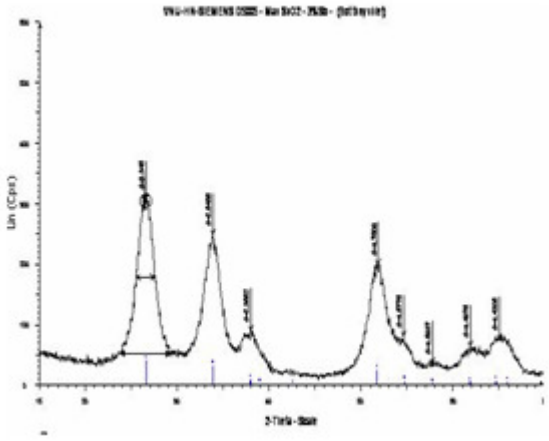


Fig.1. XRD patterns of the SnO2: Sb nanoparticles samples with 3% Sb

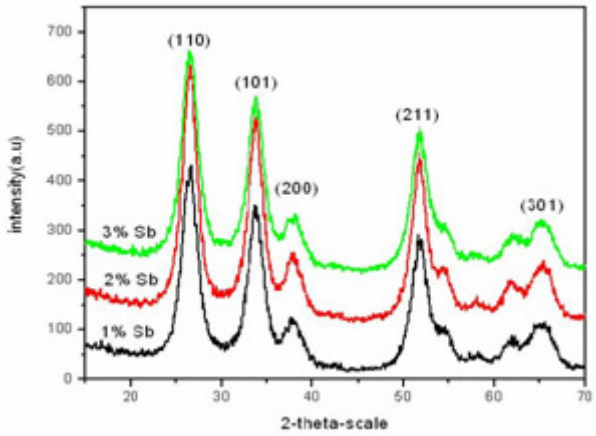


Fig.2. XRD patterns of the SnO2: Sb nanoparticles samples synthesized with the dopant concentration change from 1- 3 % at

Table 1.The lattice parameter of SnO_2 powder with different Sb concentration

The sample	SnO_2:1%Sb	SnO_2:1.5%Sb	SnO_2:2%Sb	SnO_2:2.5%Sb	SnO_2:3%Sb
a = b(Å)	4.74	4.71	4.77	4.73	4.73
c (Å)	3.187	3.20	3.181	3.192	3.192

Table 2.The particle size of SnO_2: Sb powders

The samples	Size of particles (nm)
SnO2: 1%Sb	5.12
SnO2:1.5%Sb	5.12
SnO2:2%Sb	5.08
SnO2: 2.5%Sb	5.05
SnO2: 3%Sb	4.83

The table 1 shows the lattice parameter of SnO_2: Sb powders have almost no change when Sb concentration is varied. Its weren't depended on the Sb doping concentration.

The average grain size of the powder was calculated by using the Scherrer formula:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (1)$$

Where λ is the X-Ray wavelength, θ is the Bragg diffraction angle and β is the linewidth at half maximum of diffraction peak. The particle size of nanoparticles SnO_2: Sb samples are presented in table 2.

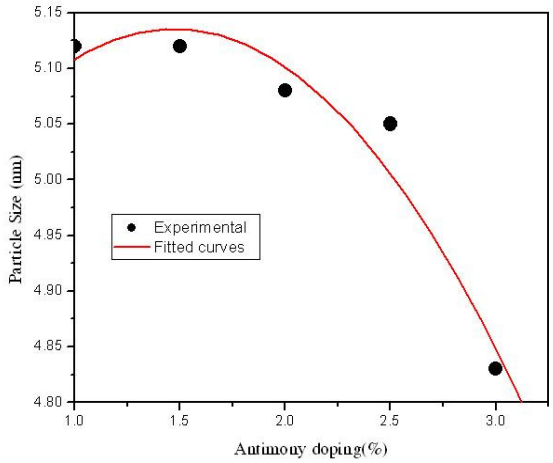


Fig.3. Particle size of SnO_2: Sb powders dependence on the dopant concentration

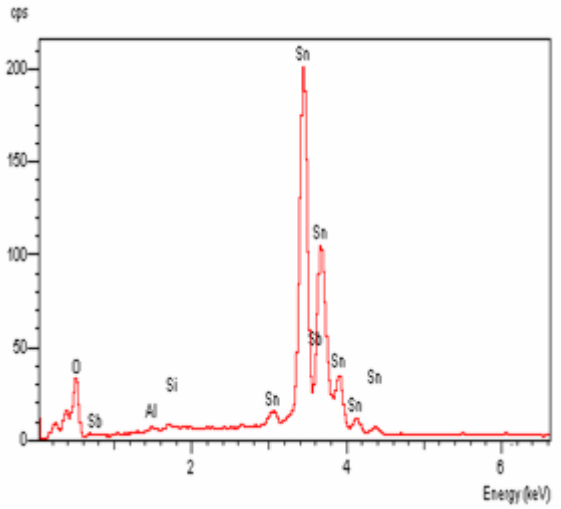


Fig.4. EDS spectrum of the SnO_2: 1% Sb powders

In the table 1 and figure 3, it can be seen the upward tendency of the nanoparticle size with the dopant concentration. The increasing concentration of antimony then the slower the crystal grain growth, and the smaller the grain size. However the quantitative change is small and the rule is not affirmed clearly.

In the EDS spectrum of the 1% Sb sample, the peaks of O, Sn and Sb are obviously observed. However, the elements of Al and Si appear in the spectrum (Fig.4). Its can be taken SnO_2 nanoparticles coating on hollow glass microspheres [6].

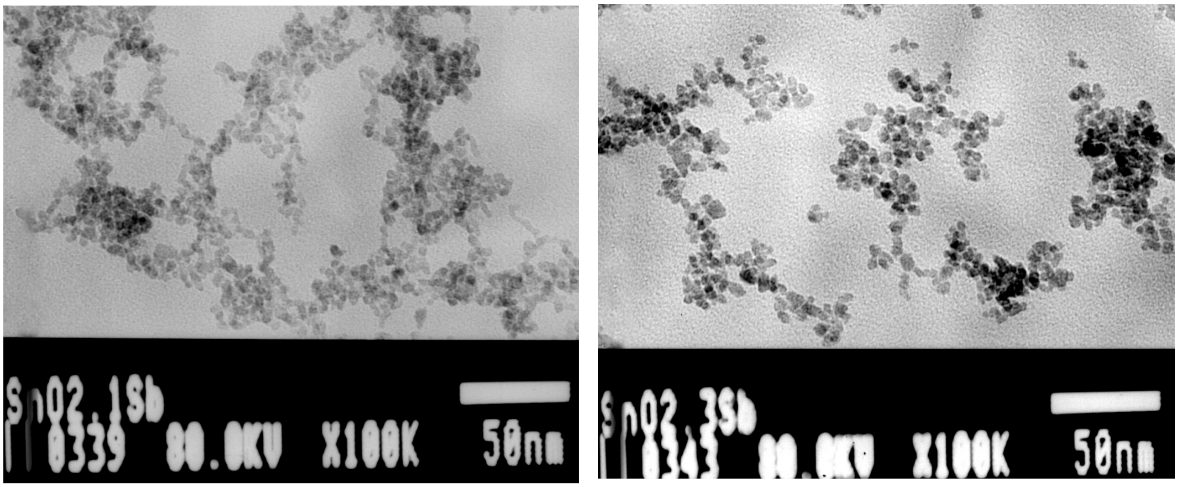


Fig.5. TEM image of SnO_2: Sb powders with 1% and 3%

The morphology of the samples was observed by TEM. A typical TEM image of SnO_2: Sb sample with 1% and 3% synthesized by hydrothermal is shown in Fig.5, from which it can be seen that the powder consists of a large quantity of nanoparticles. The average sizes of the particles from sample 3% are about 5nm.

In order to investigate the absorption property of the SnO_2: Sb nanoparticle, the powders have been dispersed into absolute C_2H_5OH. Absorption spectra were measured at room temperature. For the direct band gap semiconductor with allowed transition, the absorption coefficient near the fundamental absorption edge is given by equation:

$$\alpha = A\left(h\nu - E_g\right)^{1/2} \qquad (2)$$

The straight line plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ indicates the dominance of direct transition. Figure 6 shows the photon energy dependence of $(\alpha h\nu)^2$ for SnO_2: Sb sample synthesized with 0% Sb. The band gap of the material can be determined from the plot. The band gap energies of SnO_2:

Sb nanoparticles synthesized in variable the Sb doping concentration are tabulated in table 3.

The band gap of the nanoparticle is changed in the range from 3.98 eV to 4.12 eV with variable Sb dopant concentration of hydrothermal process.

No	The samples	E_g(eV)
1	SnO_2	4,12
2	SnO_2:1%Sb	4,01
3	SnO_2:1.5%Sb	4,0
4	SnO_2:2%Sb	3,89
5	SnO_2:2.5%Sb	3,98
6	SnO_2:3%Sb	3,98

Table3. Band gap energy of SnO_2: Sb

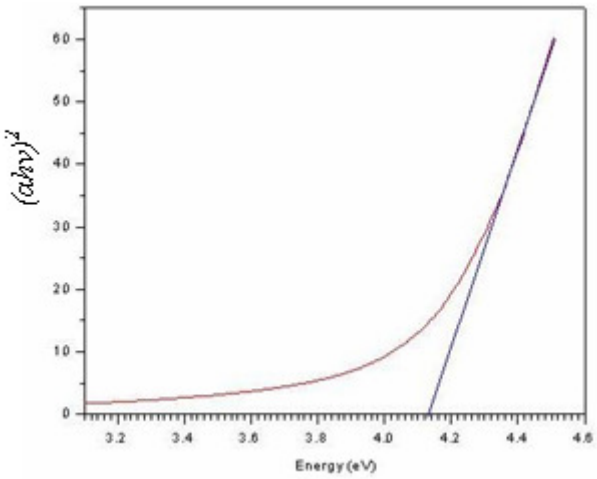


Fig.6. The photon energy dependence of $(\alpha h\nu)^2$ for SnO_2 sample 0% Sb

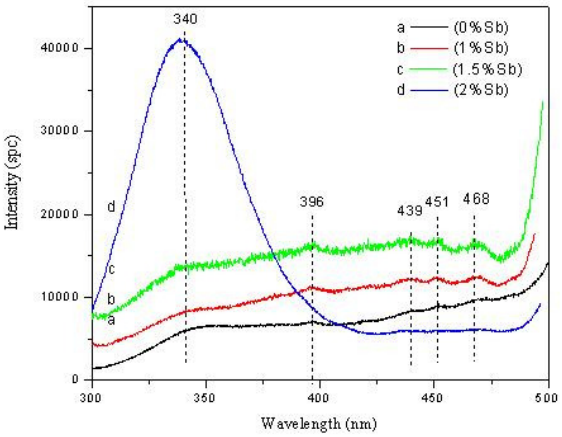


Fig.7. Emission spectra of SnO_2 samples synthesized with different

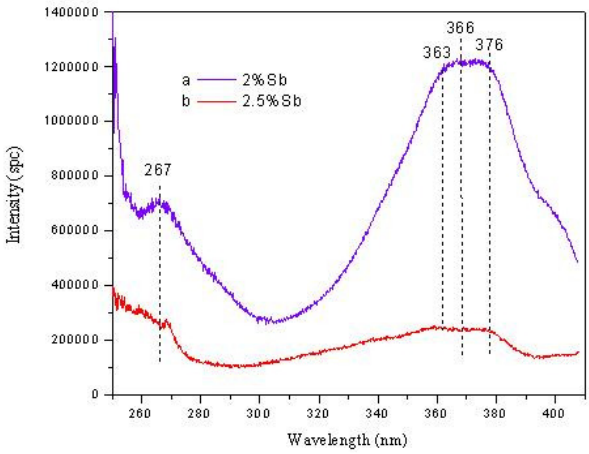


Fig.8. Excitation spectra of SnO_2 samples synthesized with different Sb concentration

Photoluminescent emission (PL) and excitation (PLE) spectra of the samples were measured at room temperature. Figure 7 shows emission spectra of SnO_2: Sb samples with excitation wavelength at 267 nm. All PL spectra of the samples synthesized exhibit an emission band in the UV region. The PL spectra present peak at 340 nm (3.6 eV), 396nm (3.14 eV), 415 nm (3.0 eV), 439 nm (2.83 eV), 451 nm (2.74 eV) and 468 nm (2.66 eV). The origin of these broad peaks need for further argument. However, to interpret the nature of this UV emission region, the recombination mechanism of a conduction band electron with a $V_o^{\bullet\bullet}$ center can be used [1].

The PLE spectra of the samples have been investigated in some emission peak positions. Figure 8 illustrated the PLE spectra of the samples with maximum emission wavelength fixed at 439 nm. It well known that for a semiconductor sample, a peak of PLE spectra corresponds to an absorption process occurred in the sample

4. Conclusions

In summary, SnO_2: Sb nanopowders were fabricated hydrothermal method using $SnCl_4.5H_2O$, C_2H_5OH, NH_3 anf $SbCl_3$ as source material with the Sb dopant concentration change from 1- 3 % at. From X-ray measurements, the average grain size of the powder is in the range of 4 nm ÷ 5 nm. The band gap energy of the SnO_2: Sb nanoparticles vary from 3.98 eV to

4.12 eV. The photoluminescence of the nanoparticles was investigated in the UV region at room temperature.

Acknowledgement: *This work was supported by Natural Science Council, Ministry of Science and Technology of Vietnam (project 4 055 06).*

References

1. F.Gu, S. F. Wang, M. K. Lü, G. J. Zhou, D Xu, and D. R. Yuan, J. Phys. Chem. B, 108, (2004), 8119-8123
2. J. Ma, Y. Wang, F. Ji, X. Yu, H. Ma, Mater. Lett., 59, (2005), 2142-2145
3. J.Q. Hu, Y. Bando, D. Golberg, Chem. Phys. Lett., 372 (2003) 758 -762
4. J. Jeong, S. P. Choi, C. I. Chang, D.C. Shin, J. S. Park, B. T. Lee, Y. J. Park and H. J. Song , Solid State Commun., 127, (2003), 595-597
5. H. Zhu, D. Yang, G. Yu, H. Zhang and K. Yao, Nanotech., 17 (2006) 2386- 2389
6. J. Xu, H. Yang, Q. Yu, L. Chang, X. Pang, X. Li, H. Zhu, M. Li and G. Zou, Matt.. Lett 61 (2007)1424-1428
7. J. Zhang, L. Gao, Mat. Chem. Phys. 87 (2004) 10-13
8. H. Miao, C. Ding, H. Luo, Microelectronic Engineering 66 (2003) 142-146

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF VISUAL IMMERSIVE ENVIRONMENT FOR THE CAR DRIVING SIMULATOR WITH STEREOSCOPIC TECHNOLOGY

Pham Hoang Minh [a], Chu Anh Tuan [a], Pham Hong Quang [b], Pham Canh Duong [b], Nguyen Duc Thanh [a], Pham Hong Duong [a], M. Mikhailiuk [c] and V.N. Reshetnikov [c]

[a)] Institute of Material Sciences, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Hanoi.
[b)] Institute of Mathematics, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Hanoi.
[c)] Institute of Microprocessors, Russian Academy of Sciences.
E-mail: duongphamhong@yahoo.com

Abstract: Advanced immersive environment for traffic simulation was realized by real time dynamic stereoscopic visualization. To present a stereoscopic motion picture, two images are projected superimposed onto the same screen through orthogonal polarizing filters. The viewer wears eyeglasses which also contain a pair of orthogonal polarizing filters. In this work, we report on the realization of a 3D stereo car driving simulator. The hardware components such as non-depolarized screen, 3D polarized eyeglasses, projector frames are fabricated with available materials in the Vietnam market with the affordable cost. The influence of its parameters on the image quality and stereoscopic effect are discussed. Visual dynamic effects such as bumping shock, obstacle collision and glare illumination give different impressions under mono and stereo projections. The precise depth perception due to binocular vision requires more accurate construction of models, avatar and environment. The prospects and challenges of this technology in the near future will be discussed.

***Keywords**: 3D projection, car driving simulator, virtual reality*

1. Introduction

Computer used as a 3D interactive simulation tool is widely applied in many domains. In United States, both of aerial and automobile industries have used the Virtual Reality technology since many years, due to the pilot and driver training using the simulator indicates that's a highly effective methodology [Lathan 2002]. The manufacturers hope that by using these simulators, they can save significantly the consumed energy, protect the environment and enhance the training quality.

The driving simulators are typically classified into 3 major categories based on the technical features and display quality [Staffan 2003]. The low-level simulators cost tens thousands USD, are similar the video games, consists of a computer with simulation program, seat, steering wheel, and 30 inches 2D display monitor. The mid-level simulator which are used in the driving training centers have some significant upgrades of electrical mechanic, such as the steering wheel can turn 2 rounds on the left and 2 rounds on the right; the wide viewing angle display system consists of 3 screens, and advanced software. The high-level simulators cost millions USD, are designed with the most advanced features, like the wide screen stereo display system, the hydraulic system to generate the vibration and crash, synchronized with the software with the appropriate kinetic effects.

In Vietnam, some kinds of simulators such as MIG BT-21 airplane handling cabin, tank handling cabin, ship handling cabin was built by different groups, and are applied in the research and education works. The simulation images of these systems are projected on the screen by one or three projectors to increase the viewing angle. However, all the display systems are based on 2D projection technology, hence all the effects of binocular vision such as the 3D depth , rivalry effect and disparity effect can not be percepted by the trainees.

For the first time in Vietnam, with the cooperation with the colleagues coming from Institute of Microprocessors, Russia Federation, we have built successfully a driver training simulation system, with the kinetic and crash effects, which can bring the nearly real impacts to the driving trainee. Almost all the components for producing this system were purchased in Vietnam with significant lower price, compared with the price of the equivalent system in abroad.

Fig.1: The stereoscopic car driving simulator

2. Hardware design

The simulator consists of 3 main parts:

+ A mechanic framework with the a driver seat and control components, including the startup key, brake pedal, clutch pedal, accelerator pedal, gear stick and steering wheel.

+ A computer equipped with a 3D graphic card. The NVIDIA GeForce 7600 is suitable for our work. It supports 2 outputs: one VGA output and one DVI output, so the motion pictures can be exported simultaneously to two display devices.

+ A stereo display system consisting of 2 identical projectors and a special screen. Two images are projected superimposed to this screen through orthogonal polarizing filters, set at 45^0 and 135^0. The viewer wears eyeglasses with a pair of orthogonal polarizing filters, hence only the light beam having parallel polarization can be viewed. Two images rendered from two virtual cameras are seen separately, then will be fused in the viewer's brain, giving stereo perception.

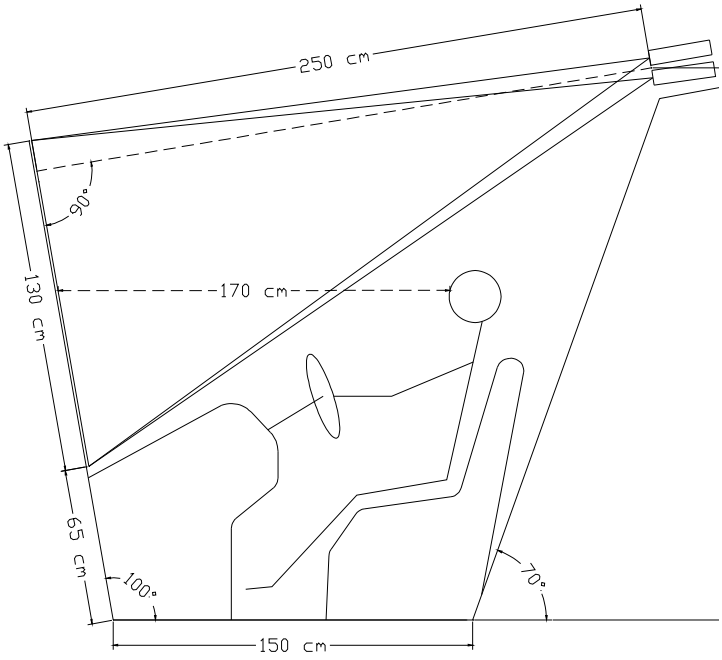


Fig.2: Cross section of simulator

3. Software design

The virtual environment is programmed by the 3D modeling language. The models were built using Auto Cad and 3DStudioMax tools, and the interactive motion pictures were rendered by OpenGL. All the data and scenario was packed into an auto-run program running on the Linux OS.

The most important upgraded features of the software using for 3D projection, compared with the previous version designed for conventional 2D projection is the use of 2 virtual cameras, located at 2 view points. The real-time scenario is captured and rendered simultaneously by this pairs of cameras. This dual video streams are send separately to two display devices (i.e. 2 projectors) via 3D graphic card.

In reality, the perception of each viewer to the stereoscopic visualization is different. The eye strain or viewer discomfort may occur, because of high parallax or excessive 3D cues of images. So the amount of parallax of the stereo images must be adjusted [Janusz, 1999].

In our simulator, the adjustment can be done manually by varying the distance **d** between the pairs of virtual cameras and convergence angle **α** (by pressing keys on keyboards). The distance **d** is chosen to be the distance between two eyes of the viewer. The larger **d** means larger parallax and vice versa. When the value of **α** change the convergence point is shifted closer or farther, the stereo image gets closer or farther to the viewer. A default value was chosen by the developers, but each user can find the suitable parallax for him to get best viewing comfort in stereoscopic visualization.

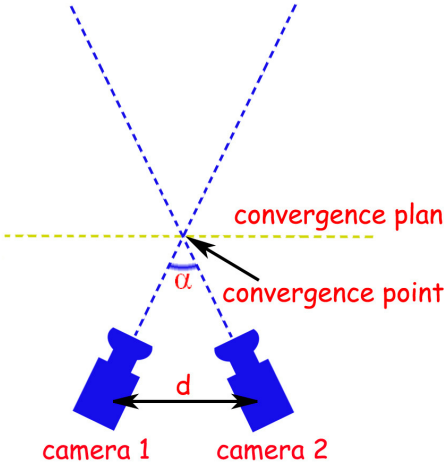


Fig.3: The parallax adjustment

4. Fabrication of 3D projector screen

For the stereo projection with polarized light, the screen must have a non-depolarized surface. The solution is to coat conventional screen with micro-size metallic paint, which permit the light keep its polarization after diffused from screen surface. The substrate used to fabricate the screen is a large composite sheet initially coated with a diffused aluminum layer on the surface. This material can be found easily on the market. However, the aluminum surface of this sheet is not satisfied the diffusion quality for stereo projection. To improve it, we have to coat the surface with a diffused aluminum layer. The coated layers must be uniform that the diffuse of light occurs primarily on the surface of each aluminum grains, and only very small part occurs on the sinking membrane of adhesive. The polarized filters and eyeglasses were fabricated from the large polarized plastic sheets which can be purchased in the market with affordable cost.

In order to evaluate the quality of the screen and of the polarized filters after fabrication, a measurement of "ghost quotient" was done. This parameter is defined as the ratio of luminous intensities of crossed polarizer and parallel polarizer configurations. The lowest value means that the separation of left and right image is almost absolute and the stereo quality is good enough.

In the experiment shown in Fig. 3, the filter 2 serves as analyser, and the filter 1 (polarizer) was rotated 360^0 around the horizontal axis. Light intensities was recorded by a luxmeter. The other important parameter to evaluate the quality of screen is the reflectance. By using the integral sphere, combined with an Optical Multi channel Analyser (OMA), a measurement of this parameter is also done.

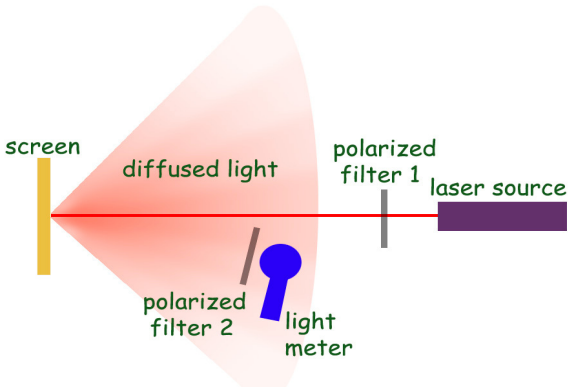


Fig.4: Schematic diagram illustrates the polarization measurement

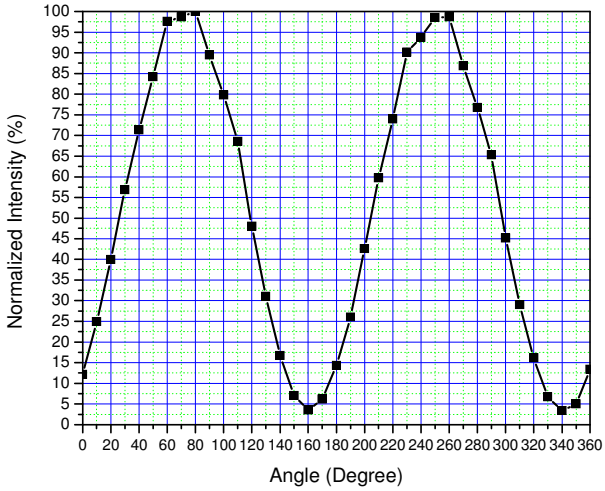


Fig.5: Ghost quotient under polarization angles

5. Results and analysis

Fig. 4 shows the plot of the normalized light intensity as a function of the angle between the axis of the polarizer and analyzer, arranged as shown in Fig. 3. The result shows that the ghost quotient is only 3% for the perpendicular polarization. This value is small enough (<5%), it means that the ghost effect generated from the polarized projection on our stereo display system can be ignored for the human vision. By other word, the separation of left and right image is good enough.

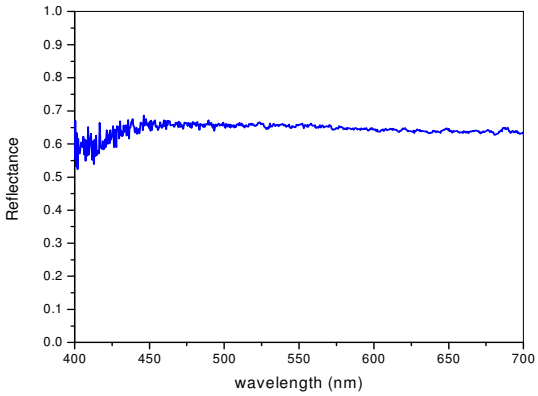


Fig.6: Reflection spectrum of the screen

For the second experiment, the graph shows that the reflection spectrum is flat and stable on the visible spectrum band. It means that the screen is fairly neutral or has a good whiteness for the visible light. The average reflectance 0.65 indicates that one third of light lost after scattering from the screen surface. The aluminum coated screen is slightly grayer than the conventional projector screen.

6. Stereoscopy for driving simulator: Prospects and challenges

What are the advantages of stereoscopic simulator? What does the visual immersive environment mean? Stereoscopic simulator is a system that can generate binocular vision (or stereopsis), which is probably evolved as a means of survival. Some animals, usually predatory animals, have their two eyes positioned on the front of their heads, thereby reducing field of view in favor of stereopsis. Examples include eagles, cats, tigers, snakes and human. With stereo vision, we can see where objects are in relation to our own bodies with much greater precision, especially when those objects are moving toward or away from us in the depth dimension. We can see a little bit around solid objects without moving our heads and we can even perceive and measure "empty" space with our eyes and brains. Other animals, usually prey animals, have their two eyes positioned on opposite sides of their heads to give the widest possible field of view. Examples include rabbits, buffalos, and antelopes. In such animals, the eyes often move independently to increase the field of view. Even without moving their eyes, some birds have a 360-degree field of view.

Our stereo driving simulator respects of course this natural law. The stereo display brings us a sensation as like as we are inside a real car and see the real scene with our binocular vision. In this immersive environment, we can estimate easily the distance from us to the virtual object on the road as trees, terrain hazard, traffic lights, and other cars. When a car moves towards ourself, so close that feeling we can "touch" it, and a crash can bring us a small visual shock. With binocular vision, we can have an impressive feeling of bumping shock when our car wheel runs over road bead. These visual kinetic effects aren't obvious with convention 2D display simulator. In brief, the stereoscopic display means a higher fidelity in driving simulation.

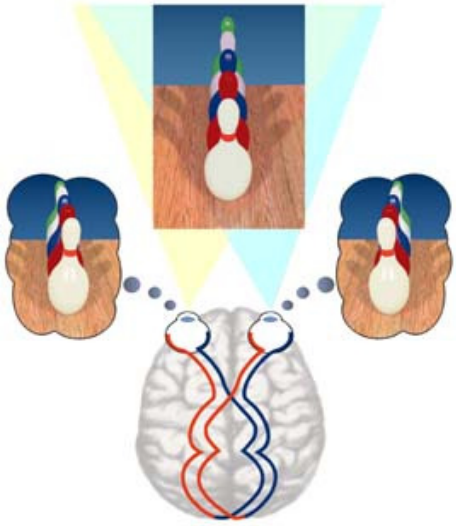


Fig.7: Binocular vision

However, is it clear that higher fidelity yields a higher training effectiveness? Driving is a task where the visual system plays a dominant role. Mollehauer (2004) states that a stereo presentation is often associated with positive reactions, an increased sense of realism, and feeling of presence, which could positively affect the training effectiveness. Sachsenweger and Sachsenweger (1991) indicate that stereoscopic is essential in road traffic within a range up to 20m. Kemeny and Panerai (2003) report that stereoscopy is effective for near space distance cueing, but its effectiveness more distantly is controversial. Furthermore, Mollehauer (2004) indicates that stereo presentations are frequently associated with an increase of simulator sickness due to cue conflicts or artifacts.

While the debate of effectiveness of stereoscopic is inconclusive, in order to reduce as much as possible the viewer discomforts of stereoscopic, we need to improve the image quality by many ways. The lost of intensity in the projection, due to polarization, is considerable. But following the principle of visual physiology, the high contrast is more important than high intensity for the visual cue perception. So we need to improve the contrast of projected image by minimize the outer light coming to the screen. A darkened room seems to be the only interim solution [Bennett, 2000].

The uniform and matte of aluminum coated layer of screen is also important. There must be no any glare portion on the screen and the entire surface of screen must be non-depolarization to avoid the ghost effect. Otherwise, the individual differences of stereo perception are considerable, and the accommodation-convergence from separated images is not easy for some people, which can yields an eye strain during the training. Solution: the parallax can be adjusted; each individual can choose an appropriate image disparity for himself. Furthermore, our simulator is dual-use; the trainee can switch between stereo vision mode and mono-vision mode by turning off one projector and removing the polarized filters and eyeglasses.

7. Conclusion

1. For the first time in Vietnam, a complete car driving simulator with stereo polarization display was investigated.
2. The self-fabricated screen with aluminum coated satisfies the optical requirements for 3D projection, such as uniform and matte non-depolarized surface, no glare, very small ghost effects that can be ignored, acceptable intensity and contrast of projected images. The cost to manufacture our entire 3D projection system is reduced significantly in compare with the same system in abroad.

3. Good image quality was obtained in our system, such as high contrast, neutral color gamus, large view angle.
4. Many solutions were applied to improve the 3D perception, for example: parallax adjustment; switch between stereo / mono mode.
5. The stereo presentation brings a higher fidelity to the trainee, which could positively affect the training effectiveness. This stereo projection system shows a very large potential for application. It can be applied not only for driving simulator but also for stereo cinema projection with 10-20 audiences.

Acknowledgement: *This work is supported by Convention Program between Vietnamese Academy of Science and Technology and Russian Academy of Sciences.*

Reference

1. Lathan C. E., in Stanney, K. M. (2002): *Handbook of Virtual Environments*, Lawrence Erlbaum Associates, Inc., New Jersey, United States, pp.404-414
2. Staffan Starnevall, PhD thesis (2003), *Traffic Simulation in Virtual Reality with Possible Application in Rehabilitation,* Lund University, Sweden
3. anusz Konrad, *Enhancement of viewer comfort in stereoscopic viewing: Parallax adjustment,* IS&T/SPIE Symposium on Electronic Imaging Stereoscopic Displays and Virtual Reality, USA (1999)
4. De Winter, et al. (2007): Driving simulator fidelity and training effectiveness in *Proceedings of the 26th European Annual Conference on Human Decision Making and Manual Control*, Lyngby, Denmark.
5. Mollehauer, M.A: Simulator Adaptation Syndrome Literature Review, Michigan: Real time Technology, Inc.
6. Dan Bennett, et al. (2000): A Low Cost Commodity Based System for Group Viewing of 3D Images in *Proceedings of Visualization Development Environments*

STRUCTURAL PROPERTIES OF VISIBLE-LIGHT PHOTOCATALYSIS TiO2/CdS NANOCOMPOSITE MATERIALS

V. T. T. Thuy[a], N. T. M. Huong [b], T. T. Duc [b], N. N. Trung [c], L. L. Anh [c] ,V. T. Son [c], N. T. Binh [a] and V.T.Bich[a]

[a)] Center for Quantum Electronics, Institute of Physics, VAST
10, Daotan Road, Badinh District, Hanoi, Vietnam
[b)] Institute of Applied Physics and Scientific Instruments, VAST
18 Hoang Quoc Viet Road, Caugiay District, Hanoi, Vietnam
[c)] Institute of Engineering Physics, HUT, Hanoi, Vietnam
1, Dai Co Viet, Hanoi, Vietnam

Abstract. In this paper we have systematically carried out the synthesis of pure TiO_2, pure CdS and CdS coupled TiO_2 nanocomposite by employing reverse micelle process. The TiO_2/CdS nanocomposite was characterized by X-ray diffraction (XRD), SEM-EDS techniques and by Resonance Raman spectroscopy and also UV-visible measurements. All these results confirm the presence of coupled TiO_2/CdS system in which the TiO_2 in anatase form and the CdS in cubic geometry. It is a cause significant absorption shift to the visible region compared to pure TiO_2 powder to use the main part of the solar irradiation.

Keywords: *XRD; SEM-EDS; Raman; UV-Vis, Titanium dioxide; Cadmium sulfide*

1. Introduction

The efficient utilization of solar energy is one of major goal modern science and engineering. Of the materials being developed for photocatalytic applications, titanium dioxide remains the most promising. A disadvantage of the use of TiO_2 as a photocatalyst is due to its relatively large band gap (Eg=3.2 eV for anatase phase): its efficiency depends on the presence of radiation with relatively low wavelength, in the ultra-violet spectral region. Due to this limitation, the preparation of photocatalysts that can be excited in the visible range is of great interest for development of photocatalytic processes that use solar radiation for degradation of organic pollutants. The convert the TiO_2 absorption onset from the UV to the visible region has many methods. Here we are associated TiO_2 with cadmium sulfide (CdS) which is a semiconductor material with a band gap in the visible range (2.42 eV). The synthesized visible-light TiO_2/CdS nanocomposite was characterized in terms of its structure (by the X-ray diffraction XRD and SEM-EDS techniques) and in terms of the electronic interaction between both semiconductors (by Raman spectroscopy and UV-visible measurements).

2. Experimental methods

2.1. TiO_2/ CdS nanocomposite preparation.

The chemicals used for the synthesis of TiO_2 /CdS nanocomposite are of the purest quality and are used as received: cadimium acetate ($Cd(CH_3COOH)_2.2H_2O$), thioacetamide (C_2H_5NS) , $C_6H_{16}O_3SSi$ (MPS), methanol (MeOH), titanium isopropoxide (Ti $(OC_3H_7)_4$), 2- propanol are obtained from Meck.

Initially, $Cd(Ac)_2.2H_2O$ is dissolved in MeOH to create the 1M solution. Adding an amount of $C_6H_{16}O_3SSi$ (MPS) into the solution with vigorous stirring at room temperature to form the solution containing Cd^{2+} ion. In the next step, dissolving C_2H_5NS in MeOH to create the 1M solution, stirring strongly to form the solution containing S^{2-} ion.The microemulsions of Cd^{2+} and S^{2-} ion are mixed and vigorously stirred in 30 minutes to produce CdS yellowish microemulsion.

Another TiO_2 colloid solution were prepared by hydrolysis of Ti $(OC_3H_7)_4$ as follows: Under a stream of dry nitrogen, $Ti(OC_3H_7)_4$ was added to 2- propanol. The mixture was added to distilled deionized water, stirring vigorously. During the hydrolysis a white precipitate formed. Nitric acid was added to the hydrolysis mixture, still stirring vigorously. The mixture then stirred for 8 h at ~ 80°C. The 2- propanol (and some water) was allowed to evaporate during this time. A stable TiO_2 colloid sol resulted from this procedure.

The TiO_2 colloid solution and CdS microemulsion are finally mixed and vigorously stirred to form TiO_2 – x wt.% CdS (x = 10,50).

2.2. Apparatus.

The photocatalyst material was characterized by using the X-ray diffraction (XRD) measurements which were performed on a Siemens/ D5005 X-ray diffractometer using CuKα radiation. The surface morphology of samples were obtained on a Field Emission Scanning Electron Microscope (SEM), S-4800, Hitachi. The Raman spectra were carried out on a Renishaw in via Raman microscope (RENISHAW-UK) in the 100- 4000 cm^{-1} range by 514 nm exciting line of the Ar^+ laser and 633 nm exciting line of the He-Ne laser. Unresolved bands were decomposed using a curve-fitting technique by OriginPro V7.5 software.

3. Results and discussion

3.1. Structural and microstructural characterization.

The structural characterizations for the phase identification of observed nanocomposit powder have been studied by X- ray powder diffraction technique. The XDR profile for TiO2, CdS and TiO_2 /CdS (50wt.% CdS) samples are shown in Fig.1. It is show presence of coupled TiO_2/CdS system in which the TiO_2 in anatase form with very little amount of rutil form and the CdS in cubic geometry. The microstructural characterizations such as surface morphology and chemical composition were performed using scanning electron microscope SEM both in imaging and EDS modes (Fig.2). Genesis software has been used to analyze the microstructures and elemental composition of the TiO_2 /CdS nanocomposites. The estimated values of cadmium and sulphure are 6.12 weight % (1.34 atomic %) and 1.44 weight % (1.08 atomic %). The calculated and experimentally determined amounts of Cd and S are found to be in close agreement with each other. The chemical component in the observed nano powder are summarized in table 1.

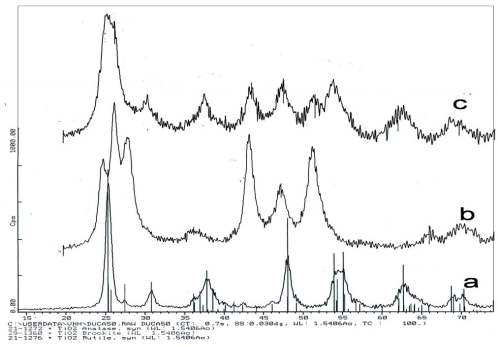
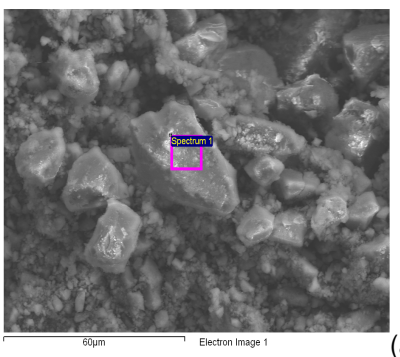
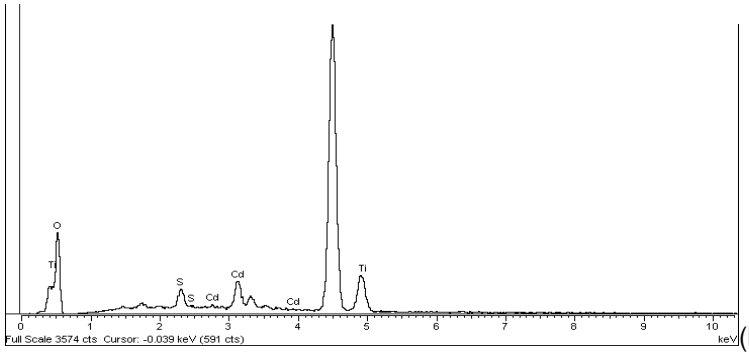


Fig.1. Powder x- ray diffraction (XDR) pattern of TiO2 (a); CdS (b) and TiO_2/CdS (50wt.% CdS) (c)



(a)



(b)

Fig.2. SEM structure image (a) and powder SEM-EDS spectrum of TiO_2/CdS (in the case 50wt.%) (b)

Table 1. Observed elements in the nanocomposite TiO_2/CdS podwer

Element	Weight %	Atomic %
O	51.58	77.23
K		
S	1.44	1.08
K		
Ti	40.71	20.36
K		
Cd	6.27	1.34
L		
Totals	100.00	

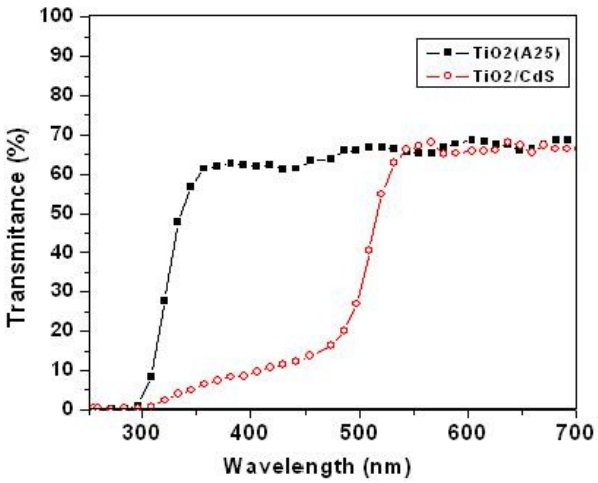


Fig. 3. UV-VIS spectral responses for pure TiO_2 and TiO_2/CdS nanocomposite films

3.2. Spectral analyses.

3.2.1. Optical transmission studies

The optical transmission spectrum of the pure TiO_2 and TiO_2 /CdS nanocomposite was recorded in the UV – Visible region from 200–700 nm and is presented in fig. 3. It is observed that the onset of transmittance starts below 300 nm and a sharp transition occurred at around 350 nm for the pure TiO_2 anatase structure. Whereas for the case of TiO_2 /CdS nanocomposite, the spectral curve extends to the visible light region. The absorption edge of TiO_2 in TiO_2 /CdS nanocomposites observed above 500 nm indicates a significant *"blue shift"* of the bandgap energy compared to pristine TiO_2. This may suggest that the nanocomposite coupled semiconductor (TiO_2 /CdS) is expected to increase photogenerated charge carriers under the irradiation of visible light.

Table 2. Observed Raman frequencies in (cm^{-1}) of nanocomposite TiO_2/CdS podwers (λ_{exc} = 514 nm and 633 nm)

TiO_2		CdS	TiO_2/CdS		Assignment
λ_{exc} = 514nm	λ_{exc} = 633nm	λ_{exc} = 514nm	λ_{exc} = 514nm	λ_{exc} = 633nm	
	146			147	E_g TiO_2 Anatase
196	197		198	199	E_g TiO_2 Anatase
245	246		246	247	
		300	300		LO
322	322		320		
396	397		400	399	B_{1g} TiO_2 Anatase
450					E_g TiO_2 Rutil
480					Ti-O
			452	452	*Ti-O*
516	515		519	515	A_{1g} +B_{1g} Anatase
		600	600		LO
638	639		640	640	E_g TiO_2 Anatase
800					B_g of TiO_2 Anatase
		902			
			985		Ti-O-Cd

3.2.2. Raman spectral analysis

Raman spectra excited at 514.5 nm of TiO_2, CdS and TiO_2 /CdS composites with high and low concentrations of CdS are displayed in Fig. 4. In comparison with all Raman spectra excited at 632.8 nm, a strong resonance effect for the CdS phase is expected, since the band gap for bulk CdS – 2.42 eV – is very close to the excitation laser energy at 514.5 nm (2.41 eV). Raman spectrum for CdS particles is dominated by an intense band at 300 cm^{-1}, assigned to the first-order longitudinal optic phonon (1 LO) and the second-order LO phonon peak at 600 cm^{-1}. The TiO_2 spectrum in the 200–1200 cm^{-1} region is dominated by the 397, 516 and 640 cm^{-1} bands, characteristic of the TiO_2-anatase phase. A weak feature can be seen at 450 cm^{-1}, indicating the presence of a small amount of rutile modification of TiO_2. Raman spectra of the TiO_2 /CdS composites show a combination of the two semiconducting characteristic bands and an new feature at 983 cm^{-1} could attributed to Ti-O-Cd bonds. All observed Raman frequencies of the obtained composites are listed in Table 2.

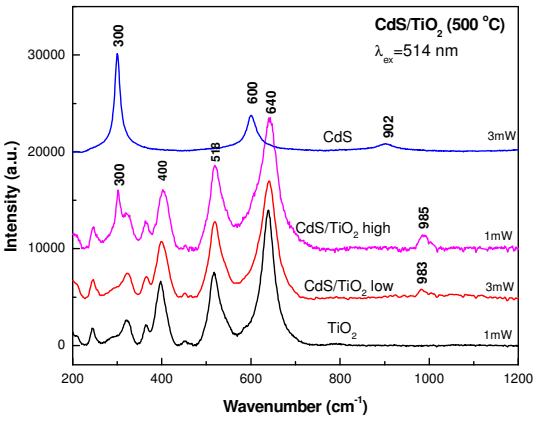


Fig.4. Raman spectra for TiO_2, CdS and TiO_2 /CdS composites with high and low concentrations of CdS in the 200–1200 cm^{-1} range. Laser excitationwavelength at 514 nm (E_{laser} = 2.41 eV).

4. Conclusions

We have systematically carried out the synthesis of pure TiO_2, pure CdS and CdS coupled TiO_2 nanocomposite by employing reverse micelle process. The obtained TiO_2 /CdS composites was studied by XRD, SEM, resonance Raman spectroscopy, which gave information about the structural characteristics of the nanosized TiO_2 /CdS mixed catalysts. It was found that: i) affirmation of the exist of CdS in the matrix of TiO_2; ii) Raman spectra are sensitive to variations in charge density which results from chemical interactions, and allowed the study of electronic interaction between the two associated materials; iii) the X-ray phase analysis of these systems shows evidence for the formation of TiO_2/CdS nanocomposite structure. The microstructural investigation of the nanocomposite envisages the correct stoichiometry of CdS to TiO_2 and homogeneous surface morphology. The TiO_2/CdS nanocomposite extends the absorption band edge into the visible region as observed from the UV-Vis measurements. The as-synthesized nanocomposite materials will give better photoactivity under visible light irradiation than that of pure TiO_2.

Acknowledgments: *This work is financially supported by The National Fundamental Research Program on Physics, N.4030 06.*

References

1. Fujishima K. et al., *TiO_2 Photocatalysis Fundamentals and Applications*, BKC, Tokyo (1999)
2. Tran Thi Duc, Phan Thi Binh, Nguyen Trong Tinh , Phung Thi Xuan Binh and Tran Xuan Hoai, *Preparation and Characteristics of Porous Nanocrystalline TiO_2* ; Proceedings of the Third International Workshop on Materials Science (IWOMS' 99), Hanoi, November (1999) 617

3. Jiaguo Yu *et al.*, *Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO_2 thin films prepared by sol-gel method*, Thin Solid Films **379** (2000) 7
4. L.Miao et al., *Fabrication, characterization and Raman study of anatase TiO_2 nanorods by heating sol-gel template process*, J. Cryst. Growth **264** (2004) 246
5. V. T. Bich, T. T. Duc, N. T. Tinh, T. B. Ngoc, N.L.Lam, V.T.M.Hanh and T.X.Hoai, *Visible Light Photocatalysis in Nitrogen – doped Titanium Oxides for Environmental Applications*; "Physics & Engineering in Evolution" Ed. Do Thac Cat, Nguyen Chau, Vo Thach Son (2005) 86
6. Juliana C. Tristao, Fabiano Magalhaes, Paola Corio,Maria Terezinha C. Sansiviero, *Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/TiO_2 semiconductor composite*, J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 181 (2006) 152
7. Trần Thị Đức, Nguyễn Thị Mai Hương, Nguyễn Đình Dũng, Vũ Thị Bích, Nguyễn Trọng Tĩnh và Nguyễn Ngọc Long, *Ảnh hưởng của SiO_2 và cơ chế tự sạch của màng nanocomposit TiO_2/SiO_2,* Tuyển tập báo cáo tại Hội nghị Vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ V, Vũng Tàu,12-14/11(2007)751

POSSIBLE ORIGINS OF FERROMAGNETISM IN Co-DOPED ZnO THIN FILMS

P.V.Hai [a], P.T.Huy [b], N.D.Lam [a], N.T.Khoi [a] and L.H.Hoang [a]

[a] Faculty of Physics, Hanoi National University of Education
[b] International Training Institute For Materials Science, Hanoi University of Technology

Abstract: Co doped ZnO films were formed on glass and Si substrates using spin coating technique. Their structure and magnetic properties have been examined. All of the Co-doped ZnO films exhibit ferromagnetic behaviors at room temperature. The saturated magnetization of Co-doped ZnO films on Si substrates is larger than on glass substrate. Additionally, magnetization on both substrates increases with increasing Co content. The XRD and EDS results suggest that the magnetic properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ films with $x < 0.10$ are due to indirect exchange interaction between Co magnetic ions. Evidence of a link between room-temperature ferromagnetism and the incorporation of Co like Co-metal clustering was found in the $Zn_{1-x}Co_xO$ films (on both glass and Si substrates) with *x* greater than 0.10. Our calculations based on density functional theory (DFT) showed the consistence with experimental results.

Keyword: *Diluted magnetic semicondutor, ZnO, spin-coating, Density Functional Theory (DFT).*

1. Introduction

Diluted magnetic semiconductors (DMSs) have attracted considerable attention as promising materials for spintronic devices. Following the theoretical prediction [1] and experimental realization [2] of ferromagnetism in Co-doped ZnO, numerous reports have been published on this system. Pulsed-laser deposition (PLD) [2-6] magnetron sputtering sol-gel coating [9,10] and other methods have been used to fabricate $Zn_{1-x}Co_xO$ films, and many studies seem to substantiate the existence of a ferromagnetic phase above room temperature. Park et al. reported ferromagnetism (FM) above room temperature [9] by using sol-gel coating, while Jin et al. found no indication of FM by utilizing laser molecular beam epitaxy [11] This difference in results may originate in the growth method used and/or from the growth conditions (vacuum pressure, oxygen environment, annealing temperature , etc. . .). In the particular case of the spin-coating technique, the magnetic properties of the prepared films may also depend on the substrate , which has not been considered up to this point.

For this purpose, we present our study on structural and magnetic properties of ZnO films doped with Co magnetic ions grown by spin-coating technique on glass and Si(111) substrates. It was found that there is a strong dependence of magnetic property on both the Co concentration and the substrates.

2. Experimental details

Co-doped ZnO thin films were prepared by a sol-gel coating route using $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ and $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ as starting precursors and a 9:1 mixture of ethanol and diethanolamine (DEA) as a solvent. The 0.5 M coating solution was dropped and spin coated on the substrate with 3000 rpm for 30 s in air. The precursor film specimen was dried at 450 ^oC in air for 10 min. The procedures were repeated 10 times until the desired thickness of 400-450 nm of the films was reached. The Co-doped ZnO with concentrations of (0 %, 5 %, 10 % and 12 %) on both glass and Si(111) substrates were prepared. The films were then annealed at 450^0C for 2 h in air environment. X-ray diffraction (XRD-Siemens D5000) using monochromatic CuK_α radiation (λ=1.5406Å) and field emission scanning electron microcopy (FESEM - Hitachi S4800) were used to determine the structure and surface morphology of the $Zn_{1-x}Co_xO$ films. The film composition was measured using energy dispersive spectroscopy

(EDS). Vibrating sample magnetometer (VSM - PPMS 5000) was used to investigate the magnetic properties of these samples.

3. Results and discussion

The typical XRD patterns of ZnO and Co-doped ZnO films on both glass and Si(111) substrates were shown in Fig. 1. The subsequent XRD showed that the doping does not change the wurtzite structure of ZnO for doping concentrations below 10% and, furthermore, we could not find any Co cluster and/or secondary phase in the XRD. In both cases, however, the intensity of the XRD with high 2θ angles (above 40^0) decreases when the Co doping concentration increases to 12%. We remark that the adhesive ability of ZnO sol solution to the substrates decreases with the increase of Co concentration. The crystallite size of ZnO and ZnO:Co films calculated by the Scherrer's equation from the width of the (110) XRD peaks was around 10-20 nm.

Fig.2 shows the SEM images of the undoped ZnO thin prepared on glass and Si(111) substrates. It can be observed that the substrate preparation significantly affects the obtained film morphology, which is in good agreement with the previous reports [13]. It shows that ZnO film reveals a smooth surface, consisting of nano-size crystallites having a size of 35–-60 nm. It is interesting to note that the crystallite sizes observed from SEM is different from the grain size determined by using XRD. This confirmed that the grains seen in the SEM are the domains formed by aggregation of nanosize crystallites.

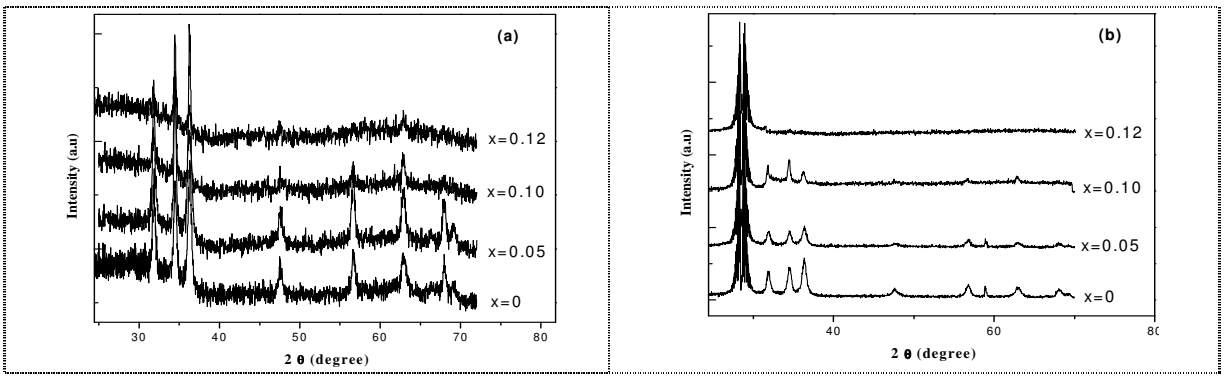


Figure 1: X-ray diffraction patterns of ZnO and $Zn_{1-x}Co_xO$ films on glass substrates a) and Si(111)substrate b)

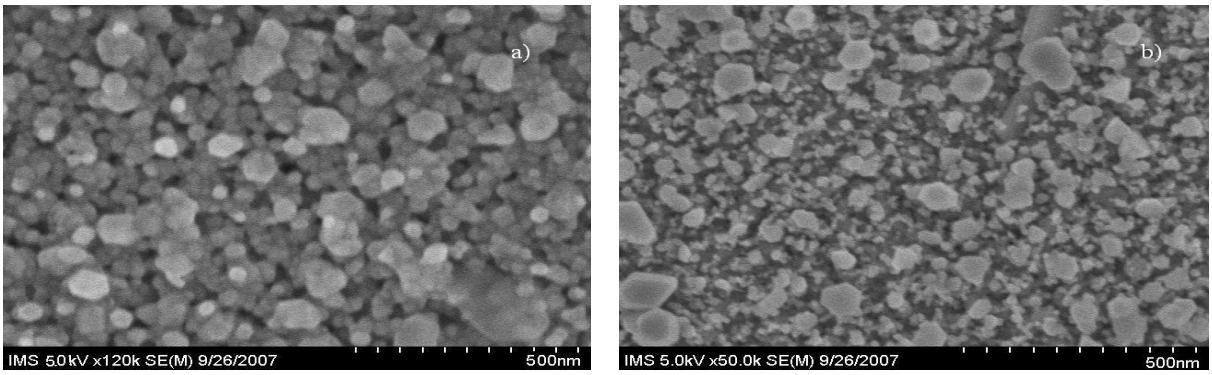


Figure 2. SEM micrographs of nanocrystalline ZnO film on a) glass subtrate and b) Si(111) substrate.

The SEM images of the Zn on Si(111) as revealed by SEM shows that the films with Co concentration 10% (Fig.2a) and 12% (Fig.2b) have agglomerated with particle sizes of 20–-50nm and 50–-100nm, respectively. The increasing doping concentration leads to the trend of increasing particle sizes.

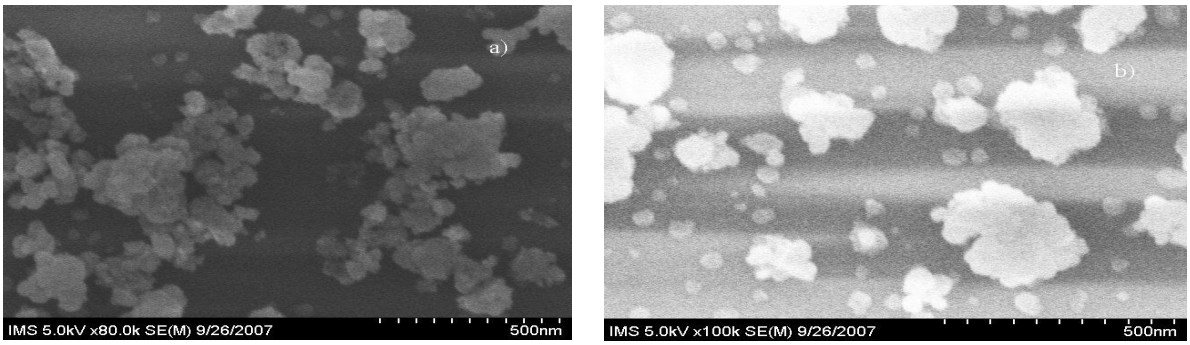


Figure 3. SEM micrographs of nanocrystalline $Zn_{0.88}Co_{0.12}O$ film on (a) glass substrate and b) Si(111)substrate.

A representative energy dispersive X-ray spectrum (EDS) of the $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films is shown in Fig. 4 with the peaks associated with Si, Zn, O and Co in the film. The Si peaks originate from the substrate. The Co content in the $Zn_{1-x}Co_xO$ films was estimated to be about 4.5%, 7.8%, 14.3% on glass and 4.3%, 7.6% and 17.3% on Si(111) from a quantitative fit for x = 5%, 10% and 12% , respectively. We believe that the EDS taken at a number of locations throughout the specimens reveal a solid solution of Co in ZnO, with Co concentrations ranging from 0.10 to 0.12 incorporated into the lattice.

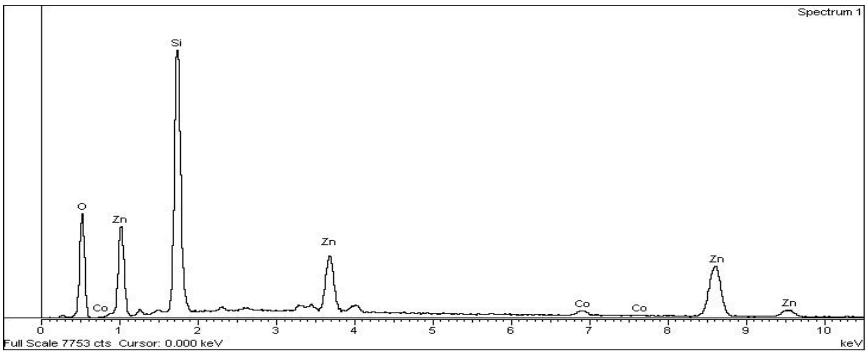


Figure 4. EDS spectrum of the Zn films $Zn_{0.88}Co_{0.12}O$ on Si substrate

Fig.5 shows M–H curves of $Zn_{1-x}Co_xO$ films with x = 5%, 10%, 12% at 300 K temperature. The ferromagnetic hysteresis loop was observed.

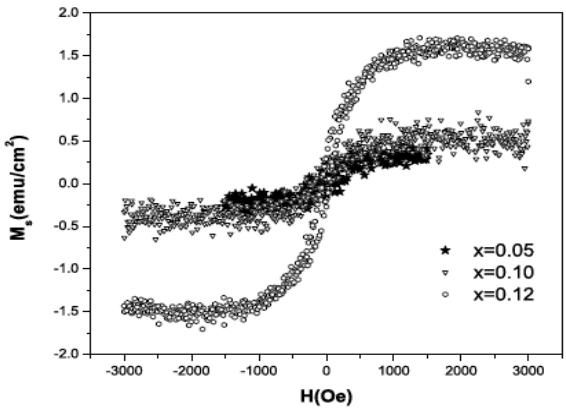


Figure 5. The MH curve of Co-doped ZnO films with doping concentration of 5%, 10% and 12% measured at 300 K shows hysteresis loops

We find that the saturation magnetization of the films increases slowly up to 10% but increases sharply with 12% Co doping concentration sample. The values of M_S are 0.26, 0.42 and 1.41 emu/cm^2 for x = 0.05, 0.10 and 0.12, respectively. The increment of the saturation

magnetization with increasing doping concentration below 10% seems to be caused by the increasing of the concentration on Co ions. On the other hand, 12% Co doping sample shows evidences of weak crystallization in XRD, and inhomogenous distribution in SEM. For this sample, we suggest that the origin of the large saturation magnetization originate from the magnetic behavior of Co ion clusters.

Total energy and electronic structure calculations of $Zn_{1-x}Co_xO$ were performed using the numerical basis of density functional theory as implemented in the DMol package [11, 12] . Brillouin's zone integrations were performed by using 4x4x2 Monkhorst and Pack special point grids. We approximated the exchange-correlation functional PWC [13] with local spin density approximation (LSDA). In order to achieve realistic experimental dopant concentrations we used a periodic 2x2x2 wurtzite supercell of ZnO which consists of 32 atoms in a unit cell. Substitution of one Zn atom and two Zn atoms by transition metal ion give a dopant concentrations of 6.25% and 12.5%, respectively.

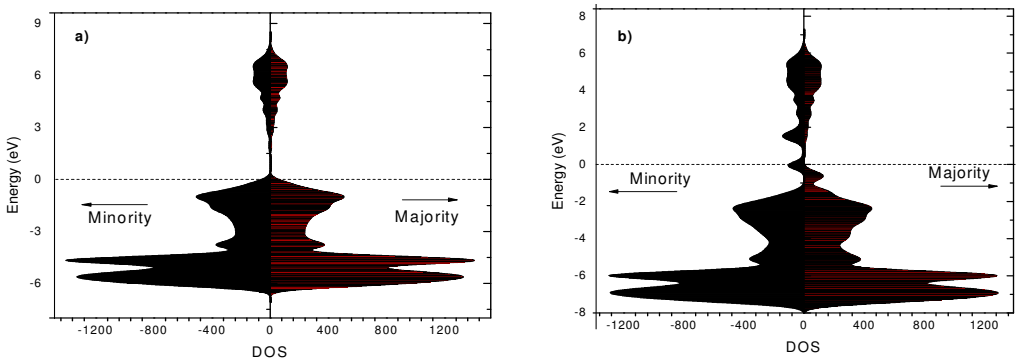


Figure 6. The density of states of $Zn_{1-x}Co_xO$ as calculated from density functional theory a) x = 0 b) x = 0.625

Fig. 6 shows that the density of state of spin up is balanced by spin down, so ZnO is non-magnetic material, while there is no such a symmetry in ZnO:Co 6.25%, and the magnetic moment was estimated as 2.54 μ_B/Co. On the other hand, the magnetic moment is distributed in far configuration and therefore the origin of ferromagnetism was caused by indirect interaction between magnetic ions via carrier electrons.

When two Co atoms are included in a 32 atom unit cell (giving a 12.5% doping concentration), a number of different magnetic and positional arrangement are possible. Here we adopt two different pairs of Co positions; the 'near' configuration, in which the Co ions in the same unit cell are separated by a single O ion, and the 'far' configuration in which they are connected via -O-Zn-O- bonds. For both configurations we calculate the relative energies of the ferromagnetic and antiferromagnetic spin alignments, as shown in Table 1.

Table 1. The calculated total energies and differences between FM and AFM states by 'near' and 'far' configuration, respectively.

	E_{FM} (eV)	E_{AFM} (eV)	ΔE_{FM-AFM} (eV)
Configuration			
Near	-784516.3698	-784516.3954	0.0256
Far	-784516.1573	-784516.1624	0.0051
$\Delta E_{near-far}$ (eV)	-0.2125	-0.233	

Our calculation showed that the near configuration is more energetically favorable than the far one by around 0.2125-0.2330 eV, suggesting that the Co ions are likely to cluster together during growth, rather than distribute themselves evenly throughout the lattice.

From theoretical predictions, we see that the origin of ferromagnetism was caused by indirect interaction between magnetic ion via carrier electrons in sample doped with 6.25% of Co ion, while Co ions are likely to cluster together to form antiferromagnetic state in 12.5% sample. Those results had good consistence with the evidences on above experiments.

4. Conclusion

In summary, we have characterized $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films fabricated by sol–gel process and found that at dopant concentration below 12%, no secondary phase was observed.

SEM and EDS results showed that the films are homogeneous when doped with Co at concentration below 5%wt and particles aggregatedly distributed with Co concentration above 10%.

The Co-doped ZnO thin films showed ferromagnetism above 300 K. The theoretical calculation confirmed that at Co concentration 6.25%, the origin of ferromagnetism is the indirect interaction between magnetic ions, while at 12.5 %, the antiferromagnetism is favorable

***Acknowledgements**: This work was supported by Hanoi National University of Education Research Project SPHN-08-184 and Asia Research Center VNU Research Project*

References

1. K. Sato and H.Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys.**39**, L334 (2000).
2. K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, Appl. Phys. Lett. **79,** 988, (2001).
3. K. Rode, A. Anane, R. Mattana, et al., J. Appl. Phys**. 93**, 7676 (2003).
4. W. Prellier, A. Fouchet, et al., Appl. Phys. Lett. **82**, 3490 (2003).
5. S. Ramachandran, A. Tiwari, et al., Appl. Phys. Lett.**84**, 5255 (2003).
6. M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 1206 (2004).
7. Y.M. Cho, W.K. Choo, H. Kim, et al., Appl. Phys. Lett.**80**, 3358 (2004).
8. A. Dinia, G. Schmerber, C. Meny, et al., J. Appl. Phys.**97**, 1208 (2005).
9. J.H. Park, M.G. Kim, H.M. Jang, et al., Appl. Phys.Lett. **84**, 123 (2004).
10. H.-J. Lee, S.-Y. Jeong, C.R. Cho, et al., Appl. Phys. Lett. **81**, 4020 (2002).
11. Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, et al., Appl. Phys.Lett. **79**, 3824 (2002).
12. C. Dubourdieu, M. Rosina, et al., Thin Solid Films **400**,81 (2001).
13. M. Guo, P. Diao, S. Cai, J. Solid State Chem. **178**, 1864 (2005).

PREPARATION OF ZnO, ZnO:Tb^{3+} POWDERS AND STUDY OF THEIR STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES

Ngo Ngoc Hoa [a], Nguyen Minh Thuy [a], Nguyen The Khoi [a], Pham Thu Nga [b], Pham Thi Duyen [a] and Nguyen Thi Lam [a]

[a)] Faculty of Physics – Ha Noi National University of Education
136 Xuan Thuy – Cau Giay – Ha Noi.
[b)] Institute of Materials Science, Viet Nam Academy of Science and Technology

Abstract: The optical material ZnO:Tb^{3+} contains Tb^{3+} ions, which have the role of photoluminescence centre. XRD and SEM diagrams show that ZnO, and ZnO:Tb^{3+} samples have zinc oxide hexagonal wurzite structure and the size of particles is about 15 nm. The absorption spectra show that the fundamental absorption edge moves towards higher energy with increasing of Tb^{3+} content. The photoluminescence excitation spectrum shows that the green emission of ions Tb^{3+} has a highest intensity at excitation wavelength of 488 nm. With the excitation wavelength of 488 nm, the photoluminescence emission spectra of ZnO : Tb^{3+} has characteristic emission peaks at 543 nm, 584 nm and 619 nm originating from the intraionic transitions of Tb^{3+} (from $^5D_4$ to the basic states ^7F_j with j = 4, 5, 6).

1. Introduction

It is well-known that ZnO is an important semiconductor $A^{II}B^{VI}$, n-type, with a wide bandgap (E_g=3.3 eV, at room temperature) that has versatile practical applications in quantum optical devices, solar cells … As we have known, rare- earth ions are a special kind of photoactive centers that have large Stokes shifts, narrow emission bandwidths and long emission lifetimes, so it is significant to focus on the properties of rare- earth ions doped zinc oxide luminescent materials [1,2]. In terms of energy transfer from ZnO to the RE^{3+} ions, RE^{3+} ions characteristic luminescence will be acquired [3]. The luminescence efficiency of these materials is often limited by the dynamics of the rare – earth ion, which depends on the interactions with the host [4]. Rare-earth ions are good candidates for luminescent centers due to their special 4f intra-shell transitions, for example the narrow characteristic emission bands make RE-doped materials bright colored fluorescent materials. If RE ions are incorporated in semiconductors nanocrystals, optical properties of nanocrystals are expected to be modified remarkably; consequently RE-doped nanocrystals are a new class of nanosized materials with potential application in flat panel display.

In this study we have prepared Tb^{3+} doped ZnO nanocrystals by forced hydrolysis method. We analyzed the conditions of preparation aiming to reduce the crystalline size, thereby improve the luminescence quality of the materials.

2. Exprimental

For a typical preparation of ZnO powders, 100 ml of ethanol solution containing 2.195 g of $Zn(CH_3COO).2H_2O$, is stirred for 3h to get the Zn-O-Zn precursor. The precursor was then hydrolyzed in an ultrasonic bath at 0^0C by addition of 0.84 g $LiOH.H_2O$ powder into the flask for 20 min. The resulted colloidal suspension was concentrated and then precipitated by adding of hexane. The nanoparticles were redispersed in ethanol and then centrifuged and separated from ethanol by precipitation for several times. The sample was obtained by drying the precipitate at room temperature for a day, then annealing at 200^{o}C for 1h.

The ZnO and ZnO:Tb^{3+} samples were fabricated by hydrolysis method following this diagram (see Fig.1).

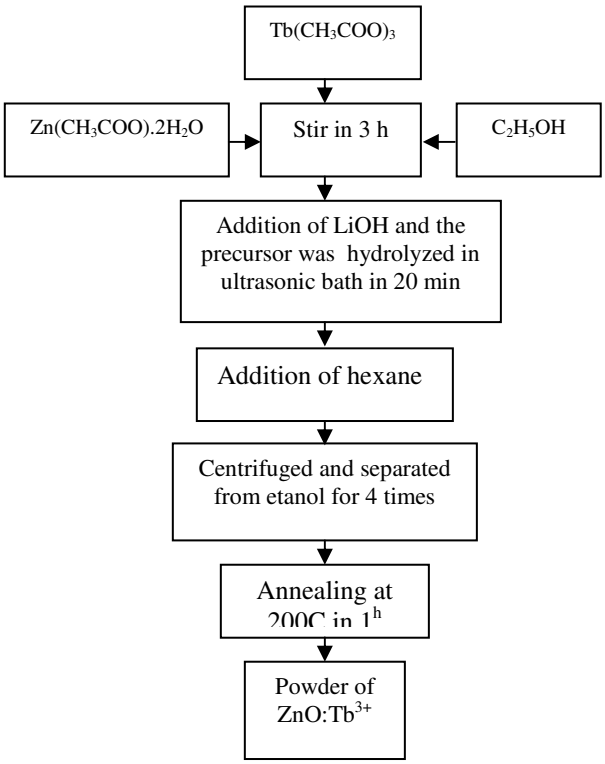


Fig 1. Schema of the preparation of ZnO:Tb nanomaterials

The synthesis of ZnO:Tb was performed similarly, but by adding $Tb(CH_3COO)_3.H_2O$ to $Zn(CH_3COO).2H_2O$ solution. Samples with different Tb concentration have been prepared by varying the amount of $Tb(CH_3COO)_3.H_2O$ present in the precursor solution (Tb mol %: 2.5, 5, 7.5 and 10). The Zn^{2+} concentration was in each case reduced to keep constantly the total concentration of metal ions in solution.The microstructure and crystallinity of the products were further examined by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray diffraction (XRD). Optical properties of samples were investigated using Raman spectrum (RS), optical absorption and photoluminescence measurements (PL).

3. Results and discussion

The XRD patterns of three samples doped with the molar ratio of Tb to Zn of 0, 2.5 and 5% are shown in Figure 2. The diffraction peaks show that the samples have the hexagonal wurtzite structure of ZnO.

For the pure ZnO sample, the lattice parameters are a = 3.254A^o and c = 5.2246A^o. The lattice parameters of Tb-doped ZnO are slightly larger than those of undoped ZnO. No XRD peaks related to $Tb3^+$ ions were obtained in the XRD patterns of doping samples. This can be related with the fact that Tb^{3+} ions occupy Zn^{2+} sites or interstitial sites in the ZnO lattice.

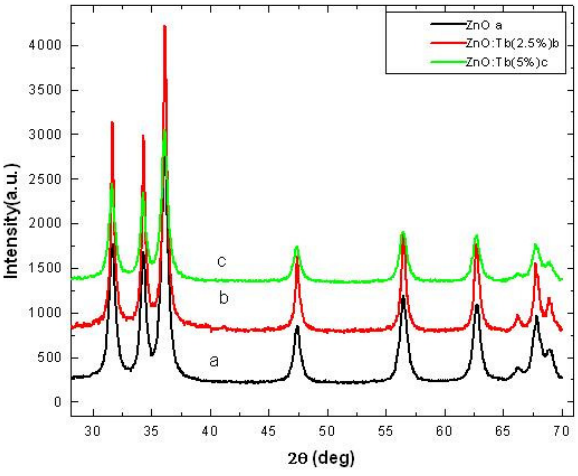


Fig 2. XRD patterns of ZnO:Tb with the molar ratio of Tb to Zn: a 0%, b 2,5% and c 5%.

The crystalline size of the samples was calculated from the Scherrer formula. The results show that the crystalline size of the samples is approximately 12 nm.

Figure 3 shows the SEM image of ZnO:5 %Tb (top) and 7.5 %Tb (bottom). One can see that the particle size is approximately 10 - 20 nm

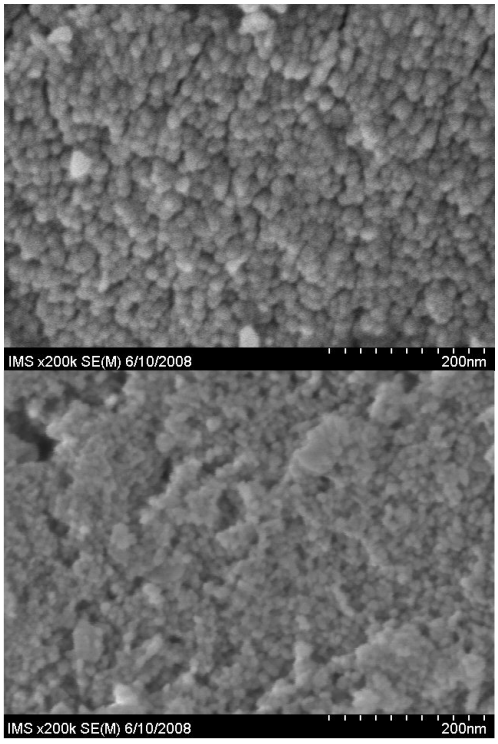


Fig. 3. SEM micrograph of ZnO:Tb with the molar ratio of Tb to Zn: 5% (top) and 7,5%(bottom

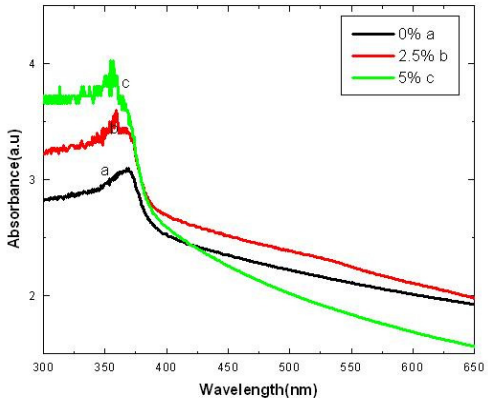


Fig. 4. Optical absorptione spectra of ZnO:Tb with Tb concentration: a) 0%; b) 2.5% and c) 5%.

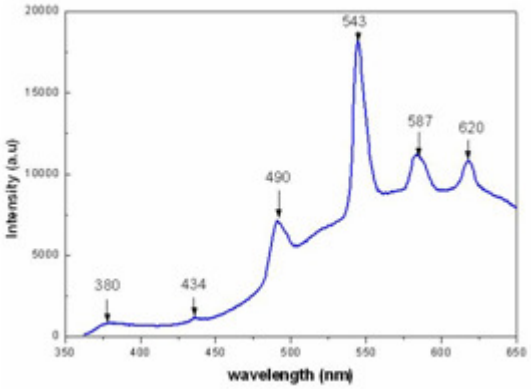


Fig 5. Photoluminescence spectrum of the sample ZnO:5%Tb with excitation wavelength of 325nm

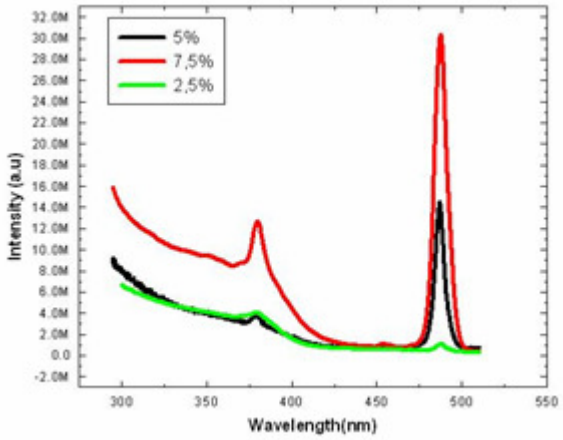


Fig 6.a. PLE spectra of the same sample with the molar ratio of Tb to Zn: 2.5%, 5% and 7.5% detected at 544 nm

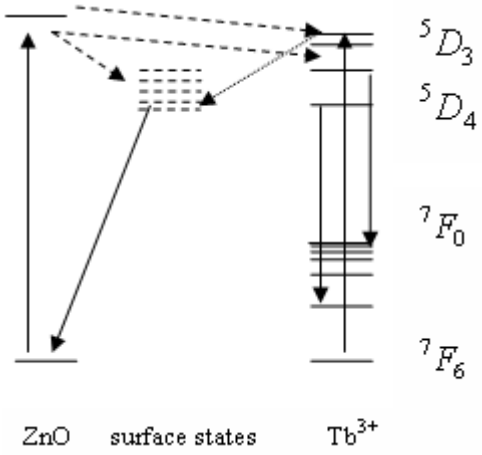


Fig.6b. Energy levels of ZnO and Tb^{3+} ion

The optical absorption spectra of ZnO:Tb samples are presented in Figure 4. From the fundamental absorption edge, we can define the value of the band gap of the sample.

With increase in the molar ratio of Tb to Zn, the value of band gap of the samples ZnO:Tb increased. Following [10] this trend can be explained by the Burstein–Moss effect (the band gap of doping material can be larger in comparison to the original host crystal due to the lowest states of the conducting band are blocked) [2,10].

Photoluminescence PL spectrum of the sample ZnO:5%Tb with excitation wavelength of 325 nm is given in Figure 5. One can see that the emission peaks originated from Tb^{3+} 4f – 4f transition appear at 434, 490, 543, 587 and 620nm on the background of a broad band.

To clarify the origins of the characteristic emission of ion Tb^{3+}, we realized the photoluminescence excitation (PLE) spectra of the samples ZnO:Tb with the molar ratio of Tb to Zn: 2.5%, 5% and 7.5% detected at 544 nm. The result is presented in Figure 6.

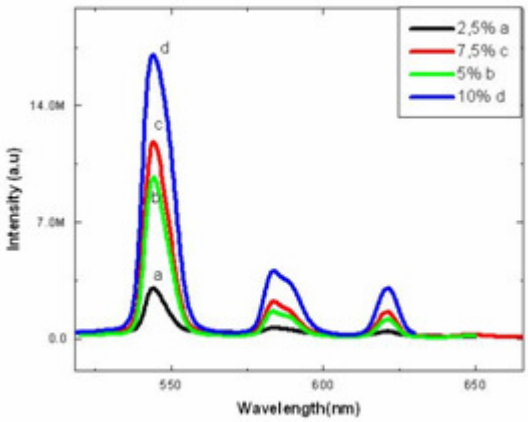


Fig.7. PL spectra of the sample ZnO:Tb under excitation wavelength of 488nm

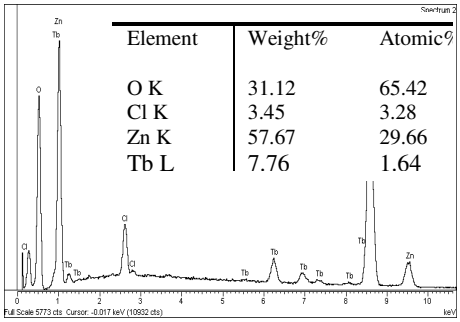


Fig 8. The energy dispersive X-ray spectra of the ZnO:5%Tb sample.

The excitation spectra have a stronger peak at 488nm and another peak at 380nm. The peak at 380 nm represents band gap absorption of ZnO. The peak at 488 nm represents absorption transitions in 4f energy levels of Tb^{3+}($^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$). It is known that electric dipole (ED) transitions between 4f states in the free RE ions are parity forbidden, the ED transitions are partially allowed with weak intensity while RE ions occupy lattice or interstitial sites in the condensed matter such as ZnO, which has large absorption transition probabilities due to direct band gap [9]. So most excited carriers trapped at Tb centers come from band-gap absorption in ZnO matrix and a small part result from 4f-4f absorption transitions in Tb^{3+} ions, see following energy schema.

The high intensity of the 488 nm peak in this PLE spectrum indicates that the excitation efficiency at 488 nm is higher than that at 370 nm for Tb^{3+} emission at 544 nm. Figure 7 shows the emission spectra of ZnO:Tb samples under the excitation of 488 nm. These spectra show the characteristic emission peaks at 543, 585 and 620nm corresponding to the transition $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ (j= 5,4 and 3 respectively). Since the PL spectra also show a broadband emission, it is suggested that some excited carriers on Tb^{3+} centers relax to surface states, which is similar to the result of Ref. [5].

We note that the above concentration of Tb is the calculated nominal concentration in the preparation process which can be more than the real content of Tb in the obtained ZnO:Tb crystal. Fig. 8 shows the energy dispersive X-ray spectrum of the sample ZnO:5%Tb. From the inserted table of results, we see that the real molar ratio of Tb is in range 1,6%, which lest more 2 times than the value of nominal content.

4. Conclusion

Tb^{3+} doped ZnO nanocrystals were synthesized by forced hydrolysis method. The samples have hexagonal wurtzite structure of ZnO. The particle size is approximately 10 - 20 nm. Emissions from both Tb3+ ions and surface states of nanocrystals were observed in luminescence studies.

Acknowledgements: *The authors would like to thank Hanoi National University of Education. This work was supported by the Natural Science Council of Vietnam.*

References

1. Xi Chen, Bing Yan, *Induced synthesis of ZnO:Tb^{3+} green hybrid phosphors by the assembly of polyethylene glycol matrices,* Materials Letters 61 (2007), 1707–1710.
2. X. M. Teng, H. T. Fan, S. S. Pan, C. Ye, and G. H. Lia, *Influence of annealing on the structural and optical properties of ZnO:Tb thin films,* Journal of Applied Physics 100 (2006), 053507.
3. B. S. Barros et al., *Photophysical properties of Eu^{3+} and Tb^{3+}doped $ZnAl_2O_4$ phosphors obtained by combustion reaction,* J Mater Sci (2006), 4744–4748.
4. Lei Yang, Yan Li, Yanhe Xiao, Changhui Ye, and Lide Zhang, *Synthesis of Tb^{3+} -doped ZnO Nanowire Arrays Through a Facile Sol–Gel Template Approach*, Chemistry Letters Vol.34, No.6 (2005), 828 – 829.
5. A S Pereira, M Peres, M J Soares, E Alves, A Neves, *Synthesis, surface modification and optical properties of Tb^{3+}-doped ZnO nanocrystals,* Nanotechnology 17 (2006), 834 – 839.
6. W.D.Yu et al., *Self – catalytic synthesis and photoluminescence of ZnO nanostructures on ZnO nanocrystal substrates*, Applied Physics Letters volume 84, number 14 (2004), 2658 – 2660.
7. Lin Guo and Shihe Yang, *Synthesis and characterization of Poly(vinypyrrolidone) – Modified zinc oxide nanoparticles,* Chem.Mater 12 (2000), 2268 – 2274.
8. Shu Man Liu et al., *Correlated structural and optical investigation of terbium – doped zinc oxide nanocrystals*, Physics Letters 271 (2000) 128 – 133.
9. R.Boyn, Physica Status Solidi B 148, 11(1988).
10. Z.B.Fang et al. Materials Letters 59 (2005) 2611-2614.

SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF TOURMALINES

Le Thi Dung[a], Nguyen Van Hung[a], Luc Huy Hoang[a], Nguyen Trong Suu[b], Nguyen The Khoi[a] and Nguyen Van Minh[a*]

[a] Center of Nano Science and Technology, and Department of Physics, Hanoi National University of Education, 136 Xuan Thuy Road, Cau Giay, Hanoi, Vietnam
[b] Secondary Education Department, Ministry of Education and Training, 49 Dai Co Viet, Hanoi.

E-mail: minhsp@yahoo.com

Abstract. Structure and vibrational spectra of two different tourmalines: green and pink coloured minerals from Luc Yen, have been investigated by X-ray diffraction, EDX and Raman spectroscopy. The band positions in the spectra of green and pink tourmalines differ slightly due to compositional variations. Experimentally, a number of cation–oxygen vibrational modes in the Raman spectra could be observed in the low wavenumber region 1200–200 cm^{-1}. Raman spectra of both tourmalines vs. temperature as the evidence of order-disorder and phase transform were also analyzed. EDX and XRD analysis permits to identify the pink and green tourmalines as Liddicoatite and Dravite, respectively.

Key words: Tourmaline, Raman spectroscopy, structure

1. Introduction

Tourmaline is a structurally and chemically complex borosilicate mineral with the general formula $XY_3Z_6Si_6O_{18}(BO_3)_3W_4$, where X = Na^+, Ca^{2+}, K^+, vacancy ( ); Y = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Cr^{3+}, Li^+; Z = Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, and W = O^{2-}, OH^-, F^-, Cl. In this structure, corner-sharing tetrahedral form hexagonal rings and are principally occupied by Si, although minor amount of ^{IV}Al is found in some cases [1]. Boron is in triangular coordination and has no known substitutes [2]. There are two types of octahedra: the Y octahedra and the slightly smaller, distorted Z octahedra. The Y and Z octahedra share edges to form brucitelike fragments, and the Z octahedra also share edges with other Z octahedra in a helical linkage parallel to the c axis [3]. Al, B and Na ions serve in different ways to tie together the central cores of composition $Y_3OH_4Si_6O_{21}$ (Fig. 1). OH groups occupy two structurally distinct positions: the center of the hexagonal rings and the corner of brucite-like fragments of three edgesharing octahedral [4]. Although extensive solid solution is possible, the main compositional varieties in nature are Na- and Mg-rich dravite, Na- and Fe-rich schorl, Ca- and Mg-rich uvite and Na- and Li-rich elbaite [5].

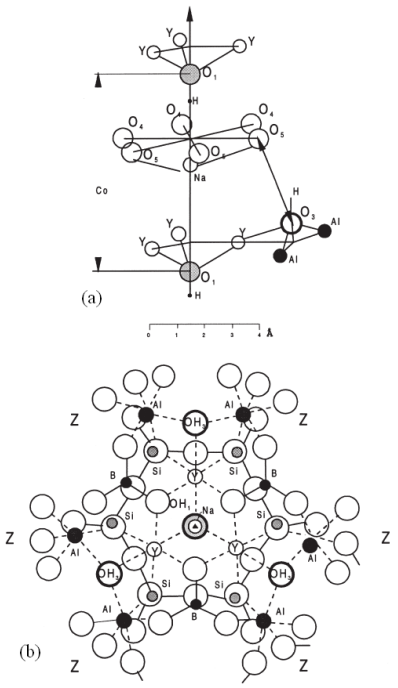


Fig. 1 (**a**) View of the tourmaline structure showing the relative positions of OH, X (Na^+), Y (Fe^{2+} or Li^+, Al^{3+}), and Z (Al^{3+}) sites. (**b**) Projection on the ab plane of the tourmaline structure (modified after Gonzales et al. 1988).

Mn-rich tourmalines have been extensively investigated and the studies have focussed mainly on composition and geological environments [6]. Burns et al. [3] described the crystal structure of a number of Mn-rich tourmalines whose composition varies from 0.35 to 6.23 wt.% MnO. Hawthorne and Henry [7] reviewed crystal-chemical aspects of substitutions including lighter elements and structural features in tourmaline. The crystal chemistry of tourmalines was studied by Camara et al. [8] and they explained the difficulties in determining lighter elements with high accuracy in tourmalines. Such elements in tourmalines are crucial to the further understanding of chemical substitutions and order–disorder schemes. A recent study of crystal chemistry and optical spectra of Mn-rich tourmaline from Austria has revealed the compositions of MnO and FeO ~ 8.5 and 0.15 wt.%, respectively [9]. And its optical absorption spectra were attributed to Mn^{3+}, and Mn^{2+} in the visible region where as near infrared cited to ferrous ion with no assignment of the bands. Gasharova et al. [10] reported Raman spectra of different tourmalines in the finger print region (spectral range 1500–150 cm^{-1}) where the spectra differ in intensity from each other studied, due to the different optical parameters. These authors treated B–O and Al–O vibrational modes as combined B–Al–O network modes [9]. One observed mode at 750 cm^{-1} is attributed to the B–O stretching vibration [9]. The intensity of the vibrational modes was proven to be dependent on the polarizability tensor [9]. This paper reports the structure and vibrational spectra of two different tourmalines; pink and green coloured minerals from Luc Yen, Vietnam. OH stretching bands are highlighted here since they are very sensitive to crystal structural changes. Raman spectroscopy displays a number of bands in the fingerprint region, 1200– 200 cm^{-1}, due to cation–oxygen vibrational modes. The data from XRD and EDX indicated that, the pink and green tourmalines from Luc yen belong to Liddicoatite and Dravite types, respectively. In addition, the effect of annealing on the structure and optical properties of two tourmalines also investigated.

2. Experiment

The two natural tourmaline samples were collected from Luc Yen mine (North Vietnam). The samples were fired in air at different temperatures (200, 400, 600, 800 and 940 ^{0}C) for 10 mins. Structural characterization was performed by means of X-ray diffraction using a D5005 diffractometer with CuKα radiation. Micro Raman measurements were performed in a back scattering geometry using Jobin Yvon T64000 triple spectrometer using 514.5 nm line of an argon ion laser.

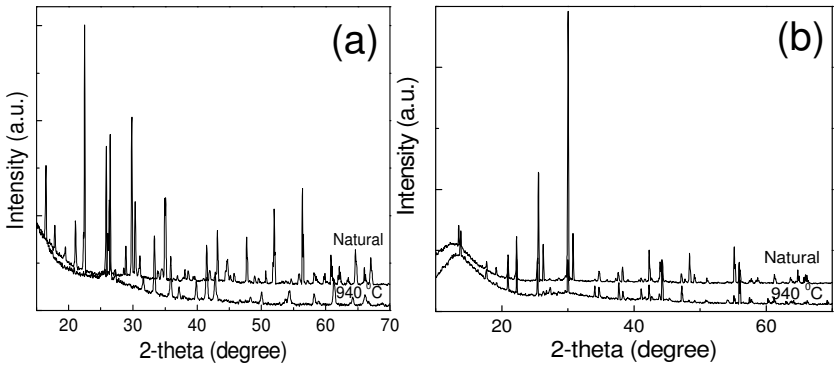


Fig. 2 XRD patterns of pink (a) and green (b) tourmalines before and after annealing 940 ^{0}C

3. Result and discussion

3.1. Structure of tourmaline

XRD pattern of pink tourmaline was shown in Fig. 2a. The compositions of sample are also confirmed by an energy-dispersive X-ray analysis (EDAX), which reveals the presence of C, O, F, Na, Al, Si, Ca and some of Mn and Pb impurities (Fig. 3a and Table 1a). This result proves

that pink tourmaline is Liddicoatite. However, there remains the small amount of Mn and Pb in the sample. This differs to tourmaline in the same type from other areas. The similar analysis is also applied for green tourmaline (Fig. 2b, 3b and table 1b) and it is clear that the green tourmaline belongs to Dravite. Based on this result we can identify two tourmaline types in Vietnam, the pink one is Liddicoatite ($Ca(Li_2Al)Al_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_4$), and the remain one is Dravite ($Na(Mg,V)Al_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_4$). After annealing, the Liddicoatite became $Al_4B_2O_9$ with orthohombic structure, whereas the Dravite seems to be remained own structure but some peaks were disappeared (correspond to d=2,9037 A^0; d=1,8784 A^0).

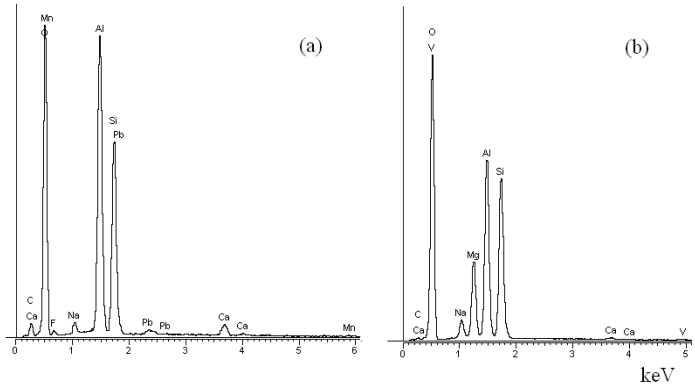


Fig. 3 EDAX of pink (a) and green (b) tourmalines

Table 1. Composition of (a) pink and (b) green tourmalines

	(a)			**(b)**	
Element	Weigh %	Atom %	Element	Weigh %	Atom %
C	8.25	12.44	C	2.31	3.59
O	56.67	64.16	O	59.80	69.85
F	3.02	2.88	Na	2.20	1.79
Na	1.12	0.89	Mg	6.92	5.32
Al	16.38	11	Al	14.3	9.90
Si	12.53	8.08	Si	14.17	9.43
Ca	0.94	0.43	Ca	0.15	0.07
Mn	0.18	0.06	V	0.16	0.06
Pb	0.92	0.08			

3.2. Vibrational spectroscopy

The crystal structure of tourmaline belongs to the space group $C_{3v}^5 \equiv R3m$, and each Bravais unit cell contains one formula unit. The OH groups are distributed into two different sites. One, designated OH1, is located at the center of hexagonal rings, and its oxygen atom is coordinated by three Y cations. The other site, designated OH3, is located at the border of the rings, and one Y and two Z cations coordinate its oxygen atom (see Fig. 1). Site symmetries of the OH1 and OH3 groups are C_{3v} and C_S, respectively.

***Table 2**. Correlation diagram irreducible representations, and symmetry coordinates for OH group ($C_{3v}^5 \equiv R3m$, ZB = 1)*

Point Group C_{3v}	Site Group C_{3v}	Site Group C_{3v}	N	Activity	ΔS
A_1	A_1	A_1	1	IR, R	$\Delta S_1 = \Delta r_1$
C_{3v}	C_s	C_{3v}	1		$\frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)$
A_1	A’	A_1 E	 1	IR, R IR	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4)$
Note: N = numbers of the internal stretching modes for each species; IR = Infrared, R = Raman. *ΔS_1 is the symmetry species.* *Δr_1 = internal coordinates for OH_1; Δr_2, Δr_3, Δr_4 = internal coordinates for OH_3.* *$\Gamma OH1 = 1\ A_1$* $\Gamma_3^{OH} = A_1 + E$					

According to the factor group analysis for internal vibrations of the OH groups (Table 2). Three IR active fundamental modes are expected, one for the OH1 and two for the OH3 groups. Symmetry coordinates allow an approximate description of the fundamental modes (Table 2).
Raman spectra of green and pink tourmalines vs. temperature in the low wavenumber range 1200–200 cm^{-1} are represented in Fig. 4a and b. The vibrational types are calculated by Mihailova et al. [11,12]. Due to the different optical parameters of the tourmalines, their Raman spectra differ in intensity from each other. Raman groups of bands and their assignments are given in Tables 3 and 4 along with a selected tourmalines studied by Gasharova et al. [10]. There is a close relationship between the data of the type reported and the present study of green and pink tourmalines, since they belong to the same series of tourmalines. The first group of broad bands arise from Si–O stretching, the second from B–O stretching, bending modes of O–B–O and B–O–Al and symmetrical Si–O–Si deformations. The sharp peak with marked intensity at 375 cm^{-1} in both the spectra of the samples implies strong bonding of Al–O. The lowest wavenumber band at 225 cm^{-1} originates from Mg–O and a shoulder of this band at 250 cm^{-1} on higher wavenumber side represents O–Al–O bending mode. The effect of Fe impurity is seen on this band in green tourmaline (Fig. 4b) and its intensity is depleted. The same band is resolved in pink tourmaline into three sharp peaks at 275, 250 and 225 cm^{-1}. This feature differentiates green and pink tourmalines (Fig. 4a).

Raman Mode	Natural	200 ^{0}C	400 ^{0}C	600 ^{0}C	800 ^{0}C	940 ^{0}C
ν_1 (cm^{-1})	226	225	225	225	225	-
ν_2 (cm^{-1})	287	-	-	-	-	-
ν_3 (cm^{-1})	328	-	-	-	-	-
ν_4 (cm^{-1})	350	-	-	-	-	-
ν_5 (cm^{-1})	376	376	376	376	376	-
ν_6 (cm^{-1})	410	-	-	-	-	-
ν_7 (cm^{-1})	515	-	511	511	511	-
ν_8 (cm^{-1})	639	-	640	640	640	-
ν_9 (cm^{-1})	713	709	711	711	711	-
ν_{10} (cm^{-1})		-	1060	1061	1074	-
ν_{11}(cm^{-1})		1234	1234	1234	1234	-
ν_{12}(cm^{-1})		-	1300	1300	1302	-

Table 4. Raman mode of green tourmaline at various temperatures

Mode Raman	Natural	200 ^{0}C	400 ^{0}C	600 ^{0}C	800 ^{0}C	940 ^{0}C
ν_1 (cm^{-1})	221	221	220	221	221	217
ν_2 (cm^{-1})	275	270	269	269	264	-
ν_3 (cm^{-1})	372	372	372	372	370	373
ν_4 (cm^{-1})	452	452	452	452	452	452
ν_5 (cm^{-1})	521	521	520	521	522	-
ν_6 (cm^{-1})	677	677	676	677	677	676
ν_7 (cm^{-1})	727	727	727	727	727	713
ν_8 (cm^{-1})	763, 774	767	765,774	767	767	-

Comparing to previous data [13], in the present Raman results there showed some new peaks around 287, 350, 515, 639 cm^{-1} for pink tourmaline and around 521, 677,726, 765 cm^{-1} for green tourmaline. These are some different evidences to tourmaline from other areas

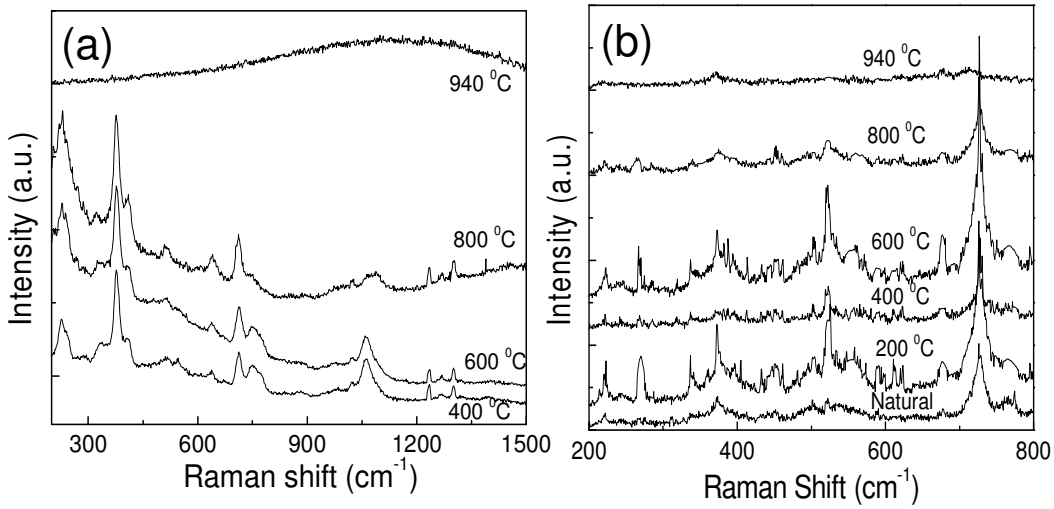


Fig. 4 Raman spectra vs. temperature of pink (a) and green (b) tourmalines

4. conclusions

From the data here presented, it is concluded that:

Tourmalines from Luc Yen can identify as Liddicoatite for pink tourmaline and Dravite for green tourmaline, respectively.

Raman spectroscopy also confirms the change in structure as samples were treated at different temperatures. For pink tourmaline, there appears structural change when temperature around 900 ^{0}C, and become $Al_4B_2O_9$ with orthorhombic structure, whereas the Dravite seems to be remained own symmetry but structure changed when temperature reaches 600 ^{0}C, that can related to appearance of order-disorder in sample.

The colour of pink tourmaline became colourless and then opaque white after heating at 800 ^{0}C. For green tourmaline, the colour is still kept until 800 ^{0}C but faded at higher temperature.

Acknowledgments : *This work was supported, in part, by Basic research Program of Vietnam.*

References

1. P.E. Rosenberg, and F.F. Foit, Mineralogist, **64**, 180–186 (1979).
2. P. Povondra, Acta Universitatis Carolinae, Geologica, **3**, 223–264 (1981).
3. P.C Burns, D.J. Mac Donald, and F. Hawthorne, Canadian Mineralogist, **32**, 31–41 (1994).
4. C.T. Gonzales, M. Fernandez, and J. Sanz, Physics and Chemistry of Minerals, **15**, 452–460 (1988).
5. R.V. Dietrich, The Tourmaline Group, 300 p. Van Nostrand Reinhold, New York (1985).
6. G.R. Rossman, S.M. Mattson, Am. Miner. **71** 599 (1986).
7. F.C. Hawthorne, D.J. Henry, Eur. J. Miner. **11** 201 (1999).
8. F. Camara, L. Ottolini, F.C. Hawthorne, Am. Miner. **87** 1437 (2002).
9. A. Ertl, J.M. Hughes, S. Prowatke, G.R. Rossman, D. London, E.A. Fritz, Am. Miner. **88** 1369 (2003).
10. B. Gasharova, B. Mihailova, L. Konstantinov, Eur. J. Miner. **9** 935 (1997).
11. B. Mihailova, N. Zotov, M. Marinov, J. Nikolov, L. Konstantinov, J. Non-Cryst. Solids **167** 265 (1994).
12. B. Mihailova, B. Gasharova, L. Konstantinov, J. Raman Spectrosc. **27** 829 (1996).
13. Cristiane Castaneda, E. F. Oliveira, N. Gomes and A.C.P. Soare, American Mineralogist, **85** 1503–1507, (2000).

TỔNG HỢP HẠT NANO ZNO BẰNG PHƯƠNG PHÁP HOÁ SỬ DỤNG VI BA LÀM XÚC TÁC

P.Đ. Chung[a], T.Đ. Hải[a], L. P. Thảo[a], P.V. Hải[a], N.H.Hải[b], N.T.Khôi[a] and L.H.Hoàng[a]

[a)] Khoa Vật lí, ĐH Sư Phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam
[b)] Trung tâm khoa học vật liệu, ĐH Khoa Học Tự Nhiên, ĐH Quốc Gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam
E-mail: phamdochung@gmail.com

Tóm tắt: Các hạt nano ZnO được chế tạo bằng phương pháp hóa có hỗ trợ của vi ba từ các tiền chất là NaOH, $Zn(CH_3COO)_2$ và Triethanolamine (TEA). Ảnh hưởng của điều kiện tạo mẫu lên cấu trúc và tính chất quang của vật liệu đã được nghiên cứu bằng phép đo nhiễu xạ tia X, chụp ảnh SEM và phép đo phổ hấp thụ. Phổ nhiễu xạ tia X cho thấy tất cả các mẫu đều có cấu trúc đa tinh thể dạng wurtzite. Phổ hấp thụ cho thấy mẫu ZnO thu được có chất lượng tốt và không có tâm tạp quang học trong mẫu. Hình thái bề mặt của mẫu thay đổi theo công suất vi ba chiếu vào và lượng TEA trong mẫu**.**

1. Giới thiệu

Kẽm ôxit (ZnO) là bán dẫn có dải cấm rộng (E_g = 3,37 eV) và năng lượng liên kết exciton lớn (60 meV). Do đó, vật liệu ZnO hứa hẹn được ứng dụng để chế tạo pin mặt trời, cảm biến khí, linh kiện quang điện tử, và các linh kiện dẫn sóng [1-3]. Gần đây, vật liệu ZnO ở kích thước nanomét được quan tâm nhiều hơn bởi nhiều ứng dụng như làm vật liệu áp điện, điện cực trong suốt, điốt phát quang, laser tử ngoại ở nhiệt độ phòng [1, 2]… Có nhiều phương pháp chế tạo vật liệu nano như: bốc bay xung laser, lắng đọng pha hơi hóa học (CVD-chemical vapor deposition), … Các phương pháp này yêu cầu thiết bị khá đắt tiền nên nhìn chung còn khó thực hiện tại điều kiện Việt Nam. Vì vậy, nhiều nhóm nghiên cứu đã sử dụng phương pháp sol-gel để chế tạo vật liệu nano với chi phí thấp hơn [1-4]. Những năm gần đây, vi ba (sóng cực ngắn) được sử dụng như một phương pháp đốt nhiệt nhằm hỗ trợ, thúc đẩy các phản ứng hóa học trong phương pháp sol-gel để tổng hợp vật liệu ở kích thước nanomét với chất lượng tốt hơn. Đây là một phương pháp có thể tạo ra lượng sản phẩm lớn, chất lượng ổn định, thời gian tạo mẫu ngắn, tiết kiệm năng lượng, dễ dàng ứng dụng trong sản xuất ở qui mô công nghiệp và thân thiện với môi trường [1, 4]. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phương pháp tổng hợp có sự hỗ trợ của vi ba để chế tạo hạt nano ZnO ở dạng bột và xác định chất lượng mẫu thu được thông qua việc nghiên cứu cấu trúc cũng như tính chất quang của mẫu.

2. Thực nghiệm

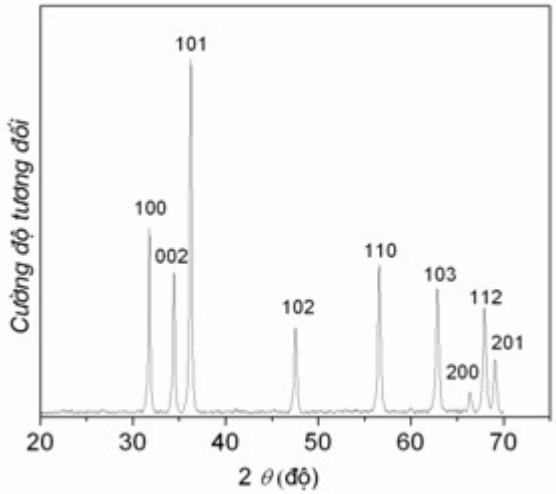
Các hạt nano ZnO được tổng hợp theo các bước sau: hòa lẫn 25 ml dung dịch kẽm axêtat 0,2 M với 25 ml dung dịch NaOH 0,4 M. Sau khi dung dịch trên được khuấy từ trong một vài phút, dung dịch 1,2 ml triethanolamine (TEA) được nhỏ từ từ vào. Tiếp tục khuấy trong 10 phút, ta thu được một dụng dịch có màu trắng đục. Dung dịch thu được ở trên được chiếu vi ba với công suất 300W và thời gian chiếu từ 5 phút đến 20 phút. Kết thúc quá trình chiếu vi ba, kết tủa trong bình được thu lại bằng phương pháp quay li tâm. Hỗn hợp sau đó được nung (ủ) trong 2h ở nhiệt độ 600^{o}C. Mẫu thu được sau khi nung có dạng bột màu trắng. Các mẫu nghiên cứu được chia thành hai hệ: có sử dụng TEA làm dung môi và không sử dụng TEA. Chi tiết về điều kiện chế tạo của các mẫu được liệt kê trên bảng 1. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu được đo trên hệ máy D5005-SIEMENS sử dụng bức xạ K_α của đồng với λ_{Cu} = 1,54056 Ấ. Ảnh SEM của mẫu được chụp trên máy JMS 5410 – Jeol. phổ hấp thụ của mẫu bột ZnO được thực hiện trên Phổ kế Jasco V-670.

Bảng 1. Các mẫu được chế tạo và nghiên cứu trong bài báo.

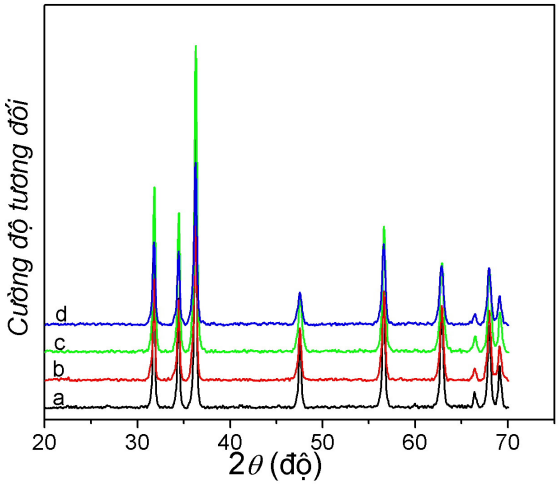
Kí hiệu mẫu	S1	S2	S3	S4	N1	N2	N3	N4
Triethanolamine (TEA) (ml)	1,2	1,2	1,2	1,2	0	0	0	0
Thời gian chiếu vi ba (phút)	5	10	15	20	5	10	15	20

3. Kết quả và thảo luận

Kết quả đo phổ nhiễu xạ tia X của mẫu S1 được trình bày trên hình 1. Trên phổ có 9 đỉnh nhiễu xạ. Các đỉnh phổ đều có tính đối xứng cao, chứng tỏ mẫu kết tinh tốt. So sánh với thẻ chuẩn số 36-1451 của pha wurtzite, ta thấy rằng các đỉnh nhiễu xạ thu được đều trùng khớp về vị trí và phù hợp về cường độ tương đối với các đỉnh phổ chuẩn. Điều này cho thấy mẫu thu được hoàn toàn đơn pha và có cấu trúc wurtzite. Các đỉnh nhiễu xạ được xác định lần lượt là: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201).



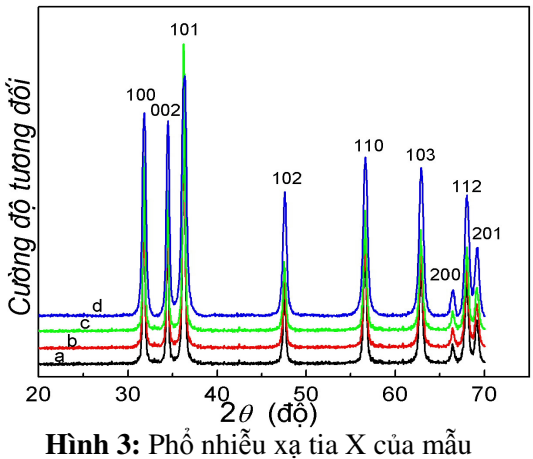
Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của bột ZnO được chiếu vi ở công suất 300 W trong 5 phút (S1)



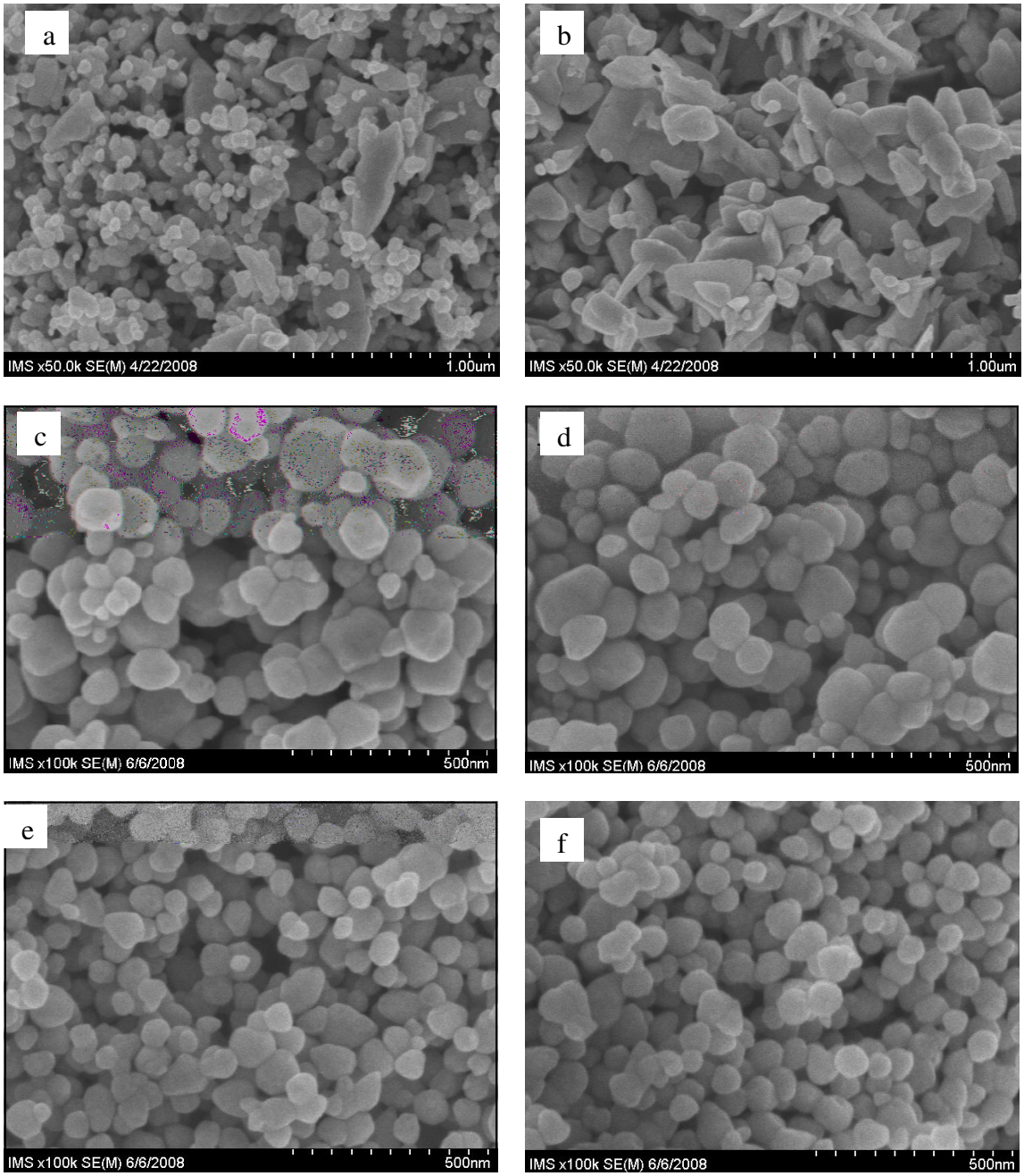
Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu S1 (a), S2 (b), S3 (c) và S4 (d).

Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu S1÷S4 được tổng hợp trên hình 2. Các kết quả này cho thấy các mẫu ZnO thu được đều có phổ nhiễu xạ tia X giống nhau về số lượng và vị trí đỉnh phổ. Như vậy các mẫu đều có cấu trúc lục giác wurtzite và kết tinh tốt với thời gian chiếu vi ba trên 5 phút. Thời gian chiếu vi ba không làm ảnh hưởng đến quá trình kết tinh của mẫu. Sử dụng kết quả đo phổ nhiễu xạ tia X của mẫu, từ vị trí của các đỉnh (100) và (002) ta tính được kích thước mạng của pha wurtzite là a = 3,25 Å và c = 5,20 Å. Các giá trị này không khác biệt nhiều so với của mạng chuẩn, do đó mẫu nghiên cứu khá đồng đều và có cấu trúc tinh thể tốt.

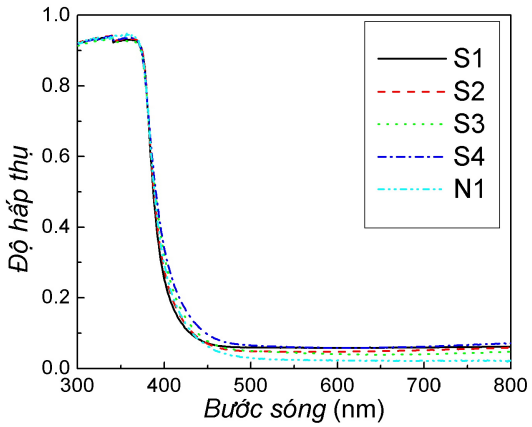
Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu N1÷N4 được trình bày trên hình 3 cho thấy vị trí và số lượng các đỉnh nhiễu xạ hoàn toàn giống như phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu S1÷S4. Như vậy các mẫu ZnO thu được khi không cho thêm TEA trong quá trình tổng hợp có cấu trúc tinh thể



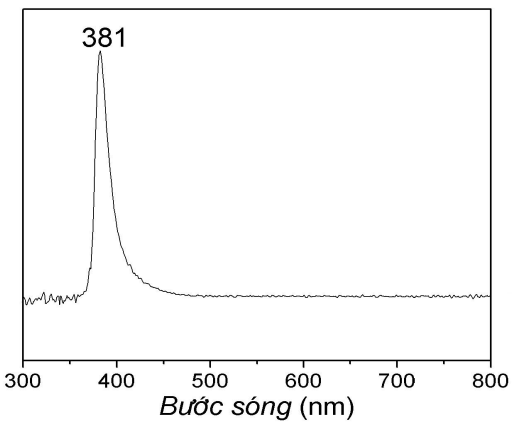
Hình 3: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu N1 (a), N2 (b), N3 (c) và N4 (d).



Hình 4. Ảnh SEM của mẫu N1 (a), N2(b), S1 (c), S2 (d), S3 (e) và S4 (f).



Hình 5. Phổ hấp thụ của mẫu S1, S2, S3 và S4.



Hình 6. Đạo hàm độ hấp thụ theo bước sóng ánh sáng chiếu tới của mẫu S1.

dạng lục giác wurtzite. Tuy nhiên, cường độ tương đối của các đỉnh phổ (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) là không giống so với ở phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu S1÷S4. Điều này chứng tỏ rằng khi không có TEA, mẫu ZnO thu được mọc hỗn độn và kết tinh không có phương ưu tiên. Như vậy việc cho thêm TEA giúp thu được sản phẩm có cấu trúc tinh thể tốt hơn.

Hình 4 trình bày ảnh SEM của các mẫu N1, N2 và S1÷S4. Hình 4.c-f cho thấy hệ mẫu S1÷S4 có các hạt ZnO dạng hình cầu đồng đều và kích thước trung bình của các hạt là khá lớn. Kích thước hạt trung bình của mẫu S1 (4.c), S2 (4.d) khoảng 120 nm và của mẫu S3 (4.e), S4 (4.f) là khoảng 80 nm. So với kết quả nghiên cứu của N. F. Hamedani và F. Farzaneh [4] kích thước hạt ZnO thu được trong bài báo này lớn gấp 2 đến 3 lần, nhưng độ đồng đều về kích thước thì tương đương. Như vậy, ở mẫu có thời gian chiếu vi ba dài hơn, thì kích thước hạt có giảm nhưng không đáng kể. Hình 4.a và 4.b cho thấy, bề mặt của các mẫu N1, N2 có các hạt hình cầu xen lẫn với nhiều mảnh dạng khối hoặc que. Kết quả này cho thấy các mẫu N1÷N4 có quá trình tạo hạt xảy ra không hoàn toàn do vậy vẫn còn tồn tại nhiều mảnh vật liệu dạng khối và que. Vì vậy, phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu này không thể hiện rõ phương kết tinh ưu tiên là kết quả hợp lí. Kết quả này chứng tỏ TEA có tác dụng phân tán vật liệu và giúp quá trình tạo hạt ZnO diễn ra đồng đều hơn.

Phổ hấp thụ quang học của các mẫu được trình bày trên hình 5. Kết quả cho thấy, các mẫu chỉ có một bờ hấp thụ cơ bản ứng với hấp thụ giữa các dải (vùng-vùng) mà không có đỉnh hấp thụ phụ của các tâm quang học. Điều này chứng tỏ rằng mẫu thu được không chứa các tâm tạp quang học. Việc sử dụng TEA không làm thay đổi nhiều tính chất quang của mẫu. hình 6 biểu diễn sự phụ thuộc của đạo hàm độ hấp thụ theo bước sóng của mẫu S1.

Hình 6 cho thấy trên phổ có một đỉnh duy nhất tại bước sóng 381 nm. Đây là bước sóng kích thích gây ra chuyển mức vùng-vùng mạnh nhất trong mẫu (Hoàn toàn không đúng!!). Chỉ cần dựa vào biên hấp thụ là xác định được E_g. Không cần lấy đạo hàm. Dựa vào kết quả này, chúng tôi xác định được bề rộng vùng cấm của mẫu nghiên cứu là E_g = 3,26 eV. Kết quả thu được là phù hợp với công bố của Yong Cheol Hong và các đồng nghiệp cũng như nhiều nghiên cứu khác [1, 3, 4].

4. Kết luận

Bột nano ZnO đã được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel có hỗ trợ của vi ba. Mẫu thu được có cấu trúc wurtzite và kết tinh rất tốt. TEA có tác dụng làm bề mặt của mẫu đồng đều và tinh thể định hướng tốt theo các phương ưu tiên của cấu trúc wurtzite. Các mẫu S1÷S4 có đường kính hạt trung bình từ 80 đến 120 nm. Kích thước hạt giảm khi tăng thời gian chiếu vi ba. Phổ hấp thụ của mẫu chỉ ra rằng mẫu ZnO chế tạo được là tinh khiết và không có tâm tạp quang học trong mẫu. Bề rộng dải cấm của mẫu là 3,26 eV thu được từ kết quả đo phổ hấp thụ. Các kết quả nghiên cứu cho thấy mẫu được chế tạo bằng phương pháp sol-gel sử dụng vi ba làm xúc tác có thời gian chế tạo ngắn hơn và cho chất lượng tốt hơn so với phương pháp sol-gel thông thường.

Lời cám ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của Trung tâm Hỗ tợ Nghiên cứu Châu Á & Quỹ giáo dục Cao học Hàn quốc và đề tài nghiên cứu khoa học mã số SPHN-08-184 cấp Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Tài liệu tham khảo

1. *Yong Cheol hong, Jong Hun Kim and Han Sup Uhm, Japanese Journal of Applied Physics **45** (2006), 5940-5944*

2. *Xian-Luo Hu, Ying-Jie Zhu, Shi-Wei Wang, Materials Chemistry and Physics* ***88*** *(2004) 421-426*
3. *Jieming Cao et al., Chemistry Letters* ***33*** *(2004), 1332-1333*
4. *N. Faal Hamedani and F. Farzaneh, Journal of Sciences, Islamic Pepublic of Iran* ***17(3)*** *(2006), 231-23.*

ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI LÊN TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU ZnS:Cu,Al ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỦA

Nguyễn Bích Phương [a], Nguyễn Minh Thủy[b]

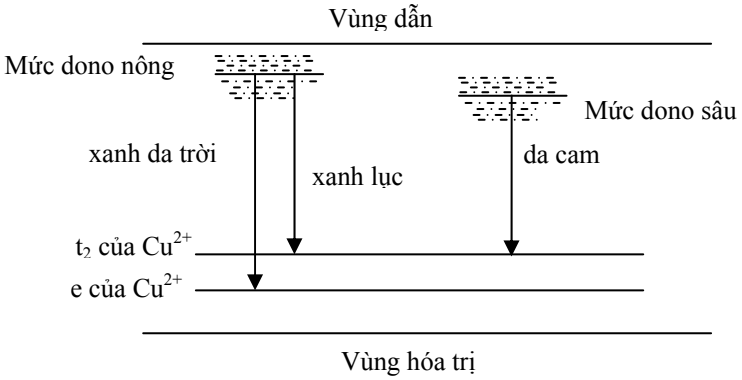
[a)] Khoa Vật lý, Trường Đại học sư phạm Đồng Tháp
[b)] Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Tóm tắt: Bột ZnS:Cu,Al được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa với các dung môi khác nhau là ethanol và formamide. Các mẫu được khảo sát bằng nhiễu xạ tia X, SEM, DSC và huỳnh quang. Mẫu bột cho dải phát quang rộng trong vùng khả kiến 410 – 590 nm và bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ. Sự ảnh hưởng của dung môi lên các tính chất phát quang của mẫu cũng được nghiên cứu.

1. Mở đầu

ZnS là vật liệu bán dẫn thuộc nhóm $A^{II}B^{VI}$ được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu từ lâu bởi những tính chất đặc biệt của nó như: vùng cấm thẳng, năng lượng vùng cấm lớn (ΔE_g = 3,7eV), có khả năng tự kích hoạt và phát quang trong dải rộng từ vùng gần cực tím (UV) đến vùng gần hồng ngoại (IR) [1] và được ứng dụng rộng rãi trong việc chế tạo các linh kiện điện tử, pin mặt trời, thiết bị điện huỳnh quang …[2]

Khi ZnS được pha một lượng nhỏ tạp kim loại thì nó có thể phát ra ánh sáng đặc trưng cho ion tạp pha vào. Khi pha các tạp chất Cu, Al vào tinh thể ZnS thì Cu đóng vai trò là tạp chất axepto còn Al đóng vai trò là các các dono.Người ta cho rằng trong trường tinh thể của 4 ion S^{2-}, Cu^{2+} ($3d^9$) thế vào vị trí của Zn^{2+} ở trạng thái cơ bản bị tách thành hai mức t_2 (ứng với năng lượng cao hơn) và mức e (ứng với năng lượng thấp hơn). Còn đối với các dono Al, trong tinh thể ZnS, ion Al^{3+} tổ hợp cùng với các nút khuyết và sai hỏng riêng của mạng tinh thể hình thành nên các mức dono nông và sâu nằm trong vùng cấm. Dải xanh lục có nguồn gốc từ sự tái hợp của điện tử bị bẫy tại mức dono nông với lỗ khuyết Cu^{2+} tại mức t_2. Dải đỏ là sự tái hợp của điện tử ở mức dono định xứ sâu với lỗ khuyết ở t_2. Những tính chất thú vị của ZnS:Cu,Al hiện đang được ứng dụng rộng rãi trong công nghệ chế tạo màn hình hiển thị hay trong các thiết bị điện huỳnh quang.



Sơ đồ chuyển mức năng lượng của ZnS:Cu,Al.

Trong những năm gần dây, vật liệu ZnS nano tinh thể có nhiều tính chất mới mẻ như hiệu suất phát quang cao gấp nhiều lần và các dải phát quang có những quy luật khác với mẫu khối mở ra khả năng ứng dụng lớn hơn nên ZnS vẫn tiếp tục được nghiên cứu.

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày ảnh hưởng của dung môi, nhiệt độ ủ lên cấu trúc, kích thước hạt và tính chất phát quang của vật liệu ZnS:Cu,Al được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo mẫu bột

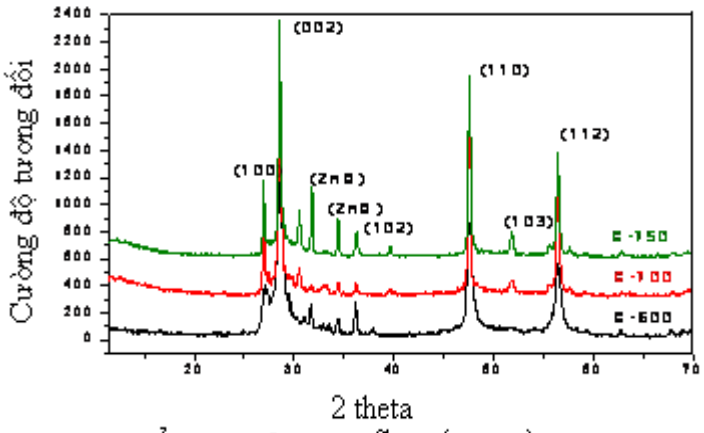
Mẫu bột ZnS:Cu,Al được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa với các hoá chất ban đầu là: $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $AlCl_3$, dung dịch $(NH_4)_2S$ 38%. Nồng độ tạp chất kích hoạt Cu là 0,025% và Al là 0,05%. Dùng các dung môi là ethanol (C_2H_5OH 99%) và formamide (CH_3NO 99,99%) hòa các muối trên theo tỷ phần đã tính toán rồi trộn đều. Tiến hành lọc rửa các kết tủa và sấy ở nhiệt độ 80^0C trong môi trường thổi khí Ar trong 6h. Nung mẫu ở các nhiệt độ khác nhau từ 600 đến 750^0C trong môi trường Ar.

2.2. Các phương pháp khảo sát mẫu

Các mẫu bột được khảo sát cấu trúc bằng giản đồ nhiễu xạ tia X trên máySiemen D5005, khảo sát hình thái bề mặt bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), phổ TG, DSC. Tính chất huỳnh quang của các mẫu được khảo sát bằng phổ huỳnh quang.

3. Kết quả và thảo luận

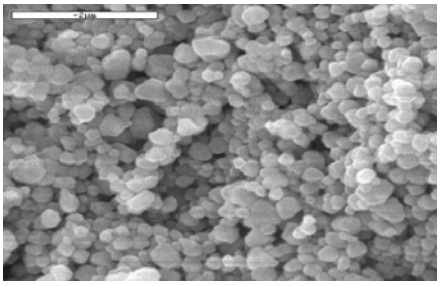
Trên phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu cho thấy bột ZnS:Cu,Al (hình 1), dùng dung môi ethanol ủ ở các nhiệt độ khác nhau từ 600^0C à 750^0C, trong môi trường khí Ar có cấu trúc lục giác Wurtzite 2H và Wurtzite 8H, là một trong những cấu trúc tinh thể đặc trưng của bán dẫn ZnS thường xuất hiện ở nhiệt độ cao. Đối chiếu với thẻ chuẩn, các đỉnh tương ứng với chỉ số Miller sau: (100), (002), (101), (110), (103), (112).Tuy nhiên, ngoài cấu trúc lục giác đặc trưng của ZnS còn xuất hiện cấu trúc Zincite đặc trưng của ZnO. Điều này có thể là do buồng mẫu chưa thật kín hoặc do khí Ar chưa sạch không khử được hết khí oxi nên một phần ZnS bị oxi hóa ở nhiệt độ cao chuyển thành ZnO.



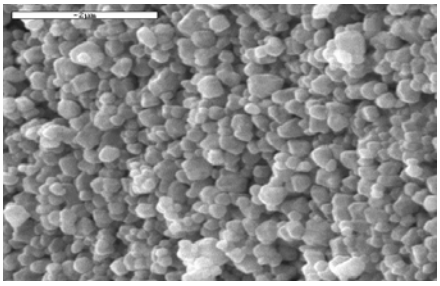
Hình 1: Phổ XRD của các mẫu chế tạo bằng dung môi ethanol

Từ phổ tia X, ta dùng công thức Debye - Scherrer để đánh giá đường kính trung bình của hạt tinh thể; với mẫu nung ở 600^0C $d_{tb} \approx 100$ nm và mẫu nung ở 700^0C $d_{tb} \approx 150$ nm. Kết quả này cho thấy nhiệt độ càng tăng thì mẫu kết tinh tốt và kích thước hạt càng tăng. Ảnh SEM (2a,2b) cho ta hình ảnh hạt khá đồng đều và phù hợp với kết quả tính toán trên.

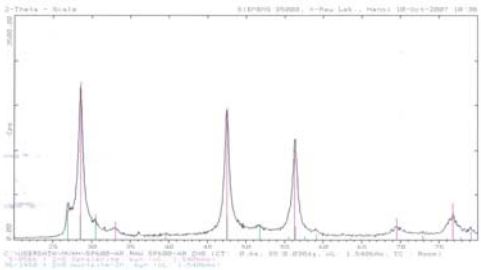
Khi thay dung môi ethanol bằng dung môi formamide, từ phổ XRD của mẫu bột ZnS:Cu,Al ủ tại 600^0C và 700^0C (hình 3a,3b) chúng tôi thấy trong mẫu tồn tại cả hai cấu trúc wurtzite và sphalerite, cấu trúc Zincite đặc trưng của ZnO hình thành rất ít. Kích thước hạt tinh thể tính theo công thức Scherrer với mẫu nung ở 600^0C, $d_{tb} \approx 30$ nm, mẫu nung ở 700^0C, $d_{tb} \approx 50$ nm. Mẫu dùng dung môi formamide có kích thước nhỏ hẳn (giảm gần một nửa) so với mẫu dùng dung môi ethanol, điều này cho thấy dung môi formamide có thể dùng làm chất hãm kích thước hạt. Ta có thể giải thích như sau: khi các vật liệu hình thành, dung môi sẽ bao quanh chúng để ngăn sự tạo khối. Đối với formamide, các hạt tạo thành dễ phân tán trong dung môi, khả năng dung môi bao bọc các hạt tốt hơn do đó khống chế kích thước hạt hiệu quả nhất. Theo các kết quả nghiên cứu khi kích thước hạt giảm tới vài chục nm, vật liệu ZnS có xu thế tồn tại ở pha cấu trúc sphalerite vì vậy trong mẫu tồn tại đồng thời hai cấu trúc của ZnS. Mẫu dùng formamide khi nung ở nhiệt độ cao sự oxi hoá tạo thành ZnO khó xảy ra hơn so với mẫu dùng ethanol, chúng tôi vẫn chưa lí giải được hiện tượng này.



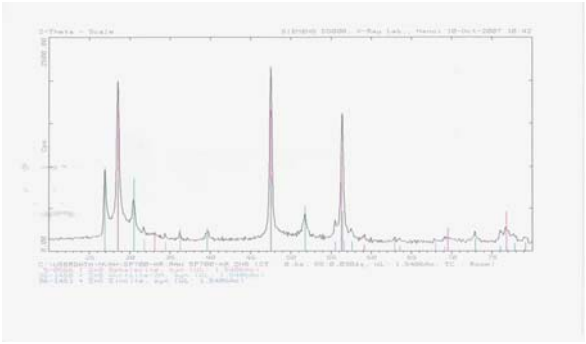
Hình 2a: Anh SEM của mẫu bột ZnS:Cu,Al ủ tại 600^0C.



Hình 2b: Anh SEM của mẫu bột ZnS:Cu,Al ủ tại 700^0C.

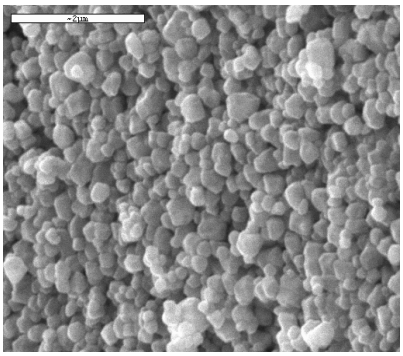


Hình 3a: Phổ XRD của mẫu ZnS:Cu,Al dùng dung môi formamide ủ tại 600^0C

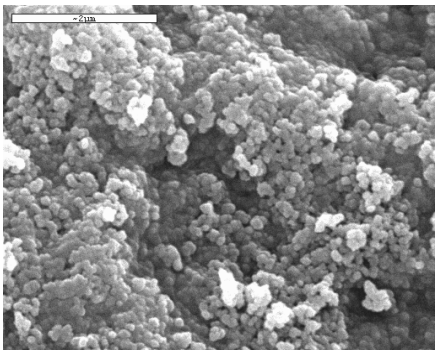


Hình 3b: Phổ XRD của mẫu ZnS:Cu,Al dùng dung môi formamide ủ tại 700^0C.

Kết quả ảnh SEM (hình 4a,4b) một lần nữa cho thấy dung môi formamide khống chế kích thước hạt rất hiệu quả. Hạt ở mẫu ZnS:Cu,Al dùng dung môi formamide ủ tại 700^0C là hình cầu, đồng đều, kích thước hạt cỡ 50 nm.



Hình 4a: ảnh SEM của mẫu ZnS:Cu,Al dùng dung môi ethanol ủ tại 700^0C.

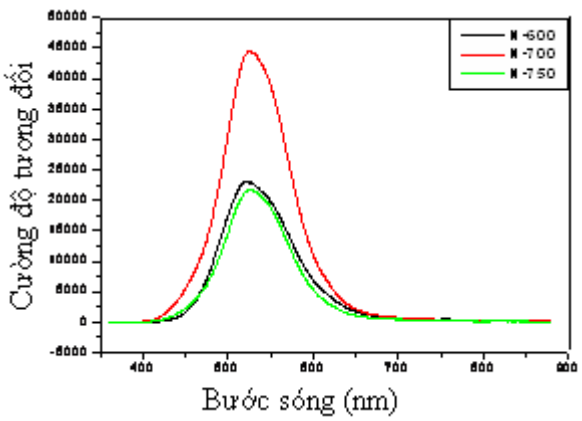


Hình 4b: ảnh SEM của mẫu ZnS:Cu,Al dùng dung môi formamide ủ tại 700^0C.

Với các nghiên cứu gần đây, nhiệt độ chuyển pha giữa sphalerite và wurtzite trong ZnS tinh khiết khoảng 1020^0C nhưng nhiệt độ này sẽ thay đổi, phụ thuộc vào chất pha tạp vào ZnS và môi trường ủ nhiệt. Với nồng độ Cu 0.025% các mẫu bột ZnS: Cu,Al cho nhiệt độ chuyển pha wurzite (tồn tại bền) T_F thấp. Kết quả đo DSC, TG của mẫu dùng dung môi ethanol với tốc độ gia nhiệt là 20^0C /phút trong môi trường Ar (hình 4).

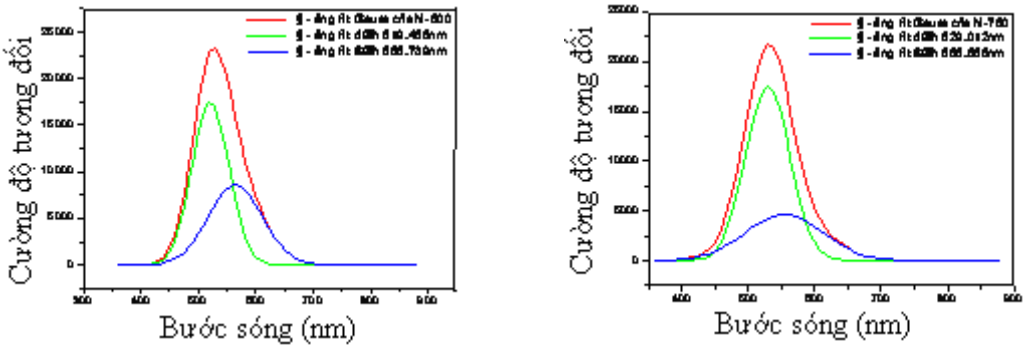
Từ kết quả của phổ DSC, đỉnh thu nhiệt T_{CH} = 559.79^{0}C (tại nhiệt độ này mẫu nhận thêm nhiệt để chuyển từ pha sphalerite sang wurtzite) và đỉnh tỏa nhiệt T_F = 756.97^{0}C (tại nhiệt độ này mẫu hoàn toàn kết tinh tại pha wurtzite). Do đó, chúng tôi đã chọn nhiệt độ ủ cho mẫu từ 600^{0}C → 750^{0}C nếu nhiệt độ dưới 600^{0}C thì mẫu dễ hút ẩm, bảo quản khó và trên 750^{0}C thì kích thước hạt sẽ lớn.

Kết quả đo huỳnh quang của các mẫu bột ZnS:Cu,Al ủ tại các nhiệt độ 600^{0}C, 700^{0}C và 750^{0}C dùng dung môi ethanol được kích thích bởi bức xạ 325 nm, đo tại nhiệt độ phòng với thời gian chiếu sáng là 100 ms được trình bày như hình 5.



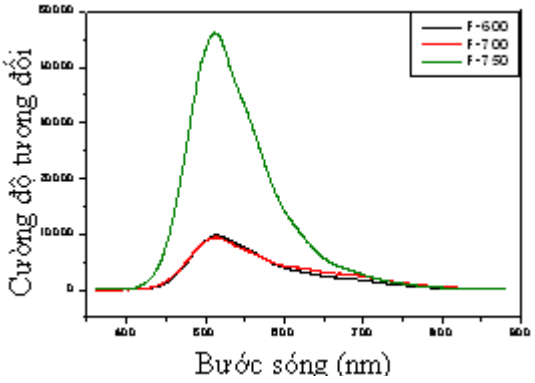
Hình 5: Phổ huỳnh quang của mẫu ZnS:Cu,Al làm bằng dung môi ethanol 600^{0}C, 700^{0}C, 750^{0}C.

Từ phổ huỳnh quang chúng tôi có nhận xét các mẫu đều phát quang mạnh trong vùng khả kiến có bước sóng từ 470 nm - 620 nm thường ứng với các bức xạ xanh da trời, xanh lục và da cam, hình dạng phổ không đối xứng và các đỉnh ứng với nhiệt độ càng cao thì lệch về phía bước sóng đỏ. Nguồn gốc của các bức xạ này là sự chuyển dời dono - axepto được đề cập như trên. Tuy nhiên các mức dono và axepto thực tế đều bị "nhoè" ra không chỉ một hay hai mức mà là một dải các mức nằm gần nhau do đó sẽ có nhiều chuyển dời bức xạ của các cặp dono và axepto. Vì vậy phổ huỳnh quang là một dải rộng bao gồm rất nhiều đỉnh gần như liên tục và mang tính bất đối xứng. Từ những kết quả của các nghiên cứu trước, chúng tôi dự đoán sự bất đối xứng của phổ huỳnh quang có thể là sự chồng chập của hai đỉnh phát quang.

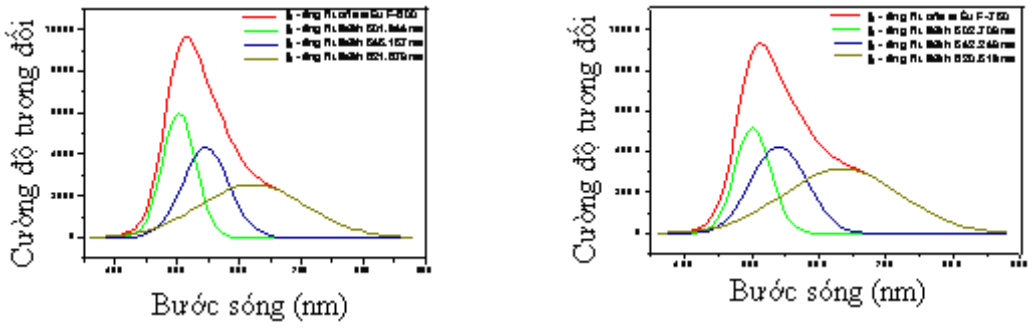


Hình 6: Đường fit theo đường Gaussian các đỉnh phát quang của các mẫu ethanol ủ ở nhiệt độ 600^{0}C, 750^{0}C.

Từ các đường fit (hình 6), ta có thể nhận xét như sau: ánh sáng xanh dịch về phía năng lượng thấp, ánh sáng vàng da cam dịch chuyển về phía năng lượng cao khi nhiệt độ tăng, kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước [4]. Điều này có thể giải thích như sau: khi nhiệt độ ủ tăng thì dải dẫn và bẫy nông dịch chuyển về phía năng lượng thấp, do đó dịch chuyển ứng với ánh sáng xanh sẽ dịch về phía năng lượng thấp. Còn đối với bức xạ vàng da cam, bức xạ này phụ thuộc vào vị trí của các tâm huỳnh quang; khi nhiệt độ tăng, mức dao động mạnh hơn của trạng thái kích thích sẽ bị chiếm nên kết quả là bức xạ vàng da cam sẽ dịch chuyển về phía năng lượng cao [4].

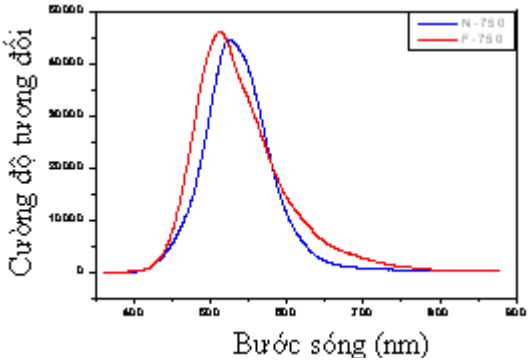


Hình 7: Phổ huỳnh quang của các mẫu lam bằng dung môi forrmamide 600^{o}C, 700^{o}C, 750^{o}C



Hình 8: Đường fit theo đường Gaussian các đỉnh phát quang của các mẫu formamide ủ ở nhiệt độ 600^{0}C, 750^{0}C.

Kết quả đo huỳnh quang của các mẫu bột ZnS:Cu,Al ủ tại các nhiệt độ 600^{0}C, 700^{0}C và 750^{0}C sử dụng dung môi formamide cùng điều kiện như với các mẫu ethanol được trình bày như hình 7.



Hình 9: Phổ huỳnh quang của các mẫu N - 750^{0}C (ethanol) , F - 750^{0}C (formamide).

Các mẫu đều phát quang mạnh trong vùng khả kiến và trải rộng hơn so với hệ mẫu ethanol. Theo kết quả chụp XRD, hệ mẫu dùng dung môi formamide đồng tồn tại 2 cấu trúc sphalerite và wurtzite nên với phổ không đối xứng ta có thể dự đoán đỉnh nhận được là do sự chồng chập của 3 đỉnh ứng với 3 bức xạ: xanh lá cây, vàng da cam và đỏ (thêm một đỉnh do cấu trúc sphalerite tạo thành) [5]. Qua đường fit của các mẫu (hình 8) bức xạ xanh, vàng da cam và đỏ dịch chuyển theo đúng qui luật của hệ mẫu ethanol.

Ngoài ra ta nhận thấy khi nhiệt độ tăng thì cường độ ánh sáng đỏ tăng. Điều này được Shinoya giải thích: ánh sáng đỏ là do sự kết hợp của lỗ trống ở mức sâu S^- và ion Cu^{2+}. Khi nhiệt độ tăng thì nồng độ lỗ trống S^- tăng và sự kết hợp của S^- và Cu^{2+} càng nhiều dẫn đến cường độ ánh sáng tăng.

So sánh sự phát quang các mẫu ủ ở nhiệt độ 750^{0}C trong môi trường khí Ar nhưng sử dụng hai dung môi ethanol và formamide như hình 9.

Ta thấy mẫu F-750 có vùng phát quang rộng hơn so với mẫu N-750, xu hướng mở rộng về phía bước sóng dài. Phổ huỳnh quang của mẫu F -750 có sự bất đối xứng hơn so với mẫu N-750, vì trong mẫu F-750 tồn tại 2 cấu trúc sphalerite và wurtzite do đó trong phổ huỳnh quang sẽ tồn tại nhiều đỉnh hơn mẫu N-750. Đỉnh bức xạ đỏ là do sự chuyển dời tương đối từ $V_S \rightarrow$ dải hoá trị hoặc tổ hợp dono - axepto (D - A) từ $V_S \rightarrow V_{Zn}$ [5].

Mặt khác ta thấy cường độ phát quang của mẫu F-750 mạnh hơn nhiều so với mẫu N-750; điều này có thể do kích thước hạt trong mẫu F-750 nhỏ hơn N-750 nên sự phát quang mạnh hơn [6, 7, 8, 9].

4. Kết luận

Bột huỳnh quang ZnS:Cu,Al đã được chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Mẫu cho pha cấu trúc và cường độ phát quang tốt nhất là mẫu dùng dung môi formamide và ủ tại nhiệt độ 750^0C, phát huỳnh quang tốt ở vùng bước sóng 410-590 nm và có thể được dùng làm vật liệu nền để phục vụ các nghiên cứu tiếp sau.

Lời cảm ơn: *Các tác giả chân thành cảm ơn trường ĐHSP Hà nội, Trường ĐHSP Đồng tháp và các đồng nghiệp đã tạo điều kiện thuận lợi cho việc tiến hành nghiên cứu này.*

Tài liệu tham khảo

1. Agreeth A.Bol, Joke Ferwerda, Jaap A.Bergwerff, Andries MeijerinK (2002), *Luminescence of nanocrystalline ZnS:Cu^{2+}*, Luminescence 99, pp 325-334
2. Tadao Sugimato, Sixin Wu, Hiroyuki Itoh, Takashi Kojima (2003), *Well-defined fluorescent particles of ZnS:Cu(I) preparation and effects of annealing*, Journal of Collid and Interface Science 257, pp 47-55.
3. Mingwen Wang, Lingdong Sun, Xuefeng Fu, Chunsheng Liao, Chunhua Yan (2000), *Synthesis and optical properties of ZnS:Cu(II) nanoparticles*, Solid State Communications 115, pp 493-496.
4. Lai Qui, (2003), *Synthesis and characterization of ZnS:Cu,Al phosphor prepared by a chemical solution method*, Journal of Luminescence 104, pp 261-266.
5. J.C.Lee, D.H.Park (2003), *Self defects properties of ZnS with sintering temperature*, Materials Letters 57, pp 2872-2878.
6. Duong Ngoc Huyen, Nguyen Truong Luyen (2006), *Effect of concentration of Cu doping on cubic – hexagonal transition in ZnS*, Proceedings of the 1st IWOFM – 3rd IWONN Conference, Ha Long, pp 635-637.
7. Đỗ Thị Sâm, Nguyễn Minh Thủy, Nguyễn Thế Khôi (2006), *Chế tạo và nghiên cứu tính chất của vật liệu ZnS:Cu,Al*, Báo cáo hội nghị quang học quang phổ toàn quốc lần thứ IV, Cần Thơ.
8. Xiaobo Zhang, Hongwei Song, Lixin Yu, Tie Wang, Xingguang Ren, Xianggui Kong, Yuhua Xie, Xiaojun Wang (2006), *Surface states and its influence on luminescence in ZnS nanocrystallite*, Journal of Luminescence 118, pp 251-256.
9. A. Ishizumi, C.W.White, Y.Kanemitsu (2005), *Photoluminescence properties of impurity - doped ZnS nanocrystals fabricated by sequential ion implantation*, Physica 26, pp 24-27.

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO BỘT PHÁT QUANG $Zn_{1-x}Al_xS$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP GỐM VÀ KHẢO SÁT MỘT SỐ TÍNH CHẤT QUANG CỦA CHÚNG

Phạm Văn Bền, Phan Trọng Tuệ, Nguyễn Thị Thanh

Khoa Vật lý,Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà nội

Tóm tắt: Các bột phát quang $Zn_{1-x}Al_xS$ ($0 \le x \le 10$ mol%) được chế tạo bằng phương pháp gốm với nhiệt độ nung từ 700°C đến 1100°C. Ảnh SEM cho thấy các hạt pthân bố đồng đều, kích thước hạt vào khoảng 8 μm. Phổ phát quang của chúng phụ thuộc vào bước sóng kích thích. Khi kích thích bằng các bước sóng 325 nm của laser He-Cd và 337 nm của laser N_2, trong phổ phát quang của $Zn_{1-x}Al_xS$ ở 300 K xuất hiện một dải rộng có cường độ lớn với cực đại tương ứng ở khoảng 467 nm và 440 nm. Dải 467 nm là do sự dịch chuyển bức xạ của các điện tử tự do ở vùng dẫn xuống các mức acceptor trong đó acceptor là các nút khuyết của Zn liên kết với Al [V_{Zn}-Al]; còn dải 440 nm đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của các cặp donor-acceptor trong đó donor là Al, còn acceptor là các nút khuyết của Zn liên kết với Cl [V_{Zn}-Cl]. Ảnh hưởng của nồng độ Al, nhiệt độ nung, thời gian nung và mật độ công suất kích thích… lên cấu trúc tinh thể, phổ phát quang của $Zn_{1-x}Al_xS$ cũng được nghiên cứu.

1. Giới thiệu

ZnS là hợp chất bán dẫn vùng cấm rộng (E_g = 3.67 eV ở 300 K) được ứng dụng nhiều trong các dụng cụ quang điện tử, các thiết bị hiển thị… Trong vùng nhìn thấy, phổ phát quang của ZnS ở 300 K gồm hai dải cơ bản: dải màu xanh lam ở khoảng 460 - 480 nm và dải xanh lá cây ở khoảng 520 - 540 nm. Các dải phát quang này đặc trưng cho các nút khuyết của Zn liên kết với Cl [V_{Zn} – Cl] hoặc Al [V_{Zn}-Al] và một số tạp chất không kiểm tra được trong ZnS [1,2].

Phổ phát quang của ZnS pha Al gồm các dải: SAL ở 370 nm, IB ở 425 - 428 nm và SA ở 460 - 474 nm. Dải SAL đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của exciton liên kết trên các tâm cách ly điện hoặc của các điện tử - lỗ trống của các cặp donor nông và tâm cách ly điện. Dải IB và SA đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của các điện tử ở vùng dẫn với các lỗ trống ở mức acceptor và của các cặp donor – acceptor liên quan đến Cl, Al và các nút khuyết của Zn liên kết với Cl [V_{Zn} – Cl] hoặc Al [V_{Zn} – Al] [3,5].

Khi tăng nồng độ Al, cường độ dải SA tăng dần, đạt cực đại rồi sau đó giảm dần. Các ion Al^{3+} nằm lơ lửng trong mạng tinh thể ZnS đóng vai trò như các donor, còn Al liên kết với nút khuyết của Zn [V_{Zn}-Al] đóng vai trò như các acceptor tạo ra các bẫy bắt điện tử. Vì thế khi pha tạp Al với nồng độ thích hợp sẽ làm tăng hiệu suất phát quang của ZnS do tăng xác suất tái hợp DAP [6]. Trong công trình này, bằng phương pháp gốm chúng tôi đã chủ động pha tạp Al vào ZnS với các nồng độ khác nhau và nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Al, nhiệt độ,thời gian nung đến phổ phát quang của ZnS, từ đó làm sáng tỏ thêm một vài cơ chế tái hợp bức xạ trong ZnS:Al.

2. Quy trình chế tạo mẫu và thiết bị thực nghiệm

2.1. Quy trình chế tạo $Zn_{1-x}Al_xS$ (ZnS:Al) bằng phương pháp gốm

Các mẫu $Zn_{1-x}Al_xS$ ($0 \le x \le$ 10 mol%) được chế tạo bằng phương pháp gốm trong không khí, trong đó Al được đưa vào ZnS dưới dạng muối $AlCl_3.6H_2O$ theo quy trình như sau: đầu tiên sấy khô ZnS với thời gian 30 phút trong lò sấy chân không (khoảng 80°C), sau đó cân, trộn $AlCl_3.6H_2O$ với ZnS theo các nồng độ x = 0; 0.3; 0.7; 1.0; 1.5; 2.2; 8.0; 10 mol%. Tiếp theo, hỗn hợp được nghiền trong 4 giờ rồi được nung ở nhiệt độ từ 700°C đến 1100°C, trong thời gian từ 5 phút đến 30 phút và để nguội tự nhiên.

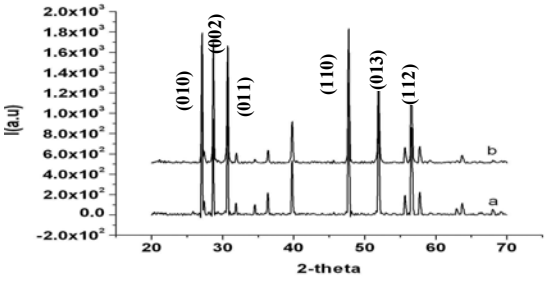
2.2. Thiết bị thực nghiệm

Phép phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu được thực hiện trên máy D8 Advance Bruker dùng bức xạ CuKα (λ = 1.5046 A^o, 2θ =10^o-70^o). Kích thước hạt tinh thể và phổ tán sắc năng lượng (EDS) của các mẫu bột được ghi trên máy JEOL5410-VL. Phổ phát quang (PL) ghi tại 300 K trên phổ kế Acton SpectraPro 2300i dùng bước sóng kích thích 325 nm của laser He-Cd. Phổ kích thích phát quang được ghi trên phổ kế Jobin-Yvon Fluorolog FL3-22 dùng bức xạ liên tục của đèn xenon 450W.

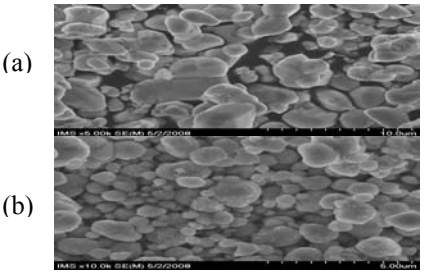
3. Kết quả và biện luận

3.1. Cấu trúc tinh thể, ảnh SEM và phổ EDS của ZnS:Al

Giản đồ XRD của ZnS (hình 1a) cho thấy mẫu kết tinh ở dạng đa tinh thể, chủ yếu có cấu trúc lục giác Wurtzite 2-H ứng với nhóm không gian P_63mc và các hằng số mạng $a = b$ = 3.81 A^o, c = 6.23 A^o. Các mặt phản xạ chính là: (010), (002), (011), (110), (013) và (112).



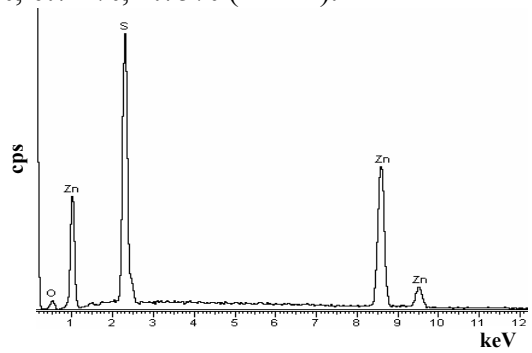
H.1. Giản đồ XRD của ZnS (a) và ZnS:Al (x = 1.5 mol%) (b) nung ở 900°C trong 15 phút



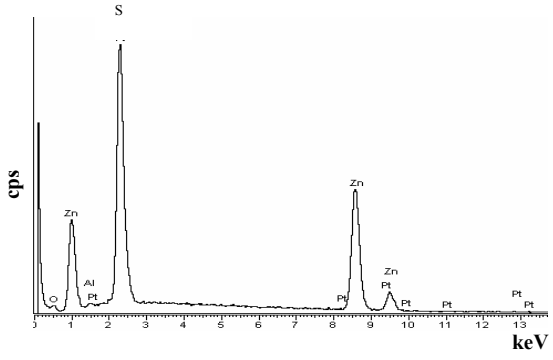
H.2. Ảnh SEM của ZnS (a) và ZnS:Al (x = 1.5 mol%) (b) nung ở 900^0 C trong 15 phút

Khi pha Al vào ZnS (x = 1.5 mol%) (hình 1b) hằng số mạng a, b hầu như không đổi nhưng hằng số mạng c bị giảm ($c \approx 6.21A^o$). Điều này chứng tỏ Al đã có ảnh hưởng lên cấu trúc tinh thể của ZnS. Các ion Al^{3+} có thể đã thay thế vị trí của các ion Zn^{2+} trong mạng tinh thể ZnS. Hằng số mạng bị giảm đi là do bán kính của ion Al^{3+} (0.54 A^o) nhỏ hơn bán kính ion Zn^{2+} (0.74 A^o).

Hình 2 là ảnh SEM của ZnS và ZnS:Al (x = 1.5 mol%) nung ở 900^0 C trong 15 phút. Các hạt có kích thước trung bình khoảng 8 μm và phân bố tương đối đồng đều. Phổ EDS của ZnS, ZnS:Al (x = 1.5 mol %) nung tại 900^o trong 15 phút cho thấy trong ZnS xuất hiện các vạch đặc trưng cho các nguyên tố Zn, S, O (hình 3) còn trong ZnS:Al còn xuất hiện thêm vạch đặc trưng cho Al với tỷ lệ phần trăm nguyên tử các nguyên tố Zn, S, Al, O tương ứng là 48.76 %, 45.78 %, 0.71 %, 4.75% (hình 4).



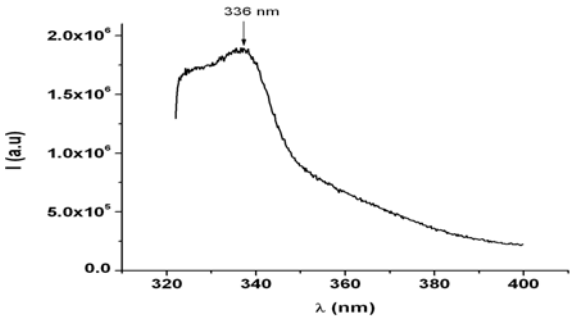
H.3. Phổ EDS của ZnS nung ở 900^0C trong 15 phút



H.4. Phổ EDS của với ZnS:Al (x = 1.5 mol%) nung ở 900^0 trong 15 phút

3.2. Phổ kích thích phát quang của ZnS:Al

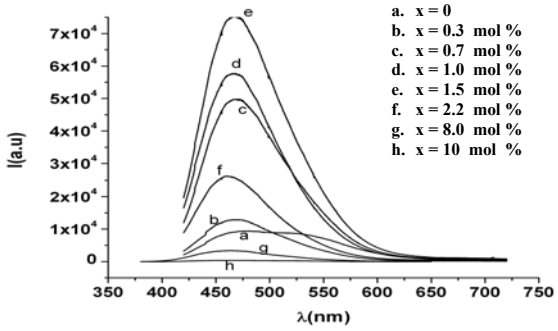
Hình 5 là phổ kích thích phát quang của ZnS:Al (x = 1.5 mol%) ở 300 K lấy tại 512 nm khi quét bước sóng từ 320 nm đến 400 nm. Phổ kích thích này xuất hiện một đỉnh ở 336 nm (3.687 eV), giá trị này phù hợp với độ rộng vùng cấm của ZnS (3.670 eV ở 300 K). Vì thế chúng tôi cho rằng đỉnh ở 336 nm đặc trưng cho sự hấp thụ vùng - vùng của ZnS[2].



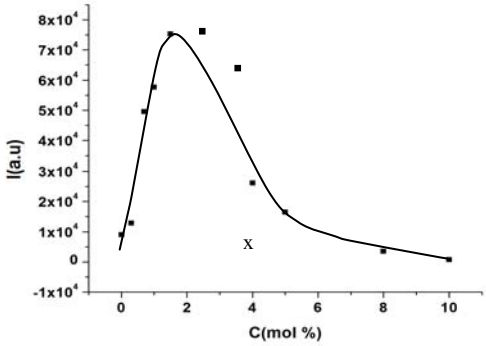
H.5. Phổ kích thích phát quang đám 512 nm của ZnS:Al (x =1.5 mol%) ở 300K

3.3. Phổ phát quang của ZnS:Al

a. Sự phụ thuộc phổ phát quang của ZnS:Al vào nồng độ Al



H.6. Phổ phát quang của ZnS:Al ở 300 K với nồng độ Al thay đổi: 0 ≤ x ≤ 10 mol%



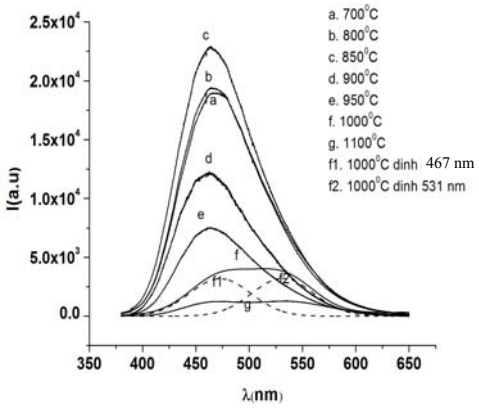
H.7. Sự phụ thuộc của cường độ đỉnh 467nm vào nồng đô Al

Hình 6 là phổ phát quang của ZnS:Al (0 ≤ x ≤ 10 mol%) ở 300 K được nung ở 900^0 C trong 15 phút khi kích thích bằng bức xạ ở bước sóng 325 nm của laser He-Cd. Trong phổ phát quang của ZnS (hình 6a) xuất hiện hai dải rộng: dải màu xanh lam ở khoảng 467 nm và dải màu xanh lá cây ở khoảng 533 nm có cường độ gần bằng nhau, chúng không hiện rõ thành đỉnh và bị hòa vào nhau thành một dải rộng. Hai dải này đặc trưng cho các nút khuyết của Zn liên kết với Al [V_{Zn} – Al] hoặc Cl [V_{Zn}-Cl] và một số tạp chất trong ZnS như Cu,…[1,2].

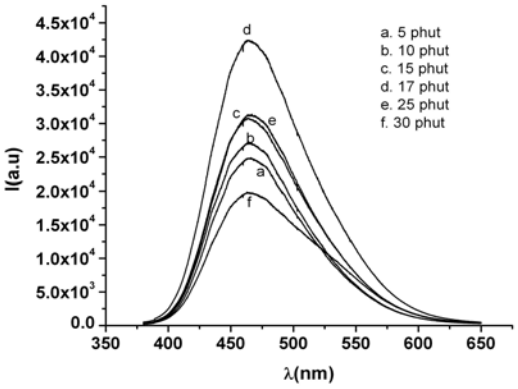
Khi pha tạp Al vào ZnS với nồng độ x = 0.3 mol% trong phổ phát quang của ZnS:Al vẫn tồn tại hai dải trên (hình 6b). Tuy nhiên, dải 467 nm có cường độ lớn hơn và hiện rõ thành đỉnh. Khi tăng nồng độ Al đến 10 mol %, cường độ dải này cũng tăng dần, đạt cực đại tại x = 1.5 mol% (hình 6e) nhưng vị trí của nó không thay đổi. Điều này chứng tỏ dải 467 nm liên quan đến Al, còn dải 533 nm liên quan đến tạp nào đó có trong ZnS. Ở đây, Al liên kết với nút khuyết của Zn [V_{Zn}-Al] đóng vai trò là tâm acceptor sâu trong cơ chế tái hợp bức xạ của dải 467 nm.Vì thế khi tăng nồng độ Al thì số tâm acceptor cũng tăng, làm cho xác suất tái hợp điện tử từ vùng dẫn xuống các mức acceptor này cũng tăng lên, dẫn đến cường độ phát quang của dải 467 nm tăng lên. Khi tiếp tục tăng nồng độ Al (x > 1.5 mol%) cường độ dải 467 nm giảm đi (hình 6e,f,g,h) nhưng vị trí của nó vẫn không thay đổi. Đây chính là hiện tượng tắt phát quang vì nồng độ mà nguyên nhân là khi nồng độ Al lớn có thể xảy ra tương tác giữa các ion Al^{3+} với các ion của mạng tinh thể hoặc giữa các ion Al^{3+} với nhau làm xác suất tái hợp không bức xạ tăng lên, dẫn đến giảm cường độ của dải này [6]. Sự phụ thuộc cường độ của dải 467 nm vào nồng độ Al được dẫn ra ở hình 7.

b. Sự phụ thuộc phổ phát quang của ZnS:Al vào nhiệt độ nung, thời gian nung, mật độ công suất kích thích và thời gian trễ

Hình 8 là phổ phát quang của ZnS:Al (x = 1.5 mol%) ở 300 K được nung ở các nhiệt độ khác nhau (700÷1100^{o}C) trong khoảng thời gian 15 phút khi được kích thích bằng bức xạ của laser He-Cd ở bước sóng 325 nm. Phổ phát quang này xuất hiện một dải rộng từ 400 nm đến 580 nm phân bố không theo đối xứng Gauss. Dải phát quang này thực chất là sự chồng chập của hai dải. Dùng phần mềm tách phổ *Peakfit* cho mẫu ZnS:Al nung ở T = 1000^{o}C chúng tôi xác định được vị trí của hai dải này tương ứng ở khoảng 467 nm và 531 nm (hình 8f1, f2). Dải phát quang xanh lá cây ở 531 nm liên quan đến tạp Cu trong ZnS [1,2]. Khi tăng nhiệt độ nung từ 700^{o}C đến 1100^{o}C ta thấy cường độ dải 467 nm tăng dần và đạt cực đại ở T = 850^{o}C sau đó giảm dần.



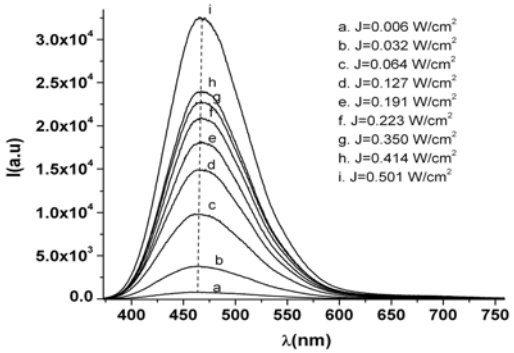
H.8. Phổ phát quang của ZnS:Al (x = 1.5 mol %) ở 300K nung từ 700^{o}C đến 1100^{o}C.



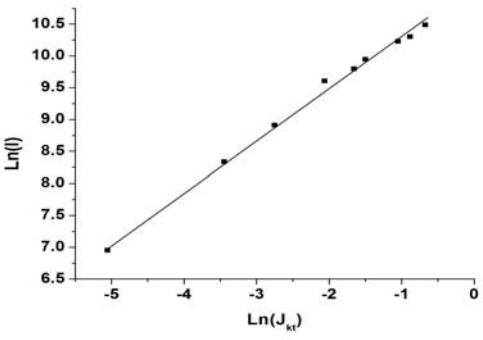
H.9. Phổ phát quang của ZnS:Al (x = 1.5 mol%) ở 300 K nung ở 900^{0}C với thời gian nung t = 5 – 30 phút

Hình 9 là phổ phát quang của ZnS:Al với x = 1.5 mol% ở 300 K được nung ở 900^{o}C trong khoảng thời gian từ 5 phút đến 30 phút khi kích thích bằng bức xạ của laser He-Cd ở bước sóng 325 nm. Trong phổ phát quang này chủ yếu xuất hiện dải xanh lam ở 467 nm. Khi tăng thời gian nung mẫu, cường độ dải xanh lam tăng dần và đạt cực đại tại t = 17 phút sau đó giảm dần khi tiếp tục tăng thời gian nung đến 30 phút.

Khi tăng nhiệt độ và thời gian nung mẫu, xác suất các ion Al^{3+} thay thế các ion Zn^{2+} trong mạng tinh thể ZnS tăng, do đó cường độ của dải xanh lam tăng. Khi nhiệt độ và thời gian nung mẫu lớn có thể dẫn tới sự tương tác giữa các ion Al^{3+} với nhau và với các ion của mạng tinh thể nền dẫn đến sự xáo trộn trong cấu trúc tinh thể của ZnS và làm giảm cường độ phát quang của dải này [6].



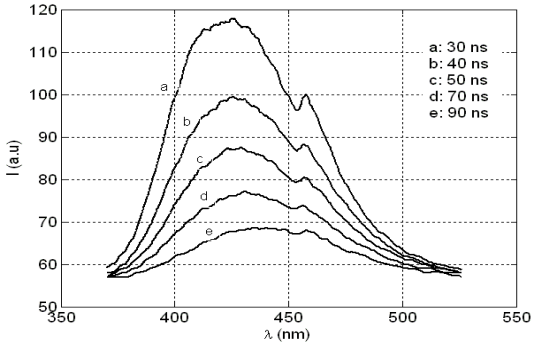
H.10. Phổ phát quang của ZnS:Al (x = 1.5 mol%) ở 300 K với các mật độ công suất kích khác nhau của laser He-Cd.



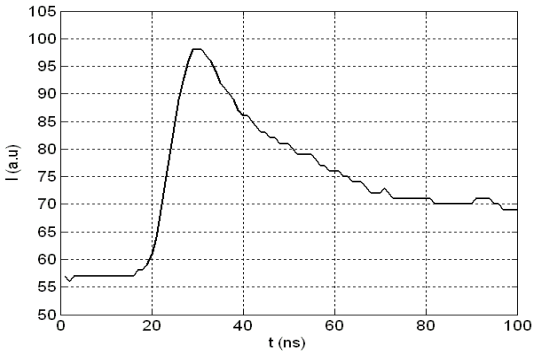
H.11. Sự phụ thuộc ln (I) của đám 467 nm vào ln (J_{kt}) khi thay đổi mật độ công suất kích thích

Để nghiên cứu kĩ hơn bản chất các cơ chế phát quang trong ZnS:Al, chúng tôi tiến hành khảo sát phổ phát quang của ZnS:Al (x = 1.5 mol%) theo mật độ công suất kích thích và thời gian trễ. Hình 10 là phổ phát quang của ZnS:Al(x = 1.5 mol%) ở 300 K được nung ở 900^{o}C trong 15 phút với những mật độ công suất kích thích khác nhau của laser He-Cd. Khi tăng mật độ công suất kích thích J_{kt} từ 0.006 W/cm^2 đến 0.501 W/cm^2 thì vị trí của dải 467 nm này hầu như không thay đổi nhưng cường độ của nó tăng lên theo quy luật $I_{hq} = A.J_{kt}$ (hình 11).

Hình 12 là phổ phát quang phân giải theo thời gian của ZnS:Al (x = 1.5 mol%) với các thời gian trễ 30, 40, 50, 70 và 90 ns khi kích thích bằng bức xạ 337 nm của laser N_2 với độ rộng xung là 6 ns và tần số lặp lại là 10 Hz. Phổ này gồm hai dải cơ bản: dải rộng ở khoảng 425 - 440 nm và dải hẹp ở khoảng 460 nm. Khi tăng thời gian trễ từ 30 ns đến 90 ns, vị trí của đỉnh của dải rộng dịch về phía sóng dài từ 425 nm đến 440 nm (khoảng 77 eV) và cường độ của dải này giảm dần. Đây chính là đặc trưng điển hình của tái hợp donor-acceptor. Khi thời gian trễ nhỏ, các cặp donor-acceptor ở gần với thời gian sống ngắn tái hợp trước. Khi tăng thời gian trễ các cặp donor-acceptor ở xa với thời gian sống dài tái hợp sau và xác suất tái hợp giảm dần vì thế đỉnh của dải bị dịch chuyển về phía năng lượng thấp và cường độ của dải này bị giảm. Với những đặc điểm trên có thể xem rằng dải phát quang ở 425 - 440 nm là do sự tái hợp bức xạ của các cặp donor – acceptor, trong đó donor là Al , còn acceptor là các nút khuyết của Zn liên kết với Cl [V_{Zn} – Cl] hoặc Al [V_{Zn} – Al] [5]. Với dải hẹp ở 467 nm, khi tăng thời gian trễ, cường độ của dải cũng bị giảm dần nhưng vị trí đỉnh của nó hầu như không thay đổi. Vì thế chúng tôi cho rằng dải phát quang ở 467 nm đặc trưng cho hồi phục bức xạ của các điện tử từ vùng dẫn xuống mức acceptor sâu tạo bởi các nút khuyết của Zn liên kết với Al [V_{Zn}-Al] [6]. Thời gian sống của các điện tử tự do trên vùng dẫn khoảng 48 ns được xác định từ đường cong tắt phát quang của dải 467 nm (hình 13). Kết quả này cũng phù hợp với các công trình đã được công bố [7].



H.12. Phổ phát quang phân giải theo thời gian của ZnS:Al (x = 1.5 mol%) ở 300 K



H.13. Đường cong tắt dần phát quang của dải 467 nm của ZnS:Al (x= 1.5 mol%) ở

4. Kết luận

Bằng phương pháp gốm chúng tôi đã thành công trong việc chủ động pha tạp Al vào ZnS ($0 \le x \le 10$ mol%) với nhiệt độ nung từ 700^{0}C đến 1100^{0}C và thời gian nung từ 5 phút đến 30 phút trong không khí. Kết quả cho thấy với nồng độ 1.5%mol, thời gian nung 17 phút và nhiệt độ nung 850^{o}C cường độ dải 467 nm đạt giá trị cực đại. Các mẫu kết tinh ở dạng cấu trúc lục giác wurtzite-2H, nhóm pha P_63mc. Phổ phát quang của các mẫu này chủ yếu xuất hiện hai dải: dải 440 nm đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của các cặp donor-acceptor, trong đó donor là Al, còn acceptor là các nút khuyết của Zn liên kết với Al [V_{Zn} – Al] hoặc Cl [V_{Zn}-Cl]; dải 467 nm là do sự tái hợp bức xạ của các điện tử tự do từ vùng dẫn với lỗ trống ở acceptor sâu là các nút khuyết của Zn liên kết với Al [V_{Zn} – Al]. Al pha tạp nằm lơ lửng giữa các nút mạng tinh thể đã tạo ra những mức năng lượng xác định trong vùng cấm của ZnS và đóng vai trò như các tâm donor làm tăng hiệu suất phát quang của ZnS.

***Lời cảm ơn**: Chúng tôi xin chân thành cám ơn đề tài QG.07.45 đã hỗ trợ kinh phí thực hiện bài báo này.*

Tài liệu tham khảo

1. L. Brus, *J. Phys. Chem*., **90** (1986) 2555
2. J. Tanaka *et al*., *Jpn. J. Appl. Phys*., **15** (1976) 2359
3. H. Y. Lu, S. Y. Chu, S .S. Tan, *J. Cryst. Growth*, **269** (2004) 385
4. W. G. Becker, A. J. Bard, *J. Phys. Chem*., **87** (1983) 4888
5. T. Yasuda, K. Hara, H. Kukimoto, *J. Cryst. Growth*, **77** (1986) 485
6. P. Prathapetal *et al* (2008), *Solid State Science,* In press
7. Y. Hattori, T. Isobe, H. Takahashi, S. Itoh, *J. Lumin,* **113** (2005) 69-78

CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT PHỔ HUỲNH QUANG CỦA CHẤM LƯỢNG TỬ CdSe

Khổng Cát Cương[a], Trịnh Đức Thiện[a], Phạm Văn Hải[a], Nguyễn Phi Hùng[a], Bùi Thị Phương Thanh[a], Nguyễn Văn Hùng[a], Phạm Thu Nga[b], Vũ Đức Chính[b], Vũ Thị Hồng Hạnh[b]

[a)] Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[b)] Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Tóm tắt: Trong báo cáo này, chấm lượng tử CdSe được tổng hợp từ tiền chất trioctylphosphine oxide cadmium (TOPOCd) và trioctylphosphine selenide (TOPSe) trong dung môi trioctylphosphin oxide- hexadecyamine (TOPO-HAD) ở nhiệt độ cao. Các mẫu được lấy tương ứng với thời gian phát triển từ 1, 5, 10 và 15 phút. Phổ huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe chỉ ra thời gian phát triển hạt ảnh hưởng của đến sự dịch đỉnh phát xạ. Sự dịch đỉnh càng lớn khi thời gian phát triển của mẫu tăng lên. Kích thước của chấm lượng tử CdSe được xác định bởi công thức Brus dựa trên phổ hấp thụ thu được từ thực nghiệm. Kích thước của chấm lượng tử CdSe trong khoảng từ 2,5 nm đến 3,1 nm tương ứng với thời gian nuôi mẫu thay đổi từ 1 phút đến 15 phút.

1. Mở đầu

Chấm lượng tử (QDs) là các nano tinh thể có kích thước bị giới hạn ba chiều, kích thước của chúng dưới 10 nm ($<10^{-8}$m). Các electron và lỗ trống bị giam giữ trong chấm lượng tử bán dẫn làm cho năng lượng của chúng trong các vùng được phép bị lượng tử hóa tách thành các mức năng lượng riêng biệt. Hiệu ứng giam giữ lượng tử dẫn đến một số tính chất của chấm lượng tử khác với vật liệu khối. Tính chất quang học của chấm lượng tử bán dẫn được nghiên cứu nhiều nhất là phổ huỳnh quang phụ thuộc kích thước; kích thước giảm, đỉnh huỳnh quang dịch chuyển về phía sóng ngắn.

Những chấm lượng tử được tập trung nghiên cứu là các hợp chất thuộc nhóm A_2B_6 như CdSe, ZnS, CdTe … Trong số các hợp chất đó, các nghiên cứu cho thấy CdSe phát huỳnh quang rất mạnh, ngoài ra khi được bọc thêm lớp vỏ ZnS tính chất phát quang được tăng cường. Kích thước của chấm lượng tử phụ thuộc vào nhiều yếu tố như tỉ lệ giữa các tiền chất Cd:Se, nhiệt độ môi trường, thời gian nuôi tinh thể.

Trong báo cáo này, chấm lượng tử CdSe được chế tạo bằng phương pháp phân hủy các tiền chất hữu cơ kim loại mà đã được M.G. Bawendi [1] đề xuất. Các mẫu khảo sát có thời gian mọc tinh thể khác nhau. Các mẫu dung dịch sau chế tạo được đo phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang trên hệ đo được xây dựng ở khoa Vật lí Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Sự dịch đỉnh huỳnh quang và đỉnh hấp thụ về phía sóng ngắn của các mẫu phụ thuộc vào kích thước chấm lượng tử. Dựa trên mối liên hệ giữa kích thước trung bình của hạt và bước sóng tại đỉnh hấp thụ exciton thứ nhất của phổ hấp thụ, kích thước trung bình của chấm lượng tử CdSe đã được xác định.

2. Thực nghiệm

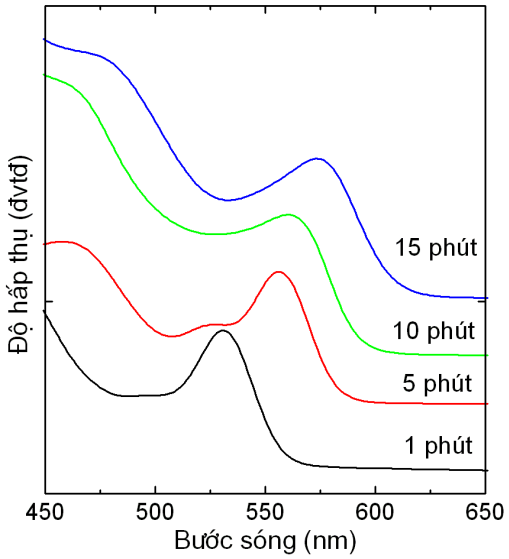
Chế tạo chấm lượng tử CdSe: Để hình thành chấm lượng tử CdSe cần phải tạo ra các ion Cd^{2+} và Se^{2-} và tạo môi trường cho các ion này liên kết với nhau. Muối cadmium acetate $Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$ được hòa tan vào trong trioctylphosphine oxide $C_{24}H_{51}OP$ (TOPO), hỗn hợp được cho vào bình kín sục khí N_2 đun tới nhiệt độ 80^0C thì thu được tiền chất TOPOCd. Bột selen (Se) cùng với trioctylphosphine $C_{24}H_{51}P$ (TOP) cũng được hòa trộn ở nhiệt đô 80^0C như trên để nhận được tiền chất TOPSe. Các tiền chất hữu cơ kim loại TOPSe và TOPOCd được tiêm vào môi trường chế tạo chấm lượng tử là chất hữu cơ có khối lượng phân tử lớn TOPO-HAD (hexadecyamine $C_{16}H_{35}N$) đặt trong bình cầu sục khí N_2 được đun tới nhiệt độ 300^0C. Trong môi

trường này tiền chất bị phân hủy giải phóng các ion Cd^{2+} và Se^{2-}. Các ion này va chạm và kết hợp với nhau tạo thành các mầm tinh thể ban đầu. Theo thời gian, các mầm tinh thể tạo thành các chấm lượng tử và kích thước lớn dần lên. Các mẫu được chế tạo với thời gian tạo mầm trong 1 phút, 5 phút, 10 phút, 15 phút sau đó cho nguội nhanh về nhiệt độ phòng. Với thời gian nuôi tinh thể khác nhau, các mẫu có màu khác nhau, nghĩa là kích thước chấm lượng tử của các mẫu khác nhau.

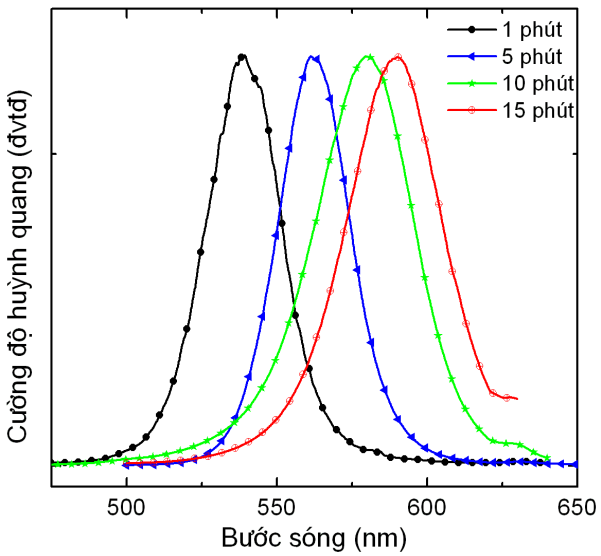
Phổ hấp thụ của các mẫu dung dịch được khảo sát trên thiết bị Jasco 670, phổ huỳnh quang được đo trên hệ quang học đa năng được lắp ráp tại Bộ môn Vật lí Chất rắn Khoa Vật lí – Trường đại học Sư phạm Hà Nội. Nguồn kích thích sử dụng laser He-Cd KR 1801C hãng KIMMON KOHA (Japan) phát bức xạ 325 nm công suất cực đại 200mW, hệ tán sắc là phổ kế Model 9490 hãng SCIENCETECH (Canada) với cách tử nhiễu xạ 1200 vạch/mm vùng phổ phân tích từ 180 nm đến 50 μm, đầu thu dùng ống nhân quang điện KA 5134 hãng Hamamatsu (Japan).

3. Kết quả và thảo luận

CdSe là bán dẫn loại n, ở nhiệt độ phòng (~ 300 K) độ rộng vùng cấm là 1,74 Ev. Bức xạ huỳnh quang của CdSe dạng khối ứng có bước sóng vào khoảng 700 nm. Những mẫu dung dịch sau chế tạo được kích thích bằng đèn tử ngoại, chúng phát ra ánh sáng có màu từ xanh thẫm, xanh da trời, vàng tới da cam tương ứng với thời gian nuôi tinh thể kéo dài hơn. Nhìn màu sắc của các dung dịch có thể nhận định rằng các chấm lượng tử bán dẫn đã được hình thành và phân tán trong dung dịch.



Hình 1. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe



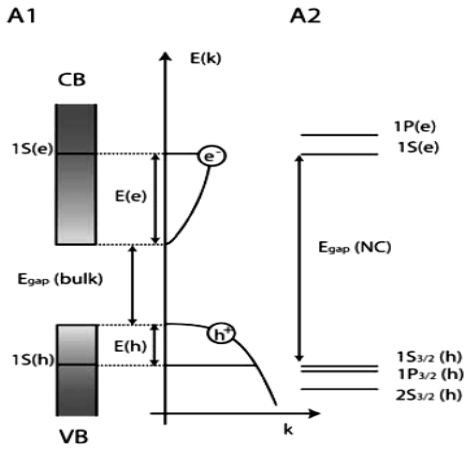
Hình 2. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe

Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe mà các tinh thể mọc theo các thời gian khác nhau (hình 1) cho thấy rằng bờ hấp thụ của các mẫu dịch chuyển về phía sóng dài (530, 557, 561 và 574 nm) tương ứng với thời gian nuôi tinh thể tăng. Phổ huỳnh quang (hình 2) của các chấm lượng tử đều dịch chuyển về phía sóng dài (539, 562, 579 và 589 nm) tương ứng với độ dịch Stokes là 9, 5, 18, 15 nm so với phổ hấp thụ. Các kết quả này hoàn toàn phù hợp với định luật cơ bản về mối quan hệ giữa phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang.

Để giải thích các chấm lượng tử phát quang dịch về phía xanh so với sự phát quang của vật liệu khối CdSe ta dựa trên sơ đồ mức năng lượng trình bày trên hình 3.

Trong vật liệu khối, điện tử tự do và lỗ trống tương ứng chủ yếu tập trung ở đáy vùng dẫn và đỉnh vùng hóa trị. Khi được kích thích, các êlectron từ vùng hóa trị hấp thụ năng lượng chuyển

lên vùng dẫn, từ vùng dẫn, điện tử trở về vùng hóa trị tái hợp với lỗ trống và phát ra phôton có năng lượng tương ứng với độ rộng vùng cấm. Đó là huỳnh quang bờ vùng, mỗi chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm xác định tương ứng có bước sóng huỳnh quang xác định (với CdSe bước sóng này khoảng 700 nm). Khi điện tử - lỗ trống bị giam giữ, các mức năng lượng bị lượng tử hóa. Điện tử tự do và lỗ trống phân bố ở các mức năng lượng được lượng tử hóa nằm sâu hơn trong các vùng được phép. Khi tái hợp, năng lượng được giải phóng lớn hơn năng lượng bờ vùng, trạng thái giam giữ càng mạnh (kích thước chấm lượng tử giảm) khoảng cách giữa các mức năng lượng của cặp điện tử - lỗ trống (exiton) càng tăng dẫn đến bước sóng phát xạ dịch chuyển về phía xanh.

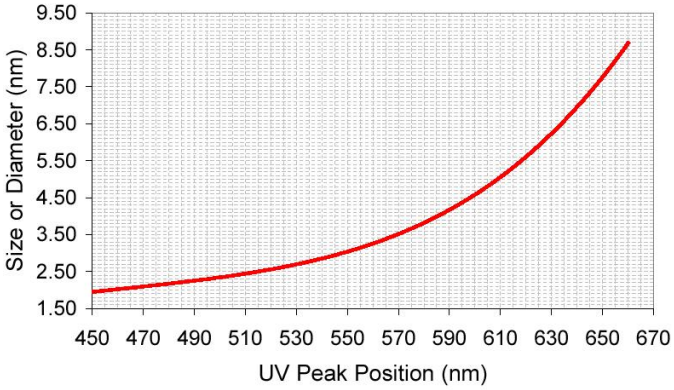


Hình 3. Sơ đồ các mức năng lượng của cặp điện tử - lỗ trống trong vật liệu khối (A1) và trong chấm lượng tử (A2)

Effros, Brus, Kayanuma đã đưa ra biểu thức như sau [2]:

$$E_g\ a\ = E_g + \frac{\pi^2\hbar^2}{2a^2}\left(\frac{1}{m_e^*}+\frac{1}{m_h^*}\right) - 1,786\frac{e^2}{\varepsilon a}$$

trong đó $E_g(a)$ là năng lượng của trạng thái exciton kích thích thứ nhất ứng với chấm lượng tử có bán kính a, E_g là độ rộng vùng cấm tương ứng của vật liệu ở dạng khối. m_e^* và m_h^* tương ứng là khối lượng hiệu dụng của điện tử và lỗ trống, ε và R_y^* tương ứng là hằng số điện môi và năng lượng Rydberg exciton của vật liệu.



Hình 4. Đường cong chuẩn xác định kích thước chấm lượng tử CdSe

Xuất phát từ lí thuyết này, nhiều báo cáo đã xác định kích thước a của các chấm lượng tử trong các mẫu bằng cách nhập các giá trị $E_g\ a$ nhận được từ phổ hấp thụ, tra cứu các thông số của bán dẫn CdSe thay vào biểu thức trên hoặc xây dựng các công thức tính kích thước chấm lượng tử từ các thông số thực nghiệm [3].

Ngoại suy thêm các giá trị năng lượng $E_g\ a$ người ta đã xây dựng được đường cong chuẩn để xác định kích thước a của chấm lượng tử CdSe khi biết năng lượng bờ hấp thụ.

Dựa trên đường cong chuẩn này, chúng tôi đã xác định kích thước chấm lượng tử của các mẫu được chế tạo.

Bảng 1: Kích thước trung bình của QDs thay đổi theo thời gian nuôi mẫu.

Tỉ lệ Cd:Se	Tên mẫu	Thời gian nuôi mẫu (phút)	Đỉnh hấp thụ ecxiton thứ nhất (nm)	Kích thước trung bình (nm)
1 : 8 (280^0C)	CdSe	1	530	2,5
	CdSe	5	557	2,8
	CdSe	10	561	2,9
	CdSe	15	574	3,1

Bảng 2: Tính đơn phân tán của mẫu theo thời gian nuôi tinh thể.

Tỉ lệ Cd:Se	Tên mẫu	Thời gian nuôi mẫu (phút)	Đỉnh huỳnh quang (nm)	Độ bán rộng của đỉnh huỳnh quang (nm)
1 : 8 (280^oC)	CdSe	1	539	25,5
	CdSe	5	562	24,5
	CdSe	10	579	34
	CdSe	15	589	34

Từ bảng thống kê các kết quả thực nghiệm cho chúng ta một số nhận xét sau:

+ Thời gian nuôi tinh thể càng dài, kích thước chấm lượng tử tăng và đỉnh hấp thụ dịch về phía đỏ (bảng 1).

+ Bảng 2 cho thấy ứng với thời gian nuôi tinh thể ngắn (1 phút đến 5 phút) độ bán rộng của đỉnh phổ huỳnh quang hẹp khoảng 25 nm ứng với các chấm lượng tử CdSe tạo thành có tính đơn phân tán cao về kích thước. Kéo dài thời gian nuôi mẫu (10 phút đến 15 phút) tính đơn phân tán về kích thước giảm đi thể hiện thông qua sự tăng độ bán rộng của phổ huỳnh quang tới 34 nm. Kết quả này cho thấy các mẫu chế tạo có độ đơn phân tán về kích thước cao, phù hợp với các kết quả đã công bố [4].

4. Kết luận

Các chấm lượng tử CdSe phân tán trong dung dịch đã được chế tạo bằng phương pháp phân hủy các tiền chất hữu cơ kim loại. Phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang của các mẫu nhận được đã chứng tỏ thời gian nuôi tinh thể càng dài, kích thước chấm lượng tử CdSe càng lớn. Bước sóng huỳnh quang của các chấm lượng tử bán dẫn được điều chỉnh thông qua thay đổi kích thước chấm lượng tử bằng cách kéo dài thời gian nuôi tinh thể. Các chấm lượng tử CdSe chế tạo có tính đơn phân tán cao về kích thước và giảm dần khi kéo dài thời gian nuôi tinh thể.

Lời cám ơn

Các tác giả chân thành cám ơn đề tài nghiên cứu khoa học cấp Bộ ***B2008-17-128*** *đã hỗ trợ kinh phí để chúng tôi hoàn thành báo cáo này.*

Tài liệu tham khảo

1. M.G. Bawendi, et al, Evidence of photo and electrodarkening of (CdSe) ZnS quantum dot composites, J. Applied Physics June 15, 2000, Vol. 87, Issue 12, 8526-8534.
2. S.V. Gaponenko, Optical properties of semiconductor nanocrystals, Cambridge University Press 1998 (USA).
3. W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, and Xiaogang Peng, Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals; *Chem. Mater.* 2003**,** *15,* 2854-2860
4. Marcel Bruchez Jr., Mario Moronne, Peter Gin, Shimon Weiss, A. Paul Alivisatos; Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels; *Science* 281 (1998), 2013-2016

TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC HẠT NANO ZnS CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Trần Thị Quỳnh Hoa, Nguyễn Ngọc Long, Tạ Đình Cảnh

Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
E-mail: tranthiquynhhoa@gmail.com

Tóm tắt: Các hạt nano ZnS đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Phổ nhiễu xạ tia X cho thấy các hạt nano ZnS có cấu trúc lập phương. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua cho thấy các hạt nano có dạng hình cầu với đường kính trung bình cỡ 13 nm. Kích thước của các hạt nano ZnS phụ thuộc vào nhiệt độ ủ và tỷ số mol của các vật liệu nguồn. Phổ hấp thụ UV - Vis cho thấy một sự dịch đỉnh về phía ánh sáng xanh da trời so với mẫu khối. Sự dịch đỉnh này được cho là do hiệu ứng giam cầm lượng tử. Phổ huỳnh quang (PL) của các mẫu cũng xuất hiện một dải bức rộng có đỉnh tại 451 nm và 485 nm và 500nm. Các đỉnh này có thể liên quan đến các trạng thái bề mặt và vacancy S. Phổ kích thích huỳnh quang của mẫu đã được khảo sát theo trong dải nhiệt độ từ 12 K đến nhiệt độ phòng.

Từ khóa: *Phương pháp thủy nhiệt, hạt nano ZnS, tính chất huỳnh quang.*

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, vật liệu bán dẫn ZnS đang được quan tâm nghiên cứu một cách phổ biến bởi vì nó có nhiều đặc tính cơ bản quí báu như độ rộng vùng cấm lớn (3,72 eV đối với pha lập phương và 3,77 eV đối với pha lục giác tại 300 K), chuyển mức thẳng và năng lượng liên kết exciton lớn (40 meV) [1]. ZnS có một dải phát quang rộng từ cực tím (UV) tới cận hồng ngoại (IR). Vì vậy, nó thường được sử dụng trong các thiết bị điện tử và quang tử như các transistor phát xạ trường ở nhiệt độ phòng, các bảng hiển thị phẳng, các thiết bị điện phát quang, các cửa sổ cận hồng ngoại, các diot và laze UV... Đặc biệt, ZnS có cấu trúc nano không chiều (0D) đang thu hút được nhiều sự quan tâm vì chúng có thể được sử dụng trong việc phát hiện và đánh dấu tế bào sinh học [2].

Hiện nay nhiều nghiên cứu về ZnS cấu trúc nano đã và đang được thực nhiện nhằm điều khiển kích thước, hình thái học, sự kết tinh để thay đổi các tính chất vật lý của nó. Nhiều phương pháp đã được sử dụng để chế tạo các hạt ZnS như là sol-gel, lắng đọng điện hóa, điện hóa siêu âm, thủy nhiệt,…

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày qui trình chế tạo và tính chất quang các hạt ZnS tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt dưới các điều kiện khác nhau. Đây là một phương pháp đơn giản để chế tạo tinh thể dưới nhiệt độ và áp suất cao. Mục đích quan trọng của nghiên cứu này là tìm ra ảnh hưởng của nhiệt độ ủ thủy nhiệt lên tính chất quang của sản phẩm ZnS.

2. Thực nghiệm

Hệ thống thủy nhiệt gồm một nồi hấp hình trụ bằng thép dày có khả năng chịu được nhiệt độ và áp suất cao trong một thời gian dài. Trong lòng nồi hấp có một ống Teflon được sử dụng để chống sự ăn mòn của hóa chất. Ống này có đường kính trong là 30 mm và thể tích là 120 ml.

Tất cả các tiền chất được sử dụng đều là hóa chất phân tích. Thí nghiệm được thực hiện như sau: vật liệu nguồn bột $ZnSO_4.5H_2O$ và bột $Na_2S.7H_2O$ được hòa tan trong nước khử ion

và được khuấy từ trong 30 phút. Sau đó chúng được hòa trộn với nhau bằng cách nhỏ từng giọt dung dịch Na_2S vào dung dịch $ZnSO_4$ trong khi khuấy. Tỷ lệ mol thành phần Zn^{2+} và S^{2-} được giữ nguyên trong các thí nghiệm là 1:0,7. Nhiệt độ ủ được thay đổi lần lượt là 220 ^oC, 200^0C, 180^0C, 160^0C, 140^0C tương ứng với các mẫu 1, 2, 3, 4, 5. Phản ứng hóa học có thể mô tả như sau [3]:

$$ZnSO_4 \leftrightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-} \quad (1)$$

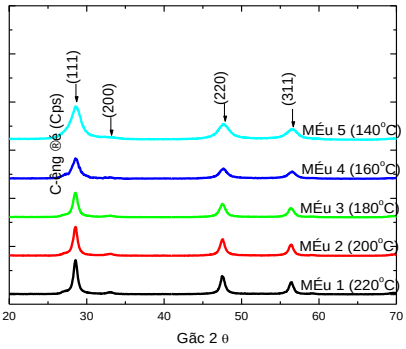
$$Zn^{2+} + Na_2S \leftrightarrow ZnS\downarrow + 2Na^+ \quad (2)$$

Lớp gel trắng thu được sau phản ứng được đổ vào trong ống Teflon, chiếm khoảng 50% thể tích ống. Nồi hấp được đóng kín và đưa vào trong tủ sấy (Mermert - 500) có khống chế nhiệt độ. Quá trình ủ thực hiện trong thời gian 12 h và sau đó nồi hấp được để nguội tới nhiệt độ phòng. Sau quá trình thủy nhiệt, dung dịch trong ống Teflon được rửa bằng cách quay ly tâm trong nước cất 2 lần để bỏ lớp nước có lẫn các dung môi dư. Quá trình này được lặp lại khoảng 10 lần để loại bỏ tạp chất ra khỏi mẫu. Mẫu được sấy 12 h trong không khí, tại nhiệt độ 60^0C. Sản phẩm cuối cùng có màu trắng.

Cấu trúc tinh thể của các mẫu ZnS đã được phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X (Brucker D5005). Hình thái mẫu được phân tích qua ảnh hiển vi điện tử truyền qua (JEOL JEM 1010). Các phép đo huỳnh quang được thực hiện bằng máy quang phổ huỳnh quang (FL3-22 Jobin Yvon Spex). Phổ hấp thụ thu được nhờ máy quang phổ hấp thụ (Shimadzu UV 2450 PC).

3. Kết quả và thảo luận

Phổ XRD của các mẫu ZnS được chỉ ra trên hình 1. Đồ thị cho thấy tất cả các mẫu đều có các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ bằng $28,6^0$, $33,1^0$, $47,6^0$ và $56,4^0$. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với số liệu lý thuyết của pha lập phương zincblende ZnS. Các đỉnh nhiễu xạ này tương ứng với các mặt (111), (200), (220) và (311).



Hình 1. Phổ XRD của các mẫu ZnS với các nhiệt độ ủ khác nhau

Khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng được tính toán theo công thức Vulf - Bragg và chỉ ra trên bảng 1.

$$2d_{hkl}\sin\theta = k\lambda \quad (3)$$

trong đó λ là bước sóng, d_{hkl} là khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng, θ là góc nhiễu xạ và k là số tự nhiên cho biết bậc nhiễu xạ.

Hằng số mạng của các mẫu ZnS có thể tính được từ phổ nhiễu xạ tia X theo công thức.

Các kết quả này lớn hơn một chút so với số liệu chuẩn của pha sphalerite ZnS (a = 5,398 Å).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}} \quad (4)$$

Các số liệu thu được từ phổ nhiễu xạ tia X đã được sử dụng để tính toán kích thước tinh thể qua công thức Debye - Scherrer [4]:

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (5)$$

trong đó β là bán độ rộng (FWHM) của các đỉnh nhiễu xạ.

Trong trường hợp tinh thể hình cầu, đường kính tinh thể $D \approx 4/3L$. Kích thước các hạt nano ZnS xấp xỉ 7, 10, 13, 16, 17 nm ứng với nhiệt độ ủ là 140^0C, 160^0C, 180^0C, 200^0C, 220^0C. Rõ ràng kích thước các hạt nano ZnS lớn hơn khi nhiệt độ cao hơn. Bằng việc điều khiển nhiệt độ ủ, kích thước tinh thể có thể thay đổi.

Bảng 1. Tổng hợp các kết quả tính toán từ phổ XRD

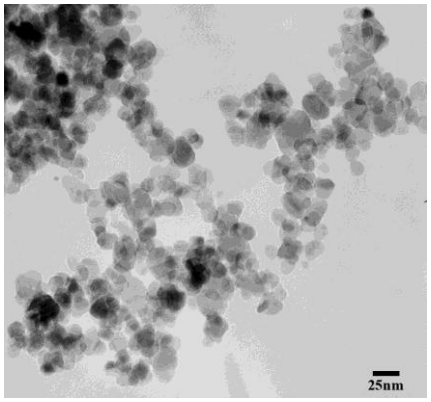
Mẫu	Mặt	d_{hkl} (Å)	a (Å)	$\overline{a}$ (Å)	L (Å)	$\overline{L}$ (nm)	$\overline{D}$ (nm)
1	(11)	3,124	5,410	5,406	136,760	13,08	17,44
	(22)	1,914	5,404		125,001		
	(31)	1,630	5,405		130,647		
2	(11)	3,125	5,413	5,409	125,986	11,95	15,93
	(22)	1,911	5,406		115,727		
	(31)	1,630	5,408		116.655		
3	(11)	3,125	5,413	5,408	113,877	10,03	13,38
	(22)	1,911	5.405		93,802		
	(31)	1,630	5,407		93,299		
4	(11)	3,121	5,406	5,399	78,809	7,44	9.92
	(22)	1,907	5,394		72,143		
	(31)	1,628	5,398		72,244		
5	(11)	3,118	5,401	5,392	51,760	4.89	6,52
	(22)	1,905	5,388		47,591		
	(311)	1,627	5,395		47,421		

Hình thái học và kích thước các hạt của ZnS cấu trúc nano có thể được thấy rõ hơn qua phân tích ảnh TEM. Hình 2 chỉ ra ảnh TEM của mẫu 1 được chế tạo nhiệt độ ủ là 220^{0}C. Ta có thể thấy một số lượng lớn các tinh thể có cấu tạo gần như hình cầu với đường kính trung bình cỡ ~ 17 nm. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các tính toán từ phổ nhiễu xạ tia X.

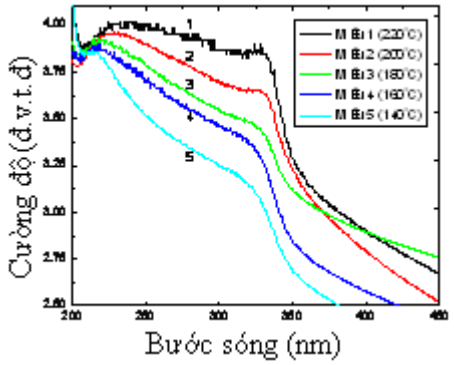
Để nghiên cứu tính chất hấp thụ của các mẫu, bột ZnS được rung siêu âm trong nước cất 2 lần. Dung dịch sau đó được đựng trong cuvette thạch anh. Phổ hấp thụ được chỉ ra trên hình 3.

Từ các đường cong hấp thụ, chúng ta có thể thấy mỗi phổ đều có một vai tại bước sóng lần lượt là 320 nm, 327 nm, 330 nm, 332 nm, 333 nm khi nhiệt độ ủ tương ứng là 140^{0}C, 160^{0}C, 180^{0}C, 200^{0}C, 220^{0}C. Các vai này liên quan tới hấp thụ cơ bản trong các mẫu hạt nano ZnS, và có thể sử dụng chúng để xác định độ rộng vùng cấm của vật liệu.

Từ phổ hấp thụ ta có thể tính được độ rộng vùng cấm của các mẫu là 3,872 eV, 3,789 eV, 3,755eV, 3,732 eV, 3,721 eV tương ứng với nhiệt độ ủ là 140^{0}C, 160^{0}C, 180^{0}C, 200^{0}C,



Hình 2. Ảnh TEM của mẫu 1 với nhiệt độ ủ là 220^{0}C



Hình. 3. Phổ hấp thụ của các mẫu ZnS với các nhiệt độ ủ khác nhau

220^{0}C. Độ rộng vùng cấm của các mẫu hạt nano này lớn hơn so với độ rộng vùng cấm của mẫu khối (3,72 eV) và giảm xuống một chút khi nhiệt độ ủ tăng lên. Sự dịch năng lượng vùng

cấm về vùng ánh sáng xanh da trời có thể là do hiệu ứng giam cầm lượng tử trong mẫu ZnS có cấu trúc nano.

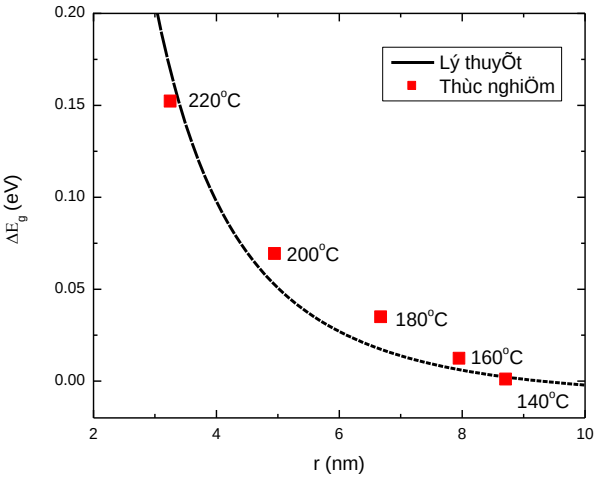
Bảng 2. Các kết quả xác định độ dịch bờ hấp thụ

Mẫu	Nhiệt độ ủ T (^{0}C)	Bán kính hạt r (nm)	ΔE (eV)
1	220	8.72	0.001
2	200	7.96	0.012
3	180	6.69	0.035
4	160	4.96	0.069
5	140	3.26	0.152

Sự dịch bờ hấp thụ ΔE có liên quan đến bán kính các hạt nano, được tính theo công thức [1]:

$$\Delta E_g = E_g\left(film\right) - E_g\left(bulk\right) = \frac{h^2}{8\mu r^2} - k\frac{1.8e^2}{\varepsilon r} \quad (6)$$

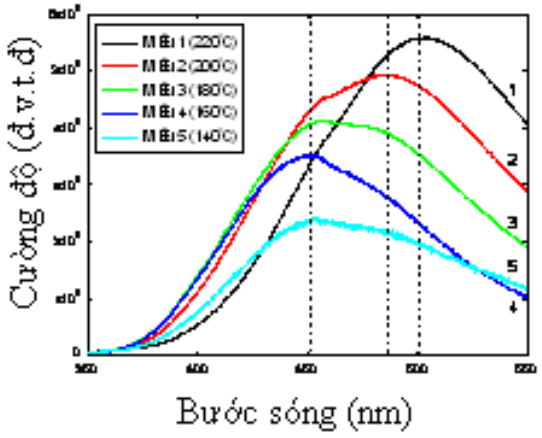
trong đó $\mu = m_e^* m_h^* / \left(m_e^* + m_h^*\right)$ là khối lượng hiệu dụng, m_e^* và m_h^* là khối lượng rút gọn của điện tử và lỗ trống, ε là hằng số điện môi của vật liệu, k là hệ số tỷ lệ phụ thuộc vào hệ đơn vị. Đối với ZnS $m_e^* = 0.34m_0$, $m_h^* = 0.23m_0$, m_0 là khối lượng tĩnh của điện tử, $\varepsilon = 8{,}76$ (Landolt - Bornstein 1987).



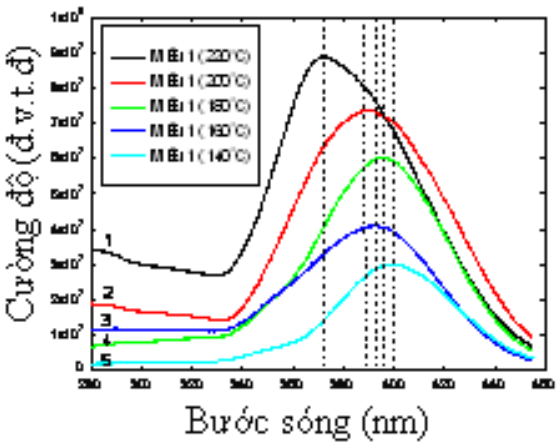
Hình 4. Đồ thị sự phụ thuộc của ΔE_g vào kích thước hạt

Trên hình 4 là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc ΔE_g vào kích thước hạt tính theo (6) và kết quả thực nghiệm tính toán từ phổ XRD và phổ hấp thụ. Có thể thấy kết quả thực nghiệm là khá phù hợp với các giá trị trên đường lý thuyết. Điều này khẳng định sự dịch đỉnh bờ hấp thụ xảy ra do hiệu ứng giảm kích thước các hạt bán dẫn đến cỡ nano mét.

Tính chất huỳnh quang của các mẫu ZnS được khảo sát tại nhiệt độ phòng. Phổ phát xạ của các mẫu này được chỉ ra trên hình 5. Bước sóng kích thích là 320 nm (3,87 eV).



Hình 5. Phổ huỳnh quang của các mẫu với các nhiệt độ ủ khác nhau



Hình 6. Phổ kích thích huỳnh quang của các mẫu với các nhiệt độ ủ khác

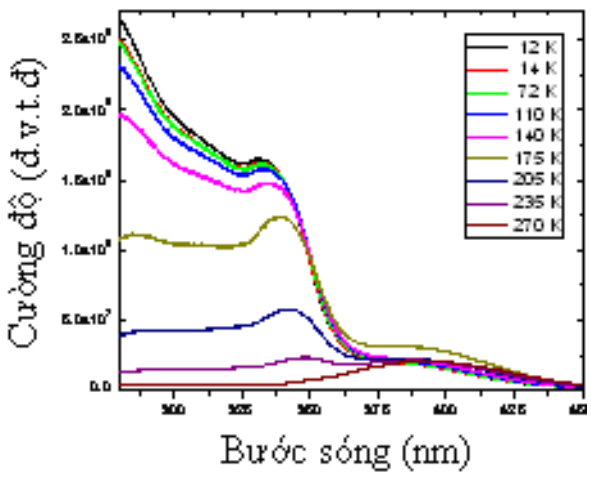
Phổ huỳnh quang có một dải phát quang rộng từ 450 nm đến 500 nm. Dải phát quang này có thể phân tích thành 2 đỉnh. Đỉnh thứ nhất tại khoảng 451 nm (2,75 eV) đối với tất cả các mẫu. Đỉnh thứ hai thay đổi từ 485 nm (2,35 eV) đến 500 nm (2,48 eV) khi nhiệt độ ủ của mẫu tăng lên từ 140^0C đến 220^0C. Sự hình thành các đỉnh phát xạ rộng có thể do cả hai yếu tố: sự phân bố kích thước và sự tăng trạng thái bề mặt vì tỷ số diện tích bề mặt trên thể tích tăng đối với các hạt nano có kích thước nhỏ hơn [1]. Theo chúng tôi, các đỉnh phát quang của các mẫu trên có cùng một nguồn gốc là các sai hỏng vacancy S trong mạng tinh thể của các hạt nano ZnS. Các trạng thái bề mặt được hình thành tại các tâm V_S. Tái hợp của hạt tải điện tự do qua các trạng thái bề mặt đó bức xạ ra năng lượng huỳnh quang. Một số công trình nghiên cứu về ZnS cũng đã đưa ra kết quả về các đỉnh 450 nm [1, 5, 6], 490 nm [7] và 500 nm [1]. Các tác giả [1] quan sát được đỉnh 500 nm đối với mẫu thanh nanô có kích thước lớn cỡ 100 nm. Còn chúng tôi thu được đỉnh 500 nm trong phổ huỳnh quang của mẫu chứa các hạt nanô cỡ 17 nm. Trong phần lớn các công trình, nguồn gốc dải huỳnh quang miền 450 nm ÷ 500 nm đều được quy cho các V_S.

Phổ kích thích huỳnh quang có liên quan đến tính chất hấp thụ của mẫu, các đỉnh phổ kích thích huỳnh quang tương đương với các đỉnh phổ hấp thụ. Để nghiên cứu cơ chế huỳnh quang của dải phát xạ xanh, phổ kích thích huỳnh quang ứng với bước sóng 485 nm đã được thực hiện và biểu diễn trên hình 6.

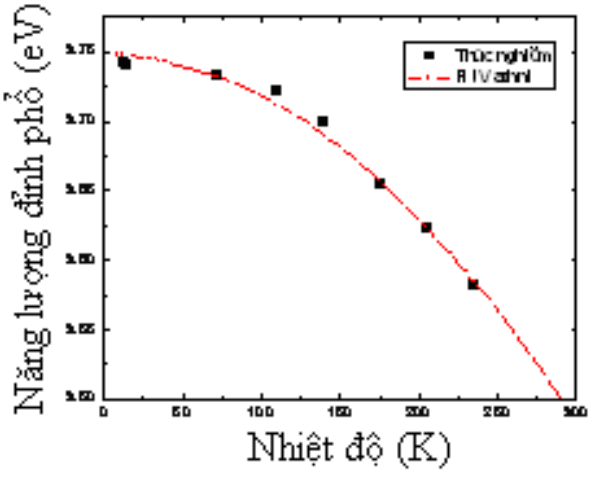
Từ phổ kích thích huỳnh quang, ta thấy các đỉnh tại 370 nm (3,35 eV), 390 nm (3,18 eV), 395 nm (3,14 eV), 393 nm (3,15 eV) và 401 nm (3,07 eV) tương ứng với các nhiệt độ ủ thủy nhiệt 140^0C, 160^0C, 180^0C, 200^0C, 220^0C. Các mức năng lượng này đều thấp hơn giá trị năng lượng bờ hấp thụ cơ bản của mỗi mẫu (tính từ phổ hấp thụ) một giá trị ΔE_i. Nhiệt độ chế tạo mẫu càng cao thì ΔE_i càng giảm. Các giá trị ΔE_i đó lần lượt là 0,8 eV, 0,64 eV, 0,62 eV, 0,55 eV và 0,37 eV. Đây có thể là các mức tâm sâu trong các mẫu tương ứng. Quá trình hấp thụ qua các tâm sâu này đã góp phần gây ra tái hợp bức xạ miền xanh.

Khi đo ở nhiệt độ phòng, các phổ kích thích huỳnh quang trên hình 6 không thể hiện các đỉnh ở gần bờ hấp thụ. Nhưng khi phổ được đo ở nhiệt độ thấp, có thể quan sát được rõ ràng sự dịch đỉnh phổ gần bờ hấp thụ theo nhiệt độ. Trên hình 7 là các phổ kích thích huỳnh quang của mẫu 1tại bước sóng 485 nm, được đo ở các nhiệt độ khác nhau.

Có thể thấy đỉnh phổ kích thích huỳnh quang dịch về phía sóng dài một cách khá rõ. Trên hình 8 là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của đỉnh phổ vào năng lượng sóng kích thích. Quy luật phụ thuộc năng lượng đỉnh phổ vào nhiệt độ đo mẫu tuân theo công thức Vashni:



Hình 7. Phổ kích thích huỳnh quang của mẫu 1 đo ở nhiệt độ thấp



Hình 8. Sự phụ thuộc của vị trí đỉnh phổ vào nhiệt độ đo

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (7)$$

Từ đường fit theo các giá trị thực nghiệm chúng tôi xác định được E_0 = 3,748 eV, là năng lượng đỉnh phổ tại 0 K, các thông số α = 0,062 eV/K và $\beta = 2{,}01.10^4$ (K).

4. Kết luận

Các mẫu bột tinh thể nano ZnS đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Nghiên cứu nhiễu xạ tia X cho thấy ZnS có cấu trúc lập phương zincblende. Kích thước các hạt nano tăng từ 7 nm tới 17 nm khi nhiệt độ ủ tăng từ 140^0C đến 220^0C. Độ rộng vùng cấm tăng từ 3,72 eV tới 3,87 eV khi kích thước hạt nano giảm. Dải phát xạ xanh lá cây trong phổ huỳnh quang là do các các trạng thái bề mặt và vacancy sunfua trong mạng.

Lời cám ơn

Bài báo này được tài trợ bởi Đề tài khoa học cơ bản cấp Nhà nước, số 4 05 506. Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Trung tâm khoa học vật liệu (CMS), Bộ môn Vật lý đại cương - Khoa Vật lí trường ĐH KHTN-ĐHQG Hà Nội đã giúp đỡ, tạo điều kiện cho chúng tôi sử dụng trang thiết bị để làm thí nghiệm và đo đạc.

Tài liệu tham khảo

1. S.Biswas and S.Kar, Nanotechnology, **19** (2008) 045710.
2. W.B.Tan, N.Huang and Y.Zhang, Colloid and Interface, **310** (2007) 464.
3. D. Denzier, M.Olschewski and K. Sattler, Appl. Phys., **84** (1998) 2841.
4. B.D.Cullity, Addision-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
5. P.K.Ghosh, S.Z.Jana, S.Nandy, K.K.Chattopadhyay, Materials Research Bulletin, **42** (2007) 505.
6. Y.Wang, L.Zhang, C.Liang, G.Wang, X.Peng, Chem. Phys. Lett., **357** (2002) 314.
7. S.Kar, S.Biswas, S.Chaudhuri, Nanotechnology, **16** (2005) 737.

HIỆU ỨNG GIAM CẦM CỦA GIẾNG LƯỢNG TỬ ZnO TRÊN ĐẾ SAPPHIRE

Nguyễn Thanh Bình[a], Vũ Thị Bích[a], Ngac An Bang[b], B. P. Zhang[c]; Y. Segawa[c]

[a] Viện Vật lý, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam
[b] Trường Đại học Khoa học tự nhiên Hà Nội
[c] Viện nghiên cứu Vật lý Hóa học RIKEN Nhật bản
E-mail: tbnguyen@iop.vast.ac.vn

Tóm Tắt: Chúng tôi thông báo về hiện ứng giam cầm của giếng lượng tử ZnO/ZnMgO trên đế Sapphire (1120) chế tạo bàng phương pháp MOCVD với độ rộng giếng thay đổi một cách liên tục. Phổ quang hùynh quang cho thấy hai đỉnh:một đỉnh có vị trí không đổi theo độ rộng giếng còn đỉnh kia thay đổi. Phổ huỳnh quang phân cực đã chứng minh rằng sự thay đổi của đỉnh exciton liên quan tới sự giam cầm trong không gian hai chiều (2D). Sự thay đổi vị trí của đỉnh phát xạ này được cho là phát xạ exciton của lớp barrier MgZnO. Sự phụ thuộc độ rộng giếng thế được so sánh với mô hình lý thuyết đơn giản. Đặc biệt là thời gian sống của hạt tải trên giếng lượng tử là 360 ps, ngắn hơn so với thời gian sống của hạt tải trên lớp MgZnO là 470ps giây vì hiệu ứng giam cầm lượng tử.

1. Mở đầu

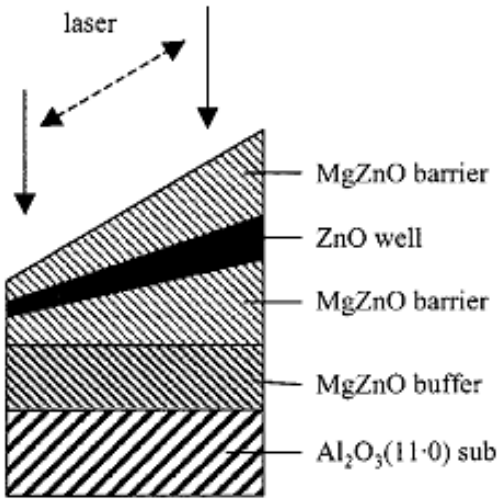
Oxit kẽm (ZnO) là họ vật liệu đầy triển vọng cho việc chế tạo linh kiện phát quang trong vùng phổ tử ngoại. ZnO có các tính chất gần giống với họ vật liệu GaN, tuy nhiên nhiệt độ chế tạo vật liệu GaN thường lớn hơn 1000°C, cao hơn nhiều so với nhiệt độ chế tạo ZnO (khoảng 500°C do đó việc phát triển các linh kện phát quang họ ZnO thu hút được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu và công nghệ.

Những năm gần đây công nghệ nano và vật liệu nano được phát triển một cách mạnh mẽ nhờ tính chất mới của vật liệu ở kích thước nano mang lại so với vật liệu khối. Hiệu ứng giam cầm lượng tử cho phép chế tạo linh kiện nano với hiệu suất làm việc cao hơn so với linh kiện thường. Các giếng lượng tử ZnO với hiệu suất quang huỳnh quang cao hơn vật liệu khối đã được chế tạo bằng phương pháp MBE trên đế ScAlMgO và bằng phương pháp MOCVD trên đế GaN [1,2]. Sự sai khác hằng số mạng giữa GaN và ZnO là 2%, nhỏ hơn nhiều so với sai khác mạng giữa ZnO và sapphire (18% đối với hằng số a và 31% đối với hằng số c). Do sự sai khác hằng số mạng lớn giữa ZnO và sapphire nên sẽ có một số khó khăn tạo ra các lớp ZnO/MgZnO liên tục để tạo được giếng lượng tử chất lượng cao và siêu mạng (superlaticle). Gần đây, chúng tôi đã tìm được ở nhiệt độ nuôi thấp, có thể tạo ra các bề mặt có độ nhám bé trên đê sapphire (0001), tuy nhiên tính chất quang lại không tốt khi độ dày lớn hơn một giá trị giới hạn nào đó. Tích chất quang của các lớp này được cải thiện hơn khi nuôi trên đế sapphire (1120). Do đó chúng tôi đã thực hiện chế tạo các giếng lượng tử trên đế sapphire (1120) và sử dụng các nhiệt độ nuôi lớp đệm MgZnO(buffer), lớp rào (barier), và giếng lượng tử khác nhau, ngoài ra, các kỹ thuật nuôi là như nhau, các lớp nôi liên tục trên cùng một đế. Trong bài báo này chúng tôi thông báo về kết quả chế tạo giếng lượng tử ZnO/MgZnO trên đề sapphire và một số tích chất của nó.

2. Thực nghiệm

Hình 1 cho thấy cấu tạo của một mẫu giếng lượng tử ZnO nuôi trên đế saphire (1120). Đầu tiên trên đế chúng tôi nuôi một lớp buffer MgZnO, sau đó lớp ZnO được nuôi giữa hai lớp barrier MgZnO tạo nên cấu trúc giếng lượng tử. Kỹ thuật nuôi bằng phương pháp MOCVD đã được chúng tôi mô tả trong các công trình trước đây [3-5]. Vật liệu nguồn để chế tạo các lớp MgZnO và ZnO là diethylzinc, bism. ethylcyclopentadienyl- magnesium, khí oxy (oxygen). Khi nitơ đóng vai trò khí mang. Lớp đệm $Zn_{0.1}Mg_{0.9}O$ có độ dày khoảng 100 nm được nuôi ở nhiệt độ 425°C, sau đó được ủ trong không khí tại 800°C trong 10 giờ. Các phép đo hiển vi lực nguyên

tử cho thấy độ nhám (rms) bề mặt của lớp đệm nhỏ hơn 1 nm sau khi ủ. Lớp đệm này được sử dụng như đế để nuôi giếng lượng tử. Để nuôi tạo giếng lượng tử, trước hết chúng tôi tạo một lớp barier MgZnO với độ dày khoảng 150 tới 200 nm ở nhiệt độ 500°C, áp suất trong buồng mẫu được giữ 5-6torr. Lớp ZnO được tạo ra trên lớp barier thứ nhất và một lớp barier thứ 2 phủ lên lớp ZnO. Mẫu sau khi nuôi được u tại 700°C trong 2 giờ. Trong cấu trúc giếng lượng tử này, độ dày các lớp thay đổi từ tâm mẫu ra xung quanh do tốc độ nuôi thay tại các vị trí này không giống nhau. Tốc độ nuôi thay đổi 3 lần với độ dài 3-5 mm từ tâm mẫu. Thành phần của lớp MgZnO được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ tia X trên máy nhiễu xạ tia X Philips X'Pert. Phổ quang huỳnh quang đo tại nhiệt độ phòng (300K) và nhiệt độ heli lỏng (4K) với nguồn kích thích là Laser He-Cd 325nm và thu bằng phổ kế ActonResearch SpectraPro-300i. Để chứng minh hiệu ứng giảm cầm lượng tử, phổ huỳnh quang phân cực được đo từ mặt cắt của mẫu. Trong phép đo này chúng tôi sử dụng ống kính hiển vi để hội tụ laser kích thích lên mặt cắt mẫu có độ lớn 3-5 μm^2 và dùng chính ống kính hiển vi này để hội tụ ánh sáng huỳnh quang. Tấm phân cực được đặt sau ống kính hiển vi để phân cực ánh sáng huỳnh quang trước khi vào máy quang phổ. Thời gian sống huỳnh quang được đo bằng streak camera Hamamatsu C5680 với nguồn kích thích là họa ba bậc ba của laser Ti-sapphire bước sóng 250 nm tần số lặp lại 80 MHz, độ rộng xung 2 ps.

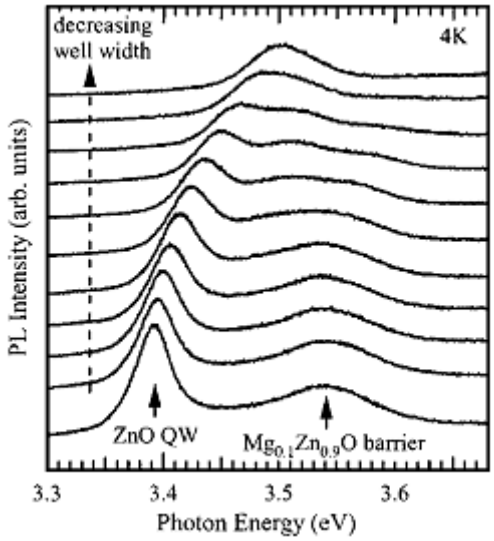


Hình 1. Cấu trúc giếng lượng tử. ZnO/MgZnO nuôi trên lớp đệm MgZnO và trên đế sapphire (1120)

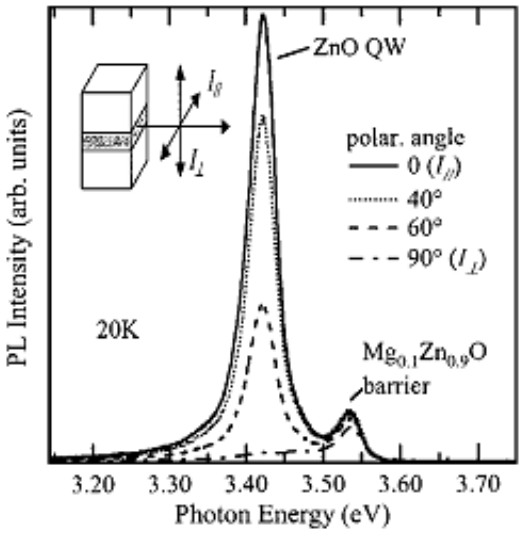
3. Kết quả và thảo luận

Kết quả phổ nhiễu xạ tia X cho thấy rằng màng ZnO nuôi trên đế Sapphire (1120) có bề mặt màng song song với mặt (0001) của tinh thể [5] . Phổ huỳnh quang từ mặt (0001) đo tại 4K tại các vị trí khác nhau của mẫu bằng cách dịch chuyển vết laser hội tụ đi 0.3 mm mỗi lần đo. Tổng độ dài khảo sát là 3mm. Phổ huỳnh quang của giếng lượng tử cho thấy sự tồn tại hai đỉnh chính. Một đỉnh có vị trí phụ thuộc cào vị trí kích thích trên mẫu còn đỉnh kia hầu như không. Đỉnh huỳnh quang không phụ thuộc vào vị trí vết laser kích thích tại 3.54 eV phù hợp với huỳnh quang của MgZnO chứa 10% Mg [6] do đó đỉnh này có thể quy cho exciton trong lớp MgZnO. Đỉnh huỳnh quang phụ thuộc vào vị trí có thể quy cho exciton của giếng lượng tử ZnO. Sự phụ thuộc đỉnh phát xạ vào vị trí ở đây được cho là gây bởi sự thay đổi độ rộng giếng lượng tử. Hình 2 chỉ ra rằng đỉnh exciton của giếng thay đổi trên 100meV trên toàn bộ độ dài mẫu khảo sát.

Để chứng minh hiệu ứng giam cầm lượng tử chúng tôi cũng đã đo phổ huỳnh quang phân cực của mặt cắt giếng lượng tử, sử dụng hệ đo vi huỳnh quang (micro-PL). Hình 3 cho thấy phổ huỳnh quang phân cực với các góc phân cực khác nhau. Trong phép đo này góc không độ biểu diện vectơ cường độ điện trường song song với bề mặt mẫu. Cường độ huỳnh quang của giếng lượng tử đạt cực đại ($I_{\parallel}$) khi góc phân cực bằng không ngược lại cường độ huỳnh quang bằng không khi góc phân cực quay 90 độ ($I_{\perp}$). Sự thay đổi cường độ huỳnh quang theo góc phân cực cho thấy rằng đây là đặc trưng hai chiều trong cấu trúc giếng lượng tử trong đó các exciton có thể chuyển động tự do. Các exciton không thể chuyển động theo chiều vuông góc với mặt mẫu ($I_{\perp}$) [7] và exciton bị giam cầm trong giếng lượng tử. Cũng trong phổ hùynh quang phân cực, exciton của lớp MgZnO hầu như không phụ thuộc vào góc phân cực chứng tỏ rằng các exciton này có thể chuyển động tự do trong cấu trúc ba chiều. Năng lượng của exciton của giếng lượng tử có thể



Hình 2. Phổ huỳnh quang của giếng lượng tử đo tại các vị trí khác nhau ở 4K.



Hình 3. Phổ huỳnh quang phân cực đo từ mặt cắt giếng lượng tử với các góc phân cực khác nhau tại 20K. Hình trên góc là cấu hình phân cực

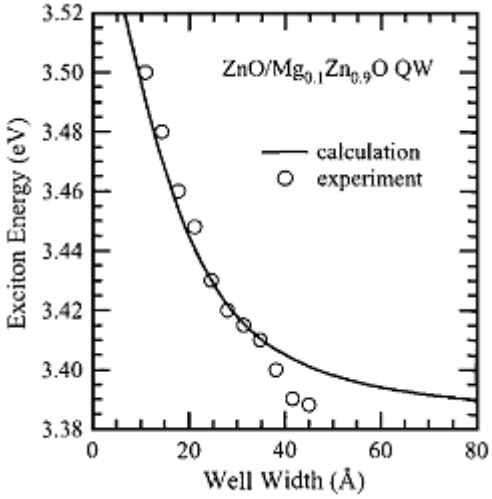
so sánh với các giá trị năng lượng exciton tính toán trên mô hình bình phương tối thiểu đưa vào để tính năng lượng liên kết exciton [8]. Năng lượng excitong trong giếng lượng tử được tính bởi phương trình:

$$E_{\text{ex}}^{\text{QW}} = E_g^{\text{ZnO}} + \Delta E_e + \Delta E_h - E_b^{\text{QW}}$$

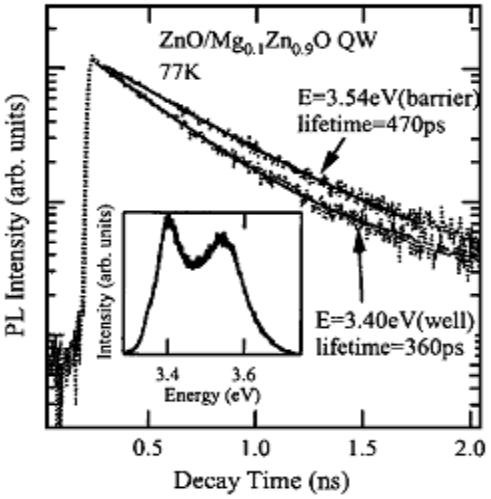
Trong đó E_g^{ZnO} là năng lượng vùng cấm của ZnO

ΔE_e *và* ΔE_h là năng lượng giam cầm của điện tử và lỗ trống

E_b^{QW} là năng lượng liên kết exciton trong giếng lượng tử



Hình 4. So sánh giá trị thực nghiệm và giá trị tính toán của năng lượng exciton trong giếng lượng tử với mô hình lý thuyết đơn giản.



Hình 5. Phổ huỳnh quang phân giải thời gian của giếng lượng tử đo tại 77K. Hình bé trong là phổ tích phân theo bước sóng.

E_g^{ZnO} là 3.436 được xác định từ exciton tự do là 3.376 eV và năng lượng liên kết exciton của ZnO là 60mV. Sự khác nhau giữa năng lượng vùng cấm của ZnO là lớp MgZnO được xác định từ đỉnh huỳnh quang của ZnO là 3.376 eV và của MgZnO là 3.54 eV khối lượng hiệu dụng của điện tử là $0.28m_o$, khối lượng hiệu dụng lỗ trống là $0.78m_o$, mức offset của vùng dẫn và vùng hóa trị là 65/35 [8]. Hình 4 cho thấy giá trị năng lượng exciton của giếng lượng tử xác định từ phổ huỳnh quang và giá trị tính toán. Giá trị thực nghiệm phù hợp tốt với các giá trị tính toán với giếng lượng tử có độ rộng giếng bé hơn 40 Å.

Để chứng minh thêm về hiệu ứng giam cầm lượng tử, chúng tôi đã đo thời gian sống huỳnh quang của exciton. Hình 5 cho thấy phổ huỳnh quang phân giải thời gian của giếng lượng tử ZnO đo tại 77K. Đường vẽ rời nét là đường khớp với giả thiết huỳnh quang phân rã theo hàm exponen đơn (có 1 thời gian sống huỳnh quang). Thời gian sống huỳnh quang của exciton MgZnO là 360ps và thời gian sống của exciton ZnO trong giếng lượng tử là 322 ps. Giá trị này bé hơn so với thời gian sống exciton ZnO trong tình thể khối [10] điều này phản ánh tính địnhaxứ của exciton trong giếng lượng tử và nâng cao xác suất tái hợp của exciton.

4. Kết luận

Giếng lượng tử có cấu trúc ZnO/MgZnO đã được chế tạo bằng phương pháp MOCVD trên đế sapphire. Đỉnh exciton đặc trưng của ZnO trong giếng lượng tử dịch về phía năng lương cao khi độ rộng giếng giảm. Phổ huỳnh quang phân cực chứng minh rằng các exciton ZnO bị gian cầm trong không gian hai chiều. Thời gian sống huỳnh quang ngắn hơn của exciton ZnO làm nâng cao hiệu suất huỳnh quang của ZnO so với của lớp MgZnO. Giá trị năng lượng của exciton ton ZnO trong giếng được so sánh với mô hình lý thuyết đơn giản và phù hợp tốt. Hiệu ứng giam cầm lượng tử trong giếng lượng tử ZnO chứng minh có thể phát triển ZnO ứng dụng trong linh kiện quang điện tử.

Lời cảm ơn

Các tác giả trân trọng cám ơn sự tài trợ kinh phí từ Chương trình NCCB cấp Nhà nước cho Đề tài N^0 4.031.06

Tài liệu tham khảo

1. T. Makino, C. H. Chia, N. T. Tuan, H. D. Sun, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. 77,9752000.
2. Th. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, and A. Waag, Appl. Phys. Lett. 84,53592004.
3. B. P. Zhang, K. Wakatsuki, N. T. Binh, N. Usami, and Y. Segawa, Thin Solid Films 449,122004.
4. B. P. Zhang, N. T. Binh, K. Wakatsuki, N. Usami, and Y. Segawa, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 78,252004.
5. N. T. Binh, B. P. Zhang, C. Y. Liu, K. Wakatsuki, Y. Segawa, N. Usami, Y. Yamada, M. Kawasaki, and H. Koinuma, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 43,41102004.
6. A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa, Appl. Phys. Lett. 72, 24661998.
7. M. Asada, A. Kameyama, and Y. Suematsu, IEEE J. Quantum Electron. QE-20, 7451984.
8. G. Coli and K. K. Bajaj, Appl. Phys. Lett. 78, 28612001.
9. H. D. Sun, T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma, J. Appl. Phys. 91,19932002.
10. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Hoelscher, R. E. Sherriff, M. T. Harris, and M. J. Callahan, J. Appl. Phys. 88, 21522000.

ĐÁNH GIÁ SỰ TRỄ NHIỆT TRONG PHÉP ĐO NHIỆT PHÁT QUANG VÀ CÁC THAM SỐ ĐỘNG HỌC BẰNG PHƯƠNG PHÁP THAY ĐỔI TỐC ĐỘ GIA NHIỆT

Vũ Thị Thái Hà[a], Nguyễn Thị Quý Hải[a] và Nguyễn Ngọc Long[b]

[a)] Viện Khoa học vật liệu, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
[b)] Khoa Vật lý, ĐH Khoa học Tự nhiên Hà Nội
E-mail: havtt@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt: Phương pháp thay đổi tốc độ gia nhiệt đã được sử dụng để đánh giá các thông số động học của bẫy liên quan đến đỉnh đo liều của vật liệu nhiệt phát quang LiF: Mg, Cu, Na, Si. Vật liệu LiF: Mg, Cu, Na, Si dạng bột pha tạp 0,2 mol% Mg, 0,6 mol% Cu and 2 mol% NaSi đã được chế tạo tại phòng thí nghiệm Quang phổ ứng dụng và Ngọc học bằng phương pháp phản ứng ơ pha rắn. Một nguồn phát tia X được sử dụng để chiếu xạ. Các đường TL được đo trên máy Harshaw TLD 3500. Tốc độ gia nhiệt trong quá trình đọc liều được thay đổi từ 1 $K.s^{-1}$ đến 30 $K.s^{-1}$. Nhiệt độ cực đại đỉnh và cường độ của đỉnh đo liều biến đổi như một hàm của tốc độ gia nhiệt; sự phụ thuộc này được sử dụng để xác định năng lượng kích hoạt E và thừa số tần số s của đỉnh đo liều. Ảnh hưởng của sự trễ nhiệt gây ra bởi sự tiếp xúc không hoàn hảo giữa thanh đốt và liều kế cũng đã được xác định. Giá trị của các tham số bẫy thu được từ số liệu thực nghiệm và số liệu tính toán sau khi hiệu chỉnh sự trễ nhiệt đã được đánh giá và so sánh.

***Từ khóa**: Phương pháp thay đổi tốc độ gia nhiệt;sự trễ nhiệt, nhiệt độ cực đại đỉnh.*

1. Giới thiệu

Thay đổi tốc độ gia nhiệt (heating rate) là một phương pháp rất cơ bản trong các phép đo nhiệt phát quang (thermoluminescence (TL)). Đối với các vật liệu đo liều, liều hấp thụ thường được đánh giá từ sự phụ thuộc của đường đáp ứng TL cường độ tích phân diện tích đỉnh TL (hoặc theo chiều cao của đỉnh TL). Cả hai thông số này (cường độ TL tích phân và chiều cao đỉnh đo liều) đều bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi tốc độ gia nhiệt [1]. Taylor và Lilley (1982) đã chỉ ra rằng sự thay đổi cường độ đỉnh gây ra bởi sự thay đổi tốc độ gia nhiệt có thể ảnh hưởng tới việc xác định các tham số bẫy *E* (độ sâu bẫy) và *s* (tần số thoát) [2].

Khi biểu diễn đường TL theo nhiệt độ, nhiệt độ mà máy ghi nhận chính là nhiệt độ của thanh đốt, nhiệt độ này khác với nhiệt độ thực của mẫu. Sự khác nhau này gây ra bởi tiếp xúc không lý tưởng giữa thanh đốt và mẫu và được gọi là trễ nhiệt (temperature lag (TLA)). Ảnh hưởng của TLA trong các phép đo TL đã được nhiều nhóm tác giả nghiên cứu và cho thấy rằng nó ảnh hưởng đến giá trị của các tham số bẫy của đỉnh phát quang [3, 4].

Mục đích của bài báo này là dùng phương pháp thay đổi tốc độ gia nhiệt và sử dụng các tính toán mà G. Kitis và J. W. N. Tuyn [4, 5] đã giới thiệu để áp dụng cho vật liệu LiF: Mg, Cu, Na, Si do chúng tôi chế tạo [6].

2. Thực nghiệm

Vật liệu LiF: Mg, Cu, Na, Si dạng bột do chúng tôi chế tạo được sử dụng trong các thí nghiệm này. Máy phát tia X được sử dụng làm nguồn chiếu xạ. Các phép đo TL thực hiện trên máy Harshaw TLD 3500. Tốc độ gia nhiệt thay đổi từ 1 $K.s^{-1}$ (tốc độ thấp nhất có thể của máy đo) đến 30 $K.s^{-1}$.

Kitis và Tuyn [5] đã đưa ra một phương pháp đơn giản để hiệu chỉnh trễ nhiệt chỉ dựa vào phép đo TL theo phương trình sau:

$$T_m^{(j)} = T_m^{(i)} - c\ln\left(\frac{\beta_i}{\beta_j}\right) \qquad (1)$$

với $T_m^{(j)}$ và $T_m^{(i)}$ là nhiệt độ cực đại của đỉnh phát quang với tốc độ gia nhiệt tương ứng là β_j *và* β_i; c là hằng số.

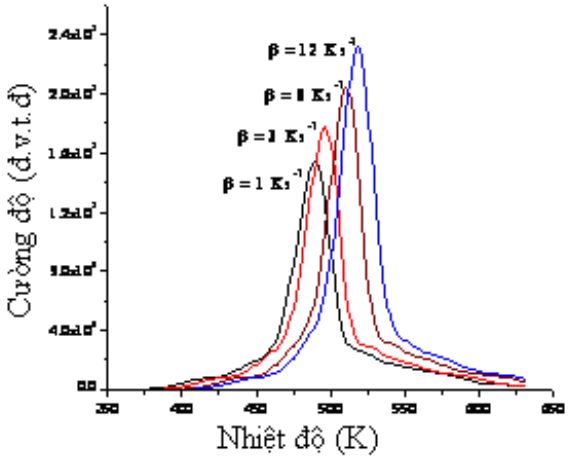
Các bước thực hiện được tiến hành như sau:

- Đo TL theo các tốc độ gia nhiệt khác nhau. Hằng số c trong phương trình (1) được xác định bằng hai tốc độ gia nhiệt rất thấp (khi đó TLA là không đáng kể, có thể bỏ qua). Chúng tôi sử dụng β = 1 K.s^{-1} và 2 K.s^{-1}, $c = (T_{m,\beta=2} - T_{m,\beta=1})/0{,}693$.
- Sử dụng phương trình (1) và giá trị c để tính các giá trị T_m ứng với các tốc độ gia nhiệt khác nhau (β_i =1 K.s^{-1}, β_j = 1,…., 30 K.s^{-1}).
- Độ trễ nhiệt (ΔT) tại vị trí cực đại đỉnh là $\Delta T = T_g - T_m$ với T_g là giá trị nhiệt độ tại cực đại đỉnh có cả trễ nhiệt (giá trị thu được bằng thực nghiệm) và T_m là giá trị nhiệt độ tính toán từ bước 2.

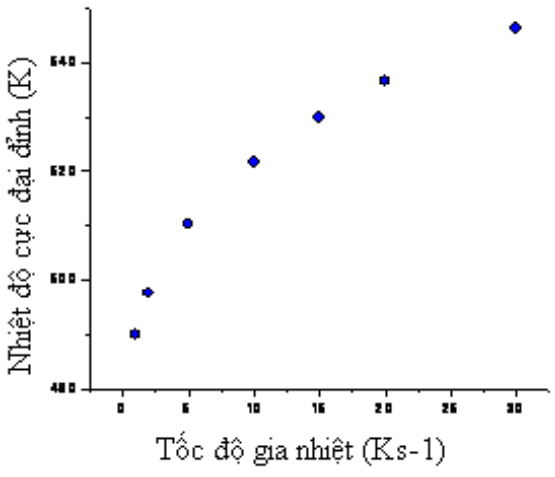
3. Kết quả và thảo luận

Dạng đường cong nhiệt phát quang của vật liệu LiF: Mg, Cu, Na, Si được biểu diễn trên hình 1. Trong khoảng nhiệt độ từ 50 – 360^{0}C, có ít nhất 5 đỉnh. Tuy nhiên, đỉnh chính hay còn được gọi là đỉnh đo liều có cường độ lớn hơn rất nhiều so với các đỉnh còn lại. Khi thay đổi tốc độ gia nhiệt, việc xác định các thông số của đỉnh chính cũng dễ dàng hơn rất nhiều nên mọi tính toán trong bài báo này chỉ được thực hiện cho đỉnh chính.

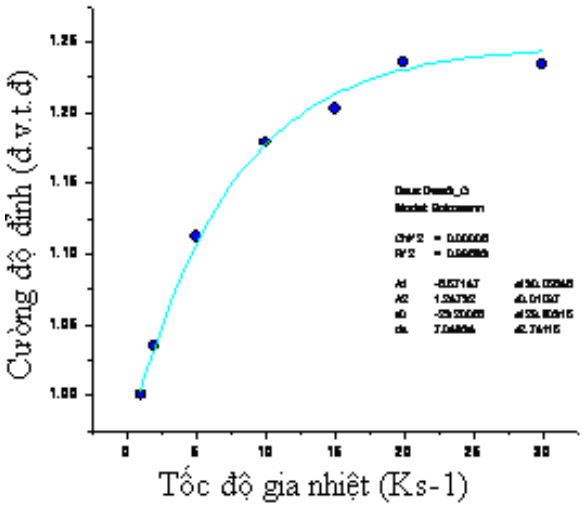
3.1. Vị trí đỉnh đo liều và chiều cao đỉnh thay đổi theo tốc độ gia nhiệt



Hình 1: Đường cong TL của LiF: Mg, Cu, Na, Si đo theo các tốc độ gia nhiệt khác nhau



Hình 2: Nhiệt độ cực đại đỉnh chính thay đổi theo tốc độ gia nhiệt



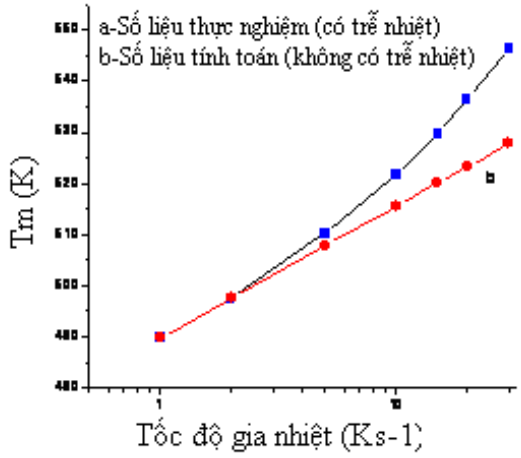
Hình 3: Cường độ đỉnh thay đổi theo tốc độ gia nhiệt

Đường cong TL của vật liệu đo liều được đo trên máy Harshaw theo các tốc độ gia nhiệt khác nhau là β = 1, 2, 5, 10, 15, 20 và 30 K.s^{-1}; với mỗi tốc độ gia nhiệt, phép đo được thực hiện 5 lần để lấy giá trị trung bình. Sự thay đổi của nhiệt độ cực đại đỉnh đo liều được trình bày trên hình 2.

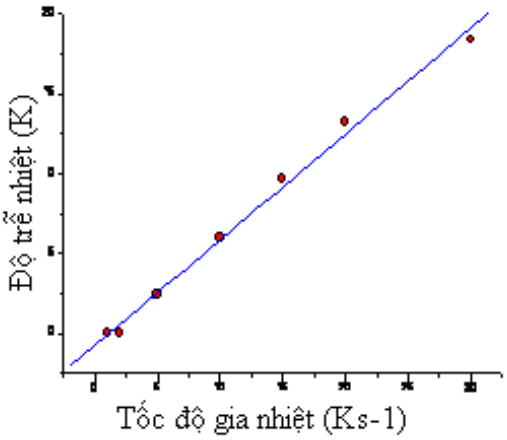
Khi tốc độ gia nhiệt tăng, nhiệt độ cực đại đỉnh dịch về phía nhiệt độ cao. Kết quả này là hoàn toàn phù hợp với lý thuyết và các nhóm tác giả khác. Đối với các vật liệu đo liều, sự phụ thuộc của độ nhạy của liều kế vào tốc độ gia nhiệt trong quá trình đọc liều là rất quan trọng. Độ nhạy này ta có thể lấy theo tích phân diện tích toàn bộ đường TL hoặc lấy theo chiều cao đỉnh đo liều. Với vật liệu sử dụng trong bài báo, chúng tôi lấy theo chiều cao đỉnh. Chiều cao của đỉnh đo liều thay đổi theo tốc độ gia nhiệt được trình bày trên hình 3. Kết quả thu được cho thấy đáp ứng TL tăng khi tốc độ gia nhiệt tăng từ 1 K.s^{-1} đến khoảng 20 K.s^{-1}. So với các vật liệu nhiệt phát quang khác, xu hướng độ nhạy tăng khi β tăng là rất hiếm gặp, tuy nhiên nó đã xảy ra đối với LiF: Mg, Ti và đã được Piters và Bos giải thích bởi sự tương tác giữa các khuyết tật trong quá trình đọc tín hiệu TL [7].

3.2. Sự trễ nhiệt

Các giá trị nhiệt độ cực đại đỉnh đo liều thực nghiệm (kí hiệu là T_g) được so sánh với các giá trị cực đại tính theo bước 2. Kết quả trên hình 4 cho thấy có một sự chênh lệch đáng kể giữa hai giá trị này khi tăng tốc độ gia nhiệt.



Hình 4: So sánh T_m thực nghiệm và tính toán theo tốc độ gia nhiệt.



Hình 5: Độ trễ nhiệt như một hàm của tốc độ gia nhiệt

Từ các giá trị nhiệt độ cực đại đỉnh thực nghiệm và tính toán, ta còn có thể tính được giá trị tốc độ gia nhiệt hiệu dụng theo công thức mà Kitis và Tuyn đã đưa ra như sau:

$$\beta_{eff} = \frac{T_g - T_0 - \Delta T}{T_g - T_0}\beta$$

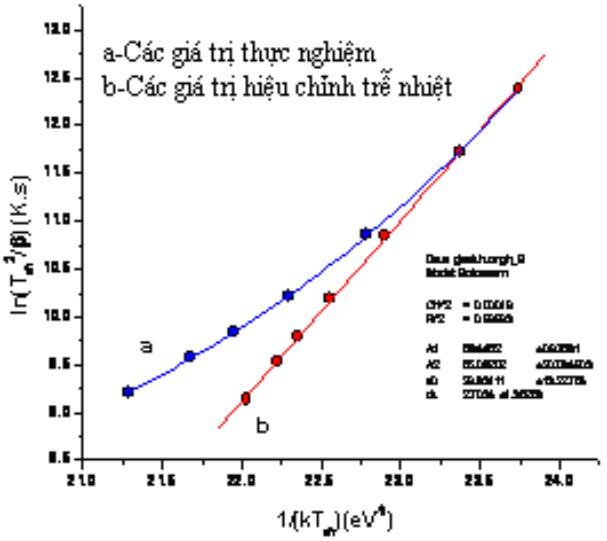
T_0 là nhiệt độ phòng ($T_0 \cong 300$ K).

Bảng 1: Các giá trị thực nghiệm và tính toán khi thay đổi tốc độ gia nhiệt

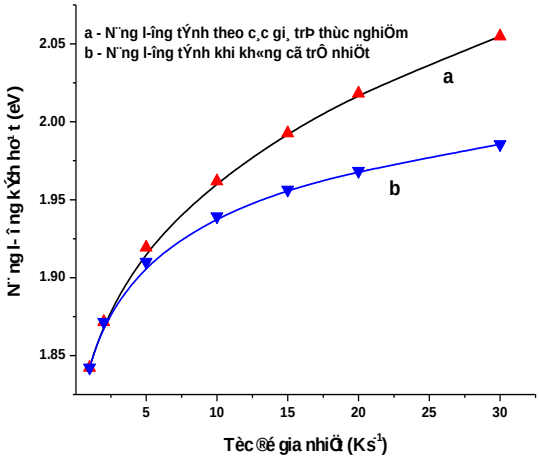
β (K.s^{-1})	T_m thực nghiệm (K)	T_m tính toán (K)	Độ trễ nhiệt (K)	β hiệu dụng (K.s^{-1})
1	489.78	489.78	0	1
2	497.54	497.54	-0.00	2.00
5	510.27	507.80	2.46	4.94
10	521.55	515.56	5.98	9.73
15	529.76	520.10	9.65	14.38
20	536.54	523.32	13.21	18.91
30	546.27	527.86	18.40	27.82

3.3. Năng lượng của đỉnh đo liều

Từ các giá trị T_m thực nghiệm và tính toán như ở trong bảng 1, vẽ đồ thị của $\ln(T_m^2/\beta)$ theo $1/kT_m$ (hình 6) ta có thể xác định được giá trị của E ứng với đỉnh đo liều. Giá trị chúng tôi thu được là E = 1.897 ± 0.017 (eV). Theo lý thuyết mà Kitis và Tuyn đưa ra thì $c = T_iT_j(k/E)$, mặt khác c là một hằng số được tính theo bước 1 đã nêu ở trên, ta có thể thấy E là một hàm của giá trị cực đại đỉnh và do đó E biến thiên theo tốc độ gia nhiệt. Với T_i là giá trị T_m khi β = 1 K.s^{-1} và T_j là T_m ứng với các giá trị β khác, ta xác định được các giá trị E biến thiên theo tốc độ gia nhiệt như trên hình 7.



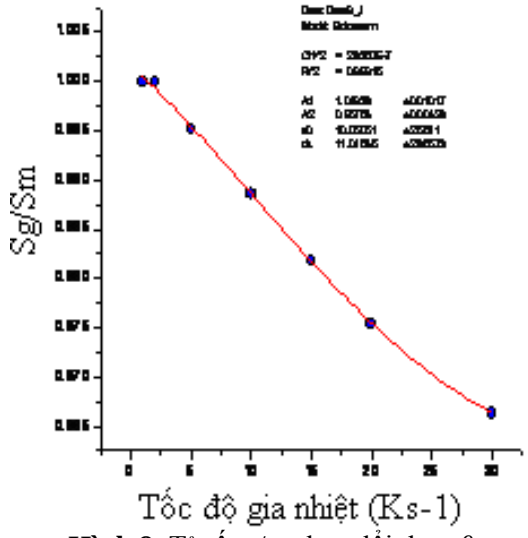
Hình 6: Đồ thị $\ln(T_m^2/\beta)$ theo $1/(kT_m)$. Đường (a) là các giá trị thực nghiệm; đường (b) là các giá trị có hiệu chỉnh độ trễ nhiệt.



Hình 7: Năng lượng kích hoạt E thay đổi theo tốc độ gia nhiệt

3.4. Ảnh hưởng của tốc độ gia nhiệt đối với tần số s.

Giá trị tần số s được tính từ công thức $s = \dfrac{\beta E}{kT_m^2}\exp\left(\dfrac{E}{kT_m}\right)$



Hình 8: Tỉ số s_g/s_m thay đổi theo β

Bảng 2: Các giá trị của E và s trong hai trường hợp có và không có trễ nhiệt

β (Ks^{-1})	E theo T_m thực nghiệm (eV)	E theo T_m tính toán (eV)	s_g tính theo T_m thực nghiệm (s^{-1})	s_m tính theo T_m tính toán (s^{-1})
1	1,842	1,842	8.832E17	8.832E17
2	1,871	1,871	1.739E18	1.739E18
5	1,919	1,910	4.239E18	4.259E18
10	1,961	1,939	8.294E18	8.391E18
15	1,992	1,956	1.224E19	1.247E19
20	2,018	1,968	1.612E19	1.653E19
30	2,054	1,985	2.375E19	2.458E19

Với mỗi giá trị E tương ứng với giá trị T_m và β khác nhau trong cả hai trường hợp có và không có trễ nhiệt, ta thu được các giá trị s tương ứng. Các giá trị E và s biến đổi theo tốc độ gia nhiệt được tập hợp trong bảng 2. Đồ thị trong hình 8 biểu diễn sự thay đổi của tỉ số s_g/s_m với s_g là giá trị thừa số tần số tính từ giá trị thực nghiệm (có trễ nhiệt); s_m là giá trị tính theo các giá trị của E và T_m khi không có trễ nhiệt. Khi thay đổi tốc độ gia nhiệt, chênh lệch giữa giá trị lớn nhất và

nhỏ nhất của năng lượng kích hoạt *E* vào khoảng 10% và chênh lệch giữa các giá trị của *s* là vào khoảng 96%.

4. Kết luận

Bằng phương pháp thay đổi tốc độ gia nhiệt và dựa vào việc xác định sự thay đổi của vị trí cực đại đỉnh đo liều đã xác định được độ trễ nhiệt gây ra bởi tiếp xúc không hoàn hảo giữa thanh đốt và vật liệu.

Vị trí cực đại đỉnh dịch về phía nhiệt độ cao khi tăng tốc độ gia nhiệt là hoàn phù hợp với lý thuyết và kết quả của các nhóm nghiên cứu khác. Chiều cao đỉnh đo liều cũng tăng theo chiều tăng của tốc độ gia nhiệt, xu hướng này chỉ xảy ra với LiF và một vài vật liệu nền $Li_2B_4O_7$; nó hoàn toàn trái ngược với Al_2O_3:C.

Từ đồ thị (T_m^2/β) theo $1/kT_m$ đã xác định được giá trị của *E* ứng với đỉnh đo liều 1,897 ± 0,017 (eV). Giá trị này cũng nằm trong khoảng phù hợp với các công bố của các tác giả khác trên thế giới.

Khi tốc độ gia nhiệt thay đổi, các thông số của bẫy liên quan đến đỉnh đo liều là *E* và *s* biến thiên như một hàm của tốc độ gia nhiệt.

Tài liệu tham khảo

1. F. O. Ogundare, F. A. Balogun and L. A. Hussain, Heating rate effects on the thermoluminescence of fluorite, Radiation Measurements 40 (2005), 60 – 64.
2. G. C. Taylor and E. Lilley, Rapid readout rate studies of thermoluminescence in LiF (TLD-100) crystals: III. J. Phys. D: Appl. Phys. 15 (1982), 2053 – 2065.
3. A. S. Pradhan, Influence of heating rate on the TL response of LiF TLD-700, LiF: Mg, Cu, P and Al_2O_3: C, Radiat. Prot. Dosim, Vol.58, No. 3 (1995), 205 – 209.
4. G. Kitis and J. W. N. Tuyn, A simple method to correct for the temperature lag in TL glow curve measurements, J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998), 2065 – 2073.
5. G. Kitis and J. W. N. Tuyn, Correction for temperature lag and thermal gradient effects arising during thermoluminescence readout, Radiat. Prot. Dosim, Vol.84, Nos. 1- 4 (1999), 371 – 374.
6. V. T. T. Ha, N. T. Q. Hai, N. N. Long and L. V. Vu, Preparation and characteristics of LiF: Mg, Cu, Na, Si thermoluminescent material, VNU Journal of Science, Mathematics – Physics 23 (2007) 225 – 231.
7. G. Kitis, C. Furetta, M. Prokic and V. Prokic, Kinetic parameters of some tissue equivalent thermoluminesce materials, J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000), 1252 – 1262.

CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT MÀNG PHÁT QUANG NGƯỢC SỬ DỤNG LỚP VI CẦU MICRO VÀ NANO

Phạm Hồng Dương[a], Đỗ Ngọc Chung[b], Phạm Thành Huy[c], Nguyễn Thị Thanh Ngân[a] và Phạm Thu Nga[a]

[a)]Viện Khoa học Vật liệu (IMS), Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST), 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
[b)]Đại học Công Nghệ, Đại học Quốc Gia HN
[c)]Viện Tiên Tiến Khoa học và Công nghệ (HAST), trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội.

Tóm tắt: Màng phát quang ngược là màng có hướng phát ánh sáng huỳnh quang quay trở lại với hướng ánh sáng kích thích. Để chế tạo màng phát quang ngược, chúng tôi đã phủ một lớp màng huỳnh quang mỏng lên đế thuỷ tinh. Sau đó một lớp bi cầu bằng thuỷ tinh hoặc SiO_2 được trải đều lên bề mặt của lớp màng huỳnh quang. Đường kính của hạt bi cầu thuỷ tinh khoảng 35 μm, còn đường kính của bi cầu SiO_2 khoảng 300 nm. Lớp bi cầu được trải lên bề mặt màng huỳnh quang bằng một cách thức đặc biệt, sao cho ít nhất một phần của bề mặt bi cầu lộ ra ngoài không khí. Khi màng được chiếu bằng tia laser tử ngoại, phân bố cường độ huỳnh quang theo góc của màng luôn luôn có một hướng ưu tiên, trùng với hướng của laser kích thích, dù mẫu được bố trí theo hướng nào đi nữa. Phân bố cường độ huỳnh quang theo góc được đo bằng một phương pháp đặc biệt, cho ta kết quả có thể biểu diễn bằng đồ thị 3 chiều. Sự phụ thuộc của sự phân bố theo góc này vào tính chất của màng huỳnh quang sẽ được chúng tôi thảo luận.

1. Mở đầu

Vật liệu phát quang được nghiên cứu ứng dụng rộng rãi trên thế giới trong việc chế tạo tem nhãn bảo mật, dưới dạng mực in dùng cho các máy in phun và in offset [1, 2]. Vật liệu được dùng cho màng phát quang có thể là bột huỳnh quang chứa ion đất hiếm, chất màu hay chấm lượng tử. Màng bảo mật được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như in phun, in lưới, in offset, với vật liệu phát quang trong suốt hoặc có màu lên trên mẫu giấy không phát quang. Khi chiếu bằng đèn ánh sáng đen (black light 370 nm), hình ảnh huỳnh quang nổi trên nền tối, giúp chúng ta phân biệt thật giả. Yêu cầu của loại màng bảo mật này là khó làm giả, nhưng dễ quan sát dưới ánh đèn UV, vì vậy cường độ phát quang và màu sắc ánh sáng huỳnh quang đóng vai trò rất quan trọng. Trong bài viết này, chúng tôi thông báo về kết quả nghiên cứu của chúng tôi về việc tạo ra một loại màng phát huỳnh quang có cấu trúc đặc biệt sao cho cường độ ánh sáng huỳnh quang mạnh hơn đối với người quan sát, trong trường hợp người quan sát đeo nguồn sáng UV gần với mắt của mình. Nguồn sáng này có thể là một đèn LED phát UV, đeo lên trán người quan sát. Ngoài ra, nếu người quan sát thay đổi góc giữa nguồn sáng UV và mắt mình, màu sắc của màng phát quang sẽ thay đổi.

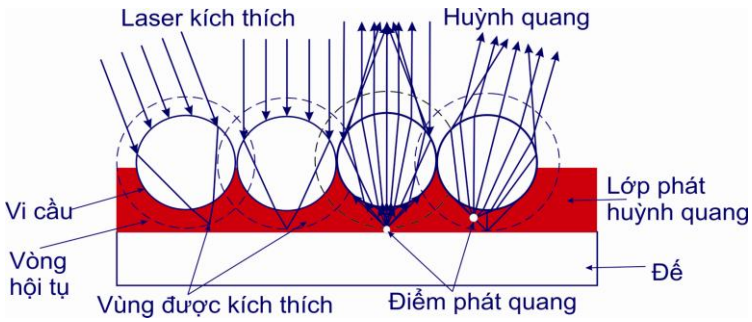
Màng phát quang do chúng tôi chế tạo được gọi là màng phát quang ngược, tức là màng có hướng phát ánh sáng huỳnh quang quay trở lại với hướng ánh sáng kích thich. Màng phát quang ngược có cấu trúc gần giống như cấu trúc của màng phản xạ ngược được dùng trong biển báo giao thông, tuy nhiên, thay cho lớp phản xạ là lớp huỳnh quang. Màng phát quang ngược cho cường độ huỳnh quang lớn và phân bố định hướng ưu tiên theo hướng kích thích.

Màng phát quang ngược bao gồm 2 thành phần chính: lớp phát quang và lớp định hướng huỳnh quang. Lớp phát quang là loại mực huỳnh quang, hoặc chất màu với các bước sóng huỳnh quang khác nhau. Lớp định hướng được tạo bởi các hạt bi hình cầu có kích thước vài trăm nanomet đến vài chục micromet. Bi cầu kích thước dưới micromet có thể dùng cho mực in dùng máy in phun, trong trường hợp chiết suất của bi cầu cao (n=2), khi đó, bi cầu có thể trộn vào trong mực in. Bi cầu lớn hơn đòi hỏi phương pháp phủ riêng, sau khi đã trải màng huỳnh quang.

Việc khảo sát phân bố cường độ theo góc có thể được thực hiện bằng kỹ thuật mô tả trong công trình [3], kết hợp dùng goniometer để quay mẫu trên một giá quang học được thiết kế đặc biệt để luôn giữ vị trí cố định giữa mẫu và đầu thu. Phương pháp này cho phân giải tương đối cao (1 mrad) nhưng dải đo bị hạn chế và chỉ đo được góc quay theo 1 chiều. Được sự gợi ý của GS Lê Sỹ Đảng (Đại học Grenoble), chúng tôi đã xây dựng được một phương pháp đo phân bố cường độ theo góc dùng đầu thu CCD, cho ta hàm phân bố theo 2 chiều với độ phân giải cao hơn rất nhiều so với phương pháp đo phân bố góc thông thường. Ảnh chụp phân bố cường độ theo góc được phân tích và biểu thị 3 chiều với độ phân giải cao. Kỹ thuật này cũng mở ra một triển vọng mới ứng dụng trong việc tạo ảnh trường gần, khi dùng mảng vi cầu thích hợp để thu thập tín hiệu phát ra từ vị trí rất gần bề mặt của mẫu. Ảnh trường gần hiện nay được tạo ra bằng kính hiển vi trường gần dùng đầu dò làm bằng dây dẫn quang, có lỗ kích thước nhỏ cho tia laser đi qua khoảng vài chục nanomet [4, 5]. Khi đi qua lỗ nhỏ này, ánh sáng với bước sóng vài trăm nanomet của tia laser bị nhoè ra, và chỉ có bề mặt gần với lỗ nhỏ của mẫu tương tác mạnh nhất với tia laser. Ảnh trường gần được ghi lần lượt từng điểm một, trong khi đó ảnh chụp phân bố của lớp màng đã trải bi cầu được ghi cùng một lúc nhờ đầu thu CCD.

2. Thực nghiệm, kết quả và thảo luận

Màng phát quang ngược có cấu trúc như sơ đồ hình 1, bao gồm lớp vi cầu, lớp phát huỳnh quang và đế. Lớp vi cầu được sắp xếp đều trên lớp phát quang. Lớp phát quang là mực in huỳnh quang được phủ trên đế là thuỷ tinh hoặc giấy ảnh bằng kỹ thuật quay phủ. Lớp vi cầu được phủ sao cho một phần được lộ ra không khí. Trong nghiên cứu của chúng tôi các mẫu được chế tạo với hai loại vi cầu khác nhau có kích thước tương ứng khoảng 300 nm và 35 micromet.

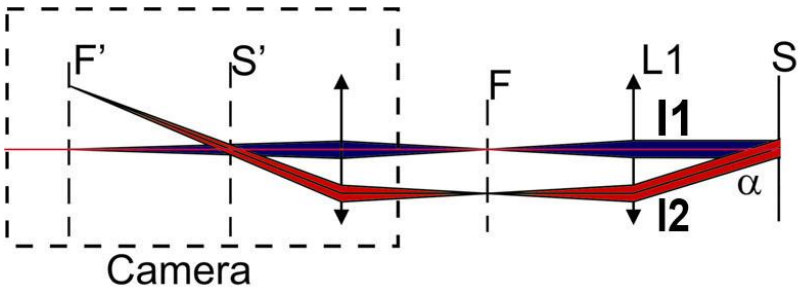


Hình 1: Cấu trúc màng phát quang ngược

Lớp vi cầu có tác dụng tập trung ánh sáng kích thích và định hướng huỳnh quang. Chùm sáng laser kích thích từ các góc khác nhau sẽ hội tụ tại các điểm nằm trên tiêu diện của các vi cầu. Tại tiêu điểm, cường độ phát huỳnh quang mạnh hơn. Huỳnh quang đó lại được lớp vi cầu định hướng và phát ngược trở lại hướng chùm sáng kích thích. Khi chùm sáng kích thích là một chùm sáng song song như chùm tia laser, chùm tia huỳnh quang phát ra cũng có hướng ưu tiên song song với tia laser. Nếu vị trí quan sát ở xa mẫu nhưng gần với vị trí chùm tia kích thích, cường độ huỳnh quang quan sát được sẽ mạnh hơn nhiều lần so với trường hợp màng phát quang thông thường, khi mà phân bố cường độ huỳnh quang là đồng đều theo các góc.

Để đánh giá khả năng định hướng của quang huỳnh quang nhờ vào lớp vi cầu, chúng tôi tiến hành đo sự phân bố cường độ huỳnh quang theo góc của mẫu phát quang. Phương pháp đo phân bố cường độ theo góc được dùng khá phổ biến trong cả hai trường hợp, một là phân bố cường độ của các nguồn sáng (ví dụ như đèn, LED, laser) theo góc, hai là phân bố cường độ tán xạ hoặc phát xạ ánh sáng của mẫu khi chiếu chùm sáng kích thích vuông góc với bề mặt mẫu. Trong trường hợp đo phân bố của nguồn sáng, mẫu đo được đặt lên một bộ quét góc (goniometer), ánh sáng phát ra được ghi bằng một đầu thu đặt khá xa mẫu. Còn trong trường hợp tán xạ hoặc phát huỳnh quang, do nguồn kích thích khá cồng kềnh, cho nên người ta chọn giải pháp di chuyển đầu thu. Các tác giả trong công trình [3] đã đưa ra một cấu hình trong đó

mẫu đo tán xạ được đặt lên goniometer, nguồn kích thích đặt ngoài mà vẫn đảm bảo điều kiện chiếu vuông góc với mặt mẫu. Tuy nhiên, tất cả các phương pháp trên đều có hạn chế về độ phân giải của phép đo do kích thước mặt phát quang không phải một điểm, do đó kết quả phân bố không hoàn toàn là phân bố góc, hơn nữa, kích thước đầu thu lại khá lớn, vì vậy độ phân giải không cao.



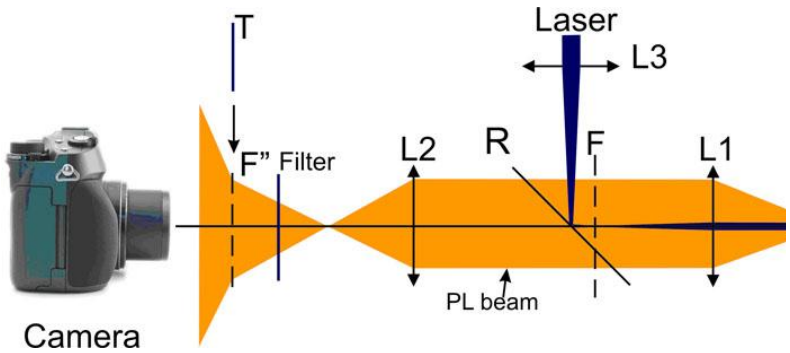
Hình 2: Sơ đồ nguyên lý phương pháp chụp ảnh hàm phân bố cường độ theo góc

Chúng tôi đã phát triển một phương pháp đo mới có độ phân giải cao, hơn nữa, kết quả đo lại cho chúng ta hình ảnh phân bố cường độ theo hai chiều, thay vì phân bố theo một chiều của các phương pháp đo mô tả ở trên. Phương pháp này dựa trên hai bước, một là hội tụ tất cả các tia sáng song song thành một điểm (biến phân bố cường độ theo góc thành ảnh phân bố), hai là sau đó dùng đầu thu CCD để ghi bức ảnh này. Bước cuối cùng là xử lý ảnh và hiển thị thành đồ thị 3D theo yêu cầu. Phương pháp đo đạc này được thực hiện như trên sơ đồ hình 2. Xét hai chùm tia huỳnh quang phát ra từ mẫu S có cường độ phân bố theo hai hướng: hướng trùng với trục của hệ đo có cường độ I1 và hướng lệch so với trục của hệ đo góc α, có cường độ I2. Mẫu được đặt tại tiêu cự của L1, qua L1 chùm tia theo 2 góc khác nhau được hội tụ tại 2 vị trí trên mặt phẳng tiêu diện F của L1. Như vậy, ảnh cường độ trên mặt F biểu thị hàm phân bố theo góc của chùm tia. Phân bố cường độ tại mặt F được hội tụ lên CCD của máy ảnh kỹ thuật số hoặc CCD làm lạnh chuyên dụng (trong trường hợp cường độ huỳnh quang yếu). Ảnh phân bố tại vị trí F là ảnh thực, vì vậy chúng tôi dùng một màn ảnh tán xạ bán trong suốt làm mốc để chỉnh ảnh rõ nét trên màn. Màn ảnh làm mốc được bỏ ra sau khi lấy nét. Lúc này ảnh được chụp trên CCD là ảnh phân bố cường độ huỳnh quang theo góc. Ảnh chụp được lưu dưới dạng file thô (Raw file) và được xử lý bằng phần mềm Origin 8.0. Kết quả phân tích được hiển thị 3 chiều (3D) hoặc mặt cắt hai chiều (2D). Việc chuẩn hoá góc được xác định bằng cách dùng 2 chùm tia laser He-Ne chiếu vào một tấm kính trong suốt đặt tại vị trí mẫu S với một góc nhỏ xác định trước, sau đó thay mẫu vào đúng vị trí này để tiến hành phép đo.

Máy ảnh chúng tôi sử dụng là máy ảnh Olympus C7070 có tiêu cự 5,7-22,9 mm, khẩu độ 2,8-4,8, kích thước CCD là 3,99 × 5,32 mm. Việc sử dụng máy ảnh chỉ có thể thực hiện được trong trường hợp cường độ ánh sáng đủ lớn, ví dụ ánh sáng trực tiếp phát ra từ nguồn sáng, hoặc ánh sáng tán xạ sau khi chiếu mẫu bằng một chùm tia laser. Khi nghiên cứu phân bố góc của ánh sáng huỳnh quang, cần phải sử dụng vật liệu phát huỳnh quang mạnh như chất màu hoặc chấm lượng tử. Khi cường độ ánh sáng huỳnh quang không đủ lớn, chúng tôi phải sử dụng CCD làm lạnh (PI Acton PIXIS:256E), gắn với quang phổ kế PI Acton MicroSpec-2356 hoạt động ở chế độ tạo ảnh gương.

Phương pháp chụp ảnh hàm phân bố cường độ theo góc có ưu điểm rất lớn là độ phân giải rất cao, có thể đạt tới 12 Mpx, tức là 3000x4000 điểm ảnh. Hơn thế nữa, ảnh hàm phân bố theo góc lại là phân bố theo góc khối, có thể dựng thành đồ thị 3D, trong đó một chiều là cường độ ánh sáng, còn hai chiều kia là góc. Một hạn chế của phương pháp này là chỉ có thể đo được hàm phân bố trong một giới hạn góc nhất định. Giới hạn này phụ thuộc vào đường kính, tiêu cự của thấu kính L1, kích thước CCD độ lớn của khẩu độ. Nói tóm lại, ưu thế tuyệt đối của phương pháp này nằm ở việc ghi nhận hàm phân bố theo góc ở những mẫu có góc nhỏ, với độ phân giải cao. Với máy ảnh chúng tôi sử dụng, có thể đo được hàm phân bố cường độ theo góc của mẫu phát trong hình nón có góc khối là <= 50^0, do thấu kính L1 có đường kính 25 mm và tiêu cự là 30 mm.

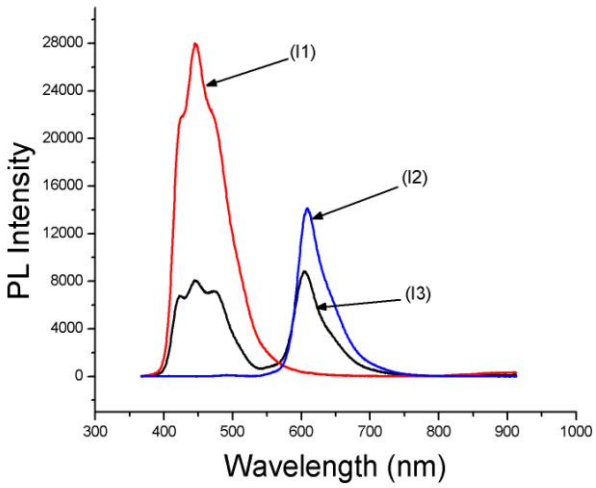
Do đặc điểm của các màng phát quang ngược là phát xạ huỳnh quang ngược trở lại hướng laser kích thích nên chùm tia laser được đưa vào mẫu bằng tấm chia tia có R=50%. Laser kích thích có bước sóng 442 nm, được bố trí hội tụ qua L3 tới tấm chia tia R, qua thấu kính L1 và chiếu song song tới mẫu S.



Hình 3: Sơ đồ thí nghiệm chụp ảnh phân bố cường độ theo góc của mẫu huỳnh quang

Do thấu kính L1 có tiêu cự ngắn nên để tiện lợi cho việc bố trí, thấu kính L2 được đặt thêm để tạo ảnh 1-1 của mặt F, F" là ảnh của F qua L2. Filter có tác dụng ngăn bước sóng 442 nm laser kích thích vào CCD. Trong sơ đồ này, màn ảnh mờ T được đặt tại F" để làm tăng thị trường của phép đo. Sau khi điều chỉnh máy ảnh sao cho đúng vị trí và thu được chính xác ảnh của mặt Faraday, hệ đo được cố định và chỉ thay đổi các mẫu cần đo.

Chúng tôi đã chế tạo các mẫu đo như sau:



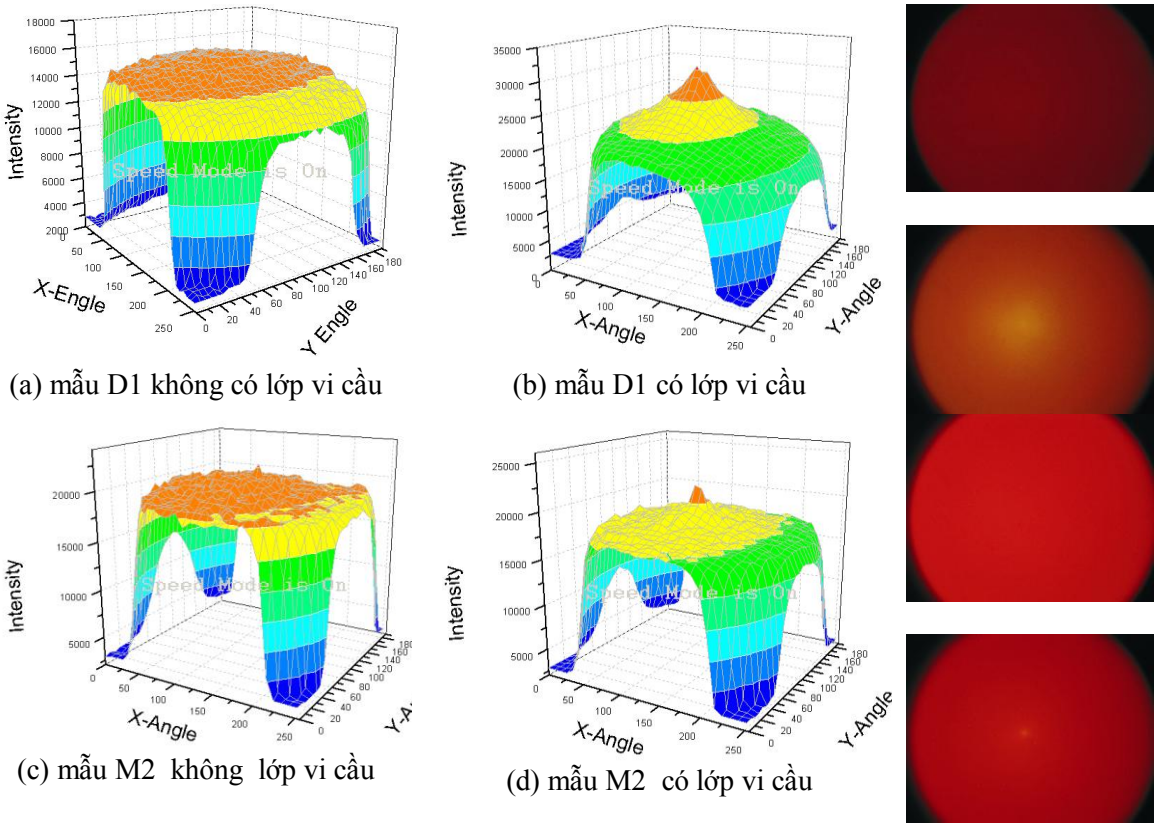
Hình 4: Phổ huỳnh quang huỳnh quang của giấy ảnh (I1), mực in huỳnh quang (I2), mẫu M2 (I3)

Mẫu D1: dùng chất mầu Rodamine 6G phân tán trong khối PPMA, sau đó đúc thành khối trụ đường kính 20 mm, dày 5 mm. Lớp vi cầu 35 µm được rải đều lên một phần bề mặt, sau khi dùng dung dịch aceton làm tan một lớp mỏng trên bề mặt PPMA, dùng làm keo dính. Mẫu M2: dùng mực huỳnh quang chuyên dụng cho máy in phun Epson in một lớp móng lên giấy trắng bằng kỹ thuật in lưới, sau đó khi mực sắp khô, trải lớp bi cầu lên trên một phần bề mặt.

Hình 4 là đồ thị phổ quang huỳnh quang của mẫu 2 có huỳnh quang màu đỏ phủ trên đế là giấy ảnh. Đường cong I1 là phổ huỳnh quang của giấy ảnh, đường cong I2 là phổ huỳnh quang của mực in huỳnh quang phủ trên giấy ảnh không có lớp vi cầu và đường cong I3 là phổ mẫu M2.

Lớp vi cầu không làm thay đổi dạng của phổ huỳnh quang, mà chỉ làm thay đổi định hướng cường độ huỳnh quang. Tuy nhiên, nhờ lớp vi cầu quang huỳnh quang thu được bao gồm cả phổ của đế và phổ của mực in huỳnh quang, cường độ của từng phổ phụ thuộc vào góc quan sát. Đây cũng là một đặc điểm có thể sử dụng làm việc nhận biết trên các tem hay nhãn mác đánh dấu, đó là sự thay đổi màu sắc khi thay đổi góc nhìn so với nguồn kích thích.

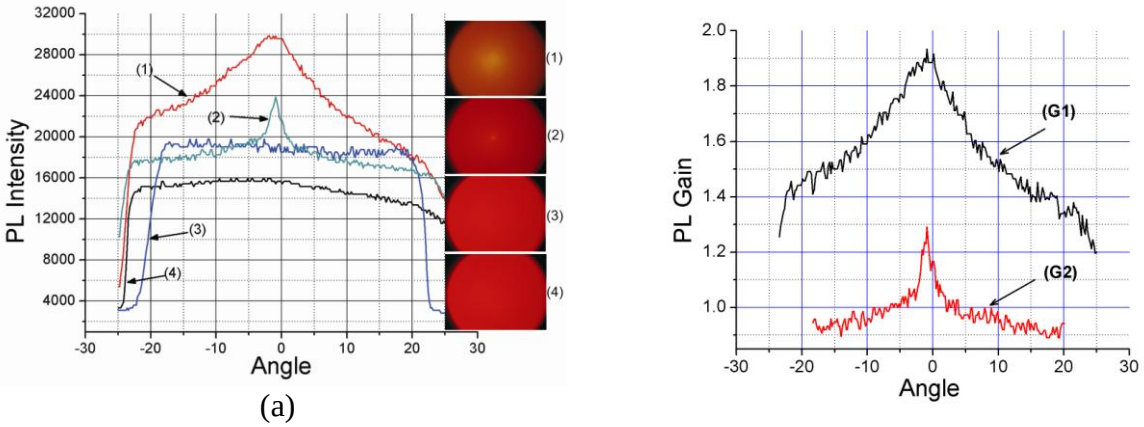
Hình 5 cho ta đồ thị phân bố 3D của mẫu huỳnh quang khi chưa có lớp vi cầu và có lớp vi cầu biểu diễn dưới dạng 3D từ các file ảnh chụp được. Trong trường hợp chưa có lớp vi cầu, sự phân bố cường độ huỳnh quang theo góc của mẫu D1 và mẫu M2 là khá đều. Khi có thêm lớp vi cầu, cường độ quang huỳnh quang mạnh hơn và có sự phân bố định hướng theo hướng laser kích thích. Hình 6a là đồ thị mặt cắt tại tâm của mặt phân bố cường độ quang huỳnh quang theo góc của mẫu D1 và mẫu M2, kèm theo ảnh chụp tương ứng.



(a) mẫu D1 không có lớp vi cầu (b) mẫu D1 có lớp vi cầu

(c) mẫu M2 không lớp vi cầu (d) mẫu M2 có lớp vi cầu

Hình 5: Biểu diễn 3D phân bố cường độ theo góc của mẫu Dye và mẫu mực in huỳnh quang



(a) (b)

Hình 6. Đồ thị mặt cắt tại tâm của phân bố cường độ huỳnh quang theo góc

Hình 6b là đồ thị hệ số khuếch đại (gain) của cường độ quang huỳnh quang của mẫu D1 và mẫu M2 trong trường hợp có lớp vi cầu so với trường hợp không có lớp vi cầu. Hệ số khuếch đại được tính bằng cách lấy cường độ của mẫu có vi cầu chia cho mẫu không có vi cầu.

Từ đồ thị hình 6a ta thấy các mẫu D1 và M2 có lớp vi cầu, sự phân bố cường độ của huỳnh quang là hẹp hơn rất nhiều và có định hướng.

Ngoài các mẫu vi cầu micro, chúng tôi đã tiến hành chế tạo các mẫu với vi cầu đường kính khoảng 300 nm trên các mẫu màng huỳnh quang. Các phép đo khảo sát đã được tiến hành tương tự như đối với các mẫu sử dụng vi cầu micro. Tuy nhiên, kết quả nhận được còn chưa được như mong muốn và các mẫu sử dụng vi cầu 300 nm chưa có sự định hướng huỳnh quang rõ nét. Theo nhận định ban đầu của chúng tôi, nguyên nhân có thể do kỹ thuật phủ các hạt cầu nano chưa phù hợp, bởi vi cầu bị chìm vào màng huỳnh quang.

3. Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo được màng phát quang ngược, trong đó lớp vi cầu có vai trò làm cho cường độ quang huỳnh quang được tăng cường và được định hướng phát xạ ngược trở lại hướng laser kích thích. Tính chất định hướng của màng phát huỳnh quang này được khảo sát bằng kỹ thuật chụp ảnh phân bố cường độ theo góc cho ta độ phân giải cao theo 2 chiều không gian. Kết quả cho thấy, màng phát quang ngược dùng bi cầu kích thước 35 μm cho ta một số tính năng mới có thể ứng dụng được trong kỹ thuật đánh dấu. Việc tạo mẫu dùng bi cầu có kích thước nhỏ hơn cần được nghiên cứu thêm, đặc biệt là loại bi cầu có kích thước nhỏ hơn bước sóng ánh sáng.

Lời cảm ơn

Công trình này được tài trợ một phần bởi chương trình NCCB trong lĩnh vực vật lý.

Tài liệu tham khảo

1. Kuhn et al. Scientific American, April 1979, 162-178.
2. Keeling, Phys. Technol., 12 (5) 196-303 (1981).
3. D. S. Wiersmaa, Meint P. van Albada, Ad Lagendijk, Rev. Sci. Instrum., Vol. **66**, No. 12, December 1995.
4. *Nanophotonics*, Paras N. Prasad, Published by Wiley, (2004), p. 66
5. *Near-filed Nano-Optics: From basic principles to Nano- Fabrication and Nano- Photonics.* Author: Motoichi Ohtsu, and Hirokazu Hori. (1993)

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO LỚP SILIC CACBUA XỐP KÍCH THƯỚC NANÔ TRÊN MÀNG SILIC CACBUA VÔ ĐỊNH HÌNH PHA TẠP LOẠI p, LOẠI n VÀ TÍNH CHẤT HUỲNH QUANG CỦA NÓ

Cao Tuấn Anh[a], Đào Trần Cao[b], Nguyễn Thị Thu Hà[b], Huỳnh Thị Hà[b], Phạm Thị Mai Hoa[b,c], Phạm Hồng Dương[b] và Nguyễn Thị Thanh Ngân[b]

[a)] Viện Vật lý, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 10 Đào Tấn, Hà Nội, Việt Nam
[b)] Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
[c)] Delft University of Technology Mekelweg 4, 2628 CD Delft, the Netherlands
E-mail: ctanh@iop.vast.ac.vn

Tóm tắt. Trình bày các nghiên cứu chế tạo lớp xốp với các lỗ xốp kích thước nanô trên màng SiC vô định hình pha tạp loại p và loại n (phủ lên đế Si) bằng phương pháp ăn mòn điện hoá trong dung dịch HF/H_2O/chất hoạt hoá bề mặt (Triton X-100). Đã quan sát thấy rằng với việc thay đổi các điều kiện ăn mòn điện hoá như nồng độ HF, nồng độ Triton-X100 trong dung dịch điện hoá, mật độ dòng điện hoá, thời gian điện hoá, kích thước và mật độ các lỗ xốp cũng như tính chất huỳnh quang của lớp aSiC xốp thay đổi.

Từ khoá: *SiC xốp, màng mỏng, anốt hoá, huỳnh quang*

1. Mở đầu

Silic cacbua (SiC) là một vật liệu hiện đang được quan tâm nghiên cứu nhiều trên thế giới cũng như ở Việt Nam nhờ nó có nhiều đặc tính thú vị như vùng cấm rộng, thế đánh thủng lớn, độ dẫn nhiệt tốt, dòng cuốn bão hoà của điện tử cao, bền vững ở nhiệt độ cao và trơ đối với các tác động hoá học. Vật liệu SiC xốp (PSiC) ngoài các đặc tính trên còn có một tính chất rất đáng quan tâm nữa, đó là sự phát quang ở vùng ánh sáng mầu xanh dương-xanh lá cây. Tính chất phát quang của PSiC hiện nay đang rất được quan tâm bởi vì không giống như sự phát quang màu đỏ của silic xốp (PSi), tính chất phát quang của PSiC bị suy giảm rất ít trong không khí ở nhiệt độ phòng [1,2].

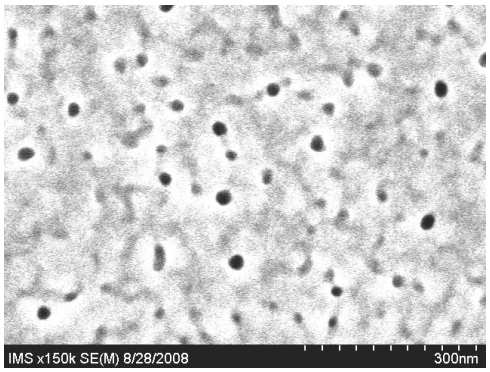
Trong một công bố năm 2007 [3], chúng tôi đã tìm ra cách tạo ra lớp SiC xốp trên màng SiC vô định hình không pha tạp (i-aSiC) có độ dày lớn (3-6 µm). Đây là một việc khá khó do màng i-aSiC với độ dày lớn như trên có điện trở suất rất cao. Chúng tôi đã phần nào giải quyết được nhiệm vụ này bằng cách dùng dung dịch điện hoá gồm 72% HF (48%), 27% H_2O có cho thêm 1% Triton X-100 đóng vai trò chất hoạt hoá bề mặt, kèm theo dùng thế điện hoá rất cao (đến 500 V đối với lớp i-aSiC dày 6 µm). Tuy vậy, do độ xốp đã đạt được chưa cao nên năm nay chúng tôi đã tiếp tục nghiên cứu ăn mòn điện hoá i-aSiC với các dung dịch có nồng độ HF và Triton X-100 khác nhau và các kết quả thu được sẽ được công bố trong [4]. Còn trong công trình này chúng tôi tập trung vào nghiên cứu ăn mòn điện hoá để chế tạo lớp xốp trên các màng aSiC có pha tạp loại p hoặc loại n (p-aSiC và n-aSiC) và nghiên cứu tính chất huỳnh quang của chúng.

Có hai lý do để chúng tôi lựa chọn hướng nghiên cứu về màng aSiC xốp. Thứ nhất, màng aSiC xốp mới chỉ được nghiên cứu rất ít, trên báo chí chúng tôi chỉ tìm được một vài bài [5-7] nghiên cứu về đối tượng này. Cho đến nay phần lớn các tác giả chỉ tập trung vào nghiên cứu màng SiC tinh thể (cSiC) xốp. Thứ hai, màng aSiC dễ chế tạo hơn, giá thành rẻ hơn so với màng cSiC, nhưng chắc chắn vẫn hứa hẹn nhiều ứng dụng, cả trước cũng như sau khi làm xốp.

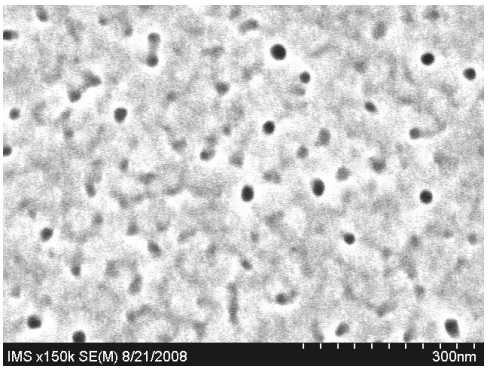
2. Thực nghiệm

2.1. Ăn mòn điện hoá màng mỏng aSiC loại p và loại n

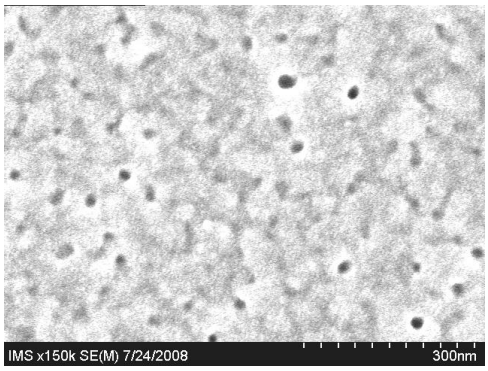
Màng mỏng aSiC ban đầu với chiều dày 3 µm đã được chế tạo bằng phương pháp PE-CVD lắng đọng ở 400^{o}C lên đế Si và trong quá trình lắng đọng chúng được pha tạp bo (mẫu loại p) hoặc phospho (mẫu loại n). Sau đó Al đã được bốc bay trong chân không có kèm theo ủ nhiệt lên các phiến aSiC/Si này để có thể áp đặt điện thế lên mẫu khi ăn mòn điện hoá. Tiếp theo, các phiến aSiC/Si đã có Al trên mặt sau được cắt thành các mẫu với kích thước 1,5 cm x 1,5 cm. Trước khi ăn mòn điện hoá các mẫu aSiC/Si đã được gắn lên giá đỡ và sau đó phủ lớp bảo vệ bằng polystyrol lên 4 rìa mẫu để đảm bảo sao cho trong suốt quá trình điện hoá chỉ có bề mặt aSiC tiếp



1% HF, 1% Triton, 30 phút



2,5% HF, 1% Triton, 30 phút



5% HF, 1% Triton, 30 phút

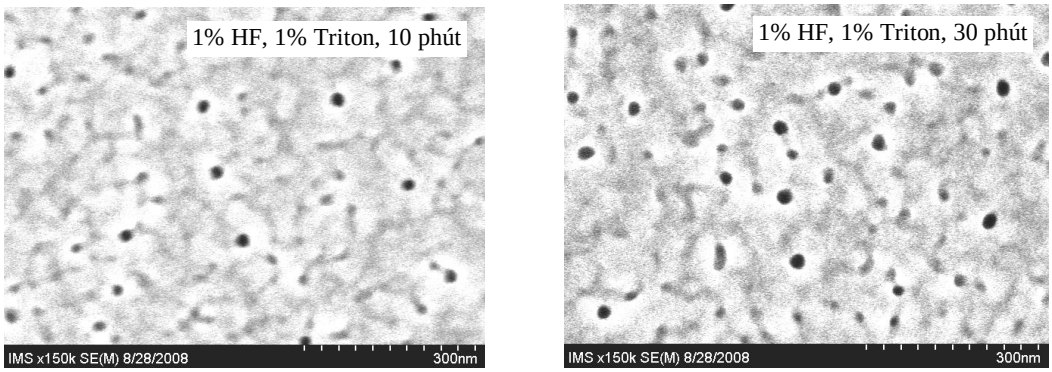
Hình 1. Ảnh SEM của các mẫu p-aSiC sau khi ăn mòn điện hoá trong các dung dịch có nồmg độ HF khác nhau, các điều kiện khác như nhau (các điểm đen là các vị trí p-aSiC bị ăn mòn – các lỗ xốp).

xúc với dung dịch điện hoá. Việc bảo vệ mẫu bằng lớp phủ polystyrol là một sáng tạo mới mà chúng tôi đã đưa ra trong [3]. Lớp polystyrol bảo vệ, tránh cho đế Si và lớp Al khỏi bị ăn mòn bởi dung dịch, nhưng sau khi ăn mòn nó lại có thể dễ dàng được bóc đi bằng các biện pháp cơ học, không phải dùng đến dung môi hoà tan, nhờ đó mà không gây bẩn cho bề mặt aSiC đã được làm xốp. Nếu ta ghi nhớ rằng sau khi làm xốp bề mặt aSiC có rất nhiều lỗ xốp kích thước nanô, ta sẽ hiểu rằng việc đảm bảo sao cho bề mặt aSiC xốp là sạch, không bị dính bẩn hoá chất là một vấn đề quan trọng như thế nào.

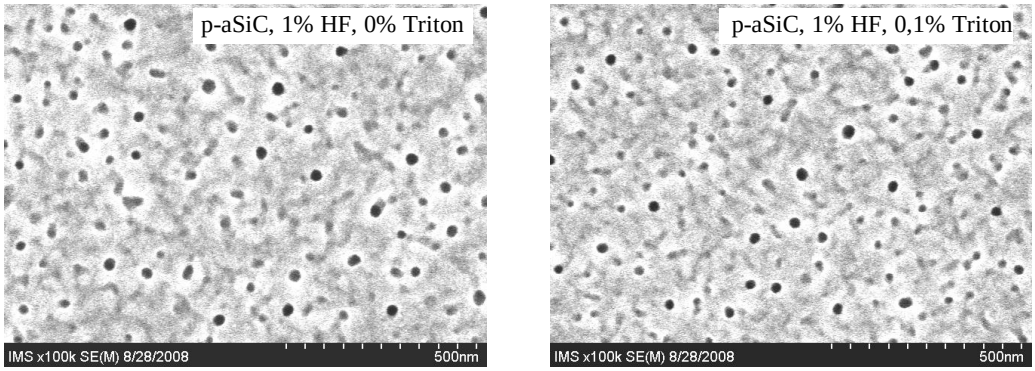
Trước hết xin nói về sự ăn mòn điện hoá các mẫu aSiC loại p (p-aSiC). Chúng tôi đã ăn mòn điện hoá p-aSiC trong các dung dịch điện hoá có nồng độ HF khác nhau với mục đích tìm ra dung dịch có khả năng xốp hoá p-aSiC tốt nhất. Các kết quả được minh hoạ bằng hình 1. Đây là các ảnh SEM chụp bề mặt của các mẫu p-aSiC sau khi được ăn mòn ở cùng một chế độ (dòng điện hoá 1mA, thời gian 30 phút) trong các dung dịch cùng chứa 1% Triton, nhưng có nồng độ HF khác nhau, tương ứng là 1%, 2,5% và 5%. Từ hình 1 ta dễ dàng nhận thấy rằng dung dịch 1%HF có khả năng xốp hoá p-aSiC tốt nhất. Nồng độ HF trong dung dịch càng cao thì mật độ lỗ xốp càng trở nên thưa hơn. Tuy nhiên cần nhận xét rằng các dung dịch với nồng độ HF khác nhau đều cho các lỗ xốp tương tự nhau về hình dạng và kích thước, với kích thước lỗ xốp cỡ 20nm.

Chúng tôi cũng đã nghiên cứu độ xốp của lớp p-aSiC xốp phụ thuộc vào thời gian ăn mòn. Hình 2 là ảnh SEM của các mẫu p-aSiC sau khi ăn mòn với dòng 1mA, trong dung dịch chứa 1% HF và 1% Triton, với thời gian ăn mòn thay đổi từ 10 đến 30 phút. Từ hình 2 thấy rõ rằng khi được ăn mòn trong cùng một điều kiện, mẫu được điện hoá lâu hơn sẽ có mật độ lỗ xốp cao hơn, nhưng kích thước lỗ xốp hầu như không thay đổi. Đáng chú ý là nghiên cứu ăn mòn i-aSiC [4] cũng cho các kết quả tương tự.

Tiếp theo đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của Triton lên độ xốp của lớp xốp thực hiện trên p-aSiC. Hình 3 là ảnh SEM của các mẫu p-aSiC sau khi đã ăn mòn trong các điều kiện tương tự nhau, chỉ khác là dung dịch chứa 0% hoặc 0,1% Triton. Hình 3 cho thấy Triton hầu như không ảnh hưởng đến độ xốp của p-aSiC, cụ thể là hình dạng, kích thước và mật độ lỗ xốp trên màng p-aSiC trong cùng một điều kiện điện hoá hầu như không phụ thuộc vào nồng độ Triton. Đáng chú ý là điều này rất khác với các kết quả chúng tôi đã thu được khi điện hoá i-aSiC [4]. Khi điện hoá làm xốp i-aSiC đã thấy rằng Triton giúp cho việc làm xốp vật liệu này trở nên dễ dàng hơn rất nhiều, cụ thể là làm tăng mật độ lỗ xốp và làm cho hình dạng các lỗ xốp trở nên tròn hơn (hình 4).



Hình 2. Ảnh SEM của các mẫu p-aSiC sau khi ăn mòn điện hoá trong các khoảng thời gian khác nhau, các điều kiện khác như nhau.

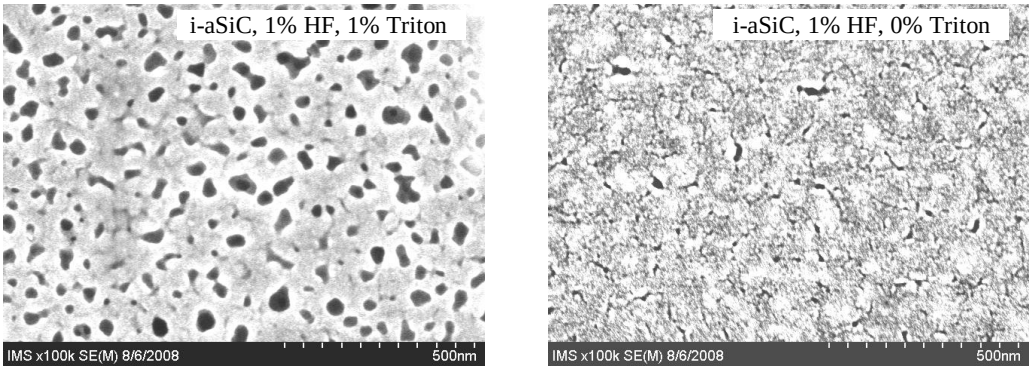


Hình 3. Ảnh SEM của các mẫu p-aSiC sau khi ăn mòn điện hoá trong dung dịch có nồng độ Triton khác nhau, các điều kiện khác như nhau.

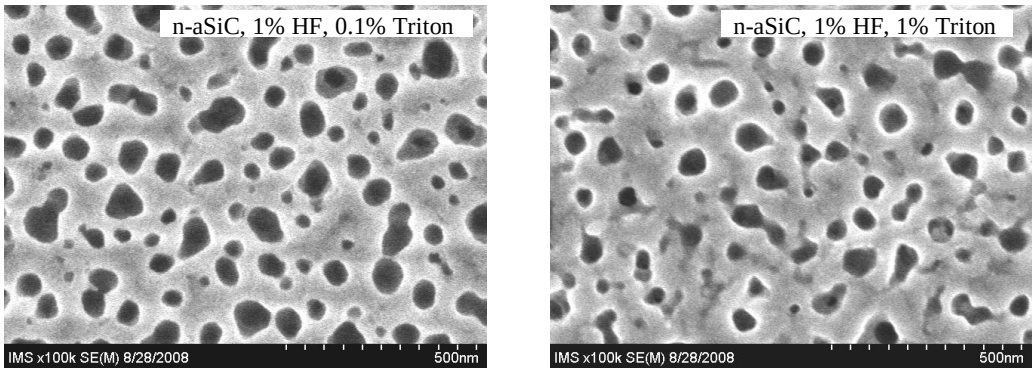
Về phần ăn mòn làm xốp các mẫu aSiC loại n (n-aSiC), chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của Triton đến độ xốp. Các kết quả thu được khi ăn mòn n-aSiC bằng dung dịch chứa 0,1% và 1% Triton được minh hoạ trên hình 5. Ta thấy rõ rằng, tương tự như đối với p-aSiC, Triton hầu như không có tác dụng trong việc làm xốp n-aSiC.

2.2. Huỳnh quang của các mẫu aSiC xốp loại p và loại n.

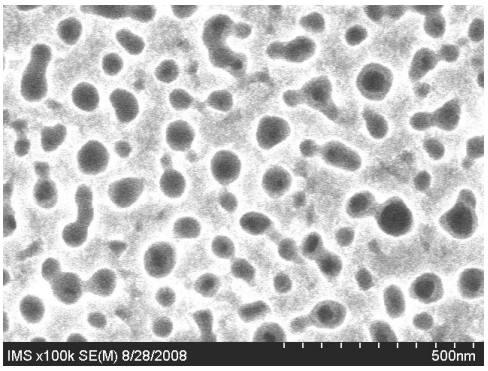
Sự phát quang của các mẫu aSiC xốp đã được nghiên cứu bằng cách ghi phổ huỳnh quang (photoluminescence - PL) của chúng, khi chúng được kích thích bằng vạch 325 nm phát ra từ laser He-Cd. Trước hết đã thấy rằng các mẫu p-aSiC xốp hầu như không phát quang, trong khi



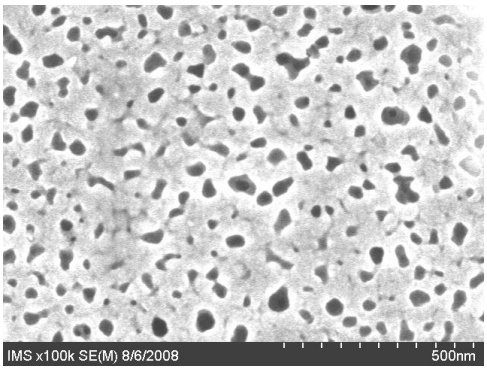
Hình 4. Ảnh SEM của các mẫu i-aSiC sau khi ăn mòn điện hoá trong dung dịch có nồng độ Triton khác nhau, các điều kiện khác như nhau.



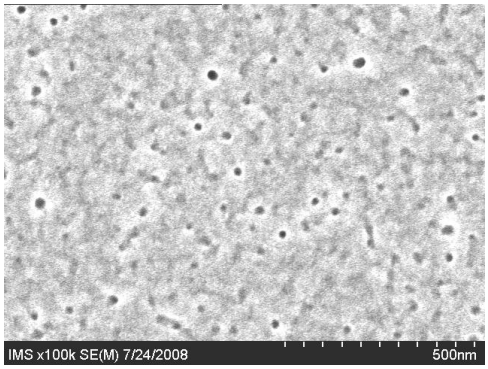
Hình 5. Ảnh SEM của các mẫu n-aSiC sau khi ăn mòn điện hoá trong các dung dịch có nồng độ Triton khác nhau, các điều kiện khác như nhau.



n-aSic, 1% HF, 1% Triton



i-aSiC, 1% HF, 1% Triton

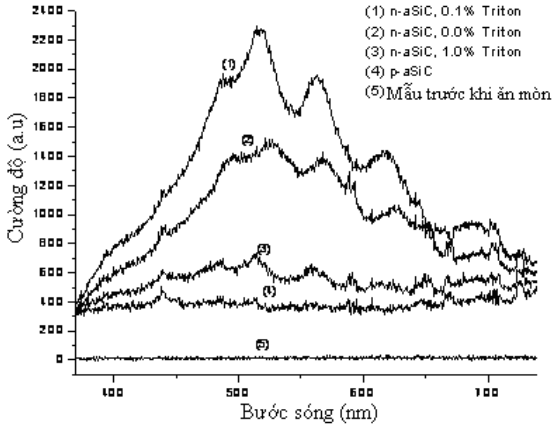


p-aSiC, 1% HF, 1% Triton

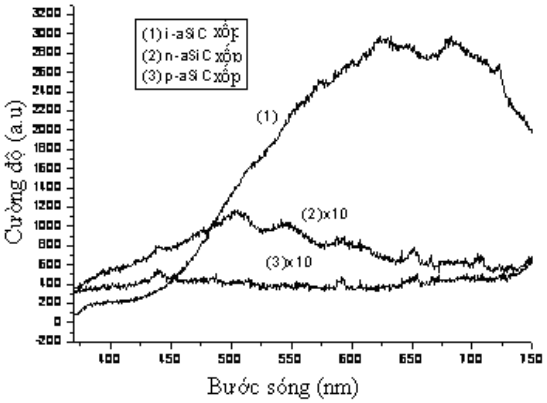
Hình 6. Ảnh SEM của các mẫu n-aSiC, i-aSiC và p-aSiC sau khi ăn mòn điện hoá trong các điều kiện tương tự nhau (các điểm đen là các vị trí aSiC bị ăn mòn – các lỗ xốp).

các mẫu n-aSiC xốp phát quang tương đối yếu với phổ phát quang nằm trong vùng 450-650 nm (có đỉnh tại khoảng 520 nm). Các kết quả này được minh hoạ bằng hình 7 (thể hiện phổ PL của các mẫu p-aSiC và n-aSiC đã được ăn mòn với dòng điện hoá 3 mA, trong thời gian 25 phút, trong dung dịch chứa 1% HF nhưng có nồng độ Triton thay đổi từ 0% đến 1%). Hình 7 cũng cho thấy rằng Triton ảnh hưởng mạnh đến sự phát quang của n-aSiC xốp, cụ thể là nếu n-aSiC được ăn mòn trong dung dịch chứa 1% Triton thì cường độ phát quang của lớp n-aSiC giảm đi hẳn. Chúng tôi cũng đã thu được các kết quả tương tự như vậy đối với i-aSiC [4]. Tuy vậy, đáng chú ý là mẫu n-aSiC được ăn mòn trong dung dịch điện hoá chứa 0,1% Triton lại có cường độ phát quang mạnh hơn so với mẫu được ăn mòn trong dung dịch không chứa Triton.

Khi nghiên cứu sự phát quang của i-aSiC xốp, chúng tôi đã thấy rằng vật liệu này có phổ phát quang với cường độ khá mạnh trải rộng trong vùng 450-850 nm (có đỉnh trong vùng 600-700 nm). Như vậy, một kết quả quan trọng nữa mà chúng tôi đã thu được là phổ huỳnh quang của các vật liệu p-aSiC, n-aSiC và i-aSiC xốp hoàn toàn khác nhau. Điều này được minh hoạ bằng hình 8.



Hình 7. Phổ huỳnh quang kích thích bằng bước sóng 325 nm của các mẫu p-aSiC và n-aSiC điện hoá trong các dung dịch có nồng độ Triton khác nhau, các điều kiện khác như nhau (1% HF, 3 mA, 15 phút).



Hình 8. Phổ huỳnh quang kích thích bằng bước sóng 325 nm của các mẫu i-aSiC, n-aSiC và p-aSiC sau khi ăn mòn điện hóa trong các điều kiện tương tự như nhau.

3. Kết luận

1. Nồng độ HF trong dung dịch điện hoá ảnh hưởng mạnh đến khả năng làm xốp màng aSiC (kể cả đối với i-aSiC, p-aSiC và n-aSiC) của dung dịch. Dung dịch chứa 1% HF có khả năng ăn mòn làm xốp tốt nhất.
2. Chất hoạt hoá bề mặt Triton X-100 trong dung dịch điện hoá ảnh hưởng mạnh đến khả năng ăn mòn làm xốp của dung dịch đối với vật liệu i-aSiC, nhưng lại hầu như không ảnh hưởng đến việc ăn mòn làm xốp p-aSiC và n-aSiC.
3. Vật liệu n-aSiC dễ ăn mòn làm xốp nhất, sau đó đến i-aSiC và cuối cùng là p-aSiC. Trong các điều kiện điện hoá tương tự nhau, lớp xốp trên màng n-SiC sẽ có các lỗ xốp kích thước lớn hơn và mật độ dày hơn.
4. Phổ huỳnh quang của các vật liệu p-aSiC, n-aSiC và i-aSiC xốp hoàn toàn khác nhau. Vật liệu p-aSiC xốp hầu như không phát quang, vật liệu n-aSiC xốp phát quang yếu trong vùng xanh dương và xanh lá cây, vật liệu i-aSiC xốp phát quang mạnh hơn nhiều nhưng phổ phát quang dịch về phía ánh sáng đỏ.

5. Triton X-100 sử dụng trong khi ăn mòn điện hoá có tác dụng làm giảm mạnh sự phát quang của vật liệu aSiC xốp (đối với cả i-aSiC xốp và n-aSiC xốp) nếu nồng độ của nó trong dung dịch lớn đến 1%.

Lời cảm ơn

Các tác giả xin chân thành cám ơn ThS. Đỗ Hùng Mạnh đã giúp đỡ trong việc thực hiện chụp các ảnh SEM.

Tài liệu tham khảo.

1. T. Matsumoto, J. Takahashi, T. Tamaki, T. Futagi, H. Mimura, and Y. Kanemitsu, Appl. Phys. Lett. **64**, 226 (1994).
2. T. L. Rittenhouse, P. W. Bohn, and H. Adesida, Sol. St. Comm. **126**, 245 (2003).
3. Dao Tran Cao, Nguyen Thi Thu Ha, Vu Thi Thanh, Huynh Thi Ha, Bui Huy, Pham Thi Mai Hoa, and P. M. Sarro, Proceedings of the 1th International Workshop on Nanotechnology and Application (IWNA 2007) (Vung Tau, Vietnam, November 15-17, 2007), p. 176.
4. Sẽ đăng trong Kỷ yếu của Hội nghị APCTP–ASEAN Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (AMSN2008) (Nha Trang, Vietnam, September 15-21, 2008).
5. V. P. Parkhutik, F. Namavar, and E. Andrade, Thin Solid Films **297**, 229 (1997).
6. E. J. Connolly, H. T. M. Pham, J. Groeneweg, P. M. Sarro, and P. J. French, Sensors and Actuators B **100**, 216 (2004).
7. E. J. Connolly, B. Timmer, H. T. M. Pham, J. Groeneweg, P. M. Sarro, W. Olthuis, and P. J. French, Sensors and Actuators B **109**, 44 (2005).
8. A. J. Stecki, J. N. Su, J. Xu, J. P. Li, C. Yuan, P. H. Yih, and H. C. Mogul, Appl. Phys. Lett. **64**, 1419 (1994).
9. C. K. Inoki, T. S. Kuan, Y. Shishkin, R. P. Devaty, W. J. Choyke, Annual American Physical Society March Meeting 2003 (Marh 3-7, 2003).

MỘT SỐ TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA $ZnAl_2O_4$: Eu^{3+} TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THUỶ NHIỆT

Lê Hồng Hà[a], Trần Thị Duyên[b], Phùng Thị Lành[a], Nguyễn Ngọc Long[a], Trịnh Thị Loan[a]

[a)]Đại học khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà nội, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội
[b)] Đại học Sư phạm Hà nội, 136 Xuân Thủy, Hà Nội
E-mail: longnn@vnu.vn

Tóm tắt: Bột nano $ZnAl_2O_4$ pha tạp ion đất hiếm Eu^{3+} được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ thấp (200 ^{0}C). Kích thước hạt trung bình được xác định từ giản đồ nhiễu xạ tia X và ảnh TEM. Ảnh hưởng của chế độ xử lý nhiệt và nồng độ tạp tới cấu trúc và tính chất quang của mẫu đã được nghiên cứu.

Từ khóa: *Phương pháp thủy nhiệt, huỳnh quang, $ZnAl_2O_4$: Eu^{3+}.*

1. Giới thiệu

Spinel pha tạp đất hiếm, kim loai chuyển tiếp là vật liệu huỳnh quang được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm bởi chúng có nhiều đặc tính quan trọng như độ trong suốt, độ bền hóa học, cơ, nhiệt, khả năng chịu nhiệt, hiệu suất phát quang đều cao, không ưa nước, độ chua thấp….Chúng có nhiều ứng dụng trong kỹ thuật để chế tạo lade, cảm biến ứng suất cơ quang, phủ quang học, màn hình mỏng điện huỳnh quang, chất xúc tác, vật liệu chịu nhiệt cao…[1,2,3].

Trong công trình này chúng tôi đã tổng hợp thành công các mẫu bột nano $ZnAl_2O_4$ pha tạp Eu^{3+} bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ thấp (200^{0}C) và tiến hành nghiên cứu tính chất cấu trúc và hình thái học qua các phép đo XRD, TEM cũng như tính chất quang của bột nano $ZnAl_2O_4$: Eu^{3+} ở các chế độ xử lý nhiệt và chế độ pha tạp khác nhau.

2. Thực nghiệm

Bột nano spinel pha tạp Eu^{3+} theo công thức $Zn(Al_{1-x}Eu_x)_2O_4$ được chế tạo bằng thương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ thấp như sau: Bột $CO(NH_2)_2$, $AlCl_3.6H_2O$ và $ZnCl_2$ được hòa tan hoàn toàn trong nước cất 2 lần với tỷ lệ thích hợp, kết quả nhận được là dung dịch trong suốt. Pha tạp Eu^{3+} dạng muối nitrat vào dung dịch trên và khuấy đều trong 30 phút, sau đó bổ xung vào dung dịch này một lượng NaOH và khuấy đều trong 30 phút. Bổ xung tiếp một lượng rượu C_2H_5OH 98^0 và khuấy đều. Sau quá trình trên, cho dung dịch thu được vào nồi hấp, đậy kín và đặt trong tủ sấy ở 200^{0}C trong 48 giờ. Sau quá trình thuỷ nhiệt, nồi hấp được để nguội tự nhiên xuống nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được chứa kết tủa màu trắng. Sau khi lọc rửa kết tủa và sấy khô ở 100 ^{0}C ta thu được bột nano $ZnAl_2O_4$:Eu^{3+}. Thay đổi nồng độ tạp Eu^{3+} và xử lý nhiệt các mẫu chế tạo sẽ có tính chất vật lý khác nhau.

Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang được thực hiện trên hệ quang học FL3-22 của hãng Jobin Yvon Spex, USA. Giản đồ nhiễu xạ tia X được tiến hành đo trên máy nhiễu xạ D5005 của hãng Brucker, Cộng hòa Liên bang Đức với bức xạ CuKα (λ = 1,54056 Å) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM trên hệ JEOL JEM 1010.

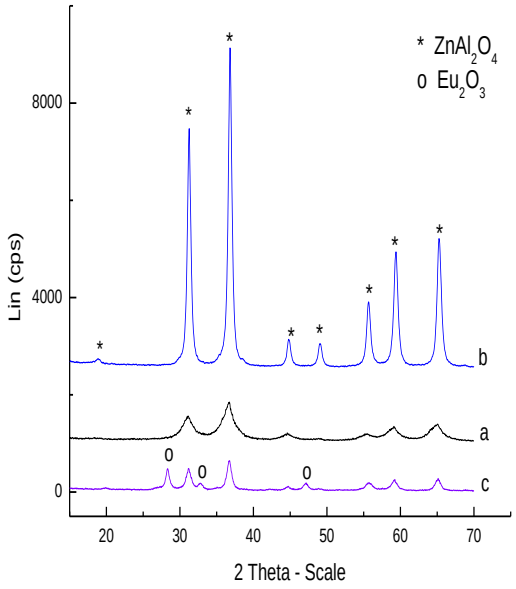
3. Kết quả và thảo luận

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X trên hình 3.1 ta thấy các mẫu bột chứa nồng độ tạp Eu^{3+} nhỏ (0,5% at) hoàn toàn đơn pha spinel, hạt đạt kích thước nanomét và kết tinh khá tốt tại nhiệt độ ủ cao. Khi nồng độ tạp Eu^{3+} lớn (15% at), mẫu chế tạo được không còn đơn pha, bên cạnh pha spinel $ZnAl_2O_4$ xuất hiện pha Eu_2O_3. Bán độ rộng các đỉnh nhiễu xạ giảm dần khi tăng nhiệt độ xử lý

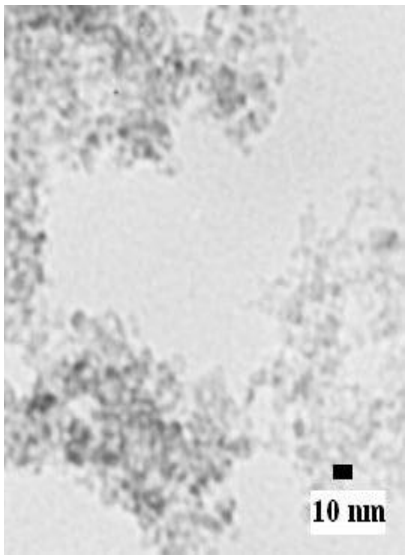
chứng tỏ kích thước hạt tăng dần, các mẫu kết tinh tốt hơn khi được xử lý ở nhiệt độ cao. Kích thước hạt tính từ giản đồ nhiễu xạ tia X đối với mẫu đơn pha spinel với nồng độ Eu^{3+} thấp (0,5% at) được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ tới kích thước hạt của $Zn(Al_{1-x}Eu_x)_2O_4$ (x = 0,005)

Nhiệt độ xử lý (^{0}C)	Kích thước hạt d (nm)
Không xử lý	6
400	7
900	16



Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $Zn(Al_{1-x}Eu_x)_2O_4$
a- x = 0,005 chưa xử lý nhiệt;
b- x = 0,005; $T_ủ$ = 900^{0}C;
c- x = 0,15; $T_ủ$ = 600^{0}C

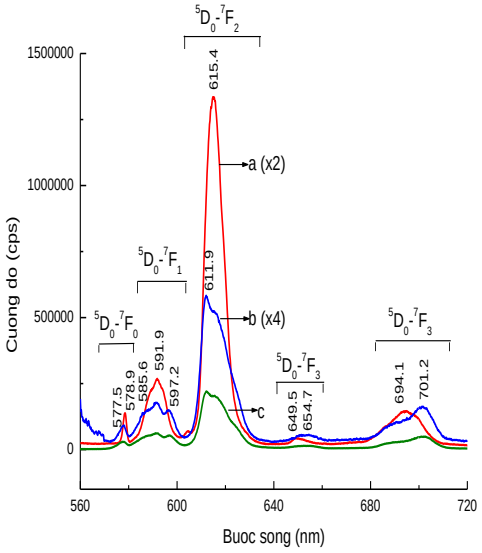


Hình 3.2. Ảnh TEM của mẫu $ZnAl_2O_4$ chưa xử lý nhiệt chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt

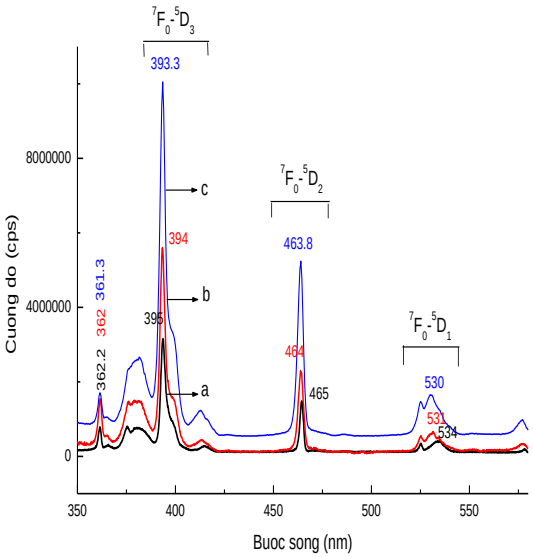
Ảnh TEM của mẫu spinel $ZnAl_2O_4$ chưa xử lý nhiệt được thể hiện trên hình 3.2. Ta thấy tồn tại 2 hình thái trên ảnh TEM: hình thái thứ nhất có dạng lập phương kích thước khoảng 12÷13nm và hình thái thứ hai có dạng gần hình cầu kích thước nhỏ xấp xỉ 1÷2 nm.

Phổ huỳnh quang của các mẫu $Zn(Al_{1-x}Eu_x)_2O_4$ với x = 0,005 đơn pha kích thích ở bước sóng 394 nm, chế tạo trong 2 ngày, với các chế độ xử lý nhiệt khác nhau từ nhiệt độ phòng đến 900 ^{0}C được đưa ra trên hình 3.3. Kết quả cho thấy, dải phổ huỳnh quang trong vùng 560-720 nm chứa các đỉnh đặc trưng của chuyển dời điện tử $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j = 0,1, 2, 3, 4) của ion Eu^{3+} [2,3,4]. Đối với mẫu chưa xử lý nhiệt các đỉnh huỳnh quang rộng hơn, chuyển dời $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ xảy ra tại bước sóng 578,9 nm còn bức xạ $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ có cường độ huỳnh mạnh nhất tại 615,4 nm ứng với chuyển dời $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Khi xử lý nhiệt từ 400^{0}C trở lên vị trí các đỉnh và cấu trúc phổ đã thay đổi: vạch đơn $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ dịch tới vị trí 577,5 nm còn các chuyển dời khác với $j \geq 1$ tách thành nhiều vạch phổ và cực đại dịch tới 611.9 nm. Sự tách vạch tinh tế trong các dải phổ và sự dịch đỉnh của chuyển mức không suy biến $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ khi nhiệt độ ủ tăng liên quan đến sự kết tinh tốt hơn của tinh thể, kết quả này phù hợp với công bố [2, 4]. Cần lưu ý rằng bức xạ $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ khá mạnh tại vùng đỏ 610-615 là chuyển dời lưỡng cực điện và chịu ảnh hưởng nhiều vào trường tinh thể định xứ quanh ion Eu^{3+}, trong khi đó chuyển mức lưỡng cực từ $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ít phụ thuộc vào trường tinh thể. Ngoài ra, tỷ số cường độ huỳnh quang giữa chúng là tiêu chuẩn đánh giá

mức độ đối xứng tâm đảo quanh ion Eu^{3+}. Kết quả trên hình 3.3 cho thấy tỷ số bất đối xứng cỡ 4 phản ánh tính đối xứng thấp quanh ion Eu^{3+} [3] và ion này có khả năng định xứ hoặc trong nhóm đối xứng C_{nv}, C_n hoặc C_s [2].



Hình 3.3 Phổ huỳnh quang của $Zn(Al_{1-x}Eu_x)_2O_4$; x = 0,005; λ_{ex} = 394nm
a- chưa xử lý nhiệt; b- Tủ = 400^0C;
c- Tủ = 900^0C

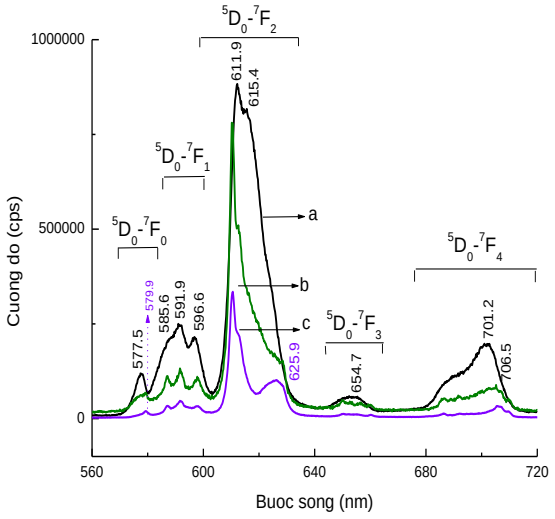


Hình 3.4. Phổ kích thích huỳnh quang của $Zn(Al_{1-x}Eu_x)_2O_4$; x = 0,005;
λ_{em} = 615,4 (611,4) nm
a- a-chưa xử lý nhiệt; b- Tủ = 400^0C;
c- Tủ = 900^0C

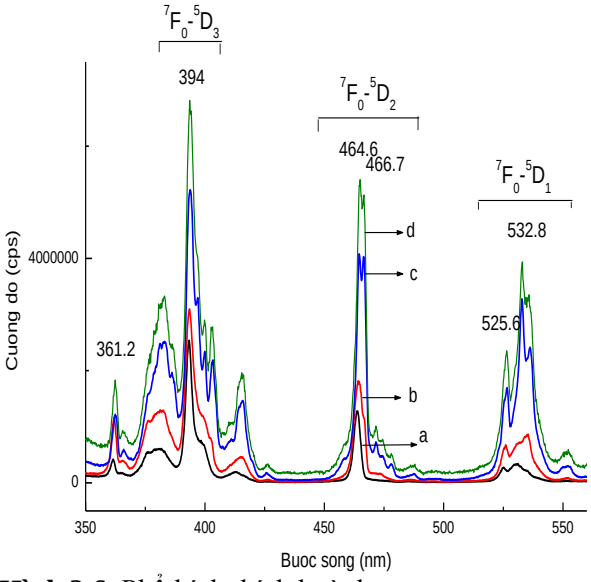
Phổ kích thích huỳnh quang của các mẫu tổng hợp spinel $ZnAl_2O_4$ đơn pha chứa nồng độ tạp Eu thấp (0,5% at) chưa qua xử lý nhiệt và ủ nhiệt tại 400 và 900^0C được trình bày trên hình 3.4. Kết quả cho thấy các phổ kích thích huỳnh quang lấy tại

Phổ kích thích huỳnh quang của các mẫu tổng hợp spinel $ZnAl_2O_4$ đơn pha chứa nồng độ tạp Eu thấp (0,5% at) chưa qua xử lý nhiệt và ủ nhiệt tại 400 và 900^0C được trình bày trên hình 3.4. Kết quả cho thấy các phổ kích thích huỳnh quang lấy tại các đỉnh ở vùng đỏ λ_{em} = 615,4 nm (mẫu chưa xử lý nhiệt) hoặc 611,9 nm (mẫu ủ nhiệt) có dạng hoàn toàn như nhau bao gồm một dãy các vạch hẹp đặc trưng cho chuyển mức hấp thụ của ion Eu^{3+} [2,5]. Ngoài ra tương tự như ở phần trên, hình 3.4 cho thấy tồn tại sự khác biệt giữa các mẫu xử lý nhiệt khác nhau: các đỉnh kích thích huỳnh quang tương ứng với các quá trình chuyển dời hấp thụ $^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ đều dịch về phía sóng dài do mức độ kết tinh của tinh thể tốt lên khi nhiệt độ xử lý mẫu tăng từ nhiệt độ phòng tới 900^0C.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ tạp tới tính chất quang của ion Eu^{3+} đã được tiến hành nghiên cứu một cách hệ thống đối với các mẫu bột nano spinel có kết tinh tốt khi ủ tại nhiệt độ 600^0C. Phổ huỳnh quang của các mẫu này với các nồng độ lần lượt là 0,5: 8: 15 (% at) được trình bày trên hình 3.5. Kết quả cho thấy, tỷ số bất đối xứng tăng khi nồng độ tạp tăng, có sự thay đổi về vị trí các đỉnh và đặc biệt về dạng phổ huỳnh quang liên quan đến chuyển mức lưỡng cực điện $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ là chuyển dời chịu ảnh hưởng mạnh của trường tinh thể và mức độ lộn xộn xung quang ion Eu^{3+} như đã lưu ý ở trên. Nếu như trong mẫu chứa nồng độ Eu^{3+} thấp (0,5%) vạch đỏ ứng với chuyển dời này bao gồm hai đỉnh có cường độ xấp xỉ nhau tại bước sóng ~ 611 nm và 615 nm, thì khi tăng nồng độ Eu^{3+} cường độ đỉnh 615 nm yếu dần, cực đại chiếm ưu thế ở 611 nm và xuất hiện đỉnh huỳnh quang mới tại 625 nm. Ngoài ra đối vạch đơn $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ có sự dịch đỉnh từ 577,4 nm đến 590 nm. Trước khi tìm hiểu nguyên nhân của sự thay đổi này chúng ta xét phổ kích thích huỳnh quang của các mẫu trên.

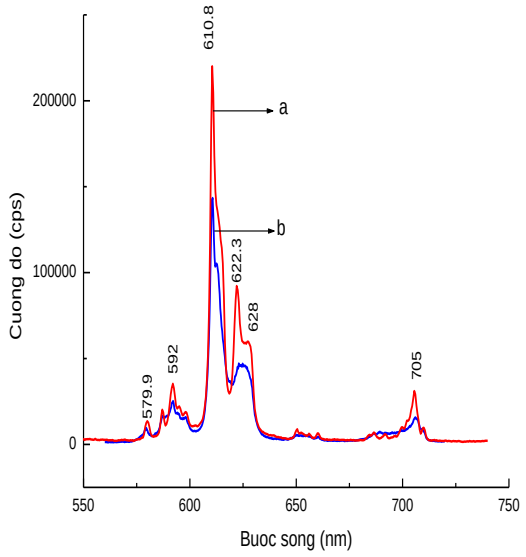


Hình 3.5. Phổ huỳnh quang của các mẫu $Zn(Al_{1-x}Eu_x)_2O_4$; Tủ = 600^0C
a- x = 0,005; b- x = 0,08
c- x = 0,15

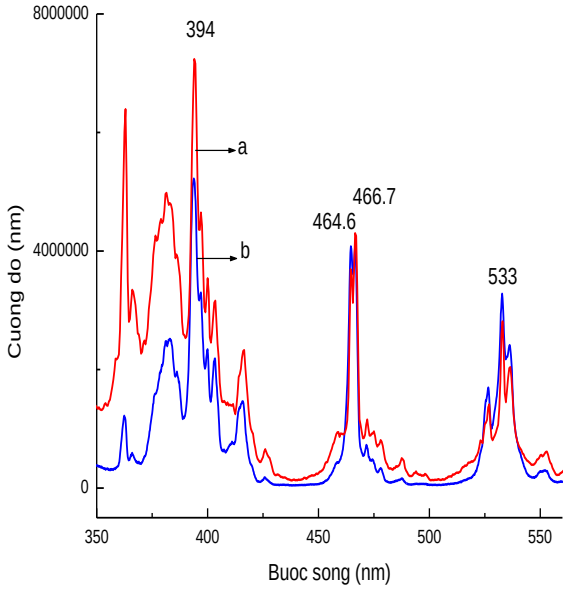


Hình 3.6. Phổ kích thích huỳnh quang của mẫu $Zn(Al_{1-x}Eu_x)_2O_4$, Tủ = 600^0C
a- x = 0,005; b- x = 0,08;
c- x=1,5; λ_{em}=611nm; d- x=1,5; λ_{em}= 625 nm

Hình 3.6 biểu diễn các phổ kích thích huỳnh quang lấy tại λ_{em} = 611nm của mẫu bột nano $ZnAl_2O_4$:Eu^{3+} kết tinh tốt tại nhiệt độ 600^0C với các nồng độ tạp Eu^{3+} tương ứng là 0,5:8:15 % at. Ta thấy hình dạng và vị trí các đỉnh về cơ bản là như nhau, ngoại trừ dải ứng với dịch chuyển $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$. Đối với chuyển mức hấp thụ này trong mẫu nồng độ Eu^{3+} thấp (0,5% at) chỉ tồn tại một vạch đơn tại 464,6 trong khi đó với mẫu nồng độ cao (15 % at) ngoài vạch ở 464,6 nm còn xuất hiện một vạch cường độ yếu hơn tại 466,7 nm. Cường độ vạch này sẽ tăng mạnh khi phổ kích thích huỳnh quang đo tại λ_{em} = 625nm (đường d hình 3.6).



Hình 3.7. Phổ huỳnh quang
a- Eu_2O_3
b- $Zn(Al_{1-x}Eu_x)_2O_4$ (x = 1,5); Tủ = 600^0C



Hình 3.8. Phổ kích thích huỳnh quang
a- Eu_2O_3
b- $Zn(Al_{1-x}Eu_x)_2O_4$ (x = 1,5); Tủ = 600^0C

Cần nhấn mạnh rằng những nét đặc biệt nêu ở trên đối với phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang trong các mẫu ủ ở nhiệt độ cao có chứa nồng độ tạp Eu^{3+} cao là mẫu không đơn pha. Từ kết quả nhiễu xạ hình 3.1 ta thấy khi nhiệt độ ủ đạt giá trị 600^0C trở lên các mẫu kết tinh tốt hơn, nhưng bên cạnh pha spinel $ZnAl_2O_4$ còn xuất hiện thêm pha Al_2O_3. So sánh phổ huỳnh

quang và kích thích huỳnh quang của bột Eu_2O_3 và $ZnAl_2O_4$: Eu^{3+} (15% at) trên hình 3.7 và 3.8 cho thấy dạng phổ của chúng khá giống nhau. Điều này cho phép kết luận khi nồng độ tạp Eu^{3+} thấp (0,5% at) mẫu bột tổng hợp là đơn pha spinel nên các tính chất quang của mẫu hoàn toàn liên quan đến ion Eu^{3+} trong trường tinh thể $ZnAl_2O_4$. Khi nồng độ tạp Eu^{3+} cao đạt giá trị 15 % at bên cạnh pha spinel tồn tại pha Eu_2O_3, tính chất quang của mẫu này quyết định bởi Eu^{3+} trong tinh thể Eu_2O_3. Đối với trường hợp trung gian khi nồng độ tạp đạt 8 % at, ion Eu^{3+} trong cả hai tinh thể $ZnAl_2O_4$ và Eu_2O_3 cùng đóng góp vào phổ huỳnh quang của mẫu tổng hợp.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện dưới sự hỗ trợ kinh phí của chương trình nghiên cứu cơ bản 405506 thuộc Bộ Khoa học và Công nghệ và đề tài đặc biệt Đại học Quốc gia Hà Nội (QG 07-05). Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn PGS.TS. Lê Văn Vũ về các phép đo nhiễu xạ tia X.

Tài liệu tham khảo

1. A.S.S. de Camargo, L.A.O. Nunes, J.F. Silva, A.C.F.M. Costa, B.S. Barros, J.E.C. Silva, G.F. de Sá and S. Alves Jr, J. Phys. Condens. Matter. **19** (2007) 2462099
2. Vijay Singh, M.D. Masuqul Haque and Dong Kuk Kim, Bull. Korean Chem. Soc. (2007), **28**, No.12, pp 2477-2480.
3. Baochang Cheng, Shengchun Qu, Huiyng Zhou and Zhanguo Wang, Nanotechnology **17** (2006) 2982.
4. Trịnh Thị Loan, Lê Hồng Hà, Nguyễn Ngọc Long, VNU Journal of Science, mathematics-physics **23** (2007) 84-91.
5. Chih-Cheng Yang, San-Yuan Chen, Syh-Yuh Cheng, Powder technology **148** (2004) 3-6.

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG ĐA LỚP GƯƠNG NÓNG TRUYỀN QUA QUANG XÚC TÁC TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 TRÊN ĐẾ THỦY TINH CORNING BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON D.C

Lê Trấn [a], Hà Tân Hòa [b], Nguyễn Hữu Chí [a], Trần Tuấn [a]

[a)] Khoa Vật Lý-trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên - ĐHQG Tp. HCM
[b)] Trường THPT Nguyễn Hữu Cảnh, Biên Hòa, Đồng Nai
E-mail: ltran@phys.hcmuns.edu.vn

Tóm tắt: Màng gương nóng truyền qua có tính chất quan trọng là truyền qua cao trong vùng khả kiến và phản xạ cao trong vùng hồng ngoại. Màng TiO_2/Ag/ TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron d.c trên đế thủy tinh Corning, đóng vai trò như màng gương nóng truyền qua. Ngoài ra, lớp TiO_2 trên cùng còn có tính chất quang xúc tác. Tuy nhiên, sự phụ thuộc đáng kể của đặc tính quang xúc tác vào bề dày màng của lớp TiO_2 trên cùng lại là một trở ngại. Thực nghiệm cho thấy độ dày tốt nhất để màng có tính quang xúc tác tốt thường từ 330nm trở lên. Trong bài tường trình này, chúng tôi tìm ra được mối liên hệ giữa các bề dày màng qua tính toán lý thuyết và thực nghiệm kiểm chứng. Màng tạo được vừa có tính chất gương nóng truyền qua, độ truyền qua trên 70% trong vùng khả kiến và phản xạ trên 85% trong vùng hồng ngoại, vừa có tính quang xúc tác tốt, độ phân hủy Methylene Blue (MB) $\Delta ABS = 0{,}15$.

1. Giới thiệu

Ngày nay, nhu cầu sử dụng năng lượng ngày càng lớn nhưng nguồn năng lượng không phải là vô tận. Vì vậy, vấn đề tiết kiệm năng lượng được quan tâm hàng đầu. Một trong những nguồn tiêu thụ năng lượng lớn không đáng có là nhu cầu sử dụng máy điều hòa nhiệt độ trong các tòa nhà cao tầng. Một giải pháp tối ưu để giải quyết vấn đề này là thay các tấm kính thông thường bằng những tấm kính được phủ màng phản xạ hồng ngoại mà vẫn trong suốt đó là màng gương nóng truyền qua. Tính chất quang học của màng gương nóng truyền qua [1, 2, 3], là truyền qua cao trong vùng khả kiến $(380\text{nm} \le \lambda \le 760\text{nm})$ và phản xạ cao trong vùng hồng ngoại $(\lambda \ge 760nm)$. Màng gương nóng truyền qua có thể chế tạo theo ba hướng [4].

(a) Màng kim loại có độ phản xạ hồng ngoại cao như màng kim loại Ag, Au, Cu, ….
(b) Màng vật liệu bán dẫn có đặc tính phản xạ hồng ngoại cao như ZnO; SiN; PbO; Bi_2O_3; SnO_2; In_2O_3 hoặc những chất bán dẫn pha tạp như SnO_2:F; SnO_2:Sb; AZO; GZO; ITO; ....
(c) Màng đa lớp "điện môi/kim loại" hoặc "điện môi/kim loại/điện môi".

Tuy nhiên, màng kim loại thường không bền về cơ, nhiệt và hóa học. Màng bán dẫn phản xạ cao ở vùng bước sóng λ >1200nm, rất xa so với cực đại phổ bức xạ năng lượng mặt Trời. Màng đa lớp có khả năng khắc phục được nhược điểm của màng bán dẫn pha tạp là có vùng bước sóng phản xạ rộng λ >760nm nhưng bền hơn màng kim loại về cơ, nhiệt và hóa học. Một số công trình đã nghiên cứu màng đa lớp "điện môi/kim loại/điện môi" như TiO_2/Au/TiO_2; TiO_2/Ag/TiO_2 [5]; SiO_2/Al/SiO_2 [6] CeO_2/Cu/CeO_2 [7]. Nhưng lớp kim loại giữa vẫn còn nhược điểm về độ bền như đã nói ở trên vì thế làm tính chất quang của màng thay đổi theo thời gian. Một giải pháp để khắc phục nhược điểm trên của màng đa lớp "kim loại/điện môi/kim loại" là thay lớp kim loại bằng lớp TiN, có tính chất quang học tương tự như Au, phản xạ cao trong vùng hồng ngoại [9], đồng thời lại bền về cơ, nhiệt và hóa học. Tuy nhiên, màng TiO_2/TiN/TiO_2 [8] có độ truyền qua trong vùng khả kiến thấp, chỉ cỡ 40%, nên chỉ ứng dụng thích hợp cho vùng khí hậu nhiệt đới. Để tăng độ truyền qua của màng TiO_2/TiN/TiO_2, một số tác giả đã thay lớp TiN bằng lớp Ag. Nhưng lớp Ag lại không bền về cơ nhiệt và hóa học nên tính chất quang của màng không ổn định. Để khắc phục điều này, chúng tôi đưa ra một giải pháp hoàn toàn mới là tạo thêm hai lớp đệm Ti, mỗi lớp dày cỡ 2nm, giữa lớp TiO_2 và lớp Ag, để bảo vệ lớp Ag khỏi sự oxi hóa. Ngoài ra, lớp Ti còn có tác dụng ngăn sự khuếch tán của O_2 từ các lớp TiO_2, đồng thời tăng khả năng

epitaxy vì màng Ti phát triển trên màng TiO_2 hợp thức hơn màng Ag. Mặt khác, Ti và Ag có bán kính nguyên tử sai khác nhau không đáng kể (3,4%, r_{Ag}=144pm; r_{Ti}=145pm) nên khả năng hợp mạng của Ti và Ag cao [10]. Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu và chế tạo màng đa lớp gương nóng truyền qua TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 trên đế thủy tinh Corning bằng phương pháp phún xạ magnetron d.c. Tuy nhiên, tính quang xúc tác cũng như tính khử phản xạ phụ thuộc rất lớn vào độ dày màng [11, 12]. Vì vậy, mục đích của đề tài này là dựa vào bài toán tổng quát hệ màng đa lớp được xây dựng từ lý thuyết Fresnel và phương pháp ma trận [13], kết hợp với các thông số chiết suất, hệ số tắt của Ag và TiO_2 được khảo sát từ thực nghiệm để xây dựng hệ màng đa lớp lý thuyết, và dùng kết quả này định hướng cho thực nghiệm đối với những trường hợp cụ thể.

2. Thực nghiệm

Màng đa lớp $TiO_2^{(5)}$/$Ti^{(4)}$/$Ag^{(3)}$/$Ti^{(2)}$/$TiO_2^{(1)}$ được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron d.c trên đế thủy tinh Corning. Màng TiO_2 được tạo từ bia làm bằng vật liệu Titan có độ tinh khiết (99,6%) trong hỗn hợp khí Argon nguyên chất (99,999%) và khí hoạt tính là Oxygen (99,99%) theo tỷ lệ $p(O_2)/p(Ar)$=8%, màng Ag được tạo từ bia Bạc có độ tinh khiết (99,995%). Hỗn hợp khí được trộn lẫn trong bình thép không rỉ theo tỉ lệ cho trước và đưa vào buồng chân không bằng hệ van kim. Khoảng cách giữa bia Titan và bia Bạc với đế lần lượt là 4,5cm và 6cm.

Lớp $TiO_2^{(1)}$ trong cùng được chế tạo ở áp suất 3.10^{-3}Torr, nhiệt độ đế là 300^0C để bề mặt của màng mịn, màng có cấu trúc tinh thể do đó khử phản xạ tốt, do chiết suất của màng cao. Lớp $TiO_2^{(5)}$ ngoài cùng được tạo ở áp suất 13.10^{-3}Torr để bề mặt màng gồ ghề và như thế màng tạo được có tính chất quang xúc tác tốt [10].

Tính chất gương nóng của màng được xác định qua phổ truyền qua UV-Vis và phổ phản xạ hồng ngoại. Tính chất quang xúc tác của màng được xác định bằng phương pháp đo sự phân hủy của Metylen Blue (MB) dưới điều kiện ánh sáng Thủy ngân (Hg). Đo độ truyền qua của mẫu (đã ngâm trong dung dịch MB nồng độ 1mol/l/h) trước (T_o) và sau (T) khi chiếu đèn Hg$\rightarrow$khả năng phân hủy MB, $\Delta ABS=\ln(T/T_o)$. Bề dày, chiết suất màng TiO_2 được xác định bằng phương pháp Swanepoel [14], bề dày, chiết suất và hệ số tắt lớp Ag được xác định bằng phương pháp Elippsometry, cấu trúc màng được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X, độ gồ ghề bề mặt được xác định bằng ảnh AFM.

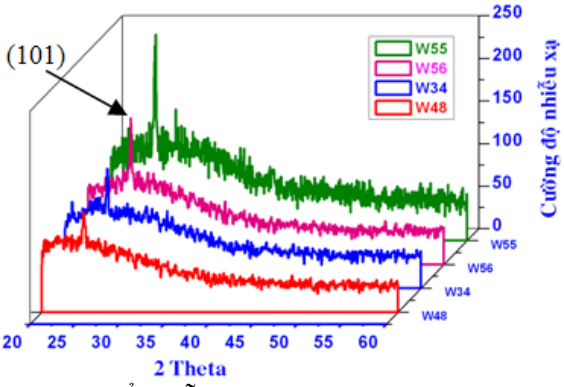
3. Kết quả và bàn luận

3.1 Tính chất quang xúc tác của màng TiO_2

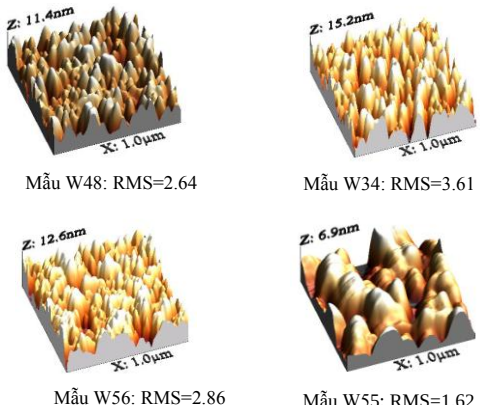
Màng TiO_2 có tính chất quang xúc tác rất tốt, đã và đang được nhiều tác giả trong và ngoài nước nghiên cứu. Ngày nay, đề tài này vẫn còn nhiều vấn đề mới lạ và hấp dẫn đối với các nhà khoa học. Trong công trình [8], đã khảo sát tính quang xúc tác của màng TiO_2 theo bề dày, kết quả đạt được lớp TiO_2 với bề dày ngưỡng cỡ 360 nm, được tạo ở áp suất 13.10^{-3}Torr, cho tính chất quang xúc tác tốt nhất. Trong công trình này, chúng tôi thừa kế kết quả công trình [8], chế tạo màng TiO_2 hai lớp $TiO_2^{(5)}$/TiO_2(đệm)/thủy tinh. Mục đích tạo màng hai lớp này trên lớp Ti như đã đề cập trong phần giới thiệu. Lớp TiO_2(đệm) có tác dụng hạn chế sự oxy hóa hoàn toàn lớp Ti quá mỏng trong môi trường khí nhiều Oxi. Ở đây, lớp Ti không được quá dày, vì kim loại Ti có hệ số hấp thụ lớn, sẽ làm giảm độ truyền qua của màng đa lớp. Do vậy, chúng tôi tạo lớp TiO_2(đệm) ở áp suất 3.10^{-3}Torr với bề dày cỡ 70nm, đủ dày để hạn chế sự oxy hóa lớp Ti, mà không ảnh hưởng nhiều đến tính chất quang xúc tác của màng TiO_2, do cấu trúc tinh thể thay đổi không đáng kể**.** Sự phân hủy của MB và độ gồ ghề bề mặt (RMS) (hay còn gọi là diện tích hiệu dụng bề mặt) theo bề dày màng TiO_2 được trình bày trong bảng 1. Kết quả cho thấy mẫu W34 có bề dày ngưỡng cỡ 330 nm, có độ phân hủy MB cao nhất, điều này là do diện tích hiệu dụng bề mặt lớn nhất. Từ phổ nhiễu xạ tia X hình (1) ta nhận thấy tất cả các mẫu TiO_2 đều có cấu trúc anatase với góc $2\theta=24,6^o$ (mặt 101). Kết hợp phổ nhiễu xạ tia X hình (1) và hình ảnh AFM hình

Bảng 1:Sự phân hủy của MB và gồ ghề bề mặt theo bề dày màng TiO_2.

Mẫu	Độ dày (nm)	RMS	ΔABS	Cường độ nhiễu xạ của mặt (101) (Au)
W48	300	2.64	0.14	117
W34	330	3.61	0.18	140
W56	370	2.86	0.11	172
W55	400	1.62	0.10	226



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của các màng TiO_2 theo bề dày

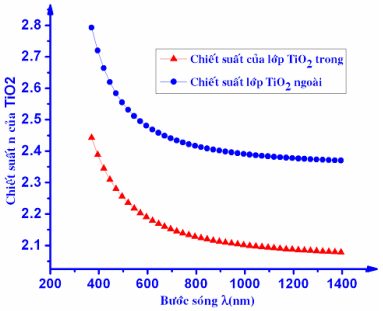


Hình 2. Hình ảnh AFM của các màng TiO_2 theo bề dày

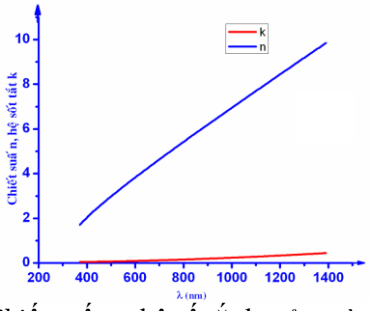
(2), cho thấy sự phát triển tinh thể của TiO_2 là hợp qui luật. Riêng qui luật thay đổi của diện tích hiệu dụng bề mặt có thể giải thích như sau: khi bề dày màng chưa đủ lớn, cấu trúc tinh thể thấp, kích thước hạt nhỏ và đều nhau dẫn đến diện tích hiệu dụng bề mặt nhỏ. Khi màng đạt bề dày ngưỡng (mẫu W34), một số hạt phát triển to ra và sắp xếp đều xen lẫn với các hạt có kích thước bé và tạo ra diện tích hiệu dụng bề mặt lớn nhất. Khi màng vượt quá bề dày ngưỡng, kích thước hạt to hơn và sắp xếp đều nhau, vì thế diện tích hiệu dụng bề mặt giảm.

3.2 Thông số quang của màng TiO_2

Phổ truyền qua UV-Vis của các màng TiO_2 được đo bằng máy quang phổ V350 của phòng Vật lý kỹ thuật cao trường đại học Khoa học Tự nhiên Tp.HCM. Dựa vào phổ truyền qua, tính độ dày và chiết suất của màng bằng phương pháp Swanapoe [14], từ đó hiệu chuẩn chiết suất của màng theo bước sóng có dạng Cosi như hình (3). Phương pháp tính Swanepoel được lập trình bằng ngôn ngữ Matlab.



Hình 3. Chiết suất n của màng TiO_2 theo bước sóng

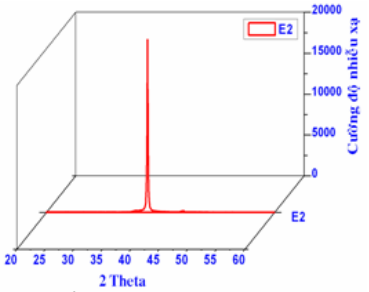


Hình 4. Chiết suất n, hệ số tắt k của màng Ag theo bước sóng

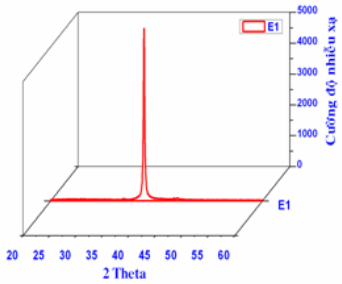
3.3 Tính chất quang và cấu trúc của màng Ag

Độ dày d, chiết suất n và hệ số tắt k của lớp Ag được xác định bằng phương pháp Ellipsometry. Kết quả được thể hiện trong hình (4). Rõ ràng, Ag có chiết suất thấp và hệ số tắt cao nên được lựa chọn làm lớp kim loại trong màng "điện môi/kim loại/điện môi". Dựa vào phổ nhiễu xạ tia X hình (5), ta thấy màng Ag chỉ phát triển theo một mặt duy nhất là mặt (111) ở góc

$2\theta=37,65^{o}$. Hình (6) cho thấy mặt (111) của màng Ag hợp mạng với mặt (002) của màng Ti [10]. Chú ý rằng do màng Ag tinh thể hơn màng Ti nên ta chỉ thấy mặt (111) của màng Ag. Chính sự hợp mạng này làm tăng độ bền cơ học cho màng và tăng độ bám dính giữa các lớp màng với nhau.



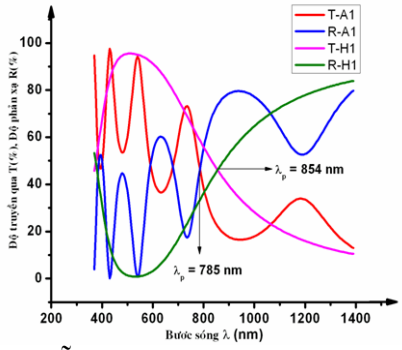
Hình 5. Phổ nhiễu xạ tia X của màng Ag.



Hình 6. Phổ nhiễu xạ tia X của màng Ti/Ag/Ti.

3.4 Mô phỏng lý thuyết phổ truyền qua và phản xạ của màng đa lớp $TiO_2/Ag/TiO_2$

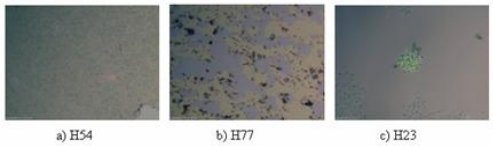
Từ kết quả ở phần **3.2** và **3.3**, tìm được chiết suất *n*, hệ số tắt *k* của các lớp TiO_2 trong, lớp Ag và lớp TiO_2 ngoài, ở bước sóng 550nm như được trình bày trong bảng 2. Dựa vào kết quả thực nghiệm từ bảng 2 và sử dụng lý thuyết ma trận về hệ màng đa lớp [13] để tìm ra bề dày thích hợp của từng lớp sao cho truyền qua cao ở bước sóng 550nm. Ngoài ra, với mục tiêu đặt ra ban đầu, màng không chỉ có tính gương nóng mà còn phải có tính quang xúc tác. Vì vậy, kết hợp với chương trình máy tính khống chế bề dày lớp trong và lớp ngoài của màng TiO_2. Cụ thể, màng TiO_2 có tính quang xúc tác tốt với bề dày cỡ 330 nm, nên lớp TiO_2 ngoài cùng được khống chế với chặn dưới và chặn trên của bề dày là 300 nm và 400 nm. Kết quả nhận được như trình bày ở bảng 3, từ đó mô phỏng phổ lý thuyết truyền qua và phản xạ của màng đa lớp theo bước sóng như trình bày ở hình (7). Từ hình (7), ta thấy mẫu A1 có nhiều đỉnh giao thoa, đó là do lớp ngoài TiO_2 dày. Mẫu H1 không có đỉnh giao thoa vì lớp TiO_2 ngoài mỏng. Phổ thể hiện rất rõ tính chất gương nóng truyền qua. Nghĩa là, truyền qua cao trong vùng khả kiến (>90%), phản xạ cao trong vùng hồng ngoại (>85%). Như vậy, màng $TiO_2/Ag/TiO_2$ thích hợp ứng dụng làm gương nóng truyền qua quang xúc tác.



Hình 7. Mẫu H1 và A1 mô phỏng từ lý thuyết với bề dày các lớp trình bày ở bảng 3

2.5. Phổ truyền qua và phản xạ của màng đa lớp $TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2$ được tạo từ thực nghiệm

Từ kết quả mô phỏng ở phần **3.4**, chúng tôi tiến hành thực nghiệm với thông số như màng A1, nhưng có thêm hai lớp đệm Ti dày cỡ 2nm nhằm bảo vệ lớp Ag khỏi bị oxi hóa như trình bày ở hình (8). Thật vậy, hình (8a) và hình (8b) là màng đa lớp $TiO_2^{(5)}/Ti^{(4)}/Ag^{(3)}/Ti^{(2)}/TiO_2^{(1)}$. Do lớp $TiO_2^{(5)}$ được tạo trong môi trường khí hoạt tính nhiều O_2 (áp suất riêng phần của O_2 là 10^{-3}Torr),

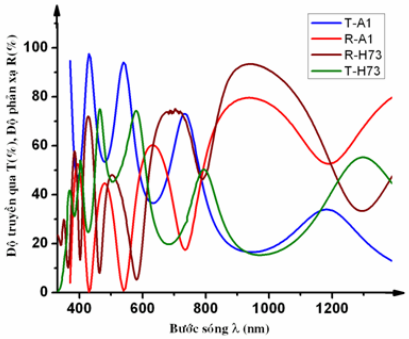


Hình 8. a) Màng đa lớp với lớp Ti Bị oxy hóa; b) Màng đa lớp không có lớp Ti
c) màng đa lớp với lớp Ag làm ở nhiệt độ cao

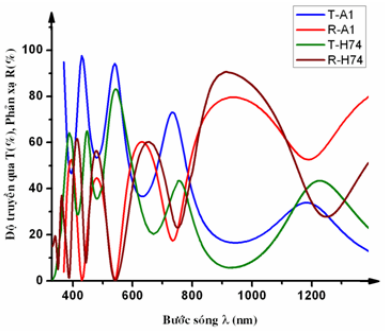
nên với bề dày lớp Ti cỡ 2nm không đủ để che chắn hoàn toàn lớp Ag khỏi bị oxi hóa, lớp này không phủ dày hơn vì hệ số hấp thụ của nó lớn. Do vậy, giải pháp được đưa ra là tạo lớp $TiO_2^{(5)}$ ở hai chế độ áp suất: lớp đầu tiên dày cỡ 70nm, được tạo ở áp suất toàn phần cỡ 3.10^{-3}Torr (gồm

92% Ar và 8% O_2, áp suất riêng phần của O_2 là $0{,}8.10^{-3}$Torr), lớp TiO_2 sau cùng dày cỡ 260nm ở áp suất 13.10^{-3}Torr nhằm tạo diện tích hiệu dụng bề mặt lớn và như thế màng tạo được có tính chất quang xúc tác tốt. Ngoài ra lớp Ag được tạo ở nhiệt độ phòng, vì ở nhiệt độ trên 100^0C, Ag sẽ bị kết tụ thành đám như hình (8c). Vậy lớp TiO_2 ngoài cùng được tạo ở hai chế độ áp suất khác nhau như kết quả trình bày trong phần III.1. Tất cả các màng đa lớp tạo được đều không thấy dấu vết lớp Ti hay lớp Ag bị oxy hóa như trình bày trong hình (9). Màng đa lớp tạo được có kết quả khá phù hợp với kết quả mô phỏng từ lý thuyết. Kết quả này được thể hiện rõ trong hình (10) và hình (11). Hình (10), trình bày kết quả thực nghiệm của màng đa lớp TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 với bề dày như sau 350nm/2nm/18nm/2nm/24nm (mẫu H73). Tuy nhiên, màng có độ truyền qua

Hình 9. Màng đa lớp $TiO_2^{(5)}$/TiO_2(đệm)/$Ti^{(4)}$/$Ag^{(3)}$/$Ti^{(2)}$/$TiO_2^{(1)}$ được tạo trên đế Corning



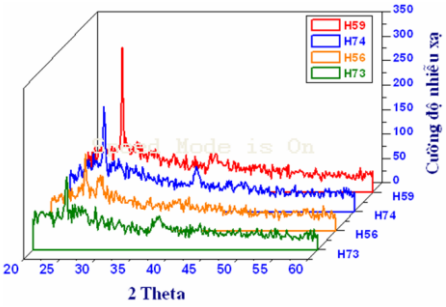
Hình 10. Màng đa lớp H73 TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 tạo từ thực nghiệm. Màng A_1: TiO_2/Ag/TiO_2 mô phỏng từ lí thuyết



Hình 11. Màng đa lớp H74 TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 tạo từ thực nghiệm. Màng A_1: TiO_2/Ag/TiO_2 mô phỏng từ lí thuyết

Bảng 4: Độ phân hủy MB của một số màng đa lớp

Mẫu	ΔABS
H59	0.10
H74	0.15
H56	0.13
H73	0.12



Hình 12. Phổ nhiễu xạ tia X của các màng đa lớp

trong vùng khả kiến khoảng từ 70÷80% thấp hơn so với kết quả mô phỏng từ 10÷15%. Điều này được giải thích là do lớp Ti hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến. Hình (11) trình bày kết quả thực nghiệm của màng đa lớp TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2 với bề dày như sau 350nm/2nm/22nm/2nm/24nm (mẫu H74), kết quả tương tự mẫu H73, chỉ có độ phản xạ cao, trên 90%, từ bước sóng 800 nm trở đi, đó là do lớp bạc dày lên. Các màng tạo được không chỉ có tính gương nóng truyền qua mà còn có tính quang xúc tác. Kết quả đo độ phân hủy Methylene Blue được trình bày trong bảng (4).

2.6 Các thông số của một số màng đa lớp

Những màng đa lớp tạo được gồm H56, H59, H73 và H74 vừa thỏa tính chất gương nóng truyền qua như trình bày trong hình (10, 11), vừa có tính quang xúc tác tốt với kết quả phân hủy MB ghi trong bảng (4) phù hợp với cấu trúc nhiễu xạ tia X trình bày trong hình (12).

4. Kết luận

Qua nghiên cứu lí thuyết và thực nghiệm về màng đa lớp gương nóng truyền qua quang xúc tác, nhóm tác giả đã thu được một số kết quả đáng kể sau:

- Màng TiO_2 (kể cả lớp đệm) có tính quang xúc tác tốt ở bề dày ngưỡng cỡ 330nm.
- Xây dựng được bài toán lý thuyết ma trận đối với màng đa lớp, cụ thể là 3 lớp $TiO_2/Ag/TiO_2$. Từ đó, mô phỏng dạng phổ truyền qua và phổ phản xạ của màng gương nóng $TiO_2/Ag/TiO_2$.
- Nghiên cứu chế tạo thành công màng đa lớp $TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2$ thỏa mãn tính chất gương nóng truyền qua như mô phỏng từ lí thuyết, cụ thể là truyền qua trên 70% trong vùng khả kiến và phản xạ trên 85% trong vùng bước sóng từ 800 nm trở đi. Loại màng này ứng dụng làm cửa kính cho các tòa cao ốc ở vùng khí hậu ôn đới. Đề tài này chỉ mới được các tác giả trên thế giới nghiên cứu ở mức độ ứng dụng làm gương nóng. Chúng tôi đã nghiên cứu thành công màng $TiO_2/Ti/Ag/Ti/TiO_2$ vừa có tính chất gương nóng vừa có tính quang xúc tác tốt. Vấn đề quan trọng nhất của loại màng này là khắc phục được sự khuếch tán oxy từ các lớp điện môi vào trong màng Ag, và sự oxy hóa trực tiếp màng Ag từ trong quá trình tạo màng, đó là nhờ lớp Ti (dày 2nm) bảo vệ.

Tài liệu tham khảo

1. H.K. Pulker, "*Coating on Glass",* ELSEVIER, page 423, (1984).
2. Cheng - Chung Lee, *"Optical Monitoring of Silver - based Transparent Heat Mirrors", Applied Optics,* Vol. 35, No. 28, pages 5698 - 5703, October 1996.
3. R.J. Martin - Malma, *"Accurate determine of the optical constants of sputter - deposited Ag and SnO_2 for low emissivity coating", J.Vac.Sci. Technol. A*,Vol. 16, No. 2, Mar/Apr, pages 409 - 412, (1998).
4. C.M. LAMPERT, "*Solar Energy Mater",* page 319, (1979).
5. J.C.C. FAN and F.J. BACHNER, *ibid,* 15**,** 1012, (1976).
6. D.C. MARTIN and R. BELL, "*in Proceeding of Conference on Coatings for the Aerospace Environment"*, Dayton, Ohio, WADD-TR-60-TB, (1960).
7. Journal of Material Science Letters 8 (1989), pages 391 - 394.
8. Hội Nghị Vật Lí Chất Rắn Toàn Quốc Lần V, *"Màng Gương Nóng Truyền Qua Quang Xúc Tác $TiO_2/TiN/TiO_2$"*, trang 476, (2007)
9. Trần Văn Phương, Tạo Màng Bằng Phương Pháp Phún Xạ Phản Ứng Magnetron D.C, Hội Nghị Vật Lí Chất Rắn Lần V - 2007, (2007).
10. T.Tepper, D.Shechtman, D.Van Heerden, D. Hosell, "*fcc titanium in titanium/silver multilayers"*, Material Letter 33 (1997), pages 181 - 184.
11. Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A.Tryk, *"Titanium dioxide photocatalysis"*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C*: Photochemistry Reviews 1, pages 1 - 21, (2000).
12. Masato Tazawa, Masahisa Okada, Kazuki Yoshimura and Shunjiro Ikezawa, Solar Energy Material & Solar Cells 84, pages 159 - 170, (2004).
13. O.S. Heaven, "*Optical Properties of Thin Solid Films",* London Butterworths Scientific Publications, ch. 4, (1955).
14. R. Swanepoel, *"Dertermination of The Thickness And Optical Constants of Amorphous Silicono", J.Phys,E:Sci. Instrum*, Vol. 16 , May, (1983).

TÍNH CHẤT PHÁT QUANG CỦA $SrAl_2O_4$ PHA TẠP ION ĐẤT HIẾM CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

Nguyễn Mạnh Sơn[a], Lê Thị Thảo Viễn[b], Lê Văn Khoa Bảo[c], Nguyễn Ngọc Trác[a], Lê Thị Liên Phương[a]

[a)] Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Huế
[b)] Khoa Vật lý, Đại học Qui Nhơn, [(c)] Khoa Tự nhiên, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng

Tóm tắt: Vật liệu $SrAl_2O_4$ pha tạp các ion đất hiếm Eu và Dy đã được điều chế và nghiên cứu. Vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel đi từ phức citrat nung tại nhiệt độ 950^0C trong 3 giờ. Phổ nhiễu xạ tia X chỉ ra rằng $SrAl_2O_4$: Eu^{3+}, Dy^{3+} là đơn pha. Phổ phát quang của vật liệu gồm các vạch hẹp đặc trưng cho các tâm phát quang Eu^{3+}, Dy^{3+} và một dải rộng của ion Eu^{2+}. Các đặc trưng phổ của vật liệu đã được khảo sát và thảo luận.

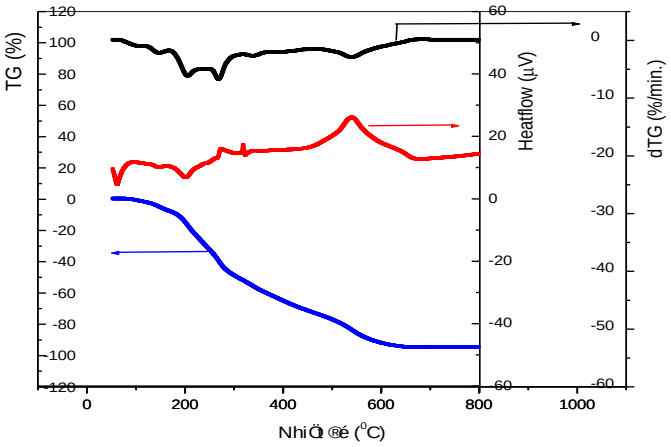
1. Mở đầu

Trong những năm gần đây, vật liệu lân quang dài và có độ chói cao trên nền aluminate kiềm thổ pha tạp các ion đất hiếm (Eu^{2+} và RE^{3+}) đã và đang được quan tâm nghiên cứu, bởi tính ưu việt của vật liệu này so với vật liệu lân quang truyền thống ZnS [1, 2]. Nhiều nghiên cứu tập trung vào vai trò của ion Eu^{2+} trong các nền aluminate kiềm thổ (MAl_2O_4, trong đó M: Sr, Ca, Ba, ..) [3, 4, 7], một số khác tập trung vào nghiên cứu ảnh hưởng của ion đất hiếm hoá trị 3 cộng kích hoạt [5]. Trong các vật liệu phát quang MAl_2O_4: Eu^{2+}, RE^{3+}, các ion đất hiếm thay thế vị trí của ion kiềm thổ M^{2+} trong mạng, phổ phát quang là một dải rộng do đóng góp của chuyển dời điện tử $4f^65d$-$4f^7$ của ion Eu^{2+}, nghĩa là ion Eu^{2+} đóng vai trò tâm phát quang mà cực đại bức xạ có thể thay đổi từ bước sóng 450 nm đến 520 nm phụ thuộc vào ion kiềm thổ M^{2+} mà nó thay thế trong mạng tinh thể MAl_2O_4. Ngược lại, bức xạ của ion RE^{3+} đồng kích hoạt không xuất hiện trong phổ bức xạ. Nhiều kết quả thực nghiệm đã chứng tỏ rằng, các ion RE^{3+} này đóng vai trò là các bẫy lỗ trống, độ sâu bẫy phụ thuộc vào loại ion RE^{3+} trong từng mạng nền MAl_2O_4. Báo cáo này trình bày các kết quả khảo sát quang phổ của vật liệu phát quang $SrAl_2O_4$ pha tạp các ion đất hiếm hoá trị 3 được chế tạo bằng phương pháp sol-gel và phương pháp nổ [6]. Vật liệu có cấu trúc đơn tà, dạng bột, các hạt nanô có kích thước khoảng 80 nm. Phổ bức xạ gồm các vạch hẹp đặc trưng của ion RE^{3+} và một dải rộng ở phía sóng ngắn cùng với bức xạ đặc trưng của nền. Khảo sát đường cong nhiệt phát quang tích phân của các vật liệu này cho thấy, có sự hình thành các bẫy tương tự như trong vật liệu lân quang.

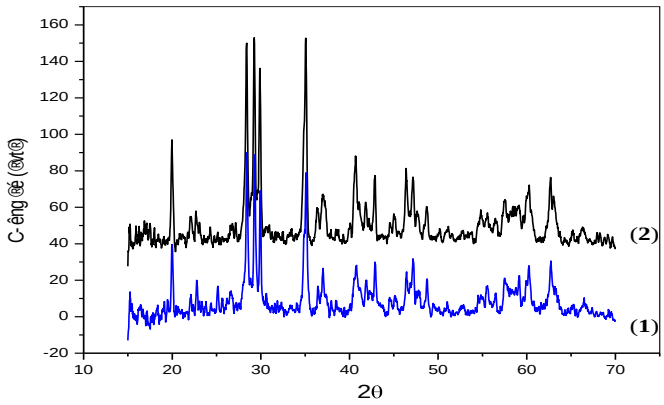
2. Thực nghiệm

Vật liệu aluminate strontium (SAO) được chế tạo từ các phối liệu ban đầu gồm: $Sr(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_2.9H_2O$, Eu_2O_3, Dy_2O_3. Trước tiên, các oxide đất hiếm được hoà tan trong dung dịch HNO_3 để tạo ra các nitrate đất hiếm, các nitrate kim loại cũng được hoà tan trong nước cất để thu được dung dịch trong suốt. Các hỗn hợp này được trộn theo một tỉ lệ thích hợp trong dung dịch acid citric nhằm tạo gel citrate. Tiếp đến một lượng nước amonia bổ sung dần vào gel citrate tạo môi trường có độ pH thích hợp vào khoảng 6,5-7. Hỗn hợp được sấy khô ở nhiệt độ 100^0C trong 2 giờ, sau đó nung ở nhiệt độ 950^0C trong 3 giờ trong không khí. Sản phẩm thu được có dạng bột, xốp và có màu trắng. Nhiệt độ nung ủ được xác định từ việc khảo sát phân tích nhiệt DTA thực hiện trên hệ SETERAM như trình bày trên hình 1, đây là khoảng nhiệt độ tạo pha ổn định. Mẫu cũng được chế tạo bằng phương pháp nổ như đã được trình bày trong báo cáo trước đây [6]. Các kết quả phân tích nhiễu xạ tia X bằng thiết bị D8 Advance Brucker mô tả trên hình 2 cho thấy, các mẫu chế tạo là đơn pha, có cấu trúc đơn tà. Các hằng số mạng được phân tích bởi chương trình Topas xác định như sau: a = 8.442 Å, b = 8.822 Å, c = 5.160 Å, $\beta = 93.415^o$.

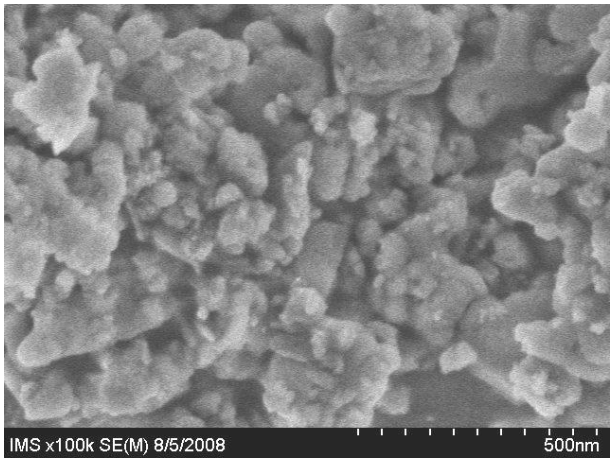
Ảnh SEM của mẫu chế tạo bằng phương pháp sol-gel chỉ ra trên hình 3. Việc phân tích ảnh SEM cho thấy: vật liệu chế tạo bằng cả hai phương pháp sol-đềugel và phương pháp nổ đều cho kết quả mẫu dạng bột, có kích thước nanô khoảng 80 nm, các hạt có kích thước không đồng.



Hình 1: Giản đồ TG và DTA của mẫu $SrAl_2O_4$ chế tạo theo phương pháp sol-gel



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $SrAl_2O_4$: Eu (1%mol), Dy (2%mol) chế tạo bằng phương pháp nổ (1) và phương pháp sol-gel (2).

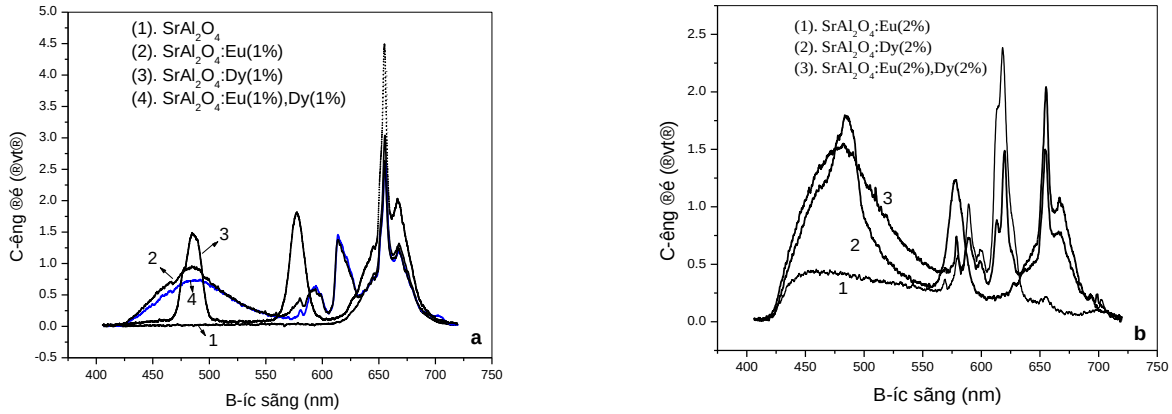


Hình 3: Ảnh SEM của mẫu $SrAl_2O_4$: Eu (1%mol), Dy (2%mol)

3. Kết quả và thảo luận

Phổ bức xạ của các mẫu SAO pha tạp các ion Europium và Dysprosium với nồng độ khác nhau được chế tạo bằng hai phương pháp khác nhau, kích thích bởi bức xạ 365 nm chỉ ra trên hình 4. Kết quả phổ bức xạ của các mẫu chế tạo theo phương pháp nổ trên hình 4(a) cho thấy: Phổ của vật liệu nền SAO có một dải cực đại ở khoảng 655 nm, có thể do đóng góp của mạng nền. Trong vật liệu SAO: Dy^{3+} quan sát được các vạch hẹp có cực đại ở các bước sóng 487 nm, 578 nm ứng với các chuyển dời $^7F_{9/2} - {}^6H_{15/2,\ 13/2}$ đặc trưng của ion Dy^{3+}. Ở vật liệu phát quang SAO: Eu, phổ bức xạ ngoài các vạch hẹp đặc trưng cho ion Eu^{3+} ứng với các bước sóng 580 nm, 593 nm và 614 nm đặc trưng cho các chuyển dời $^5D_0$- $^7F_{0,\ 1,\ 2}$, có một dải rộng có cực đại ở khoảng 487 nm, dải bức xạ này có khả năng là đặc trưng cho bức xạ của ion Eu^{2+} gây ra do chuyển dời điện tử từ trạng thái $4f^65d^1$- $4f^7$ trong mạng nền aluminate strontium này nhưng đã dịch về phia bước sóng ngắn hơn so với trong vật liệu lân quang SAO: Eu^{2+}, Dy^{3+} [6, 7]. Phổ phát quang của vật liệu SAO đồng pha tạp Eu và Dy trên hình 4a (4) là tổ hợp các bức xạ của ion Eu (Eu^{3+} và Eu^{2+}) và Dy^{3+}.

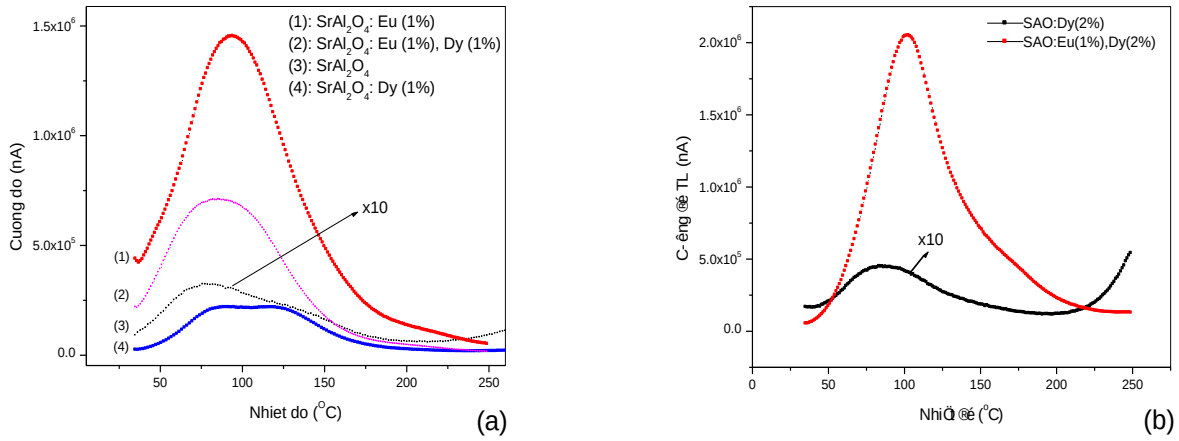
Các kết quả này cũng được lặp lại ở các mẫu chế tạo bằng phương pháp sol-gel như trên hình 4(b).



Hình 4 : Phổ bức xạ của các mẫu $SrAl_2O_4$ pha [illegible] pháp nổ(a) và phương pháp sol-gel (b) kích thích bởi bức xạ 365 nm.

Các kết quả thực nghiệm về phổ phát quang của các vật liệu này chứng tỏ rằng, trong số các vật liệu aluminate kiềm thổ pha tạp các ion đất hiếm Europium và Dysprosium đã chế tạo, sự phát quang là do đóng góp của ion Europium ở trạng thái hoá trị Eu^{2+} và Eu^{3+} khi ủ mẫu trong không khí, trong khi đó bức xạ của Dysprosium chỉ tồn tại ở trạng thái Dy^{3+}. Đây cũng là một qui luật thường gặp trong các vật liệu phát quang chứa ion Europium [5]. Bức xạ của ion Eu^{2+} trong các vật liệu này là dải rộng có cực đại ở 487 nm có thể là do đóng góp của hiệu ứng hạt kích thước nanô và ảnh hưởng của tương tác giữa các ion Eu^{2+} với các ion đất hiếm hoá trị 3+ trong mạng tính thể này [7].

Tác động của các ion đất hiếm trong mạng tinh thể còn được khảo sát bởi hiện tượng nhiệt phát quang. Đường cong nhiệt phát quang tích phân của các vật liệu SAO pha tạp các ion Eu và Dy được chiếu xạ bởi bức xạ tia X trong thời gian 1 phút, tốc độ nhiệt là 1 ^{0}C/s trình bày trên hình 5. Kết quả này cho thấy, sự hình thành các bẫy trong vật liệu không pha tạp có xuất hiện tương ứng với nhiệt độ đỉnh khoảng 80^0C nhưng với mật độ rất bé, với vật liệu SAO: Dy^{3+} còn xuất hiện thêm đỉnh nhiệt phát quang có nhiệt độ khoảng 120^0C. Bên cạnh đó, trong vật liệu phát quang SAO: Eu^{3+} trên đường cong nhiệt phát quang tích phân xuất hiện một đỉnh mạnh ở nhiệt độ khoảng 94^0C, đây cũng là bằng chứng chứng tỏ sự tồn tại các bẫy liên quan đến ion Eu^{3+} trong mạng này. Đường cong nhiệt phát quang của mẫu SAO: Eu, Dy trên hình 5a(2) chứng



Hình 5. Đường cong nhiệt phát quang tích phân của các mẫu $SrAl_2O_4$:Eu, Dy chế tạo bằng phương pháp sol-gel (a), phương pháp nổ (b) được chiếu xạ tia X, tốc độ nhiệt là 1^0C/s

tỏ sự xuất hiện tổ hợp các đỉnh trên và có sự che phủ lẫn nhau giữa chúng. Trên hình 5b, đường cong nhiệt phát quang của các mẫu chế tạo theo phương pháp nổ cũng cho kết quả tương tự.

4. Kết luận

Các kết quả thực nghiệm thu được chứng tỏ vật liệu phát quang SAO: Eu, Dy chế tạo bằng phương pháp sol-gel và phương pháp nổ có cấu trúc đơn pha- pha đơn tà. Đó là vật liệu dạng bột, có kích thước nanô.

Sự phát quang của các vật liệu này gồm các vạch hẹp đặc trưng cho ion Dy^{3+} và ion Eu^{3+}. Ngoài ra còn tồn tại một bức xạ dải rộng đặc trưng cho chuyển dời của ion Eu^{2+} tồn tại đồng thời trong mạng tinh thể SAO có pha tạp ion Europium. Sự hình thành các đỉnh nhiệt phát quang có thể do các sai hỏng của tinh thể cùng với sự đóng góp của các ion đất hiếm.

Lời cảm ơn

Báo cáo này được sự tài trợ của chương trình nghiên cứu cơ bản của Bộ Khoa học và Công nghệ, mã số 40 91 06.

Tài liệu tham khảo

1. T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and Y. Murayama. J. Electrochem. Soc. 143 (1996), p. 2670.
2. E. Nakazawa, T. Mochida. J. Lumin. 72 (1997), p. 236
3. S. Mochida, H. Kubo, Y. Usui, H. Aizawa, T. Katsumata, S. Komuro and T. Morikawa. SICE annual Conference in Sapporo, August 4-6, 2004, p. 2498.
4. Nguyễn Mạnh Sơn, Journal of Science, Hue University. No 38, 4-2007, pp.85-93
5. Nguyễn Mạnh Sơn, Nguyễn Văn Tảo, Nguyễn Văn Sửu. Tuyển tập các báo cáo Hội nghị Vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ V. Vũng Tàu 11/2207. Trang 454-456.
6. Nguyễn Mạnh Sơn, Lê Thị Thảo Viễn, Nguyễn Ngọc Trác. Synthesis of long afterglow phosphors MAl_2O_4 (M: Ca, Sr, Ba) codoped with rare earth ions by combustion method and their optical properties. Báo cáo tại Hội nghị Quang học-Quang phổ toàn quốc lần thứ V, Nha Trang 9/2008.
7. Y. Lin, Z. Zhang, F. Zhang, Z. Tang and Q. Chen, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000), pp. 103–106.

ĐẶC TRƯNG QUANG PHỔ CỦA VẬT LIỆU NỀN HALOSULPHATE PHA TẠP NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM (RE)

Lê Văn Tuất , Bùi Tiến Đạt, Thái Ngọc Ánh

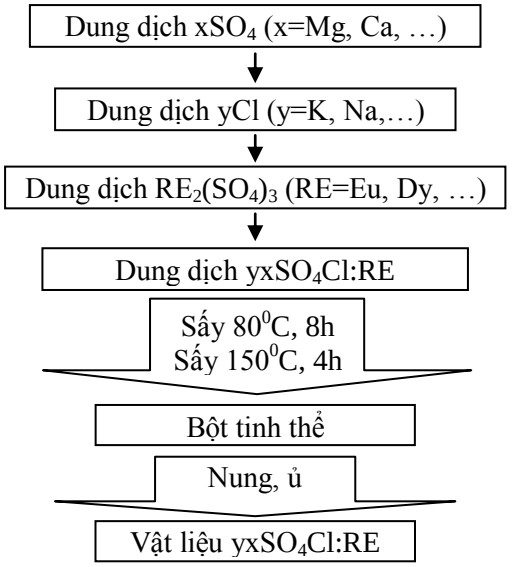
Khoa Vật lý, Trường ĐH Khoa học Huế.

Tóm tắt: Báo cáo trình bày các kết quả khảo sát đặc trưng quang phổ của vật liệu nền halosulphate ($KMgSO_4Cl$) pha tạp và đồng pha tạp các nguyên tố đất hiếm. Đây là lần đầu tiên quy trình điều chế loại vật liệu này được tiến hành tại Khoa Vật lý, Trường Đại Học Khoa Học Huế, sử dụng cả hai phương pháp: hoá ướt và kết hợp. Một số khảo sát ban đầu về đặc trưng phổ quang phát quang (PL) và nhiệt phát quang (TL) thay đổi theo quy trình công nghệ chế tạo và nồng độ pha tạp cũng được trình bày và thảo luận. Kết quả cho thấy, sử dụng phương pháp kết hợp là lựa chọn thích hợp để điều chế loại vật liệu phát quang này. Đồng thời, đặc trưng phổ PL của $KMgSO_4Cl$:Dy, $KMgSO_4Cl$:Eu do các tâm ion Dy^{3+} và Eu^{3+} quyết định; bên cạnh quá trình kích thích trực tiếp lên tâm phát quang và mạng chủ còn có qúa trình truyền năng lượng từ tâm Ce^{3+} sang tâm Dy^{3+} trong vật liệu $KMgSO_4Cl$:Ce,Dy; cường độ bức xạ PL mạnh nhất ở nồng độ đồng pha tạp 2.5%mol Dy^{3+}, 10%mol Ce^{3+} và tăng dần trong khoảng nồng độ 0.05÷0.55%mol tạp Eu^{3+}. Sự pha tạp, đồng pha tạp các ion RE^{3+} đã dẫn đến sự xuất hiện đỉnh TL ở khoảng 167^0C đối với vật liệu $KMgSO_4Cl$:Eu và 197^0C đối với vật liệu $KMgSO_4Cl$:Ce(10%mol),Dy. Khác với phổ PL, nồng độ pha tạp tối ưu cho hiệu ứng TL của $KMgSO_4Cl$:Eu là 0.35%mol Eu và của $KMgSO_4Cl$:Ce,Dy là 10%mol Eu, 1.0%mol Dy.

1. Giới thiệu

Vật liệu phát quang đã và được ứng dụng sâu rộng trong nhiều lĩnh vực khác nhau: kỹ thuật chiếu sáng, kỹ thuật hiển thị và cảnh báo (các loại màn hình), thông tin sợi quang, đo liều bức xạ ion hóa, … Tiếp tục tìm kiếm vật liệu phát quang mới, có đặc trưng quang phổ thích hợp với các đòi hỏi ứng dụng thực tế, là công việc thường xuyên của nhiều nhóm nghiên cứu khoa học trên khắp thế giới [1]. Vì vậy, bên cạnh những thành công đã được khẳng định trong việc nghiên cứu và phát triển ứng dụng nhóm vật liệu phát quang nền sulphate pha tạp, đồng pha tạp, gần đây một số nhà khoa học Ấn độ (S.V. Moharil, S.C. Gedam, S.J. Dhoble, L.M. Nagpure, …) đã quan tâm nghiên cứu họ vật liệu nền halosulphate pha tạp và đồng pha tạp các nguyên tố đất hiếm, mà đại diện tiêu biểu là vật liệu $KMgSO_4Cl$:RE. Theo nhóm tác giả này: do có một số ưu thế như dễ chế tạo, hiệu suất quang phát quang cao, đặc trưng nhiệt phát quang khá thích hợp cho ứng dụng đo liều bức xạ, vật liệu nền halosulphate hứa hẹn có nhiều ứng dụng.

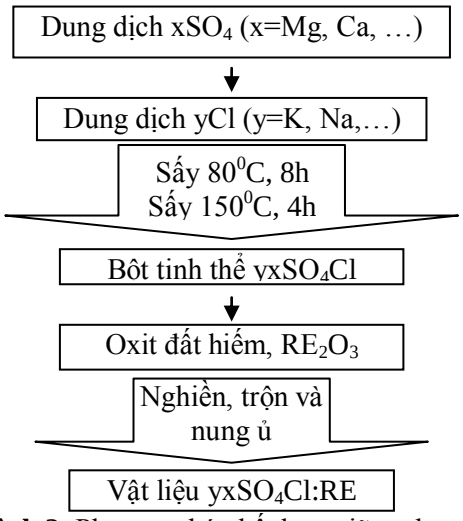
Vật liệu nền halosulphate pha tạp các ion đất hiếm được điều chế bằng phương pháp hoá ướt (The wet chemical method) [2-6]. Quy trình của phương pháp được khái quát theo sơ đồ trên hình vẽ 1. Khối lượng các vật liệu ban đầu được tính toán và cân theo tỉ lệ xác định sao cho thu được khối lượng sản phẩm và nồng độ pha tạp theo ý muốn. Lần lượt hòa tan từng phối liệu với lượng nước cất hai lần vừa đủ, phối trộn thành dung dịch hỗn hợp và chưng cất, nung ủ, cuối cùng thu được vật liệu phát quang dạng bột. Từ sơ đồ ta thấy, để thu được dung dịch sulphate đất hiếm, trước hết phải dùng axit sunfuric (H_2SO_4) sunfat hóa các



Hình 1. Phương pháp hóa ướt chế tạo vật liệu halosuphate pha tạp ion đất hiếm.

oxit đất hiếm, do vật liệu ban đầu chứa nguyên tố đất hiếm thường ở dạng oxit (RE_2O_3). Việc dùng axit sunfuric ít nhiều sẽ gây ô nhiễm môi trường. Đồng thời, bước cuối cùng của quy trình cũng giống như phương pháp tương tác pha rắn truyền thống, nung ủ vật liệu ở nhiệt độ cao để hoàn tất việc pha tạp, ổn định cấu trúc và đặc trưng quang phổ của vật liệu.

Ta thấy, có thể chế tạo vật liệu bằng phương pháp kết hợp giữa phương pháp hóa ướt với phương pháp tương tác pha rắn. Quy trình của phương pháp được mô tả bằng sơ đồ trên hình vẽ 2. Dùng phương pháp này, có thể vừa tránh gây ô nhiễm môi trường vừa cải thiện được hiệu suất phát quang của vật liệu. Đó chính là mục tiêu nghiên cứu của chúng tôi mới được thực hiện tại Bộ môn Quang – Quang phổ, Khoa Vật lý, ĐHKH Huế và trình bày trong báo cáo này.



Hình 2. Phương pháp kết hợp giữa phương pháp hóa ướt và tương tác pha rắn..

2. Thực nghiệm

Vật liệu nền halosulphate pha tạp và đồng pha tạp các nguyên tố đất hiếm được chế tạo theo cả hai phương pháp: hóa ướt và kết hợp. Cấu trúc vật liệu được kiểm tra bằng phép đo phổ nhiễu xạ tia X, trên hệ đo Siemens D5000.

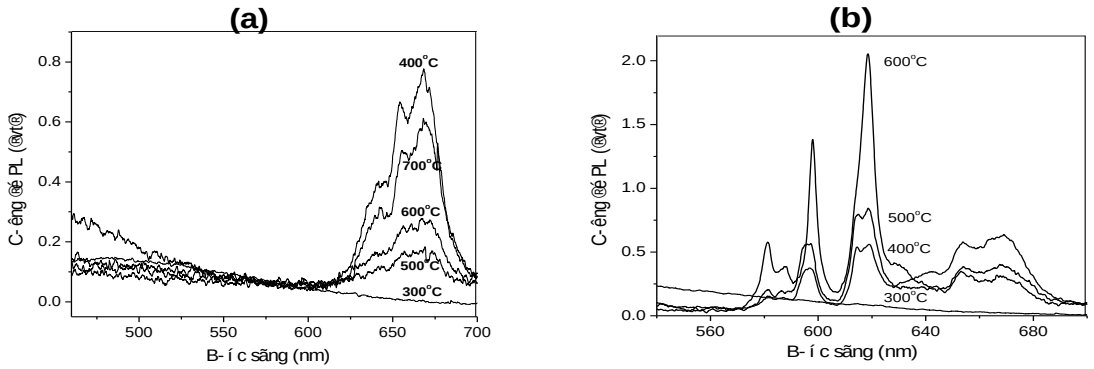
Các phép đo phổ quang phát quang (PL) được đo trên hệ đo dùng đơn sắc kế SPM2 với cách tử 651vạch/mm, bức xạ kích thích có bước sóng λ=365nm lấy từ đèn thủy ngân áp suất thấp, đầu thu nhân quang điện loại M12FQS51, hệ đo được ghép nối và vận hành bán tự động thông qua máy tính cá nhân. Phép đo nhiệt phát quang (TL) được đo trên hệ đo thương mại Harshaw TLD – 3500, tác nhân kích thích là tia X lấy từ nguồn YCP1 (Liên xô cũ), đối âm cực Co, phát ở chế độ 20kV-1mA.

3. Kết quả và thảo luận

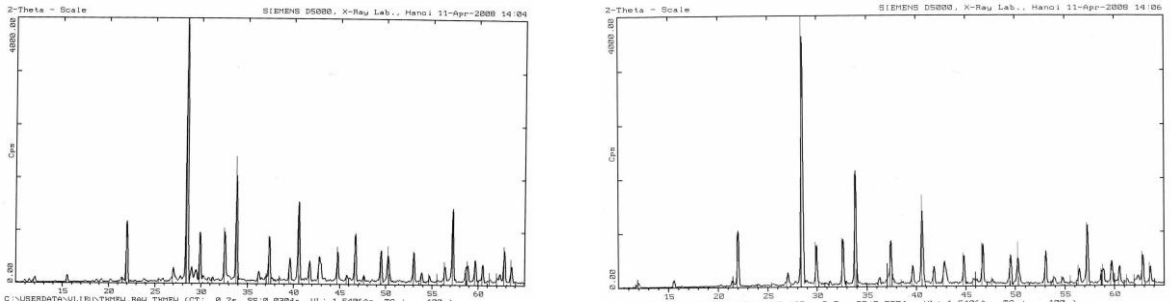
3.1. Khảo sát phương pháp chế tạo vật liệu

Trước tiên cần lựa chọn nhiệt độ nung thích hợp cho cả hai phương pháp chế tạo vật liệu, vì vậy chúng tôi khảo sát sự thay đổi đặc trưng phổ PL của vật liệu $KMgSO_4Cl$ và $KMgSO_4Cl$:Eu theo các nhiệt độ nung. Nhiệt độ nung được thay đổi từ 300^0C đến 600^0C, do khi đạt 700^0C vật liệu đã có dấu hiệu nóng chảy, chuyển sang pha thủy tinh. Kết quả khảo sát trên hình 3 cho thấy, bức xạ của nền yếu nhất và các bức xạ đặc trưng của tâm Eu^{3+} mạnh nhất đều ứng với nhiệt độ nung khoảng 600^0C. Như vậy, nhiệt độ nung thích hợp cho cả hai phương pháp để pha tạp ion đất hiếm cho vật liệu $KMgSO_4Cl$ là 600^0C.

Sau khi chế tạo vật liệu được kiểm tra bằng phép đo nhiễu xạ tia X. Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu chế tạo theo hai phương pháp hóa ướt và kết hợp. Kết quả đó xác nhận vật liệu nền thu được từ hai phương pháp đều giống nhau, có cấu trúc đơn pha, mang đặc trưng chung của nhóm các tinh thể khoáng vật Anhydrokainite và thuộc nhóm cấu trúc không gian *C2/m*. Đồng thời, phù hợp với lý thuyết dự đoán, việc pha tạp tạp ion RE với nồng độ nhỏ không làm thay đổi cấu trúc của mạng chủ.

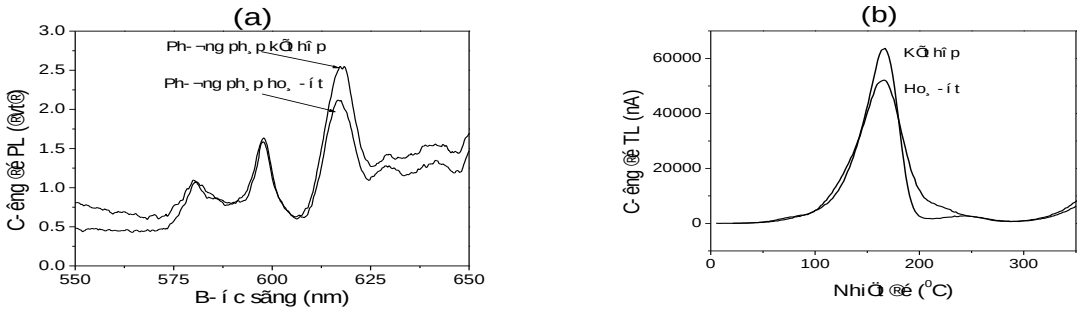


Hình 3. Phổ PL của $KMgSO_4Cl$ (a) và $KMgSO_4Cl$:Eu (b) thay đổi theo nhiệt độ nung.



(a) *(b)*

Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $KMgSO_4Cl$:Eu điều chế bằng phương pháp hoá ướt (a) phương pháp kết hợp (b).



Hình 5. Phổ quang phát quang - PL (a) và đường nhiệt phát quang tích phân - TL (b) của $KMgSO_4Cl$:Eu (0.15%mol) chế tạo theo hai phương pháp.

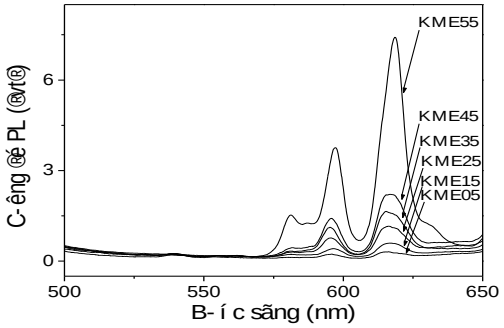
Để có cơ sở đánh giá phương pháp kết hợp, chúng tôi thực hiện so sánh đặc trưng phổ PL và đường cong nhiệt phát quang tích phân TL của vật liệu $KMgSO_4Cl$:Eu (0.15%mol) chế tạo theo hai phương pháp. Hình 5 đưa ra kết quả các phép đo đó.

Ta thấy, cả hai phương pháp đều cho cường độ các bức xạ PL đặc trưng của ion Eu^{3+} ở khoảng 580 nm và 597 nm tương đương nhau, nhưng bức xạ ở khoảng 618 nm có cường độ mạnh hơn ở phương pháp kết hợp, hình 5a. Tương tự, đường cong TL thu được đều có đỉnh ở khoảng 167^0C, nhưng phương pháp kết hợp cho cường độ đỉnh lớn hơn, hình 5b.

Như vậy, cùng với phương pháp hóa ướt, chúng tôi đã thực hiện được phương pháp kết hợp và hoàn toàn có thể dùng phương pháp này thay thế cho phương pháp hóa ướt để điều chế vật liệu $KMgSO_4Cl$:RE nói chung. Dùng cả hai phương pháp đó chúng tôi đã chế tạo được một hệ thống vật liệu phục vụ cho các nghiên cứu, khảo sát trong báo cáo này.

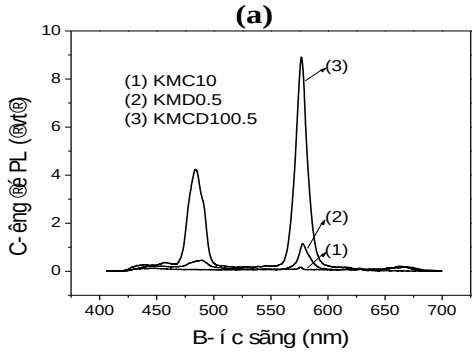
3.2. Khảo sát đặc trưng quang phát quang (PL) của vật liệu $KMgSO_4Cl$:RE

Hình 6 trình bày kết quả đo phổ PL của vật liệu $KMgSO_4Cl$:Eu, chế tạo bằng phương pháp kết hợp. Cường độ các bức xạ đặc trưng của Eu^{3+} tương ứng với các chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$, có cực đại ở các bước sóng λ_1=580nm, λ_2=597nm và λ_3=618 nm đều tăng dần khi nồng độ pha tạp (dự kiến) thay đổi từ (0.05÷0.55%mol) và chưa có dấu hiệu dập tắt do nồng độ. Như vậy, việc pha tạp ion Eu^{3+} đã được thực hiện khá dễ dàng đối với vật liệu nền $KMgSO_4Cl$.

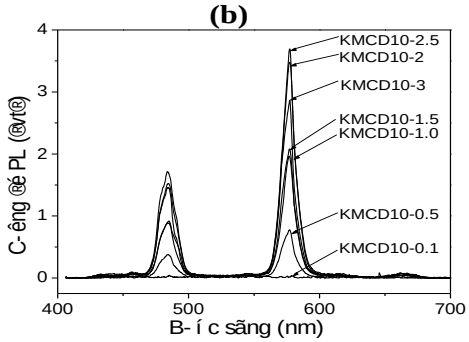


Hình 6. Phổ PL của $KMgSO_4Cl$:Eu thay đổi theo nồng độ pha tạp Eu^{3+}.

Kết qủa đưa ra trên hình **7** cho thấy ion Ce^{3+} giữ vai trò tâm nhạy sáng và ion Dy^{3+} giữ vai trò tâm phát quang trong vật liệu đồng pha tạp Ce, Dy. Tức là tồn tại quá trình truyền năng lượng từ tâm Ce sang tâm Dy, kết quả làm cho cường độ các bức xạ đặc trưng của Dy^{3+} mạnh lên rất nhiều do sự có mặt tâm Ce. Đồng thời, quá trình truyền năng lượng thay đổi theo nồng độ tâm Dy^{3+} và đạt hiệu quả nhất ở giá trị pha tạp 2.5%mol Dy^{3+} khi nồng độ Ce^{3+} cố định 10%mol, hình 8.



Hình 7. Phổ PL của $KMgSO_4Cl$:Ce, $KMgSO_4Cl$:Dy và $KMgSO_4Cl$:Ce, Dy



Hình 8. Phổ PL của $KMgSO_4Cl$: Ce(10%mo),Dy thay đổi theo nồng độ Dy

Từ các kết quả đó, chúng ta đưa ra nhận định: cơ chế quá trình PL của vật liệu $KMgSO_4Cl$:RE là tổ hợp của hai quá trình. Thứ nhất, mạng nền nhận năng lượng kích thích sau đó truyền cho các tâm phát quang RE; thứ hai, năng lượng kích thích tác động trực tiếp lên tâm phát quang RE. Hai quá trình được mô tả theo sơ đồ sau:

- $h\nu_{kt}$ + Nền + RE → $(Nền)^*$ + RE → (Nền) + $(RE)^*$ → (Nền) + RE + $h\nu_{PL}$
- $h\nu_{kt}$ + RE → $(RE)^*$ → RE + $h\nu_{PL}$

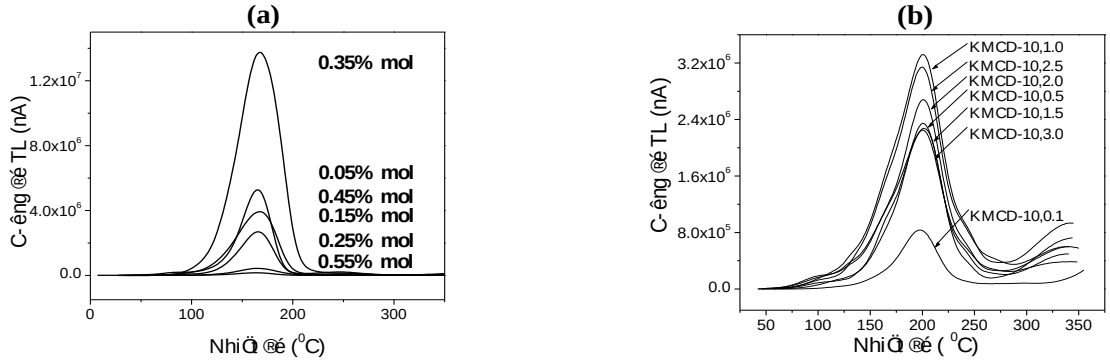
Đối với vật liệu đồng pha tạp $KMgSO_4Cl$:Ce,Dy, bên cạnh hai quá trình trên còn có qúa trình truyền năng lượng từ tâm Ce sang tâm Dy, theo sơ đồ:

- $h\nu_{kt}$ + Ce + Dy → Ce^* + Dy → Ce + $(Dy)^*$ → Ce + Dy + $h\nu_{PL}$

3.3. Khảo sát đặc trưng nhiệt phát quang TL của vật liệu $KMgSO_4Cl$:RE

Hình 9 biểu diễn kết quả đo đường nhiệt phát quang tích phân (TL) của vật liệu $KMgSO_4Cl$:RE. Kết quả đó cho thấy, việc pha tạp Eu và đồng pha tạp Ce, Dy đã làm xuất hiện các bẫy bắt trong vùng cấm của nền $KMgSO_4Cl$, đó là nguyên nhân làm xuất đỉnh TL ở khoảng 167^0C và 197^0C tương ứng với hai trường hợp. Khác với phổ PL, có một giá trị nồng độ pha tạp Eu^{3+} tối ưu, cho cường độ TL mạnh nhất của $KMgSO_4Cl$:Eu là 0.35%mol. Còn đối với Dy^{3+} là khoảng 1.0%mol khi nồng độ Ce^{3+} là 10%mol, tức là so với phổ PL (nồng độ Dy^{3+} tối ưu là 2.5%mol) thì nồng độ đồng pha tạp tối ưu cho hiệu ứng TL thấp hơn. Điều này hoàn toàn hợp lý

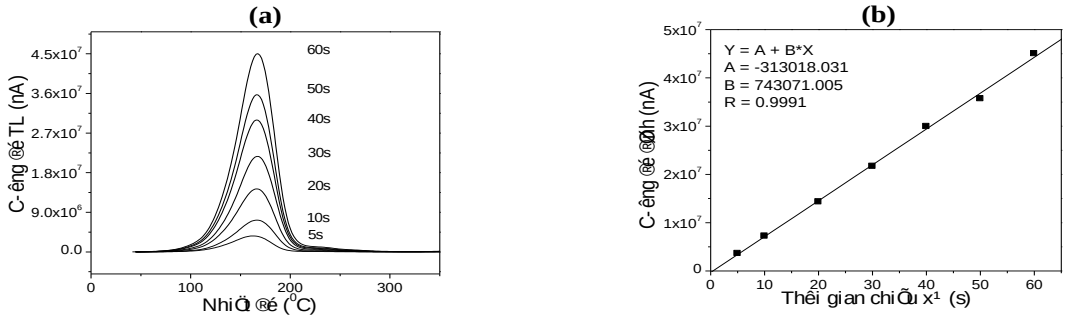
vì cơ chế của hai quá trình hoàn toàn khác nhau: quá trình TL liên quan chặt chẽ với sự hình thành các bẫy bắt do pha tạp và mật độ hạt tải bị bắt trên bẫy sau kích thích còn quá trình PL chỉ liên quan nồng độ pha tạp RE.



Hình 9. Đường cong nhiệt phát quang tích phân của vật liệu $KMgSO_4Cl$ thay đổi theo nồng độ pha tạp Eu^{3+} (a) và thay đổi theo nồng độ Dy^{3+} khi nồng độ Ce là 10%mol (b).

Để có thể hướng tới việc ứng dụng vật liệu này trong phép đo liều bức xạ dựa trên hiệu ứng TL chúng tôi thực hiện khảo sát sự thay đổi cường độ TL của vật liệu $KMgSO_4Cl$:Eu theo thời gian chiếu xạ tia X. Bột $KMgSO_4Cl$:Eu được ép thành viên nén, có đường kính cỡ 3.0mm, dày cỡ 0.5mm và khối lượng trung bình cỡ 7.0mg, chiếu xạ tia X với thời gian chiếu thay đổi từ 5÷60s. Kết quả đo TL, xác định cường độ đỉnh và dựng đường đáp ứng cường độ đỉnh theo thời gian chiếu xạ được đưa ra trên hình 10.

Ta thấy đường thẳng dựng được có hệ số hồi quy tuyến tính rất cao, R=0.9991. Điều đó có nghĩa là đáp ứng TL của vật liệu là tuyến tính trên một khoảng giá trị liều chiếu tương đối rộng. Đồng thời, viên nén được tạo ra từ vật liệu bột không dùng chất kết dính nên độ nhạy TL không bị ảnh hưởng; sau nhiều lần đo lặp lại hình dạng, màu sắc của viên nén không bị thay đổi. Với các đặc trưng đó việc nghiên cứu để ứng dụng vật liệu $KMgSO_4Cl$:Eu làm liều kế nhiệt phát quang là hoàn toàn khả thi.



Hình 10. Đường TL của vật liệu $KMgSO_4Cl$: Eu(0.15%mol) (a) cường độ đỉnh TL (b) thay đổi theo thời gian chiếu xạ.

4. Kết luận

Bên cạnh phương pháp hoá ướt chúng tôi đã thực hiện được phương pháp kết hợp để điều chế vật liệu phát quang nền $KMgSO_4Cl$ pha tạp và đồng pha tạp ion đất hiếm. Phương pháp kết hợp có ưu điểm là quy trình đơn giản hơn, nhiệt độ nung không quá cao, giảm thiểu được yếu tố gây ô nhiễm môi trường và cũng cho vật liệu có hiệu suất quang phát quang - PL, và nhiệt phát quang - TL giống như phương pháp hoá ướt.

Giống như nhiều loại vật liệu khác, các ion RE^{3+} giữ vai trò tâm PL, sự hấp thụ năng lượng kích thích còn xảy ra trong mạng chủ hoặc tâm nhạy sáng trong trường hợp đồng pha tạp. Chưa có dấu hiệu dập tắt ánh sáng phát quang do nồng độ trong vật liệu $KMgSO_4Cl$:Eu trong khoảng nồng độ tạp tăng dần từ 0.05÷0.55%mol Eu^{3+}. Vật liệu $KMgSO_4Cl$:Ce,Dy cho cường độ bức xạ PL mạnh nhất ở nồng độ tạp tương ứng là 10%mol Ce và 2.5%mol Dy.

Các bẫy bắt đã hình thành do pha tạp, đồng pha tạp các ion RE^{3+}, dẫn đến sự xuất hiện đỉnh TL ở khoảng 167^0C đối với vật liệu $KMgSO_4Cl$:Eu và 197^0C đối với vật liệu $KMgSO_4Cl$:Ce(10%mol),Dy. Khác với phổ PL, nồng độ pha tạp tối ưu đối với hiệu ứng TL của $KMgSO_4Cl$:Eu là 0.35%mol và của $KMgSO_4Cl$:Ce,Dy tương ứng là 10%mol và 1.0%mol.

Tài liệu tham khảo

1. G.Blasse, B.C.Grabmaier. *Luminescent Materials.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.
2. S.C. Gedam, S.J.Dhoble, S.V.Moharil. *"Eu^{2+} and Ce^{3+} emission in sulphate based phosphors "*. Jounal of Luminescence 128, pp 1-6, 2008.
3. S.C. Gedam, S.J.Dhoble, S.V.Moharil. *"Dy^{3+} and Mn^{2+} emission in $KMgSO_4Cl$ phosphor".* Jounal of Luminescence 124, pp 120-126, 2007.
4. S.C. Gedam, S.J.Dhoble, S.V.Moharil. *"5d→4f transision in halosulphate phosphor"*. Jounal of Luminescence 126, pp 121-129, 2007.
5. S.C.Gedam, S.J.Dhoble, S.K.Omanwar, and S.V.Moharil. *"TL in halosulphate phosphors prepared by wet chemical methode"*. Eur. Phys. J. Appl. Phys. 39, 39-24 (2007).

ẢNH HƯỞNG CỦA Ủ NHIỆT ĐẾN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA NANO TINH THỂ ZnS PHA TẠP Mn

Nguyễn Trí Tuấn[a,c], Phạm Thành Huy[b,c], Phạm Văn Tuấn[b], Trịnh Xuân Anh[b], Nguyễn Trọng Tuân[a], Lê Hồng Hà[d], Nguyễn Huyền Tụng[e]

[a]Khoa Khoa học, Đại học Cần Thơ, Quận Ninh Kiều - Cần Thơ (Email: trituan@ctu.edu.vn)
[b]Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (HAST), Đại học Bách khoa Hà Nội
[c] Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS), Đại học Bách khoa Hà Nội
[d] Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
[e]Viện Vật lý Kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội

Tóm tắt: Các hạt nano ZnS pha tạp Mn^{2+} được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Ảnh hưởng của ủ nhiệt đến cấu trúc và tính chất quang của các nano tinh thể ZnS pha tap Mn ủ nhiệt từ 200 – 800^{o}C trong môi trường khí nitơ. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ kích thích huỳnh quang và quang huỳnh quang cho thấy việc ủ nhiệt không chỉ làm thay đổi cấu trúc và tính chất quang của nano tinh thể mà còn làm thay đổi độ rộng vùng cấm của các nano tinh thể.

Từ khóa: *ZnS:Mn; Nano tinh thể; đồng kết tủa; ủ nhiệt*

1. Giới thiệu

Các hạt nano bán dẫn được nghiên cứu nhiều trong suốt hai thập kỷ qua, do tính chất mới và khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như là quang xúc tác, pin mặt trời, màn hình phẳng và các linh kiện mới khác [1]. Trong số đó, ZnS là một trong những đối tượng được quan tâm nhiều nhất do có vùng cấm rộng, thẳng và có thể phát xạ trong vùng khả kiến khi được pha tạp các kim loại chuyển tiếp và đất hiếm thích hợp. Rất nhiều công trình nghiên cứu đã được công bố liên quan đến việc tổng hợp và pha tạp nano tinh thể ZnS với các tạp chất khác nhau [2]. Mn là một trong những nguyên tố pha tạp trong mạng nền ZnS được nghiên cứu nhiều nhất. Nano tinh thể ZnS:Mn^{2+} với hiệu suất lượng tử cao từ 20 đến 40 % đã được công bố trong thời gian gần đây [3,4]. Tuy nhiên, các nghiên cứu trước đây tập trung vào việc hiểu rõ và giải quyết các vấn đề liên quan đến vai trò và ảnh hưởng của chất pha tạp. Các nghiên cứu về sự thay đổi tính chất cấu trúc khi các hạt nano được ủ nhiệt trong các môi trường khác nhau còn là vấn đề mở và cần làm sáng tỏ thêm.

Như đã biết, phổ quang huỳnh quang của nano bán dẫn liên quan nhiều đến chất lượng của tinh thể, việc tồn tại các tâm donor và acceptor, các tâm tái hợp và bẫy, ứng suất và sai hỏng... có thể làm ảnh hưởng nhiều đến phổ huỳnh quang đặc trưng. Đồng thời quá trình chuyển pha cấu trúc, cũng có thể dẫn tới những thay đổi đáng kể phổ phát xạ của vật liệu. Đối với ZnS, các công bố gần đây cho thấy khi ở kích thước nano, quá trình chuyển pha cấu trúc từ lập phương giả kẽm sang lục giác có thể diễn ra ở nhiệt độ 400-500^{o}C, thấp hơn nhiều so với nhiệt độ chuyển pha tương ứng ở vật liệu khối [4].

Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình ủ nhiệt lên tính chất quang của nano tinh thể ZnS pha tạp Mn chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa trong nền polyme. Sự chuyển pha cấu trúc từ mạng lập phương sang mạng lục giác ở nhiệt độ thấp ~ 500^{o}C đã được quan sát. Sự thay đổi của đặc trưng huỳnh quang của mẫu ở các nhiệt độ khác nhau sẽ được trình bày và thảo luận chi tiết.

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo mẫu

Bột nano tinh thể ZnS:Mn được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa trên nền sodium polyphosphate (PP) - $Na(PO_3)_n$. Ban đầu 40,8 g chất tạo môi trường nền PP (Aldrich, 96%, n~10) được hoà tan vào 320 ml nước khử ion. Sau khi PP tan hoàn toàn trong nước, ta lấy 40 ml $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ 1M và 32 ml $MnCl_2$ 0,1M đưa vào bình phản ứng. Sau khi khuấy bằng máy khuấy từ trong thời gian khoảng 30 phút ở nhiệt độ phòng, 40 ml dung dịch Na_2S $.9H_2O$ 1M tiếp tục được cho nhanh vào bình. Toàn bộ hỗn hợp được khấy trong vòng 12 giờ đồng hồ. Sản phẩm thu được là một hỗn hợp dung dịch màu trắng đục (dạng huyền phù). Dùng máy quay li tâm tốc độ cao (18000 vòng/phút) để tách chiết mẫu ra khỏi dung dịch, sau đó rửa mẫu thu được bằng nước khử ion nhiều lần và ethanol 3 lần. Bột ướt thu được sau đó được hút khô trong chân không ($10^{-2} \div 10^{-3}$ Torr), sản phẩm nhận được cuối cùng là bột khô. Mẫu bột khô thu được là các hạt nano ZnS:Mn có nồng độ tạp tương ứng Mn 0.8%. Sau đó mẫu được ủ nhiệt ở trong môi trường khí nitơ từ 200 – 800 ^{0}C.

2.2. Các phép đo

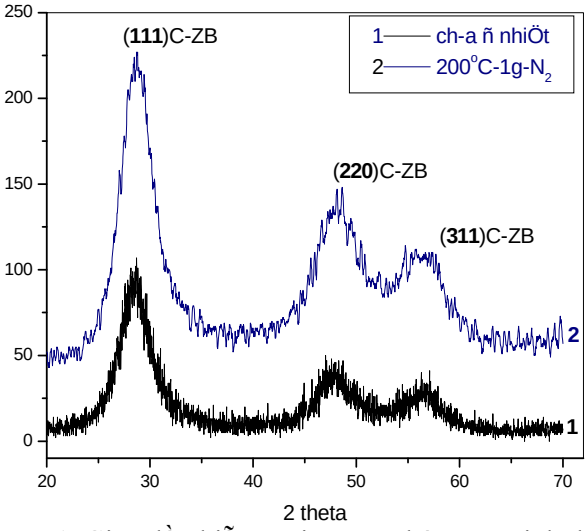
Các mẫu thu được sau khi tổng hợp được khảo sát tính chất cấu trúc bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (SIMEMS D 5000) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Tính chất quang của vật liệu được đo trên hệ huỳnh quang FL3-22 (JOBIN YVON SPEX FL-3-22 fluorescence spectrophotometer) tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

3. Kết quả và thảo luận

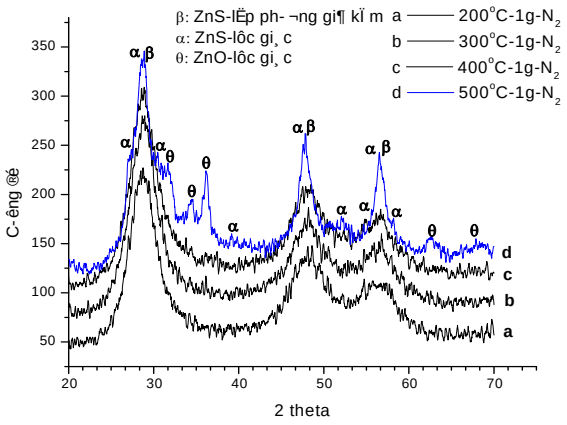
3.1. *Tính chất cấu trúc*

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của bột nhận được sau quá trình tổng hợp (đường a) và bột sau khi được ủ ở 200^{o}C trong môi trường khí nitơ trong thời gian 1 giờ (đường b). Có thể thấy trong hình 1, giản đồ nhiễu xạ tia X được đặc trưng bởi 3 đỉnh nhiễu xạ có cường độ yếu và độ rộng bán phổ lớn. Vị trí các đỉnh này là hoàn toàn tương ứng với nhiễu xạ trên 3 mặt (111), (220) và (311) của ZnS có cấu trúc lập phương giả kẽm. Kết quả này khẳng định bột nhận được từ quy trình tổng hợp của chúng tôi là ZnS. Cường độ yếu và độ rộng bán phổ lớn của các đỉnh nhiễu xạ cho thấy các tinh thể nhận được có kích thước nhỏ và độ kết tinh thấp. Khi ủ nhiệt ở 200^{o}C trong 1 giờ trong môi trường khí nitơ, cường độ các đỉnh nhiễu xạ tăng lên cho thấy sự kết tinh tốt hơn của mẫu.

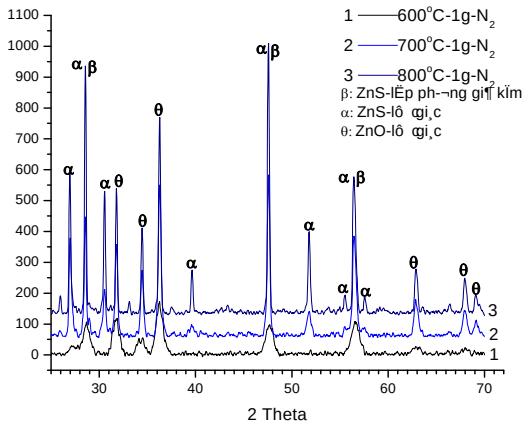
Khi tiếp tục tăng nhiệt độ ủ lên 300, 400 và 500^{o}C kết quả đo nhiễu xạ tia X, hình 2, cho thấy, ở 500^{0}C trong mẫu bắt đầu xuất hiện một số đỉnh nhiễu xạ mới. Các đỉnh này có thể được cho là tương ứng với ba pha khác nhau là pha ZnS với cấu trúc lập phương giả kẽm, pha ZnS với cấu trúc lục giác và pha ZnO với cấu trúc lục giác.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột nano tinh thể ZnS:Mn chưa ủ nhiệt và ủ nhiệt ở 200^{o}C với thời gian 1giờ trong môi trường khí



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của nano tinh thể ZnS:Mn được ủ nhiệt ở tại nhiệt độ 200, 300, 400 và 500°C với thời gian 1 giờ trong môi trường nitơ



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột nano tinh thể ZnS:Mn được ủ nhiệt ở 600, 700 và 800°C với thời gian 1 giờ trong môi trường nitơ

Khi tiếp tục tăng nhiệt độ ủ mẫu lên 600, 700 và 800^{0}C, kết quả đo giản đồ nhiễu xạ tia X hình 3 cho thấy, quá trình chuyển pha diễn ra nhanh khi nhiệt độ tăng từ 600 lên 700^{0}C. Ở 700^{0}C pha ZnS cấu trúc lập phương giả kẽm hầu như đã chuyển hoàn toàn sang pha ZnS cấu trúc lục giác. Ở nhiệt độ 800^{0}C, hai pha chính quan sát được trong mẫu là ZnS và ZnO có cấu trúc lục giác.

Từ kết quả khảo sát phổ nhiễu xạ tia X có thể khẳng định đã có sự chuyển pha cấu trúc của nano tinh thể ZnS từ lập phương giả kẽm sang lục giác ở nhiệt độ ~ 500^{0}C. Nhiệt độ chuyển pha này là thấp hơn nhiều so với nhiệt độ chuyển pha tương ứng trong vật liệu khối ở 1020^{0}C. Tuy nhiên, giá trị này lại cao hơn chút ít so với kết quả được công bố gần đây đối với nano tinh thể ZnS:Mn ở nhiệt độ ~ 400^{0}C [4]. Sự khác biệt về nhiệt độ chuyển pha so với kết quả công bố trong tài liệu tham khảo 4 có thể được giải thích là do: i) trong nghiên cứu của chúng tôi các nano tinh thể được ủ trong môi trường khí nitơ khác với tài liệu tham khảo 4 là các nano tinh thể ZnS:Mn được ủ trong môi trường chân không cao; ii) sự hình thành đồng thời pha ZnO trong mẫu của chúng tôi khi được ủ trong môi trường khí nitơ tạo ra sự cạnh tranh làm thay đổi nhiệt độ chuyển pha. Có thể nói việc bị ôxy hóa và hình thành pha ZnO trong mẫu của chúng tôi là một điều không mong muốn và nằm ngoài dự kiến. Nguyên nhân ở đây có thể là do bản thân lượng ôxy hấp thụ trong mẫu, do ôxy dư tồn tại trong lò trước khi thổi khí nitơ, hoặc do sự dò không khí trong quá trình ủ nhiệt. Sự chuyển hóa xảy ra do phản ứng trao đổi giữa oxy và sulfua có thể được mô tả theo phương trình:

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2\uparrow$$

Để đánh giá sơ bộ sự thay đổi kích thước hạt khi được ủ nhiệt, chúng tôi đã tiến hành tính toán kích thước hạt sử dụng công thức Sherrer và kết quả đo giản đồ nhiễu xạ tia ở trên, kết quả nhận được được trình bày trong bảng 1. Tuy nhiên ở đây cần lưu ý là kết quả bảng 1 chỉ mang tính chất tham khảo do ở nhiệt độ trên 500^{0}C, trong mẫu đã tồn tại 3 pha tinh thể với kích thước khác nhau.

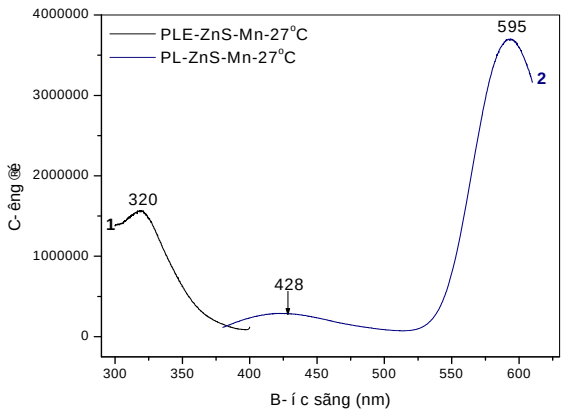
Bảng 1. Sự thay đổi kích thước hạt nano tinh thể khi được ủ nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau

Mẫu	θ (radians)	ß (radians)	d_c (nm)
200 ^{0}C	0.25032	0.05652	2.5
300 ^{0}C	0.25128	0.05233	2.7
400 ^{0}C	0.25085	0.04884	2.9
500 ^{0}C	0.24997	0.03785	3.8
600 ^{0}C	0.25006	0.16328	15.8
700 ^{0}C	0.24893	0.00418	34.2
800 ^{0}C	0.24893	0.00314	45.5

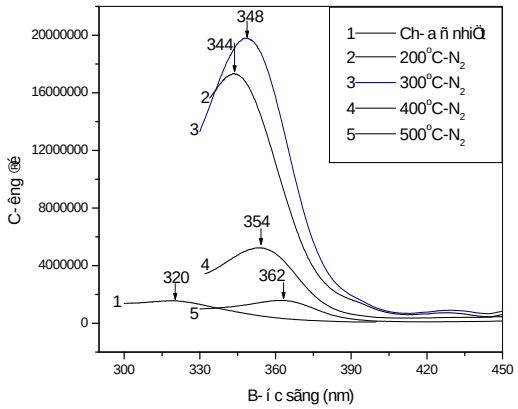
Hình 4 là phổ huỳnh quang

(PL) với bước sóng kích thích 320 nm và kích thích huỳnh quang (PLE) với bước sóng huỳnh quang là 595 nm của nano tinh thể ZnS:Mn chưa ủ nhiệt. Phổ PL nhận được bao gồm hai vùng phổ đặc trưng với cực đại tương ứng ở 428 và 595 nm. Vùng phổ ~ 430 nm thường quan sát được ở các mẫu ZnS:Mn có kích thước nano và được giải thích là do các sai hỏng của mạng nền, hoặc do các trạng thái bề mặt của các nano tinh thể. Đỉnh 595 nm là đặc

3.2. Tính chất quang



Hình 4. Phổ kích thích huỳnh quang (1) và huỳnh quang (2) của hạt nano tinh thể ZnS:Mn chưa ủ nhiệt dưới bước sóng kích thích ở 320 nm và bước sóng phát xạ ở 595 nm



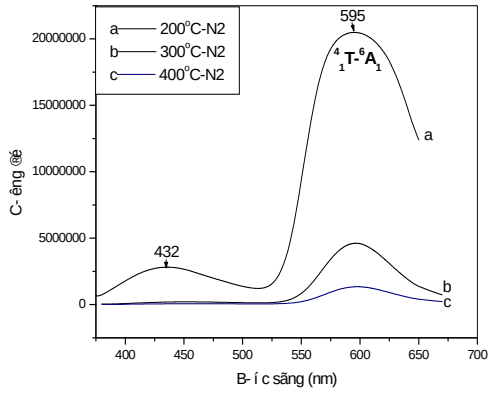
Hình 5. Phổ kích thích huỳnh quang của các hạt nano tinh thể ZnS:Mn được xử lý nhiệt ở tại các nhiệt độ 200, 300, 400, 500°C với thời gian 1 giờ trong môi trường nitơ và mẫu chưa ủ nhiệt

trưng huỳnh quang của ion Mn^{2+} trong nền ZnS do chuyển mức $^4T_1$-$^6A_1$. Phổ kích thích huỳnh quang chỉ có một đỉnh duy nhất ở ~320 nm. Đỉnh phổ này là do chuyển mức giữa vùng dẫn và vùng hóa trị của ZnS. So với phổ kích thích huỳnh quang của ZnS khối ở 342 nm, đã có một dịch chuyển xanh (blue shift) ~ 22 nm trong phổ kích thích huỳnh quang của mẫu tạo được. Điều này chứng tỏ đã có sự thay đổi độ rộng vùng cấm của các nano tinh thể so với mẫu khối. Để khảo sát kỹ hơn vấn đề này, phổ PLE của các mẫu được ủ ở các nhiệt độ khác nhau đã được khảo sát và kết quả được trình bày trong hình 5. Độ rộng vùng cấm tương ứng tính toán từ phổ PLE đươc liệt kê trong bảng 2.

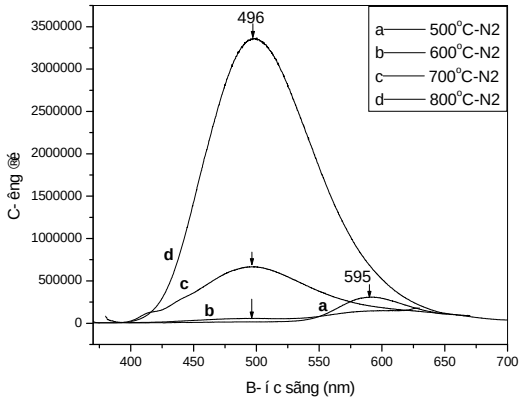
Kết quả bảng 2 cho thấy khi chưa ủ nhiệt độ rộng vùng cấm của các nano tinh thể kích thước ~ 3 nm là cỡ 3.88 eV, tăng lên ~0.3 eV so với độ rộng vùng cấm của ZnS khối. Khi mẫu được ủ nhiệt trong 1 giờ ở 200^0C, độ rộng cùng cấm của các nano tinh thể giảm xuống còn 3.62 eV, rất gần với giá trị của ZnS khối. Việc tiếp tục giảm độ rộng vùng cấm của các nano tinh thể tới giá trị nhỏ hơn giá trị độ rộng vùng cấm của ZnS khối khi tiếp tục tăng nhiệt độ ủ mẫu là vấn đề mà chúng tôi chưa thể giải thích. Có thể giả thiết như sau: khi mẫu được ủ nhiệt ở nhiệt độ 400^0C và cao hơn, ngoài pha ZnS lập phương giả kẽm ban đầu, trong mẫu bắt đầu hình thành các pha ZnS có cấu trúc lục giác (E_g ~3,9 eV) và ZnO (E_g~ 3.3 eV), phổ PLE nhận được đối với các mẫu này sẽ bao gồm đóng góp của cả ba thành phần nói trên nên việc xác định độ rộng vùng cấm từ phổ PLE khi đó không còn chính xác nữa.

Bảng 2. Sự thay đổi năng lượng vùng cấm của các hạt nano tinh thể ZnS:Mn khi ủ ở các nhiệt độ khác nhau trong môi

Mẫu ủ nhiệt trong nitơ	Đỉnh phổ kích thích huỳnh quang (nm)	E_g (eV)	Kích thước hạt (nm)
27 ^{0}C	320	3.88	2.5
200 ^{0}C	343	3.62	2.7
300 ^{0}C	348	3.57	2.9
400 ^{0}C	354	3.51	3.8
500 ^{0}C	362	3.43	2.5



Hình 6. Phổ huỳnh quang của mẫu nano tinh thể ZnS:Mn khi được xử lý tại các nhiệt độ 200, 300, 400 ^{0}C



Hình 7. Phổ huỳnh quang của mẫu nano tinh thể ZnS:Mn khi được xử lý tại các nhiệt độ 500, 600, 700, 800 ^{0}C

Hình 6 và hình 7 là phổ huỳnh quang tương ứng của các mẫu nano tinh thể ZnS:Mn sau khi ủ nhiệt ở các nhiệt độ từ 200 – 800^{0}C trong môi trường khí nitơ trong 1 giờ. Các phép đo được thực hiện ở nhiệt phòng và mẫu được kích thích với bước sóng λ_{ex} ~350 nm. Từ hình 6 và hình 7 có thể nhận thấy, cường độ của cả hai vùng phổ ~430 và 595 nm giảm nhanh khi tăng nhiệt độ ủ mẫu từ 200 lên 500^{0}C. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ ủ lên 700^{0}C một vùng phổ mới xuất hiện với cực đại đỉnh phổ ~ 496 nm. Cường độ của đỉnh phổ mới xuất hiện này tăng rất nhanh khi tăng nhiệt độ ủ mẫu lên và hoàn toàn chiếm ưu thế ở 800^{0}C. Đỉnh phổ 496 nm này nhận được là do phát xạ của ZnO. Kết quả này phù hợp với kết quả nhiễu xạ tia X. Điều này cho thấy tinh thể ZnO là thành phần chủ yếu trong mẫu ủ nhiệt ở 800^{0}C.

4. Kết luận

Nano tinh thể ZnS:Mn đã được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa trong nền polyme với kích thước tinh thể nhận được ~ 3 nm. Các kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy, đối với các mẫu chưa ủ nhiệt và ủ nhiệt từ 200 đến 400^{0}C trong môi trường khí nitơ, nano tinh thể ZnS có cấu trúc pha lập phương giả kẽm. Khi ủ nhiệt ở nhiệt độ 500 và 600^{0}C, trong mẫu tồn tại ba pha cấu trúc khác nhau là pha ZnS lập phương, pha ZnS lục giác và pha ZnO lục giác. Ở nhiệt độ cao hơn các pha chính trong mẫu là ZnS và ZnO cấu trúc lục giác. Đặc trưng huỳnh quang của Mn^{2+} trong ZnS với đỉnh ở 595 nm đã quan sát được với cường độ rất mạnh đối với mẫu chưa ủ nhiệt, và giảm nhanh khi tăng nhiệt độ ủ lên 500^{0}C. Một đỉnh huỳnh quang mới với cực đại ~ 496 nm đã quan sát được trong mẫu khi tăng nhiệt độ ủ lên 600^{0}C và hoàn toàn chiếm ưu thế trong mẫu được ủ nhiệt ở 800^{0}C. Sự thay đổi đặc trưng huỳnh quang của các nano tinh thể được giải thích là do đã có sự chuyển pha của mẫu từ pha ZnS có cấu trúc lập phương, sang pha ZnS có cấu trúc lục giác và do quá trình ôxy hóa ZnS thành ZnO.

Lời cảm ơn: *Nghiên cứu được thực hiện với sự tài trợ của chương trình Nghiên cứu Khoa học Cơ bản.*

Tài liệu tham khảo

1. J. Mu, D. Gu, Z. Xu, Material Research Bulletin 40 (2005) 2198.
2. W.Q. Peng_, S.C. Qu, G.W. Cong, Z.G. Wang, Journal of Crystal Growth **279** (2005) 454.
3. B. Bhattacharjee, D. Ganguli, S.Chaudhuri, A.K. Pal, Thin Solid Films **422** (2002) 98.
4. A. D. Dinsmore, D. S. Hsu, S. B. Qadri, J. O. Cross, T. A. Kennedy, H. F. Gray, and B. R. Ratna, Journal of Applied Physics **88** (2006) 4985

TÍNH CHẤT QUANG VÀ ĐIỆN HÓA CỦA MÀNG MỎNG $La_{0.67-x}Li_{3x}TiO_3$ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP BỐC BAY CHÙM TIA ĐIỆN TỬ

Lê Đình Trọng[a], Đỗ Xuân Mai[b], Lê Hà Chi[b], Nguyễn Năng Định[c], Phạm Duy Long[b]

[a)] Khoa Vật lý, Đại Học sư phạm Hà nội 2 Xuân Hòa – Vĩnh Phúc, Việt nam
[b)] Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà nội
[c)] Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà nội
E-mail: authorlongphd@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt: Màng mỏng $La_{0.67-x}Li_{3x}TiO_3$ (LLTO) đã được chế tạo thành công bằng công nghệ bốc bay chùm tia điện tử. Màng ở dạng vô định hình và gần như trong suốt trong vùng khả kiến, độ truyền qua khoảng 80%, với độ dẫn ion Li+ khá cao khoảng $3.5.10^{-5}$ Scm^{-1} tại nhiệt độ phòng. Ngoài ra các tính chất điện sắc của hệ màng WO_3 có hoặc không có phủ lớp màng LLTO cũng đã được khảo sát, các kết quả chỉ ra rằng màng $La_{0.67-x}Li_{3x}TiO_3$ có thể được sử dụng làm chất điện ly rắn trong linh kiện điện sắc toàn rắn.

1. Mở đầu

Họ vật liệu $LaLiTiO_3$ đã và đang được quan tâm nghiên cứu nhiều trong thời gian gần đây bởi chúng là loại vật liệu có khả năng dẫn ion (ví dụ như Li^+, H^+) rất tốt ngay tại nhiệt độ phòng, độ dẫn ion Li^+ của chúng có thể đạt rất cao từ 10^{-6} đến 10^{-3} Scm^{-1} [1-3]. Đây được xem là các vật rắn dẫn ion và được gọi là các "superionic conductors", rất có triển vọng trong lĩnh vực nghiên cứu chế tạo các loại pin ion rắn, pin nhiên liệu, các linh kiện điện sắc, các linh kiện quang điện hóa, các loại senso .v.v [1-5]. Các vật liệu này có thể đóng vai trò như chất điện ly rắn không độc hại, dễ bảo quản, sử dụng và cho phép dễ dàng thiết kế chế tạo các linh kiện với các hình đánh bất kỳ mà với các chất điện ly lỏng không thể thực hiện được. Đặc biệt, nó đang được xem là các vật liệu rất có triển vọng trong việc nghiên cứu chế tạo các loại pin ion siêu nhỏ, các pin ion màng mỏng với dung lượng cao, các linh kiện hiển thị điện sắc toàn rắn, các cửa sổ năng lượng hiệu dụng v.v.. Trong các nghiên cứu trước đây [4, 6] chúng tôi đã thành công trong việc chế tạo vật liệu $La_{0.67-x}Li_{3x}TiO_3$ ở dạng khối bằng phương pháp phản ứng pha rắn với độ dẫn ion Li^+ tại nhiệt độ phòng xác định được là vào khoảng 10^{-4} đến 10^{-3} Scm^{-1}. Các kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu $La_{0.67-x}Li_{3x}TiO_3$ đã chế tạo được hoàn toàn có thể sử dụng làm chất điện ly trong pin ion toàn rắn.

Trong công trình này trình bày các kết quả nghiên cứu về chế tạo vật liệu $La_{0.67-x}Li_{3x}TiO_3$ dưới dạng màng mỏng bằng kỹ thuật bốc bay chùm tia điện tử cũng như khảo sát các tính chất điện và quang của vật liệu. Các kết quả nghiên cứu hiệu ứng điện sắc trên hệ màng $ITO/WO_3/LiLaTiO_3$ cũng sẽ được trình bày.

2. Thực nghiệm chế tạo mẫu

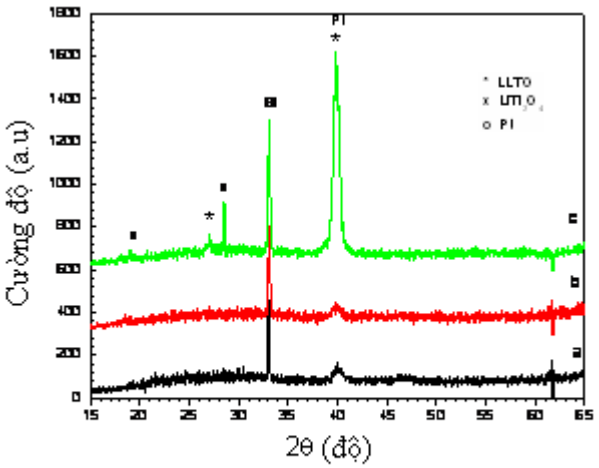
Hợp chất $La_{0.67-x}Li_{3x}TiO_3$ ban đầu được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn từ các ôxit La_2O_3, TiO_3 và muối Li_2CO_3 có độ sạch cao. Hỗn hợp các vật liệu này được nghiền trộn theo tỷ lệ nhất định (trong trường hợp này x = 11) sau đó được ủ nhiệt ở 800^0C trước khi được đưa vào nghiền trộn bằng máy nghiền Frisch Model Pulverisette – 6 trong thời gian 6 giờ. Chi tiết của quá trình như đã được chỉ ra trong [6]. Vật liệu này sau đó được dùng làm nguồn bốc bay để tạo màng mỏng. Màng $La_{0.67-x}Li_{3x}TiO_3$ với chiều dày khoảng 300 nm được lắng đọng trên đế thủy tinh, thủy tinh có phủ màng dẫn điện trong suốt ITO (Indium Tin Oxide), thủy tinh/ITO/WO_3 và $Si/TiO_2/Pt$. Để khảo sát độ dẫn ion của màng bằng kỹ thuật phổ tổng trở một lớp điên cực Ag được bốc bay để tạo cấu trúc bánh kẹp ITO/LLTO/Ag và được khảo sát trên hệ AutoLab Potensiostat PGS-30. Hiệu ứng điện sắc của hệ màng ITO/WO_3 và ITO/WO_3/LLTO

được khảo sát trong dung dịch 1M $LiClO_3$ + PC (propylene cacbornate). Sự thay đổi tính chất quang trong hiệu ứng điện sắc được xác định bằng việc đo phổ truyền qua của các màng trong quá trình nhuộm và tẩy màu trên hệ UV VIS NEAR Carry - 5000.

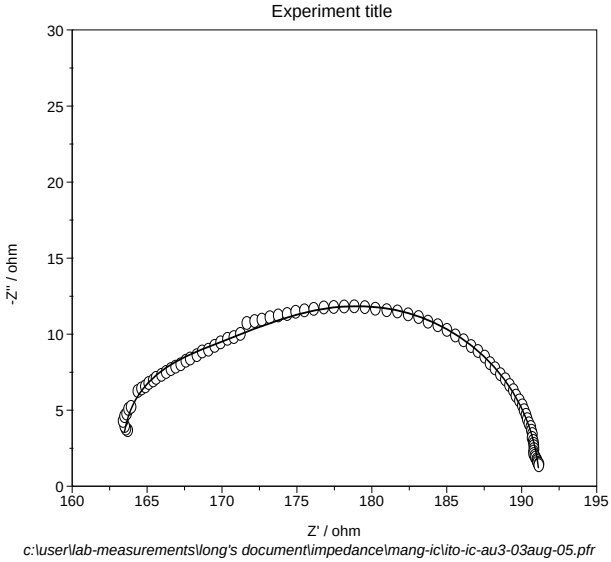
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc điểm cấu trúc tinh thể

Phổ nhiễu xạ tia X của màng LLTO trên đế $Si/TiO_2/Pt$ theo các nhiệt độ ủ khác nhau được chỉ ra trên hình 1. Có thể nhận thấy rằng màng sau khi bốc bay có dạng vô định hình trên hình 1(a) phổ nhiễu xạ tia X chỉ thấy xuất hiện một đỉnh sắc nét của đế Si và một đỉnh ở góc $2\theta = 40{,}01^0$ tương ứng với màng Pt. Cấu trúc của màng không thay đổi thậm chí khi nhiệt độ ủ tăng lên đến 600^0C như trên hình 1 (b). Sau khi ủ ở 750^0C trong 2 giờ đã xuất hiện quá trình tái kết tinh của màng LLTO, trên phổ tia X khi đó xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của $La_{0,52}Li_{0,45}TiO_3$ với sự kết tinh ưu tiên theo hướng của mặt (110) và (111) ứng với các góc nhiễu xạ 2θ tương ứng là 27.09^0 và $40{,}01^0$. Chính sự xuất hiện của đỉnh tại $40{,}01^0$ của màng LLTO trùng với đỉnh phổ của màng Pt làm cho đỉnh phổ tại đây tăng lên rõ rệt. Ngoài ra chúng tôi còn nhận thấy có sự xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc của $LiTi_2O_4$ với với vị trí của các đỉnh nhiễu xạ $2\theta = 18{,}90^0$ và $28{,}70^0$ như chỉ ra trên hình 1(c). Kết quả này phù hợp với các kết quả nhận được khi chế tạo màng LLTO bằng công nghệ bốc bay xung laser trong [1,7].



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của màng LLTO ủ tại các nhiệt độ khác nhau



Hình 2. Phổ tổng trở của màng LLTO

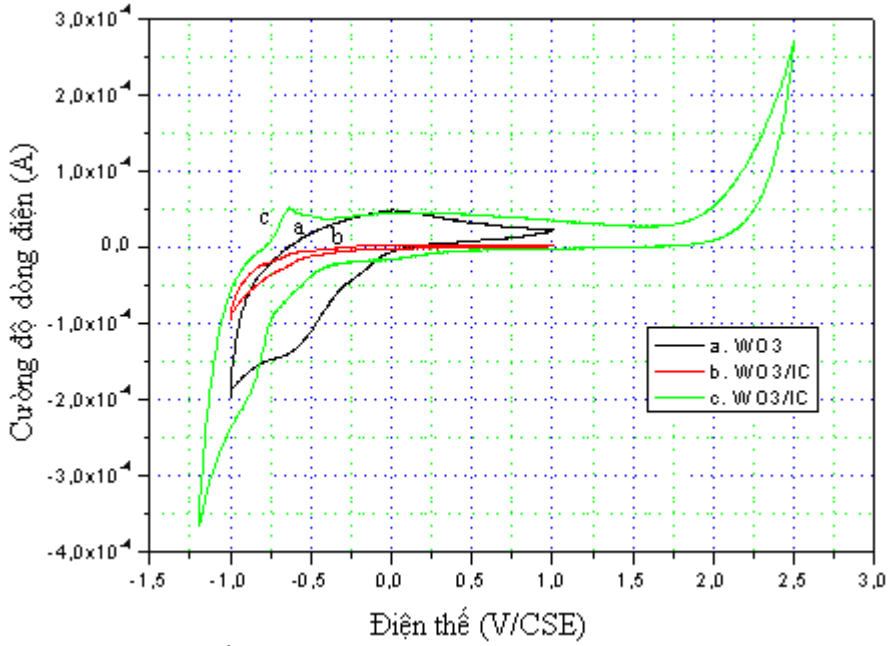
3.2. Tính chất dẫn ion

Đặc trưng dẫn ion của màng mỏng được chế tạo, phương pháp đo phổ tổng trở xoay chiều được thực hiện trên hệ điện hóa Autolab Potensiostat PGS 30 với tần số có thể thay đổi từ 1 MHz đến 0.0001 mHz. Hình 2 là phổ tổng trở của màng được thực hiện ở nhiệt độ phòng với dải tần số đo từ 1 MHz đến 0.1 Hz. Để xác định chính xác được độ dẫn ion của màng chúng tôi đã tiến hành phân tích phổ đặc trưng trên cơ sở sử dụng phương pháp trùng khít phổ lý thuyết với thực nghiệm, chi tiết như đã được chỉ ra trong [8]. Trong trường hợp này độ dẫn ion của màng được xác định có giá trị $\sigma_{Li} = 3{,}5.0^{-5}$ Scm^{-1}. So với độ dẫn khối của vật liệu ban đầu, độ dẫn ion của màng giảm 5 bậc. Điều này được giải thích bởi sự phân ly một phần của Li trong quá trình bốc bay dẫn tới sự thiếu hụt hàm lượng Li trong màng cũng như sự bất đồng nhất trong thành phần pha của vật liệu màng như đã được trình bày ở trên.

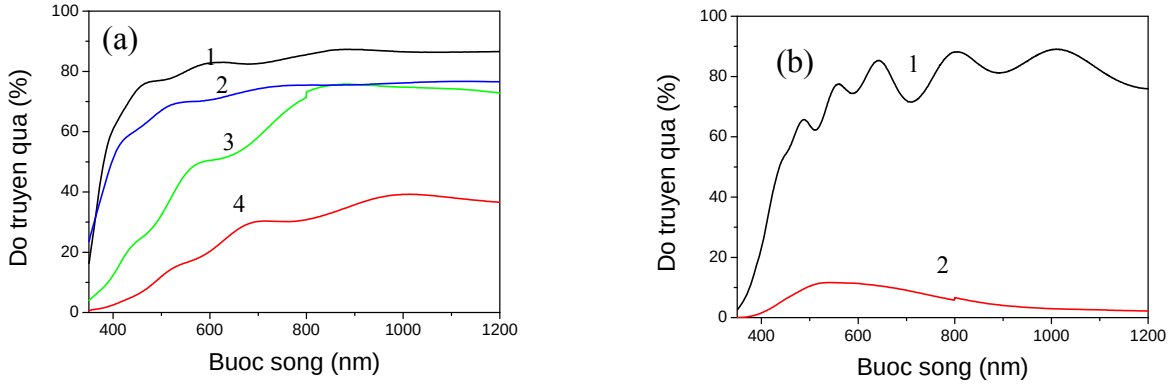
3.3. Phổ đặc trưng C-V

Trên hình 3 là phổ đặc trưng C-V của hệ màng ITO/WO_3 và ITO/WO_3/LLIO được thực hiện trong dung dịch 1M $LiClO_3$ + PC. Có thể thấy rằng trong cả hai hệ màng đều có quá trình tiêm thoát các ion Li^+. Tuy nhiên trong cùng một khoảng thế quét (± 1V) mật độ dòng ion trao đổi trong màng WO_3 không phủ lớp LLTO lớn hơn rất nhiều. Điều này được giải thích bởi việc các ion Li^+ được tiêm trục tiếp vào màng, trong khi đó ở hệ màng ITO/WO_3/LLTO các ion Li^+ phải khuyếch tán qua lớp dẫn ion LLTO. Khi tăng điện thế quét lên (từ -1,2V đến 2,5 V), phổ đặc trưng C-V mở rộng hơn và khi đó mật độ dòng tiêm thoát ion cũng tăng lên đáng kể (đường c). Trong trường hợp này màng LLTO được xem như là lớp vật liệu dẫn ion Li_+, độ dẫn ion của nó thấp hơn so với dung dich chất điện ly (10^{-5} Sm^{-1}) dẫn đến điện áp tiêm thoát ion cũng tăng lên.

3.4. Tính chất quang



Hình 3. Phổ C-V của màng WO3(a); WO3/LLTO (b), (c)



Hình 4. Phổ truyền qua của màng WO3/LLTO (a): (1) màng sau khi chế tạo, (2) màng sau khi tảy màu ở +1V; (3) nhuộm màu ở thế -1V; (4) Nhuộm màu ở -1,2 V và phổ truyền qua của màng WO3 không phủ lớp LLTO (b): (1) màng sau khi tảy màu +1V; (2) nhuộm màu ở -1V

Ở cả hai hệ màng đều quan sát rất rõ sự thay đổi tính chất quang trong hiệu ứng điện sắc. Trên hình 4 (a) và (b) là sự thay độ truyền qua của màng ITO/WO_3/LLTO và ITO/WO_3. Ở hệ màng ITO/WO_3 sự thay đổi phổ truyền qua rất lớn từ khoảng 80% xuống dưới 20% giữa hai trạng thái tảy và nhuộm màu trong vùng ánh sáng nhìn thấy với điện thế tảy và nhuộm màu ở (± 1V). Đối với màng ITO/WO_3/LLTO khi nhuộm màu ở điện thế -1 V độ truyền qua giảm xuống

khoảng 50 %, khi tiếp tục nhuộm màu ở thế -1,2 V độ truyền qua tiếp tục giảm mạnh xuống còn khoảng 20÷30 % đường (3) và (4) trong hình 4(a). Khi đảo chiều điện trường quá trình tảy màu được thực hiện màng trở lên trong suốt, phổ truyền qua là đường (2). Ở hệ màng này phổ truyền qua không trở về trạng thái ban đầu như đối với màng sau khi chế tạo đường (1). Điều này là do sự có mặt của lớp màng dẫn ion LLTO đã ngăn cản quá trình tiêm và thoát các ion Li^+ như đã trình bày khi khảo sát phổ C-V. Tuy nhiện với hệ màng này sự thay đổi độ truyền qua là khá lớn giữa hai trạng thái nhuộm và tảy màu, và quá trình này là thuận nghịch.

4. Kết luận

Bằng kỹ thuật bốc bay chùm tia điện tử đã chế tạo thành công màng $La_{0.67-x}Li_{3x}TiO_3$ có tính chất dẫn ion Li^+. Màng nhận được ở dạng vô định hình, độ dẫn ion có giá trị $\sigma_{Li} = 3{,}5.10^{-5}$ Scm^{-1}. Các kết quả khảo sát hiệu ứng điện sắc trên cả hai hệ màng ITO/WO_3 và ITO/WO_3/LLTO cho thấy có thể sử dụng màng LLTO làm chất điện ly rắn trong linh kiện điện sắc toàn rắn sau này.

Lời cảm ơn: *Công trình này được thực hiện bởi sự hỗ trợ tài chính từ Viện Khoa học vật liệu trong chương trình NCKHCB.*

Tài liệu tham khảo

1. Jun-Ku Ahn, Soon-Gi Yoon, Electrochimica Acta 50 (2004), pp. 371-374.
2. L.X. He, H.I. Yoo, Electrochimica Acta 48 (2003) 1357-1366.
3. Shin-ichi Furusawa, Hitoshi Tabuchi, Takahiko Sugiyama, Shanwen Tao, John T.S. Irvine, Solid State Ionic, 176 (2005), pp. 553-558
4. Nguyen Nang Dinh, Pham Duy Long, Le Dinh Trong, Communication in Physics, Vol. 14, No 2 (2004) pp. 90-94.
5. K. Kishida, N. Wada, H. Adachi, K, Tanaka, H. Inui, C. Yada, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Acta Materialia 55 (2007) 4713-4722.
6. Lê Đình Trọng, Phạm Duy Long, Đỗ Xuân Mai, Nguyễn Năng Định, Tuyển tập báo cáo hội nghị Vật lý chất rắn toàn Quốc lần thứ V, Vũng Tầu 11/2007, 702-705.
7. Chi-Lin Li, Bin Zhang, Zheng-Wen Fu, Thin Solid Films Vol 515 Issue 45 (2006) 1886-1892.
8. L.D. Trong, P.D. Long, V.V. Hong, N.N. Dinh, AJSTD Vol 21 Isues 1&2 (2007) 35-40.

MÀNG MỎNG Al_2O_3 VỚI CÁC LỖ XỐP KÍCH THƯỚC NANO ĐƯỢC TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA

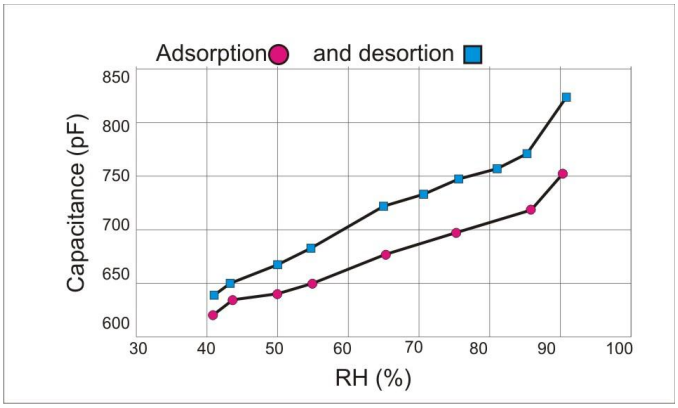
Giang văn Phúc [a] , Lê Vũ Tuấn Hùng [b], Ngô Thị Kim Hòa[b], Trần Thị Khánh Chi[b], Lâm Quang Vinh[b], Lê Văn Hiếu[b], Huỳnh Thành Đạt[b]

[a] Đại Học An Giang, An Giang
[b] Đại Học KHTN, Đại Học Quốc Gia Tp HCM

Tóm tắt: Nhôm oxide thường được chế tạo dùng cho mục đích xúc tác dưới dạng gốm sứ xốp. Trong công nghệ nano, màng mỏng và xốp của nhôm oxide có thể được dùng làm khuôn mẫu cho các quá trình lắng đọng sợi nano. Bài viết này nhằm giới thiệu một phương pháp giá thành thấp để tạo màng nhôm oxide có các lỗ xốp cỡ nano. Màng được tạo bằng phương pháp điện hóa và được nghiên cứu bằng các phương pháp quang phổ và ảnh AFM. Hơn nữa, tính xốp của màng còn có thể được dùng để tạo ra cảm biến ẩm độ.
Từ khóa: *Alumina, electrochemical.*

1. Giới thiệu

Việc tạo ra nhôm oxit [1, 2] có thể thực hiện được bằng phương pháp điện hóa anode nhôm kim loại trong dung dịch axit mạnh, dẫn đến việc tạo ra màng mỏng nhôm oxit trên bề mặt của nó. Nhiều thực nghiệm đã chứng tỏ màng này có tính xốp, và đặc biệt là các lổ xốp xuyên suốt bề dày của nó từ mặt ngoài đến tận lớp giao tiếp oxit và kim loại đế. Thời gian điện hóa càng dài, lớp giao tiếp này tiếp tục bị oxi hóa và màng trở nên xốp nên màng càng tiếp tục dày thêm. Các lổ xốp thường có dạng giếng hình trụ (hình 3), phân bố khá đều đặn theo dạng tổ ong [6].



Hình 1. Sự thay đổi điện dung theo ẩm độ của màng nhôm oxit theo [3]

Về dung dịch điện hóa, nhiều tác giả đã phát triển các quá trình rất khác nhau sử dụng chủ yếu là axit sulfuric, oxalic và phosphoric. Trước đây, phương pháp này chỉ được áp dụng đối với đế nhôm. Tuy nhiên, trong thời gian gần đây, một số nhóm nghiên cứu đã thử áp dụng và đã thành công trong việc tạo được màng nhôm oxit trên tantalium, titanium và silicon.

Nhóm tác giả *Paul G. Miney* [2] đã tiến hành tạo màng nhôm oxit trên đế thủy tinh. Đế thủy tinh của hãnng được làm sạch trong dung dịch axit sulfuric và 30% hydrogen peroxide. Nhôm kim loại được phủ lên đế một lớp dày 500nm bằng phương pháp phún xạ magnetron DC. Quá trình oxi hóa được tiến hành với dung dịch axit phosphoric 10%, nhiệt độ 298K và điện áp 80V.

Nhóm tác giả *Veronika Timar-Horvath* [3] đã tiến hành tạo màng nhôm oxit trên đế silicon pha tạp n. Đế được rửa sạch bằng dung dịch 1:20 HF và được oxi hóa bằng luồng khí O_2 ở nhiệt độ 1100^0C. Lớp SiO_2 tạo thành có độ dày vào cỡ từ 70 ÷117nm, sau đó được phủ chồng một lớp nhôm kim loại 99.99% bằng phương pháp bốc bay. Việc oxi hóa nhôm được tiến hành với dung dịch axit sulfuric 23% và mật độ dòng điện 5 ÷20 mA/cm^2. Sau đó, một lớp nhôm kim loại khác được phủ chồng lên và hai lớp nhôm kim loại được nối ra ngoài bởi các dây bằng vàng bằng phương pháp ép nóng. Làm như vậy cuối cùng thu được một tụ điện với lớp điện môi xốp sẽ được sử dụng làm cảm biến ẩm độ.

Nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã thực hiện tạo màng nhôm oxit trên đế thủy tinh và nhôm kim loại bằng phương pháp điện hóa với cách thức đơn giản hơn. Màng tạo ra được nghiên cứu

bằng các phương pháp quang phổ và ảnh AFM. Kết quả cho thấy màng có cấu trúc xốp cỡ nano và đã kiểm chứng tính xốp bằng cách ứng dụng tạo ra cảm biến ẩm độ với chi phí khá thấp.

2. Thực nghiệm

2.1.Tạo màng Al_2O_3 bằng phương pháp điện hóa:

Thực hiện màng màng Al_2O_3 bằng phương pháp điện hóa một bước như hình 02.

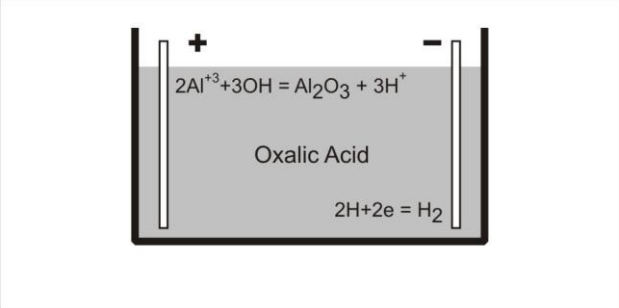
Dung dich điện hóa có thể được dùng là sulfuric acid, oxalic acid, chromic acid và phosphoric acid. Cả hai điện cực được làm bằng nhôm kim loại.

Sự tạo thành màng Al_2O_3 diễn ra theo cơ chế sau:

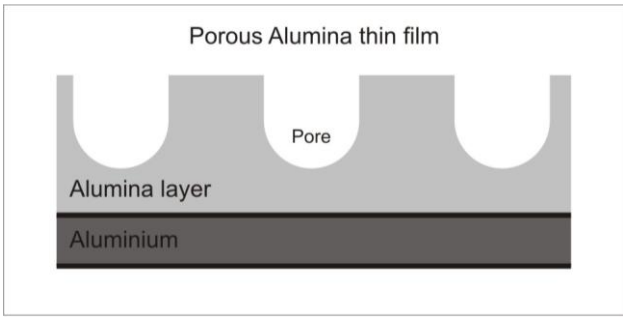
Ở Anode: $2Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$

Ở Cathod: $6H^+ + 6e^- = 3H_2$

Ngoài ra, trong dung dịch còn có sự tái hợp một phần: $Al_2O_3 + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2O$



Hình 2. Sơ đồ nguyên lý tạo màng điện hóa



Hình 3. Sự tạo lớp xốp nhôm oxide trên đế nhôm

Trong thực nghiệm được thực hiện ở trường Đại Học An Giang, điện cực đế là nhôm kim loại 99.9% dạng tấm có bề dày 0.5mm và màng mỏng nhôm kim loại trên đế thủy tinh được phủ bằng phương pháp bay hơi vật lý có độ dày cỡ 1μm. Điện cực được làm sạch bằng sulfiric acide loãng 12.5% trong 5 phút. Dung dich điện hóa được thử nghiệm là sulfuric acid và oxalic acid, tuy nhiên, chúng tôi đã chọn oxalic acid nồng độ 0.1M/l, bởi lẽ hóa chất này thân thiện và ít độc hại đối với người dùng. Cả hai điện cực đều dùng nhôm kim loại. Khoảng cách giữa hai điện cực được cố định ở 40mm. Quá trình điện hóa được tiến hành với các mật độ dòng và điện áp khác nhau từ 5v ÷ 40v. Thời gian thực nghiệm thay đổi từ 5 ÷ 30 phút. Màng Al_2O_3 được tạo thành trên anode. (hình 4)

Màng tạo thành được ủ nhiệt qua các nhiệt 400^0C, 500^0C và 600^0C trong không khí và sau đó được khảo sát để ứng dụng. Việc khảo sát dựa trên phổ XRD, phổ phản xạ hồng ngoại và ảnh chụp AFM.

Độ dày màng không đo được trực tiếp mà được tính tóan thông qua điện áp và mật độ dòng.

Điện áp tổng V của hệ thống điện hóa được tính:

$$V = V_a + R_S . I_a$$

Trong đó: V_a là điện áp thực rơi trên các điện cực và R_s, I_a là điện trở và dòng của dung dịch điện phân. Với $R_s = \frac{\rho.L}{S}$ ρ là điện trở suất, L là khoảng cách giữa hai điện cực và S là diện tích điện cực. Một điểm khó là V_a phụ thuộc vào độ dày h_{ox} của màng đang tăng trưởng.

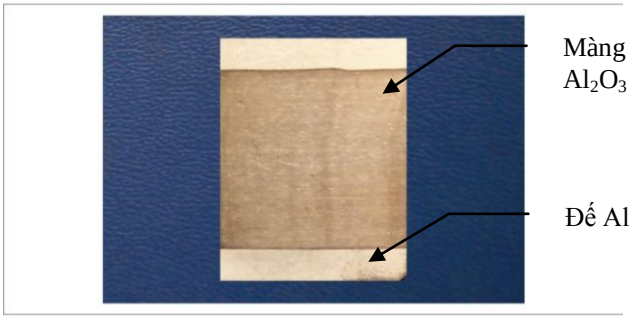
$$V_a = b.h_{ox} \quad \text{và} \quad b = \frac{n.\sum h_{ox}.V_a - \sum h_{ox}.\sum V_a}{n.\sum h_{ox}^{\ 2} - \left(\sum h_{ox}\right)^2}$$

Do độ dày màng liên hệ với hằng số Faraday nên sau một số tính toán thích hợp, ta thu được:

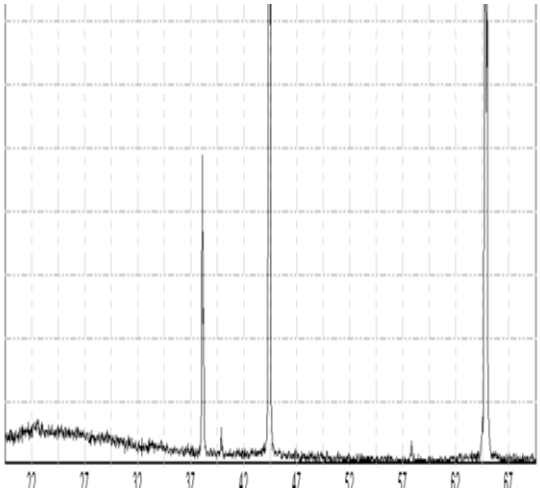
$$h_{ox}(t) = \frac{J.M}{F.n.d}$$

Trong đó: h_{ox} là tốc độ tạo màng, d là mật độ nhôm oxide, thay đổi từ 3 ÷ 3.6 g/cm^3 và thường được chọn tốt nhất là 3.3 g/cm^3, J là mật độ dòng, F là số Faraday, M là khối lượng mol của Al_2O_3: 101.94 g/mol, n là bậc oxi hóa, đối với nhôm oxide là n = 3.

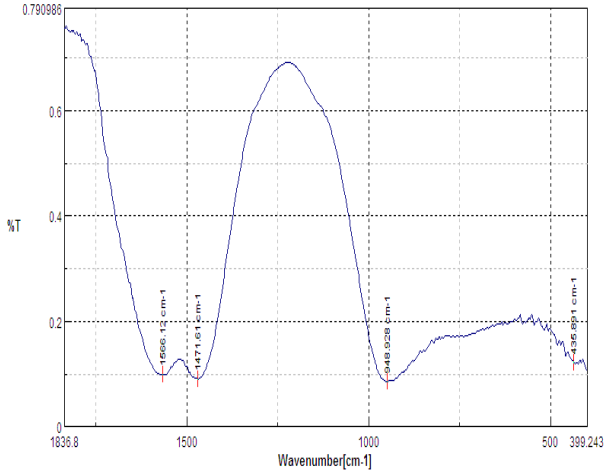
Màng tạo thành có độ xốp rất lớn và phân bố tương đối đều đặn trên bề mặt. Các lỗ xốp này có kích thước thay đổi từ 50 ÷ 200nm tùy theo điều kiện thực nghiệm.



Hình 4.Màng Al_2O_3 xốp trên nhôm kim loại



Hình 5. Phổ XRD của màng chưa ủ, băng phổ biểu hiện màng vô định hình, các đỉnh cao là của đế nhôm kim loại



Hình 6. Phổ ATR của màng chưa xử lý

Sử dụng các phương pháp quang phổ và ảnh chụp AFM để nghiên cứu màng. Kết quả XRD (hình 5 và 6) kết hợp với các phép đo hồng ngoại cho thấy màng chưa ủ có cấu trúc vô định hình và có chứa gốc nhôm oxalate. Sau khi ủ nhiệt ở 500^{0}C trong 30 phút, cấu trúc của màng vẫn biểu hiện dạng vô định hình nhưng gốc oxalate đã bị loại bỏ phần lớn, do đế dược dùng là thủy tinh và nhôm kim loại nên các thử nghiệm ủ nhiệt cao hơn 600^{0}C chưa tiến

hành được. Các kết quả đo phổ hấp thu hồng ngoại phản xạ tắt dần (ATR) cho thấy màng có thành phần hóa học là Al_2O_3, khi chưa ủ có chứa gốc oxalate. Gốc này bị nhiệt phân sau khi ủ để lại thành phần màng Al_2O_3 vô định hình và một phần pha γ.

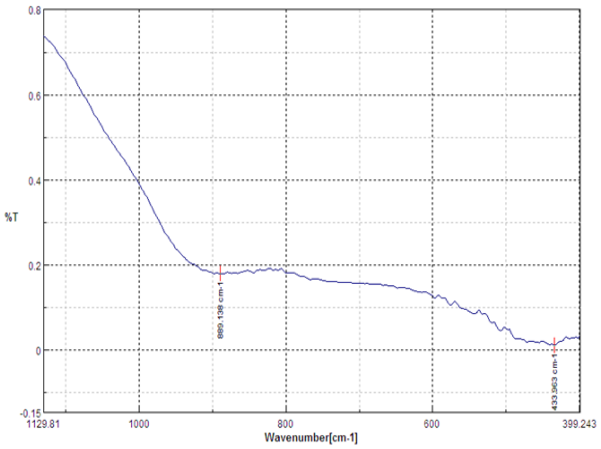
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Khảo sát bằng phổ hồng ngoại

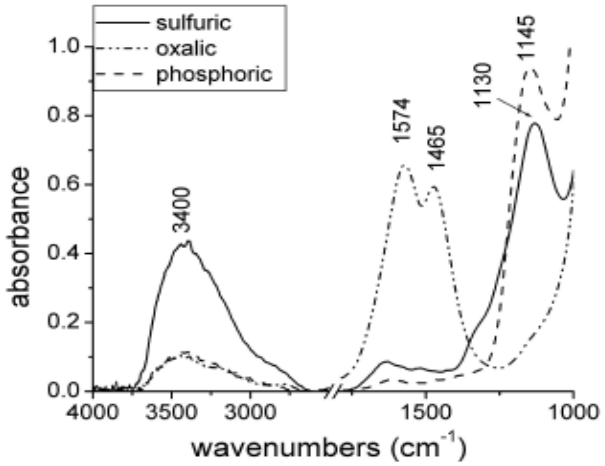
Quan sát phổ phản xạ hồng ngoại của màng chưa xử lý nhiệt, ta thất rõ hai đỉnh 1566 cm^{-1} và 1471 cm^{-1} là của gốc oxalate. Đỉnh 435 cm^{-1} là của pha vô định hình còn băng rộng ở 948 cm^{-1} nghi ngờ là của pha γ, tuy nhiên do còn gốc oxalate nên chưa kết luận được. Điều này

khớp với công bố [1] hình 8 phổ ATR của màng chưa xử lý nhiệt. Chú ý rằng trong hình 6, 7 và 8 các đồ thị phổ có các trục được chọn hơi khác nhau là do đặc thù của thiết bị đo.

Sau khi tiến hành ủ nhiệt gốc oxalate bị nhiệt phân phần lớn. Quan sát phổ phản xạ hồng ngoại của màng đã xử lý ủ nhiệt, ta thất rõ hai đỉnh 435 cm^{-1} và 898 cm^{-1} là của pha γ. (hình 9), hai băng rộng biểu hiện của pha vô định hình. Song song đó, phổ ATR của màng trên đế thủy



Hình 7. phổ ATR của màng trên đế nhôm kim loại đã xử lý ủ nhiệt ở 500^{0}C trong 30 phút



Hình 8. ATR của màng chưa xử lý nhiệt [1]

tinh sau ủ nhiệt cho thông tin rõ rệt hơn. (hình 8). Các đỉnh 534 cm^{-1}, 825 cm^{-1} biểu hiện pha γ, đỉnh 416 cm^{-1} là của pha vô định hình. Các đỉnh phổ được tham khảo theo [7, 8, 9].

Khảo sát ảnh AFM của màng do nhóm chúng tôi thực hiện ta thấy màng có các lỗ xốp tương đối đều đặn. Tuy nhiên, các lỗ này có kích thước khá lớn cỡ 100 x 200 nm. (hình 10)

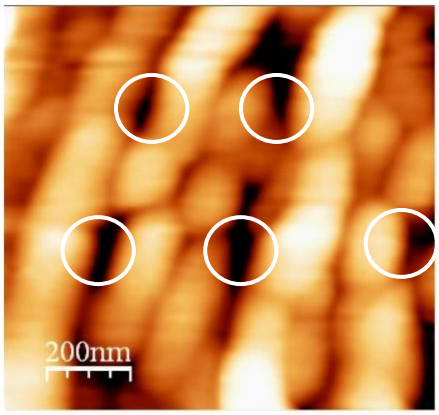
3.2. Ứng dụng thực hiện cảm biến ẩm dùng hiệu ứng điện dung.

Ứng dụng tính xốp của màng, nhóm chúng tôi đã chế tạo cảm biến ẩm điện dung với lớp điện môi cảm biến là Al_2O_3 xốp. Cảm biến gồm một đế nhôm kim loại được tạo màng Al_2O_3 bằng phương pháp nêu trên với độ dày tính toán được cỡ 2μm. Một lớp nhôm kim loại được phủ chồng lên và cuối cùng là một lớp đồng để nối linh kiện với các mạch điện khác. (hình 10)

Khảo sát sự thay đổi điện dung của của cảm biến trên chúng tôi nhận thấy: Ở một nhiệt độ xác định, điện dung của cảm biến thay đổi đồng biến tuyến tính với độ ẩm môi trường. Ở một độ ẩm xác định, điện dung của cảm biến thay đổi đồng biến tuyến tính với nhiệt độ môi trường. Sự phụ thuộc này là do sự thay đổi hằng số điện môi khi màng tích ẩm, làm gia tăng điện dung của tụ điện, có thể được hình dung như sau [3]:

$$\frac{C_w}{C_d} = \left(\frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_d}\right)^n$$

Trong đó C_w và C_d là điện dung khi ẩm và khô, ε_w và ε_d là hằng số điện môi trong trạng thái tích ẩm và giải ẩm. n là số mũ phụ thuộc vào hình thái màng điện môi. Cỡ giá trị của n được xác định từ thực nghiệm. Khi tích ẩm, các lỗ xốp hút các phân tử nước và làm gia tăng hằng số điện môi của lớp cách điện Al_2O_3 kéo theo sự gia tăng điện dung của cảm biến.



Hình 9. ảnh AFM của màng trên đế nhôm kim loại

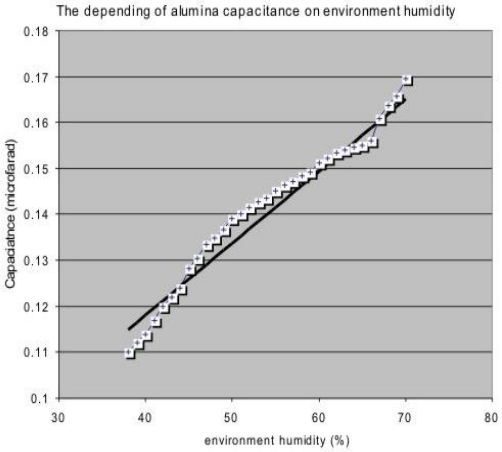
Hình 10. Cảm biến ẩm độ

Hình 11 cho thấy sự phụ thuộc của điện dung vào độ ẩm ở nhiệt độ 27^{0}C, áp suất 1atm của một mẫu cảm biến được chế tạo. Do sự phụ thuộc này được đối chứng bởi một ẩm kế có sai số 0.01 nên đường cong hơi thô. Tuy nhiên các giá trị điện dung đo được có sai số đến cỡ 0.001 nên khả năng phân giải của cảm biến sẽ cao hơn.

4. Kết luận

Màng Al_2O_3 thực hiện bằng phương pháp điện hóa một bước có độ cách điện cao và xốp. Độ dày màng tính toán được cỡ 2μm. Các lổ xốp có dạng giếng với kích cỡ trung bình khoảng 100 x 200nm phân bố cách nhau cũng cỡ 200nm. Tính xốp này đã có thể ứng dụng được để thực hiện một cảm biến ẩm với giá thành rất thấp trong nước. Đáp ứng của cảm biến được khảo sát trong khoảng 40÷70% cho thấy điện dung của mẫu biến thiên tăng trong khoảng 0.1÷0.2μF.

Về khả năng mở rộng nghiên cứu, chúng tôi đang tiếp tục việc thực hiện một số xử lý trung gian và điện hóa thêm một lần nữa để cải thiện tính xốp và độ phân bố. Lúc này màng có thể sẵn sàng làm khuôn mẫu cho các ứng dụng lắng đọng sợi nano của các vật liệu khác.



Hình 11. Đồ thị sự phụ thuộc của điện dung vào độ ẩm

Tài liệu tham khảo

1. M.E. Mata-Zamora and J.M. Saniger, ***Thermal evolution of porous anodic aluminas: a comparative study***, Apartado Postal 70-186, M´exico, 04510 D.F., Recibido el 23 de mayo de 2005; aceptado el 7 de julio de 2005
2. Paul G. Miney, Paula E. Colavita, Maria V. Schiza, Ryan J. Priore, Frederick G. Haibach, and Michael L. Myrickz, ***Growth and Characterization of a Porous Aluminum Oxide Film Formed on an Electrically Insulating Support,*** Department of Chemistry and Biochemistry, University of South Carolina, Columbia, South Carolina 29208, USA © 2003.
3. Veronika Timar-Horvath, Laszlo Juhasz, Andras Vass-Varnai, Gergely Perlaky, ***Usage Of Porous Al2o3 Layers For Rh Sensing***, Budapest University of Technology and Economics (BUTE), Department of Electron Devices,Budapest, Hungary Stresa, Italy, 25-27 April 2007
4. Serebrennikova, P. Vanysekf and V. I. Birss* , ***Characterization of porous aluminum oxide films by metal electrodeposition,*** Department of Chemistry, DeKalb, IL 60115-2862, U.S.A. (Received 23 January 1996; in revised form 29 April 1996)
5. MARJAM KARLSSON, ***Nano-porous Alumina, a Potential Bone Implant Coating***, ACTA UNIVERSITATIS UPSALIENSIS UPPSALA 2004
6. Guorong Xu*a,b, Fenglian Rena, Shihui Sia, Qingfeng Yib***, Porous anodic alumina electrode modifi ed with a thin film of Prussian blue: Application to amperometric detection of hydrogenPeroxide, aCollege of Chemistry and Chemical Engineering***, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, 411201,P.R. China.Received: March 14, 2006
7. ***Quang phổ* hồng *ngoại của thủy tinh và tinh thể*** *(1972)*, Nxb Chemie (Tiếng Nga),trang 110 – 121.
8. A.Contreras, Satoshi Sugita, Esthela Ramos, Leticia M.Torres and Juan Serrato; ***A New Production Method of Submicron Alumina Powders***; http://www.azom.com/oars.asp; 2006.
9. Lung-Teng Cheng, Mong-Yen Tsai, Wenjea J.Tseng, Hsing-I.Hsiang, Fu-su Yen; ***Boehmite coating θ – Al2O3 particles via a Sol – gel route;*** Department of Materials Engineering, National Chung Hsing University, Taiwan; 2006.

XÁC ĐỊNH BẢN CHẤT MỘT VÀI DỊCH CHUYỂN BỨC XẠ TRONG BỘT PHÁT QUANG ZnO ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL VÀ PHƯƠNG PHÁP GỐM

Bùi Hồng Vân, Phạm Văn Bền, Phùng Thị Hảo

Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Tóm tắt: Các bột phát quang ZnO được chế tạo bằng phương pháp sol-gel và phương pháp gốm với nhiệt độ, thời gian nung khác nhau. Khi kích thích bằng bức xạ của laser He-Cd với bước sóng 325 nm, trong phổ phát quang của ZnO ở 300 K xuất hiện các đám ở 382 nm, 510 - 550 nm, một số đám ở vùng da cam-vàng và vùng đỏ. Bản chất của sự dịch chuyển bức xạ ứng với các đám phát quang này đã được giải thích dựa vào sự phụ thuộc phổ phát quang của ZnO vào nồng độ Cu, Co pha tạp, mật độ công suất kích thích và phổ phát quang phân giải theo thời gian.

1. Mở đầu

ZnO là hợp chất bán dẫn vùng cấm rộng (E_g = 3.37 eV ở 300 K), có chuyển dời điện tử thẳng, năng lượng liên kết exciton lớn (khoảng 60 meV), là một vật liệu dùng để chế tạo các dụng cụ quang điện tử như diode phát quang, random laser... làm việc ở vùng phổ tử ngoại và nhiệt độ phòng [1,2]. Phổ phát quang của ZnO ở 300 K gồm hai đám có cực đại ở 380 - 410 nm (đám tím), 500 - 530 nm (đám xanh lá cây), một số đám ở vùng da cam - vàng và vùng đỏ. Đám tím đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của exciton tự do. Đám xanh lá cây có thể đặc trưng cho các nút khuyết của oxy dưới dạng tâm F^+ (tâm tích điện dương iôn hoá một lần) hoặc chuyển dời bức xạ của các điện tử của các ion Cu^{2+} thay thế các ion Zn^{2+} trong ZnO. Các đám ở vùng da cam - vàng có thể đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của các cặp donor - acceptor, trong đó donor là các nguyên tử oxy nằm lơ lửng giữa các nút mạng, các acceptor là các nút khuyết của Zn, còn đám ở vùng đỏ đặc trưng cho các tạp chất như Li, Fe… có trong tinh thể ZnO [1,2,3]. Tuy nhiên, sự xuất hiện các đám phát quang trong ZnO và bản chất bức xạ của chúng phụ thuộc vào các điều kiện chế tạo mẫu. Nhằm làm sáng tỏ thêm bản chất của một vài dịch chuyển bức xạ trong bột phát quang ZnO, chúng tôi đã khảo sát sự thay đổi phổ phát quang của ZnO vào nồng độ của Cu, Co pha tạp, mật độ công suất kích thích và phổ phát quang phân giải theo thời gian.

2. Mẫu nghiên cứu và thiết bị thực nghiệm

2. 1. Quy trình chế tạo các bột phát quang ZnO, $Zn_{1-x}Cu_xO$, $Zn_{1-x}Co_xO$

Các bột phát quang ZnO, $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($1.10^{-3} \le x \le 6.10^{-3}$), $Zn_{1-x}Co_xO$ ($2.10^{-2} \le x \le 2.5.10^{-1}$) được chế tạo bằng phương pháp sol-gel và phương pháp gốm. Trong phương pháp sol-gel, ZnO được chế tạo từ kẽm acetate dihydrate $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, dung môi etylenglycol $C_2H_6O_2$ và glycerol $C_3H_8O_3$ theo quy trình như ở hình 1a. Để được $Zn_{1-x}Cu_xO$ ngoài các chất trên, chúng tôi dùng thêm $Cu(CH_3COO)_2.2H_2O$. Trong phương pháp gốm ZnO, $Zn_{1-x}Co_xO$ được chế tạo từ bột ZnO, CoO theo quy trình như ở hình 1b. Các hóa chất dùng chế tạo bột phát quang là của hãng Merck có độ tinh khiết cao, nồng độ của các tạp chất đều nhỏ hơn hoặc bằng 10^{-5}.

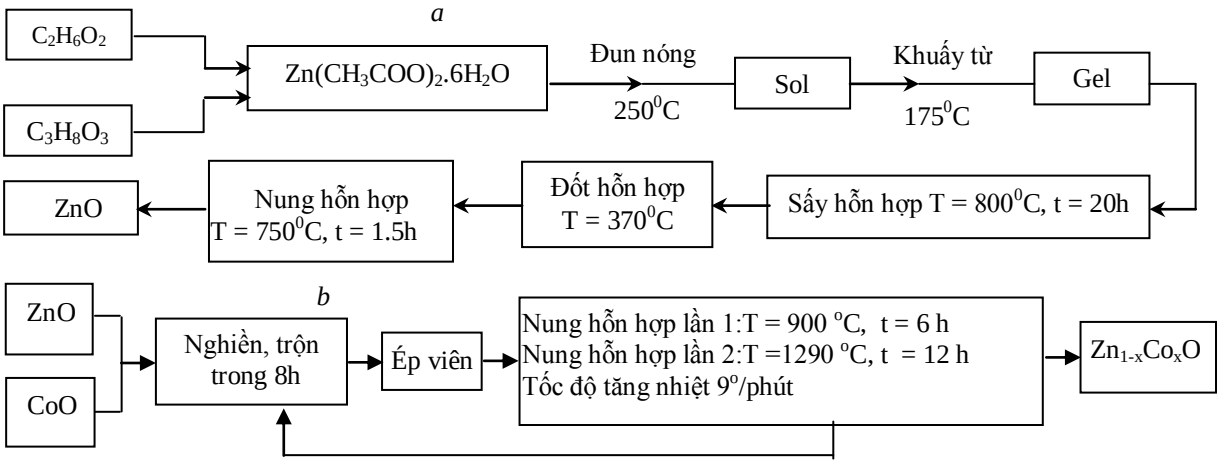
2.2. Thiết bị thực nghiệm

Cấu trúc tinh thể của ZnO, $Zn_{1-x}Cu_xO$, $Zn_{1-x}Co_xO$ được khảo sát bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị XD8 Advance Bukerding dùng bức xạ CuK_α (λ = 1.5046 A^o , $2\theta = 10^o \div 70^o$). Hình thái bề mặt, nồng độ của Zn, O, Cu, Co và một số tạp chất trong ZnO được thể hiện qua ảnh SEM và phổ tán sắc năng lượng (EDS) chụp trên kính hiển vi điện tử quét JEO L5410-VL. Phổ phát quang, phổ phát quang phân giải theo thời gian và phổ kích thích huỳnh quang của chúng ở 300 K được kích thích bằng bức xạ của các laser He-Cd, N_2, He-Ne, đèn xenon ở các

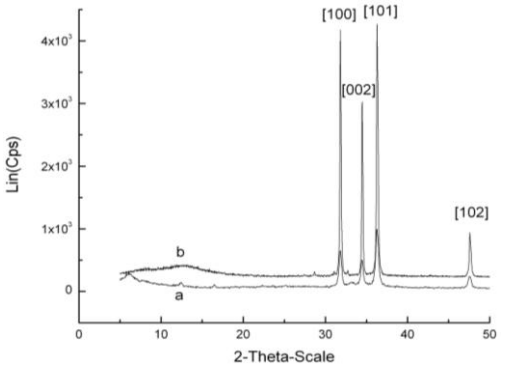
bước sóng tương ứng 325 nm, 337 nm, 632.8 nm, 300- 450 nm và được ghi trên hệ đo Oriel-Spec MS-257, GDM-1000 dùng kỹ thuật Boxca và FL3-22…

3. Kết quả và biện luận

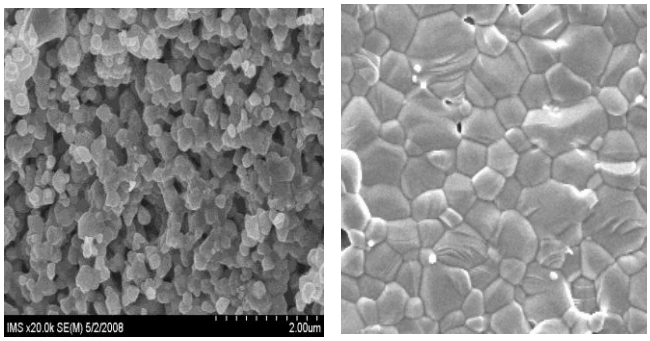
3.1. Cấu trúc tinh thể của ZnO, $Zn_{1-x}Cu_xO$, $Zn_{1-x}Co_xO$



Hình 1: Quy trình chế tạo ZnO, $Zn_{1-x}Cu_xO$ bằng phương pháp sol-gel (a) và ZnO, $Zn_{1-x}Co_xO$ bằng phương pháp gốm (b)



Hình 2:Phổ XRD của ZnO (a) và $Zn_{1-x}Cu_xO$ (x=3.10^{-3}) (b) chế tạo bằng phương pháp sol-gel



a *b*

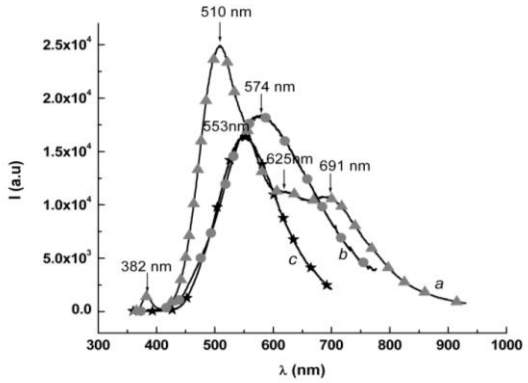
Hình 3: Ảnh SEM của ZnO chế tạo bằng phương pháp sol-gel (a) và phương pháp gốm (b)

Hình 2a là phổ XRD của ZnO chế tạo bằng phương pháp sol-gel nung trong không khí ở nhiệt độ 750^0C và thời gian 1.5 h. Từ phổ XRD cho thấy ZnO kết tinh ở dạng đa tinh thể, có cấu trúc lục giác thuộc nhóm không gian P_63mc với các mặt phản xạ chính là [100], [002], [101], [102] và có các hằng số mạng: a ≈ b ≈ 3.2508 A^0, c ≈ 5.2044 A^0. Khi đưa Cu vào ZnO với nồng độ x = 3.10^{-3} thì vị trí các mặt phản xạ chính và các hằng số mạng hầu như không thay đổi mà chỉ thay đổi tỉ số cường độ giữa các mặt phản xạ (hình 2b). Các kết quả này cũng phù hợp với ZnO và $Zn_{1-x}Co_xO$ được chế tạo bằng phương pháp gốm.

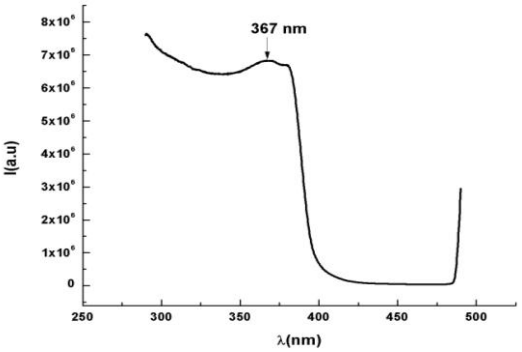
Từ ảnh SEM của ZnO chế tạo bằng hai phương pháp sol-gel và gốm (hình 3a, 3b) cho thấy cấu trúc của chúng có dạng gần lục giác, các hạt phân bố khá đồng đều với kích thước hạt khoảng từ 2 μm đến 3 μm. Trong phổ EDS của ZnO chủ yếu xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho các nguyên tố Zn, O và một số tạp chất khác có nồng độ rất nhỏ. Đối với $Zn_{1-x}Cu_xO$, $Zn_{1-x}Co_xO$, ngoài các đỉnh đặc trưng trên còn xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho Cu, Co.

3.2. Xác định bản chất một vài dịch chuyển bức xạ trong bột phát quang của ZnO

a. Sự phụ thuộc phổ phát quang của ZnO vào nồng độ Cu, Co



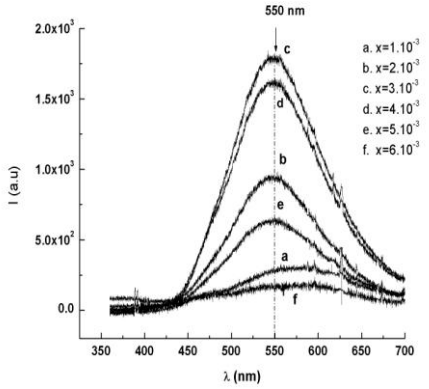
Hình 4: Phổ phát quang của ZnO ở 300 K chế tạo bằng phương pháp sol-gel (a,b) và phương pháp gốm (c) khi kích thích bằng bước sóng 325 nm của laser He-Cd



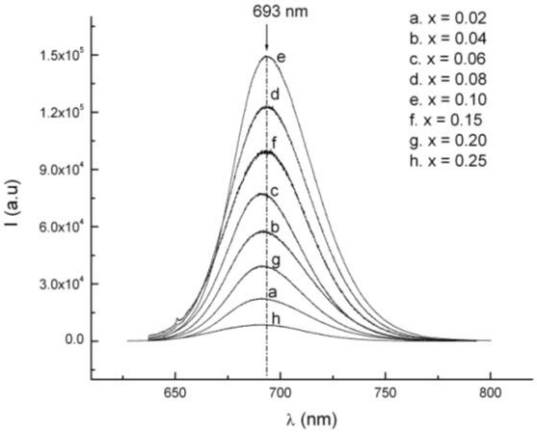
Hình 5: Phổ kích thích huỳnh quang đám 510 nm của ZnO ở 300 K chế tạo bằng phương pháp sol-gel

Hình 4 là phổ phát quang của ZnO ở 300 K khi kích thích bằng bước sóng 325 nm của laser He-Cd. Với ZnO chế tạo bằng phương pháp sol-gel tiếp xúc ít với không khí, trong phổ phát quang của nó xuất hiện một đám tím ở 382 nm có cường độ nhỏ, đám ở 510 nm có cường độ lớn và đám da cam – vàng, đám đỏ ở 625 nm, 691 nm có cường độ yếu hơn (hình 4a). Với mẫu ZnO chế tạo bằng phương pháp sol-gel tiếp xúc nhiều với không khí và phương pháp gốm thì đám tím bị dập tắt hoàn toàn, các đám xanh lá cây ở 510 nm, đám da cam-vàng, đám đỏ đều có cường độ giảm, chúng hòa vào nhau thành một đám rất rộng có cực đại tương ứng khoảng 574 nm, 553 nm (hình 4b,c). Sự giảm cường độ đám xanh lá cây ở 510 nm đối với ZnO tiếp xúc nhiều với không khí so với ZnO tiếp xúc ít với không khí cho thấy đám này phải liên quan đến nút khuyết của oxy mà không liên quan đến Cu. Đám tím đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của tổ hợp exciton tự do với sự tham gia của nhiều phonon quang dọc LO [2]. Đám da cam - vàng đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ các cặp donor - acceptor liên quan đến các nút khuyết của Zn (V_{Zn}) và các nguyên tử oxy nằm lơ lửng giữa các nút mạng, còn đám đỏ có thể liên quan đến một số tạp chất như Li, Fe, Mg, Sn… có trong ZnO [1,2,3]. Khảo sát phổ kích thích huỳnh quang đám 510 nm của ZnO chế tạo bằng phương pháp sol-gel chúng tôi thấy phổ này trải ra trong vùng từ 300 nm đến 380 nm nhưng lọc lựa tốt nhất ở 367 nm (hình 5). Đám này đặc trưng cho chuyển dời hấp thụ vùng – vùng trong ZnO [2].

Để làm sáng tỏ thêm bản chất chuyển dời bức xạ ứng với các đám phát quang của ZnO chúng tôi chủ động pha tạp Cu, Co vào trong nó. Với các mẫu $Zn_{1-x}Cu_xS$ chế tạo bằng phương pháp sol-gel tiếp xúc nhiều với không khí, khi đưa Cu vào ZnO ở nồng độ $x = 1.10^{-3}$, các đám trong phổ phát quang của ZnO hầu như bị dập tắt, trong phổ chỉ xuất hiện một đám ở 550 nm có dạng đối xứng và độ rộng lớn ($\Delta\lambda \approx$ 128 nm) (hình 6a). Khi tăng nồng độ của Cu, vị trí của đám này hầu như không thay đổi, còn cường độ của nó tăng và đạt cực đại ở $x = 3.10^{-3}$ (hình 6b,c). Điều này chứng tỏ các ion Cu^{2+} đã thay thế các vị trí của các ion Zn^{2+} và các nút khuyết của chúng trong ZnO và tạo nên đám phát quang ở 550 nm. Khi tiếp tục tăng nồng độ của Cu từ $x = 4.10^{-3}$ đến $x = 5.10^{-3}$ thì cường độ của đám này bị giảm nhưng vị trí của nó vẫn không thay đổi (hình 6d,e). Khi nồng độ của Cu là $x = 6.10^{-3}$ thì cường độ của đám 550 nm giảm mạnh, nó hoà với các đám ở vùng da cam – vàng, đỏ thành một đám rất rộng và có cực đại dịch về phía bước sóng dài (hình 6f). Sự giảm cường độ đám 550 nm khi tăng nồng độ của Cu là do sự tương tác giữa các ion Cu^{2+} với các ion của mạng tinh thể và giữa các ion Cu^{2+} với nhau [1,2,3]. Với những đặc điểm trên, chúng tôi cho rằng đám phát quang ở 550 nm phải đặc trưng cho sự chuyển dời bức xạ trong lớp vỏ điện tử $3d^9$ của các ion Cu^{2+} trong ZnO [1,2].



Hình 6: Phổ phát quang của $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($1.10^{-3} \leq x \leq 6.10^{-3}$) ở 300 K chế tạo bằng phương pháp sol-gel khi kích thích bằng bước sóng 325 nm của laser He-Cd

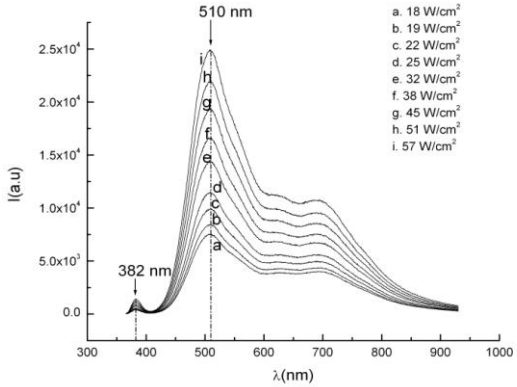


Hình 7: Phổ phát quang của $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0.02 \leq x \leq 0.25$) ở 300 K khi kích bằng bước sóng 632.8 nm của laser He-Ne

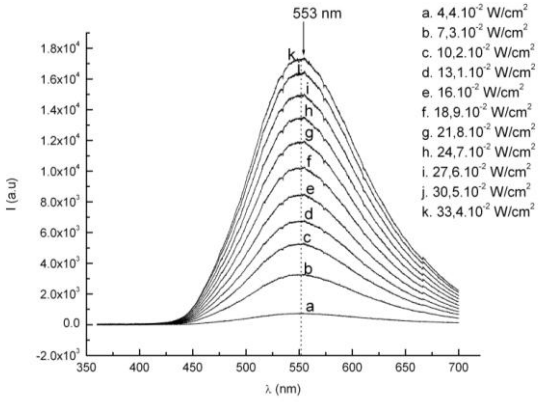
Với phương pháp gốm, khi kích thích $Zn_{1-x}Co_xO$ (x = 0.02) bằng bước sóng 325 nm của laser He-Cd, trong phổ phát quang của nó ở 300 K chỉ xuất hiện một đám có cực đại ở khoảng 510 nm. Khi tăng dần nồng độ của Co, cường độ của đám này giảm dần và đến x = 0.25 thì cường độ của đám này gần như bằng không. Còn khi kích thích $Zn_{1-x}Co_xO$ (x = 0.02) bằng bước sóng 632.8 nm của laser He-Ne, trong phổ phát quang của nó chỉ xuất hiện một đám đỏ ở 693 nm có cường độ lớn và dạng đối xứng Khi nồng độ Co tăng dần, cường độ của đám này cũng tăng và đạt cực đại ở nồng độ x = 0.1, sau đó nó bị giảm dần khi tiếp tục tăng nồng độ Co (hình 7). Điều này chứng tỏ các ion Co^{2+} đã thay thế các ion Zn^{2+} và nút khuyết của chúng. Các ion Co^{2+} tạo ra đám phát quang đỏ ở 693 nm [${}^4T_1 \rightarrow {}^4A_2$] làm dập tắt các đám phát quang liên quan đến các nút khuyết của oxy, Zn và các tạp chất có trong ZnO [4]. Khi tiếp tục tăng nồng độ Co có thể xảy ra sự tương tác giữa các ion Co^{2+} với các ion của mạng tinh thể và giữa các ion Co^{2+} với nhau vì thế cường độ của đám đỏ bị giảm đi.

b. Sự phụ thuộc phổ phát quang của ZnO vào mật độ công suất kích thích và phổ phát quang phân giải theo thời gian

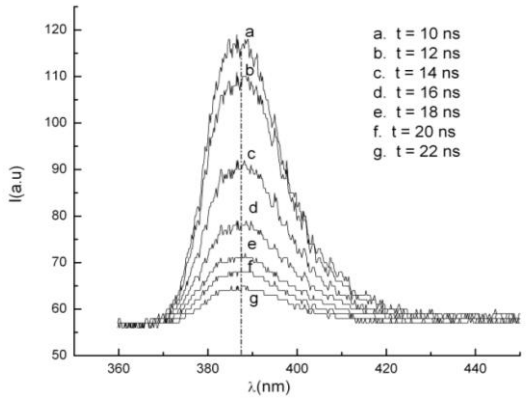
Khảo sát sự phụ thuộc phổ phát quang của ZnO chế tạo bằng phương pháp sol-gel theo mật độ công suất kích thích, chúng tôi thấy với mẫu tiếp xúc ít với không khí khi tăng mật độ công suất kích thích của laser He-Cd từ 18 W/cm^2 đến 57 W/cm^2 thì vị trí của đám tím ở 382 nm và đám xanh lá cây ở 510 nm hầu như không thay đổi (hình 8), còn cường độ của các đám này tăng theo quy luật $I_{hq} = A\, I_{kt}^n$ với các hệ số tương ứng $n_1 \approx 1.1$, $n_2 \approx 1.0$. Với mẫu ZnO tiếp xúc nhiều với không khí khi tăng mật độ công suất kích thích của laser He-Cd từ 0.6 W/cm^2 đến 3.0 W/cm^2 vị trí của đám 573 nm hầu như không thay đổi và cường độ của nó cũng tăng với hệ số $n_3 \approx 1.2$. Với mẫu ZnO chế tạo bằng phương pháp gốm khi tăng mật độ công suất kích thích từ 0.4 W/cm^2 đến $3.3.10^2$ W/cm^2 thì vị trí của đám xanh lá cây ở 553 nm cũng hầu như không thay đổi và cường độ phát quang của nó tăng với hệ số $n_4 \approx 1.1$ (hình 9). Chúng tôi cho rằng các hệ số n_1, n_2, n_3, n_4 có giá trị cùng bậc ($n \approx 1$) và kích thích ZnO với mật độ công suất trên là kích thích yếu. Sự không thay đổi vị trí của các đám này chứng tỏ sự tăng mật độ công suất kích thích trong khoảng trên vẫn chưa làm thay đổi đáng kể nhiệt độ của mẫu, do đó độ rộng vùng cấm của ZnO không thay đổi.



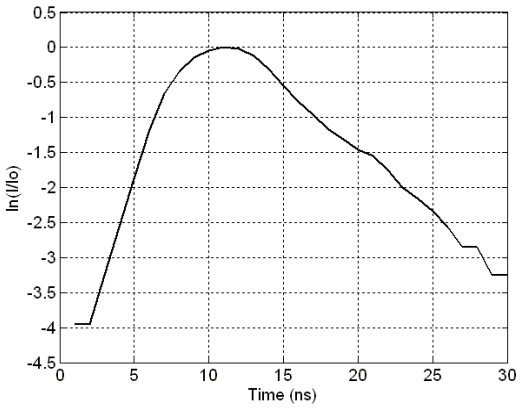
Hình 8: Sự phụ thuộc phổ phát quang của ZnO ở 300 K chế tạo bằng phương pháp sol-gel vào mật độ công suất kích thích khi sử dụng bước sóng 325 nm của laser He-Cd



Hình 9: Sự phụ thuộc phổ phát quang của ZnO ở 300 K chế tạo bằng phương pháp gốm vào mật độ công suất kích thích khi sử dụng bước sóng 325 nm của laser He-Cd



Hình 10 : Phổ phát quang phân giải theo thời gian đám 382 nm của ZnO ở 300 K chế tạo bằng phương pháp sol-gel khi kích thích bằng bước sóng 337 nm của laser N_2



Hình 11: Đường cong tắt phát quang đám 382 nm của ZnO ở 300 K chế tạo bằng phương pháp sol-gel khi kích thích bằng bước sóng 337 nm của laser N_2

Khảo sát phổ phân giải theo thời gian của ZnO chúng tôi thấy: khi tăng thời gian trễ từ 10 ns đến 20 ns, vị trí đám tím ở 382 nm hầu như không thay đổi nhưng cường độ của nó bị giảm dần (khoảng 1.8 lần) (hình 10). Từ những khảo sát trên, chúng tôi cho rằng đám tím ở 382 nm là do tái hợp bức xạ của tổ hợp các exciton tự do. Thời gian sống của các exciton tự do khoảng 72 ns được suy từ đường cong tắt phát quang theo thời gian đám của 382 nm khi kích thích bằng bước sóng 337 nm của laser N_2 với độ rộng xung là 6 ns, tần số lặp lại là 10Hz (hình 11). Đám xanh lá cây ở 510 nm đặc trưng cho sự chuyển dời bức xạ của các điện tử tự do từ vùng dẫn xuống mức F^+ đặc trưng cho nút khuyết của oxy tích điện dương một lần. Đám vùng da cam – vàng đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của các cặp donor-acceptor, trong đó donor là các nguyên tử oxy nằm lơ lửng giữa các nút mạng, còn acceptor là các nút khuyết của Zn. Đám đỏ có thể liên quan đến một số tạp chất như Mg, Sn, Fe… có trong tinh thể ZnO. Theo kết quả của phân tích quang phổ phát xạ, nồng độ của các tạp này trong ZnO nhỏ hơn hoặc bằng 10^{-5}.

4. Kết luận

Dựa vào sự phụ thuộc phổ phát quang của ZnO vào nồng độ của Cu, Co và điều kiện chế tạo mẫu (cho mẫu tiếp xúc ít với không khí hoặc tiếp xúc nhiều với không khí) và phổ phát quang phân giải theo thời gian của ZnO,… chúng tôi đã làm sáng tỏ thêm bản chất của một vài dịch chuyển bức xạ trong bột phát quang ZnO đặc biệt là đám tím ở 382 nm và đám xanh lá cây ở 510 nm. Đám tím ở 382 nm đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của tổ hợp các exciton tự do với thời

gian sống khoảng 72 ns. Đám xanh lá cây ở 510 nm đặc trưng cho sự chuyển dời bức xạ của điện tử tự do từ vùng dẫn xuống mức F^+ liên quan đến các nút khuyết của oxy ion hoá một lần. Đám ở vùng da cam - vàng và đám đỏ đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của các cặp donor - acceptor và một số chất như Mg, Sn, Fe… có trong ZnO, trong đó donor là các nguyên tử oxy nằm lơ lửng ở các nút mạng và acceptor là các nút khuyết của Zn.

***Lời cảm ơn**: Chúng tôi xin chân thành cảm ơn đề tài: QG.07.45 đã hỗ trợ kinh phí để hoàn thành bài báo này*

Tài liệu tham khảo

1. В.И.Гавриленко, А.М.Грехов, *Оптические свойства полупроводников*, Издательство “Наукова думка” (1987)
2. И.П.Кузьмина, В.А Никитенко, *Окись цинка. Получение и оптические свойства*, Издательство “Наука” Москва (1984)
3. M.Koyano, Phung Quoc Bao, Le Thi Thanh Binh, *Phys. Stat. Sol(a),*Vol.193, No.1, (2002), pp 125 - 128.
4. B. Martiner, F,Sandiumenge,L. Balcell, J. Fontcuberta, F.Sibieude, C.Monty, *J.M.M.M*, No.290 - 291(2005), pp 1012 - 1015.
5. David C Look, *Semicond.Sci.* Technol.20(2005), S55-S61
6. HoJung Chang, Chang-sik son, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol.45, No.4, (2004), pp 959-962

ẢNH HƯỞNG CỦA Co VÀ Cu LÊN TÍNH CHẤT QUANG VÀ TỪ CỦA MÀNG MỎNG ZnO

Nguyễn Đình Lãm, Phạm Văn Hải, Đặng Thị Huyền Trang, Nguyễn Văn Hùng, Phạm Đỗ Chung, Nguyễn Thế Khôi và Lục Huy Hoàng

Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm Hà nội
136, Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
E-mail: Lamnd2005@yahoo.com

Tóm tắt: Màng mỏng ZnO pha Co, Cu trên đế thủy tinh đã được chế tạo bằng phương pháp spin-coating. Các tính chất của màng đã được khảo sát bằng phép đo nhiễu xạ tia X, phổ hấp thụ quang học và đường cong từ hóa. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X, các màng là đa tinh thể với cấu trúc wurtzite và ưu tiên định hướng theo phương vuông góc với mặt đế. Các chuyển dời hấp thụ điện tử giữa các mức năng lượng của Co^{2+} trong trường tứ diện được thể hiện rất rõ trên phổ hấp thụ khi nồng độ pha tạp của Co là 5% và Cu là 1%. Với nồng độ Co là 5% thì sự thay thế Co cho Zn trong tinh thể là tốt nhất. Các màng ZnO:Co,Cu đều thể hiện tính chất sắt từ ở nhiệt độ phòng. Tính chất từ của các mẫu ZnO:5%Co,Cu chịu ảnh hưởng của nồng độ Cu pha tạp. Lực kháng từ của mẫu ZnO:5%Co, 1%Cu đạt đến 70 Oe và từ độ bão hòa là $3,7.10^{-5}$ emu/cm^2 (??).

1. Mở đầu

ZnO là hợp chất bán dẫn thuộc nhóm $A^{II}B^{VI}$ có nhiều ưu điểm như: bề rộng dải cấm lớn (3,4 eV ở nhiệt độ phòng), chuyển mức vùng cấm thẳng và năng lượng liên kết exciton cỡ 60 meV. Đặc biệt là khi ZnO được pha tạp thêm kim loại chuyển tiếp thì nó có thể có tính sắt từ ở nhiệt độ phòng (vật liệu bán dẫn pha từ loãng (DMS)).

Trong số các kim loại chuyển tiếp như Fe, Co, Ni… thì Co có độ từ hóa khá cao, hóa trị ổn định và bán kính ion Co^{2+} gần bằng với bán kính ion của Zn^{2+}. Vì vậy, trong mạng tinh thể của ZnO, ion Zn^{2+} có thể được thay thế tương đối dễ dàng bởi ion Co^{2+}. Một số công bố gần đây cho thấy, cấu trúc wurtzite của màng ZnO không thay đổi khi nồng độ pha tạp Co dưới 25% và màng thường định hướng theo phương ưu tiên (002) [1]. Ở các màng ZnO khi pha tạp Co xuất hiện dải hấp thụ tại 500 đến 700nm và bờ hấp thụ dịch về phía bước sóng ngắn[2].

Nguyên nhân gây ra tính sắt từ trong vật liệu ZnO:Co đã được giải thích bằng nhiều giả thuyết khác nhau. Một giả thuyết cho là do tương tác trao đổi kép giữa các ion Co^{2+} thông qua điện tử dẫn (được giải thích bằng lí thuyết RKKY). Một giả thuyết khác được đưa ra là có khả năng các pha CoO hoặc sự tụ đám của Co là nguyên nhân gây nên hiệu ứng sắt từ trong mẫu. Vì vậy, để xác định bản chất từ tính của vật liệu, màng mỏng ZnO:Co đã được pha thêm Cu với mục đích làm tăng mật độ điện tử dẫn. Khi pha một lượng Cu vào mẫu, thì từ độ của mẫu tăng lên đáng kể. Từ độ đạt giá trị lớn nhất khi nồng độ Cu pha tạp là 1%. Nếu nồng độ pha tạp Cu tăng lên thì từ độ lại giảm [3].

Trong báo cáo này, chúng tôi đã tiến hành chế tạo màng mỏng ZnO pha Co, Cu với các nồng độ khác nhau bằng phương pháp spin-coating. Cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt, tính chất quang và từ của các mẫu cũng đã được nghiên cứu và thảo luận thông qua các phép đo phổ nhiễu xạ tia X, ảnh SEM, phổ hấp thụ và đường cong từ hóa.

2. Thực nghiệm

Các màng mỏng ZnO pha tạp Co và Cu được chế tạo bằng phương pháp spin – coating. Quy trình tạo mẫu có thể được chia làm hai bước:

+ Bước 1: tạo sol

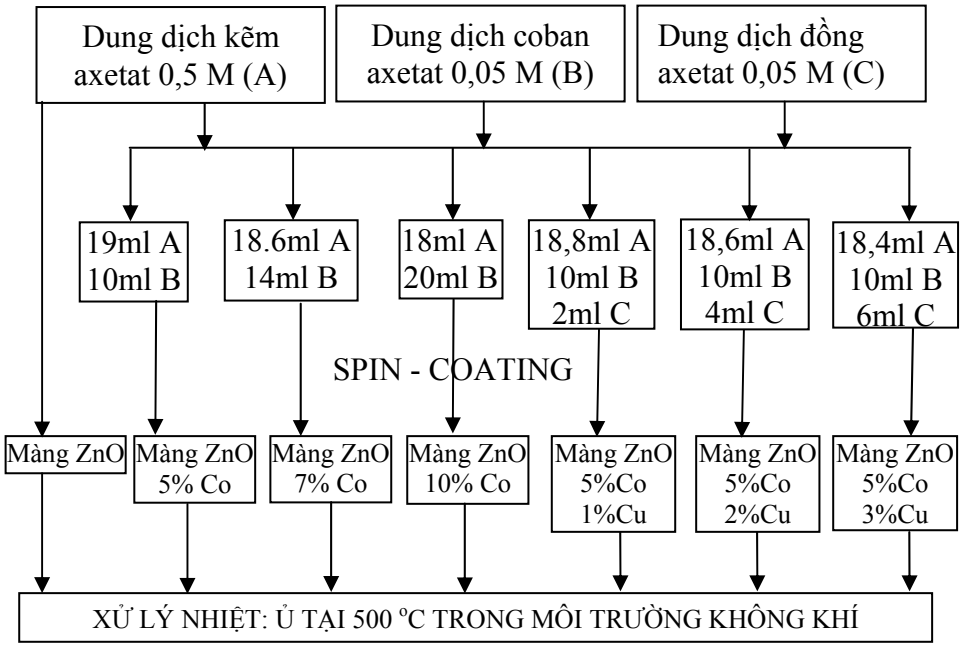
Các hóa chất ban đầu là: $Zn(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$, $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$, C_2H_5OH và Ethandamine(DEA) với độ sạch phân tích. Các muối axetat đều ở dạng bột được cân

theo hợp phần, hòa vào dung môi gồm C_2H_5OH và DEA để tạo sol. Quá trình khảo sát cho thấy sát nồng độ các muối trong dung dịch tốt nhất khi nồng độ của dung dịch muối kim loại $Zn(CH_3COO)_2$ là 0,5M; $Co(CH_3COO)_2$ là 0,05M và $Cu(CH_3COO)_2$ là 0,05M. Các dung dịch muối được khuấy ở nhiệt độ khoảng 70 ^oC trong thời gian 2h. Sau đó khuấy không nhiệt trong 5h với tốc độ 500 vòng/phút để thu được sol trong suốt, đồng đều, không bị lắng đọng, độ nhớt cao. Các sol thu được có mầu đặc trưng cho từng loại muối axetat: Zn^{2+} màu trắng trong suốt, Cu^{2+} màu xanh, Co^{2+} màu hồng.

+ *Bước 2: tạo màng*

Các mẫu đã chế tạo được khảo sát tính chất cấu trúc thông qua phép đo nhiễu xạ tia X trên máy SIEMENS D-5005 Trường Đại học Khoa học tự nhiên Đại học Quốc gia Hà Nội. Nguồn bức xạ là Cu-K_α có bước sóng 1,5406 Å , góc quét 2θ của máy được đặt từ 15° ÷ 60°. Phổ hấp thụ của màng ZnO pha Co và Cu được nghiên cứu trên máy hấp thụ JASCO V-670 thuộc Bộ môn Vật lý Chất rắn-Điện tử, Khoa Vật lý Trường Đại học Sư phạm Hà nội, trong khoảng bước sóng từ 300÷800 nm. Phép đo từ kế mẫu rung được thực hiện trên máy VMS-8800 tại Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà nội.

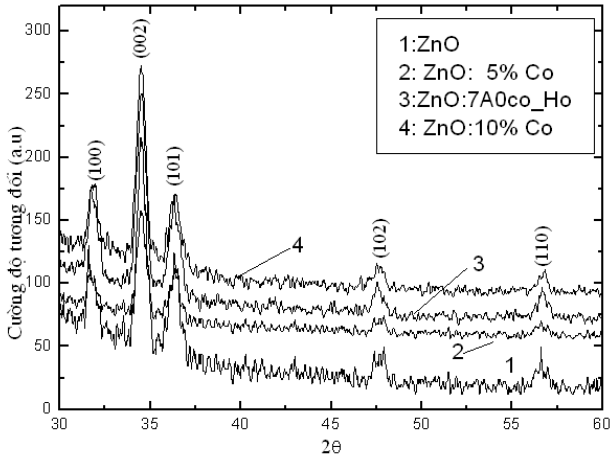
Quy trình tạo màng được thực hiện theo sơ đồ sau:



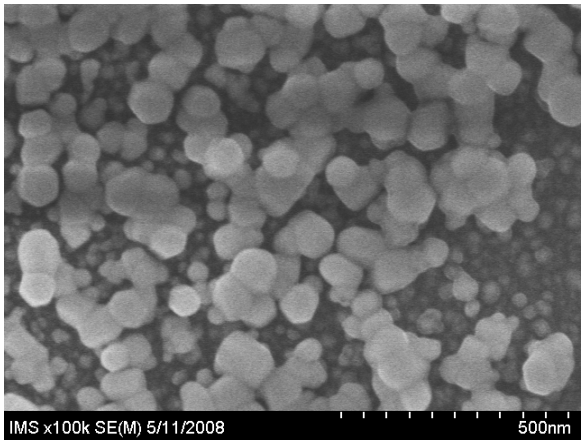
Sơ đồ 1: Quy trình chế tạo màng mỏng ZnO:Co,Cu bằng phương pháp spin-coating

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc và trạng thái bề mặt của màng ZnO



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng mỏng $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0; 0,05; 0,07; 0,1)



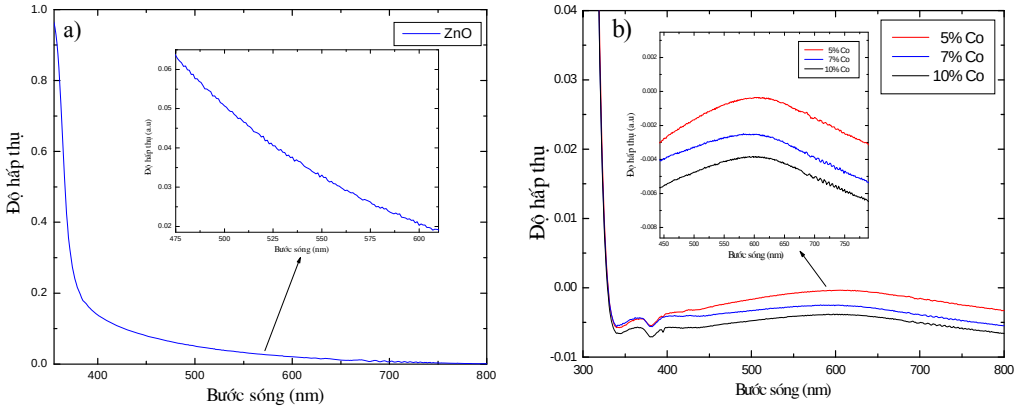
Hình 2. Ảnh SEM của mẫu màng mỏng ZnO chế tạo bằng phương pháp Spin-Coating

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $Zn_{1-x}Co_xO$ (x = 0 ; 0,05 ; 0,07 và 0,1) được trình bày trên hình 1. Năm đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại các vị trí có 2θ là: 31,85 ^{o} ; 34,53 ^{o} ; 36,42 ^{o} ; 47,69 ^{o} và 56,73^o tương ứng với các chỉ số (hkl): (100) ; (002) ; (101) ; (102) và (110). Trong đó, đỉnh (002) có cường độ mạnh nhất. Các đỉnh này đều thuộc về cấu trúc wurtzite của pha ZnO. Ngoài ra, chúng ta còn nhận thấy không có sự tồn tại của các pha lạ trong mẫu. Điều đó chứng tỏ mẫu kết tinh theo cấu trúc wurtzite, đơn pha và có ưu thế định hướng theo phương (002).

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X, ta xác định được các hằng số mạng của mẫu là a = b = 3,26 Å, c = 5,19 Å. Co pha tạp đã thay thế tương đối tốt cho Zn trong mạng ZnO.

Ảnh (SEM) của màng mỏng ZnO cho thấy, bề mặt màng có dạng xốp, các hạt được xắp xếp tương đối đồng đều và có kích thước vào cỡ 50 nm (hình 2).

3.2. Tính chất quang của màng ZnO và ZnO:Co



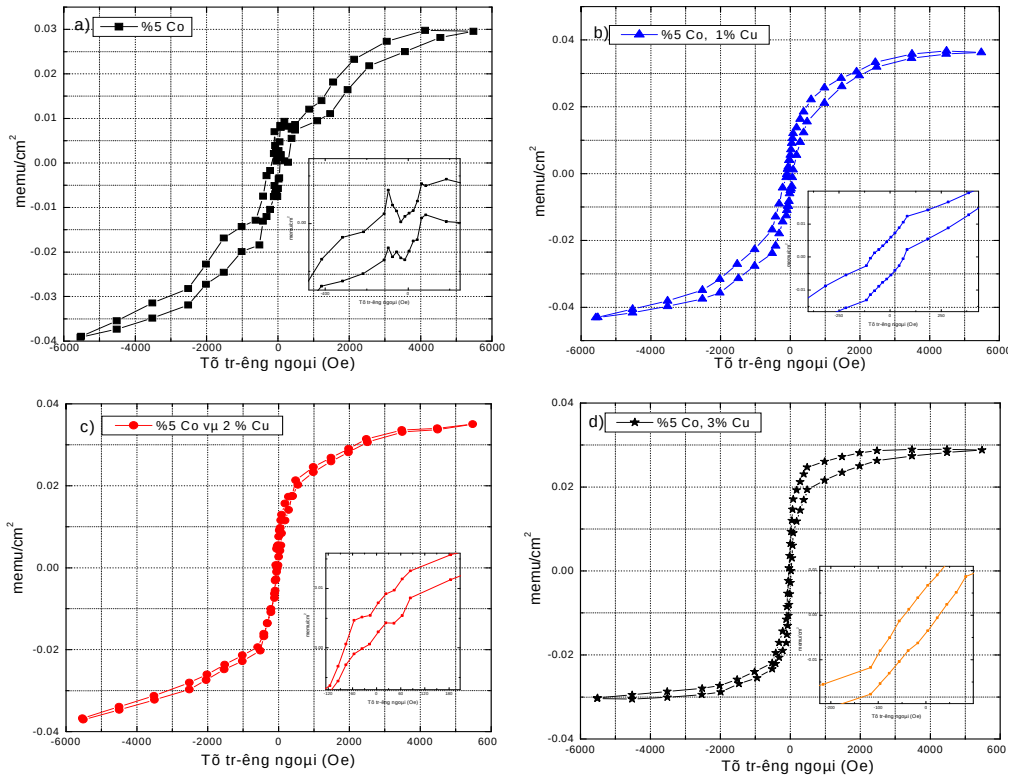
Hình 3. Phổ hấp thụ của mẫu màng $Zn_{1-x}Co_xO$ (a: x = 0; b. x = 0,05; 0,07; 0,1*)*

Hình 3a trình bày phổ hấp thụ của mẫu màng ZnO chế tạo bằng phương pháp spin-coating. Trên phổ, chỉ thấy một bờ hấp thụ duy nhất của ZnO có dạng thẳng và dốc tại vị trí ứng với bước sóng 370nm, tương ứng với năng lượng vùng cấm là 3.34 eV (trong khi ở mẫu khối là 3.4

eV). Kết quả này là một bằng chứng để có thể khẳng định một lần nữa mẫu chế tạo được là đơn pha với cấu trúc wurtzite.

Các mẫu ZnO :Co với nồng độ 5, 7 và 10% xuất hiện bờ hấp thụ tại 330nm. Bờ hấp thụ của mẫu bị dịch chuyển về phía bước sóng ngắn so với mẫu khối được giải thích là do sự giam giữ lượng tử [2]. Ngoài ra, ta còn quan sát thấy dải hấp thụ của Co trong khoảng từ 500 đến 700nm (hình 3b). Dải này có nguồn gốc từ sự chuyển dời giữa trạng thái cơ bản $^4A_2$ và trạng thái kích thích $^4T_1(P)$ của ion Co^{2+} trong trường tứ diện[4]. Như vậy, ion Co^{2+} đã thay thế ion Zn^{2+} trong mạng tinh thể của ZnO. Sự thay thế là tốt nhất khi nồng độ Co pha tạp là 5%.

3.3. Tính chất từ của màng ZnO:Co,Cu



Hình 4. Đường cong từ hóa của mẫu màng $Zn_{0,95-y}Co_{0,05}Cu_yO$

(a: y = 0,0;b: y = 0,01; c: y = 0,02; d: y = 0,03)

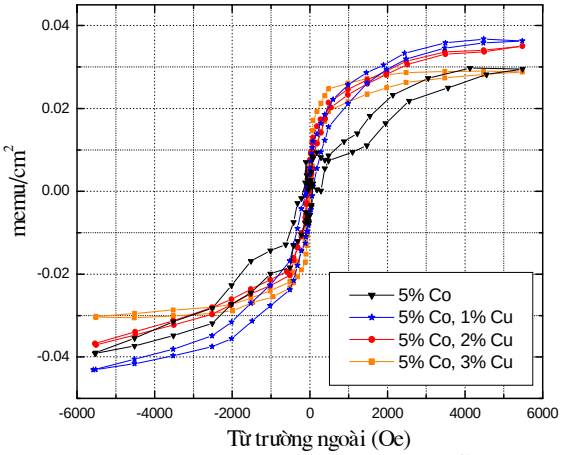
Đường cong từ hóa ở nhiệt độ phòng của các mẫu màng ZnO:Co,Cu với nồng độ Co là 5% và Cu là 0, 1, 2, 3% được trình bày trên hình 4 và 5. Các màng ZnO pha tạp Co và Cu đều thể hiện tính chất sắt từ ở nhiệt độ phòng với từ độ bão hòa đạt cỡ 1250 Oe.

Các thông số cơ bản thu được từ đường cong từ hoá của bốn mẫu trên được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Các giá trị từ độ bão hoà, độ từ dư và từ trường bão hòa thu được từ đường cong từ hoá của các mẫu ZnO pha tạp Co và Cu

Vật liệu	Từ độ bão hòa B_{bh} (memu/cm^2)	Độ từ dư B_r(memu/cm^2)	Từ trường H_{bh}(Oe)	Tích số B.H
$Zn_{0,94}Co_{0,05}Cu_{0,01}O$	0,037	0,0152	1250	46
$Zn_{0,93}Co_{0,05}Cu_{0,02}O$	0,035	0,0142	1250	44
$Zn_{0,92}Co_{0,05}Cu_{0,03}O$	0,036	0,0147	1250	45
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	0,030	0,0092	1250	38

Bảng 1 cho thấy, màng ZnO pha Co 5% có từ độ bão hòa B_{bh}(0,03 memu/cm^2), từ độ dư B_r(0,0092 memu/cm^2). Khi được pha thêm Cu, từ độ bão hòa và từ độ dư tăng lên đáng kể. Tại nồng độ pha tạp 1% Cu , từ độ bão hoà của màng là với B_{bh}(0,037 memu/cm^2), từ độ dư B_r(0,0152 memu/cm^2) và lực kháng từ 70 Oe (hình 5). Tuy nhiên, từ độ bão hoà giảm khi tiếp tục tăng nồng độ pha tạp Cu lên 2%. Từ độ bão hoà đạt giá trị lớn nhất trong mẫu $Zn_{0,94}Co_{0,05}Cu_{0,01}O$. Điều này có thể được giải thích rằng, việc pha thêm Cu vào màng $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ làm tăng mật độ điện tử dẫn, tương tác RKKY được tăng cường, vì vậy từ độ bão hòa của mẫu tăng. Tuy nhiên, khi nồng độ Cu pha vào lớn hơn một ngưỡng nào đó, trong mẫu sẽ hình thành pha thứ hai CuO, làm mật độ hạt dẫn giảm đi và độ từ hóa cũng giảm mạnh.



Hình 5. Đường cong từ hóa của mẫu màng $Zn_{0,95-y}Co_{0,05}Cu_yO$ (y = 0; 0,01; 0,02; 0,03)

4. Kết luận

Màng mỏng $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0.05, 0.07, 0.10) và $Zn_{1-(0,05+y)}Co_{0.05}Cu_yO$ (x=0.01, 0.02, 0.03) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp spin-coating. Các màng tạo được là đơn pha, có cấu trúc wurtzite và có xu hướng kết tinh định hướng theo phương (002) (???). Bề mặt của màng có dạng xốp, các hạt xắp xếp tương đối đồng đều, với kích thước hạt trung bình là 50nm. Các màng ZnO:Co có bờ hấp thụ tại 330nm và một dải hấp thụ của Co từ 500nm – 700nm. Cường độ của các dải này giảm dần khi nồng độ pha tạp Co tăng lên. Mẫu chế tạo được có từ tính tốt nhất khi pha tạp 5%Co và 1%Cu.

Lời cám ơn : *Các tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của Trung tâm Hỗ trợ Nghiên cứu Châu Á & Quỹ giáo dục Cao học Hàn quốc và đề tài nghiên cứu khoa học mã số SPHN-08-184 cấp Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.*

Tài liệu tham khảo

1. C. Roy, S. Byrne, E. McGlynn, J.-P. Mosiner, E. De Posada, D. O'Mahony, J.G. Lunney, M.O. Henry, B. Ryan, A.A. Cafolla. Thin Soid Film **436** (2003) 273-276.
2. P.Lommens and et al, Photoluminescence properties of Co^{2+}-doped ZnO nanocrystals, Journal of Luminescence 118 (2006) 245-250.
3. Hung-Ta Lin, Show-Hau Lin, Rong-Tan Huang, Enhancement of ferromagnetic properties in $Zn_{1-x}Co_xO$ by additional Cu doping. Appl.Phys.Lett.Vol 85, No.4 (2004)
4. H.A Weakliem, Optical spectra of Ni^{2+}, Co^{2+} and Cu^{2+}in Tetrahedral sites in Crystals, J.Chem.Phys 36 (1962), 2117 – 2140.

STRUCTURAL ANALYSIS ALGINIC ACID FRACTION EXTRACTED FROM BROWN SEAWEEDS BY USING FT-IR SPECTROSCOPY

Tran Thi Thanh Van, Nguyen Quoc Cuong, Vo Mai Nhu Hieu, Cao Thi Thuy Hang and Bui Minh Ly

Nhatrang Institute of Technology Research and application

Abtract: Sodium alginates, obtained by alkaline extraction of Turbinaria ornata, S. mcclurei, S.polycystum from central Vietnam, were partially hydrolized with HCl (acide hidrocloric). Each of them gave three fractions that were analyzed using FT-IR spectroscopy. Results compared with solution ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopic studies show that fraction solubled in 0,3M HCl, fraction solubled at pH=2,8, and fraction insolubled at pH=2,85 were heteropolymeric block, homopolymannuronic acid blocks, and homopolyguluronic acid blocks, correspondingly .Two dimensional spectra confirmed the fine structure of hetero and homo polymeric fractions

1. Mở đầu

Axit alginic là thành phần polysacarit chủ yếu có trong rong Nâu (Phaeophyta). Chúng là polyme mạch thẳng được tạo thành bởi các gốc (1-4) β-D-mannopyranuronic axit (M) và (1-4) α-L-gulopyranuronic axit (G) (hình 1). Sự sắp xếp các gốc M và G trong mạch polyme không theo qui luật mà phụ thuộc vào từng loài rong và chu trình sinh trưởng của chúng [1]. Tỷ lệ M/G ảnh hưởng đến tính chất hóa lý cũng như hoạt tính sinh học của axit alginic. Nếu số gốc G lớn hơn số gốc M thì axit alginic có khả năng tạo gel cao, nếu tỷ lệ M/G lớn hơn 1,8 và trọng lương phân tử của axit alginic nhỏ hơn 30.000 DA thì chúng có khả năng kháng khối u, kháng viêm nhiễm, kháng đông tụ máu [2,3]. Vì vậy khi biết được tỷ lệ M/G và qui luật sắp xếp của chúng thì chúng ta có thể dự báo được tính chất hóa lý và sinh học của axit alginic.

Đã có nhiều công trình nghiên cứu cấu trúc của axit alginic và xác định được tỷ lệ M/G [3,4], Tuy nhiên những công trình trên hầu như chưa đưa ra được kiểu sắp xếp giữa các gốc M và G trong các mẫu nghiên cứu.

Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu cấu trúc tinh vi của 03 axit alginic chiết từ 03 loài rong Nâu sinh trưởng tại vùng biển Khánh Hòa bằng phương pháp phổ Hồng ngoại (IR) và được kiểm tra lại bằng phổ Cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) và bước đầu đưa ra tỷ lệ các kiểu liên kết của các gốc M và G trong 03 mẫu nghiên cứu.

2. Phần thực nghiệm

2.1. Chiết Natri alginat từ rong Nâu Việt Nam

Các mẫu rong được thu thập vào tháng 5 năm 2006 tại bờ biển Khánh Hòa. Mẫu rong biển sau khi thu về rửa sạch nước biển, rác và cát bằng nước ngọt đem phơi khô rồi chiết theo qui trình [1] để thu được natri alginic.

2.2 Tách phân đoạn natri alginat

Thủy phân 0,5 g natri alginat trong 50 ml dung dịch HCl (0,085 M) trong 03 giờ. Dung dịch sau khi thủy phân đem ly tâm. Phần dung dịch được trung hòa bằng NaOH (1M) đến pH=7, được thẩm tách để loại muối và tủa bằng cồn ethanol thu được phân đoạn 1 (F1). Phần cặn không tan tiếp tục được thuỷ phân lần 2 trong dung dịch HCl (0,3 M) trong 02 giờ. Dung dịch sau thủy phân được trung hòa đến pH=2,85 và được ly tâm lần 2. Phần dung dịch đem thẩm tách để loại muối rồi tủa bằng cồn ethanol thu được phân đoạn 2 (F2). Phần cặn không tan được hòa tan bằng dung dịch NaOH ở pH=8, sau đó thẩm tách loại muối và tủa bằng cồn ethanol thu được phân đoạn 3 (F3).

* Phổ Hồng ngoại (IR) của natri alginat và các phân đoạn được ghi trên máy Bruker IFS trong vùng 4000-400 cm^{-1}.
* Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) của natri alginat và các phân đoạn được đo trên máy Bruker 500 MHz trong dung môi D_2O ở nhiệt độ 80^0C.

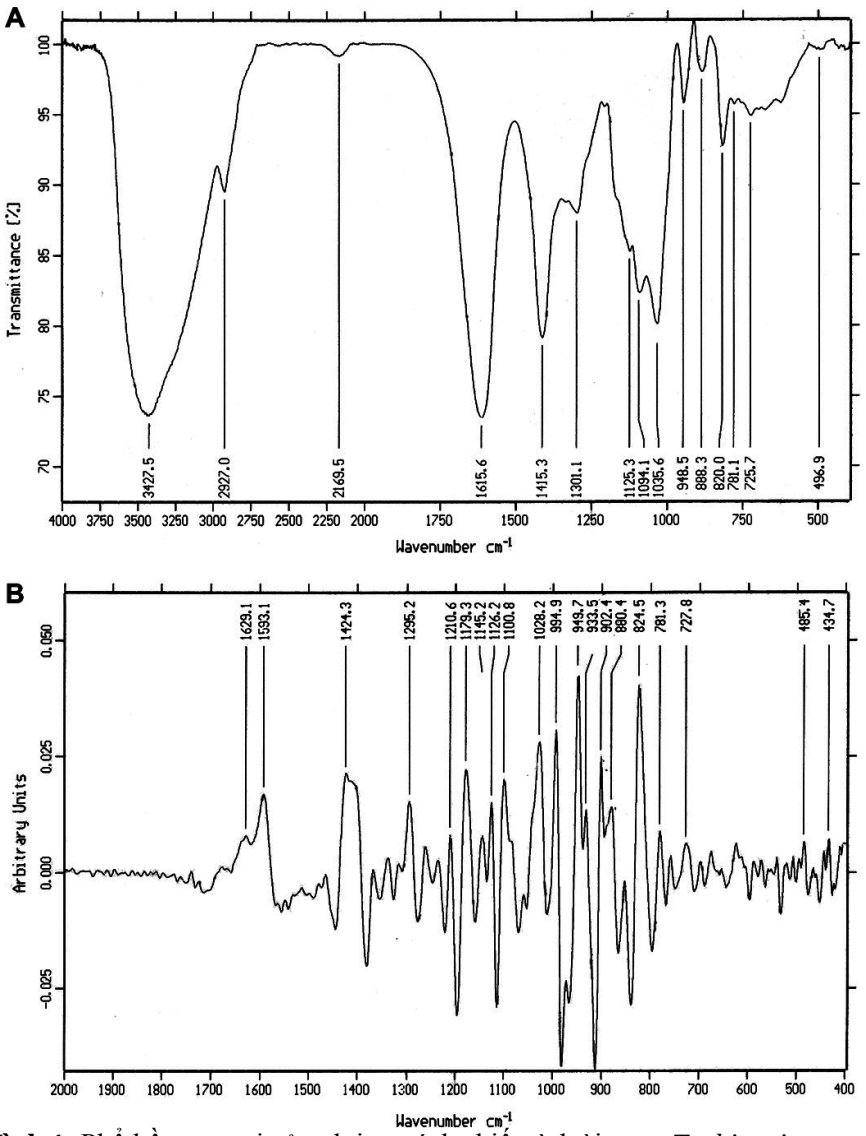
3. Kết quả và thảo luận

Bảng 1. Hiệu suất tách phân đoạn của các mẫu Natri alginat

Natri alginat	Phân đoạn	Hiệu suất (%)
Turbinaria ornata	F1	4,0
	F2	38,1
	F3	49,2
Sargassum mcclurei	F1	9,7
	F2	48,2
	F3	15,7
Sargassum polycystum	F1	8,7
	F2	41,5
	F3	21,9

Kết quả bảng 1. cho thấy rằng hiệu suất tách phân đoạn đạt 75 % trong đó phân đoạn F1 chứa hàm lượng nhỏ nhất. Để xác định sự có mặt các monome M hay G trong các mẫu alginat và các phân đoạn chúng tôi tiến hành đo phổ IR của chúng. Từ phổ IR của mẫu alginat chiết từ *Turbinaria ornata* (hình 1.a) và các giải hấp thụ chính trên phổ IR chúng tôi có nhận xét sau. Trong vùng số sóng từ 4000 – 400 cm^{-1} trên phổ IR xuất hiện các vân phổ 3427 , 2927, 1615, 1415, 1301, 1125, 1095 và 1035 cm^{-1} chứng tỏ sự có mặt các liên kết O-H, C-H, O-C-O, C-OH, C-C-H, O-C-H, C-O, C-C trong vòng pyranose [5] của các monome M và G. Đặc biệt sự có mặt những vân phổ trong vùng (950 -750 cm^{-1}) hay còn gọi là vùng "vân tay" của các gốc anome. Tuy nhiên trên kết quảtrên phổ IR, chúng tôi chỉ thấy các vân phổ 948, 888, 820 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị của liên kết C-O trong axit uronic, dao động biến dạng của liên kết C1-H của β-mannuronic axit và dao động đặc trưng của β-mannuronic axit [4] mà không thấy xuất hiện các vân phổ chứng tỏ sự có mặt của monome G. Để giải quyết vấn đề này chúng tôi đo phổ IR vi phân 02 lần (second derivative FT-IR) của các mẫu alginat (hình 1.b).

Phương pháp này được sử dụng rộng rãi trong việc nghiên cứu phổ dao động của các polycarit sinh học [6]. Trên hình 1b, xuất hiện nhiều vân phổ hơn phổ IR thông thường (hình 1a). Đó là sự xuất hiện thêm các vân phổ 994 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị của liên kết C-O, C-C và vân phổ 902,4 cm^{-1} thuộc về dao động biến dạng của liên kết C1-H của gốc α-L guluronic axit (G), vân phổ 781 có cường độ mạnh hơn phổ IR thông thường rất nhiều. Từ kết quả so sánh các vân phổ trên 02 phổ, chúng tôi đưa ra bảng dao động đặc trưng của nhóm nguyên tử trong các monome M và G (bảng 2).



Hình 1. Phổ hồng ngoại của alginat tách chiết từ loài rong *Turbinaria ornata*

A. Phổ FTIR

B. Phổ hồng ngoại vi phân 02 lần (The second derivative FT-IR)

Bảng 2. Một số dao động đặc trưng của gốc M và G

Loại dao động	Số sóng cm^{-1}	Cường độ		Tài liệu
		IR	IR*	
Dao động hóa trị của liên kết C-O trong axit uronic	948	TB	Mạnh	[4]
Dao động biến dạng của liên kết C1-H trong gốc β mannuronic axit (M)	888	TB	Yếu	[7]
Dao động đặc trưng của gốc M	820	TB	Mạnh	[8]
Dao động biến dạng của liên kết C1-H trong gốc α guluronic axit (G)	902	TB	TB	[7]
Dao động đặc trưng của gốc G	781	Yếu	Mạnh	[7]
Dao động biến dạng của liên kết C-O-C trong polyme dị thể	815	Yếu	Yếu	[7]
Dao động biến dạng của liên kết COH và CCH của gốc G	812	-	Mạnh	[7]

IR* : Phổ second derivative FT-IR.

Bảng 3. Một số vân phổ chính trên phổ hồng ngoại của các phân đoạn Natri alginat trong vùng "vân tay""

Mẫu	Phân đoạn	Số sóng (cm^{-1})						
		948	888	820	902	781	815	812
Turbinaria Ornata	F1	964	889		910	774*	815*	813
	F2	946 951* 936*	883	820 824*				
	F3	947			902	779*		813
S.mcclurei	F1	962	890		910	776*	815*	
	F2	946 951* 937*	885	820 823*		781*		
	F3	947			903	781		812
S.polycystum	F1	960	890	823*	912		815	
	F2	948 951* 937*	888	820 823*		781*		
	F3	947			903	781		813

Kết quả đo phổ các phân đoạn F1, F2 và F3 được chỉ ra trên bảng 3. So sánh các vân phổ chính trong các phân đoạn F1, F2 và F3 với các vân phổ đặc trưng của các gốc M và G (bảng 2) dễ dàng nhận thấy rằng phổ IR của các phân đoạn F3 đều có các vân phổ 947, 903, 812 và 781 cm^{-1} là những dao động đặc trưng của gốc G và như vậy có thể khẳng định rằng phân đoạn F3 là polyme đồng thể và chúng được cấu tạo từ các gốc α guluronic axit (G). Phổ hồng ngoại của các phân đoạn F2 có các dao động chính sau: 946, 883, 820, cm^{-1} đó là các dao động đặc trưng của gốc β mannuronic axit (M). Tuy nhiên trên phổ vi phân 02 lần của các phân đoạn F2 chiết từ loài rong *S.mcclurei* và *S. polycystum* còn xuất hiện vân phổ 781 cm^{-1} thuộc vè dao động của gốc G. Điều này được giải thích là do vẫn có lượng nhỏ các gốc G có mặt trong các phân đoạn này . Chúng tôi cho rằng phân đoạn F2 của mẫu *Turbinaria ornata* là các polyme đồng thể được tạo thành bởi các gốc β mannuronic axit (M) còn các phân đoạn F2 của các mẫu *S.mcclurei* và *S. polycystum* có thành phần chính là các monome M và có lượng nhỏ các gốc G. Phổ IR của các phân đoạn F1 phức tạp hơn so phổ IR của các phân đoạn F3 và F2 . Trên phổ dao động của chúng xuất hiện cả 02 loại dao động đặc trưng của cả 02 gôc M và G và hơn thế nữa trên phổ của chúng còn xuất hiện vân phổ 815 đặc trưng cho dao động của liên kết glycozit trong mạch polyme dị thể. Như vậy phân đoạn F1 là polyme dị thể được tạo thành bởi các gốc M và G.

Để xác định mức độ tin cậy của phương pháp phổ hồng ngoại chúng tôi tiến hành đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) của các phân đoạn F1, F2, F3 của các mẫu nghiên cứu kết quả được dẫn ra ở bảng 4.

Theo ngân hàng dữ liệu phổ [3] thì các 06 tín hiệu 102,1; 71,7; 72,7; 78,5; 77,2; 176,4 tương ứng với độ dịch chuyển của 06 nguyên tử Cac bon trong gốc anome α guluronic axit của polyme dị thể và các tín hiệu 100,5; 65,8; 70,3; 80,8; 68,5; 176,4 tương ứng với độ dịch chuyển của 06 nguyên tử Cac bon trong gốc anome β mannuronic axit của polyme dị thể. So sánh số liệu này với kết qủa thu được trên bảng 4, chúng tôi thu được kết quả hoàn toàn tương tự như kết quả nhận được khi phân tích các phân đoạn bằng phổ hồng ngoại. Đó là phân đoạn F1 là polyme dị thể được tạo bởi 02 anome M và G, phân đoạn F2 và F3 là polyme đồng thể được tạo thành bởi các anome M và G tương ứng. Phân đoạn F2 chiết từ rong *S.mcclurei* và *S. polycystum* trên phổ hồng ngoại còn có lượng nhỏ anome G, tuy nhiên trên phổ NMR không thấy các tín hiệu tương ứng với các anome này điều này có thể giải thích do độ nhậy của phổ ^{13}C NMR không đủ để có thể ghi tín hiệu của lượng nhỏ các anome này.

Bảng 4. Độ dịch chuyển hóa học (δ ppm) của ^{13}C trong các phân đoạn F1, F2 và F3

Mẫu	Phân đoạn	Độ dịch chuyển hóa hoc δ (ppm) của cac bon					
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Turbinaria Ornata	F1	102,13 100,52	71,70 65,82	72,70 70,40	78,59 80,90	77,18 68,70	176,39 176.40
	F2	100,85	70,9	72,21	78,79	76,92	175,70
	F3	101,95	66,0	70,10	80,72	68,27	175,82
S.mcclurei	F1	102,13 100,52	71,69 65,84	72,68 70,40	78,56 80,89	77,18 68,70	176,50 176,52
	F2	100,83	70,73	72,18	78,81	76,89	175,65
	F3	101,40	65,97	69,97	80,69	68,18	175,85
S.polycystum	F1	102,10 100,52	71,65 65,83	72,69 70,38	78,60 80,85	77,15 68,59	176,35 176,35
	F2	100,85	70,87	72,23	78,85	76,93	175,60
	F3	101,92	66,04	70,05	80,70	68,22	175,77

Từ số liệu trên bảng 1. cho thấy trong 03 mẫu rong nghiên cứu thì alginat chiết từ loài rong *Turbinaria ornata* có hàm lượng axit guluronic là lớn nhất và tương quan giữa M/G là nhỏ nhất Theo công trình [9] thì khả năng tạo gel của alginat chiết từ loại rong này có khả năng tạo gel tốt nhất trong 03 loài rong kể trên.

4. Kết luận

Axit alginic chiết từ rong Nâu có 03 dạng cấu trúc được tách phân đoạn thủy phân có 03 dang cấu trúc chính sau:

Phân đoạn F1 thủy phân trong 0,085 M và tan trong nước là là polyme dị thể được tạo bởi 02 anome M và G

Phân đoạn F2, F3 là polyme đồng thể được tạo thành bởi các anome M và G tương ứng.

Lời cảm ơn

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Chương trình Nghị định thư Việt Nam – Liên bang Nga đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện đề tài này.

Tài liệu tham khảo

1. Painter, T. Alga Polyssaccharides. In The polysaccharides, Aspinall, G. O. Ed Academic Press, Orlando,II,196-285, 1983
2. Panikkar R, Brasch D. J.,Carbohydr. Res. 293, 119-132, 1996
3. Heyraud A, Grey C. Leonard C. Rochas C, G Carbohydr. Res. 289, 11-23, 1996
4. Chandia N. P, Matsuhiro B, Vasque A. E, Carbohydr. Polym, 46, 81-87, 2001.
5. Silverstein, R. M, Clayton Bassier G, Morrill T. C. , Spectrometric identification of organic Compound, Wiley, Newyork, 1991.
6. Michel A. J, Carbohydr. Res. 173, 185-195, 1990
7. Chandia N. P, Matsuhiro B Mejias E, Moenne A, J. Appl. Phycol. , 6, 127-133, 2004
8. Mathlouthi M, Koenig J. L, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 44, 7-66, 1986
9. Grant G, Morris E. A, Ress D. A, Smith, J.C, Thom D, FEBS Lett. 32, 195-198, 1973.

TỔNG HỢP VẬT LIỆU SiO_2-SnO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL - GEL VÀ KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT CỦA SiO_2-SnO_2

Bùi Thanh Sĩ, Lê Văn Hiếu, Lâm Quang Vinh,
Nguyễn Đức Hảo, Phạm Thụy Bích Tuyền, Trần Thị Thanh Vân.

Khoa Vật lý, Đại học Khoa học Tự nhiên Tp.HCM.
Điện thoại: 0918.464.237 E-mail: sibuithanh@yahoo.com.vn

Tóm tắt: Tổng hợp vật liệu SiO_2-SnO_2 là bước tiền đề để tạo vật liệu SiO_2-SnO_2 pha tạp Ytterbium (Yb). Vật liệu SiO_2-SnO_2/Yb dùng để chế tạo laser hồng ngoại công suất lớn nhằm ứng dụng trong lĩnh vực truyền thông tin bằng sợi quang. Trong công trình này, chúng tôi tổng hợp SiO_2-SnO_2 bằng phương pháp Sol-Gel. Ở đây, tetraethylorsillicate (TOES) đóng vai trò là tiền chất của Silic và $SnCl_2.2H_2O$ là tiền chất của Thiếc. Sau khi xử lý nhiệt, thành phần và kích thước hạt nano SnO_2 trong vật liệu SiO_2-SnO_2 được khảo sát bằng cách sử dụng phổ Raman và phổ hấp thụ UV/Vis.

Từ khóa: *Sol-gel, vật liệu SiO_2-SnO_2*

1. Giới thiệu

Hệ thống viễn thông ngày càng đóng vai trò quan trọng trong xã hội, do nhu cầu cần tăng thêm dung lượng truyền thông tin như internet, hình ảnh, âm thanh v.v… Đó là lý do vì sao ngày nay việc truyền thông tin cần thiết sử dụng ánh sáng quang học, vì vậy cần những thiết bị mới như bộ ghép tách và truyền sóng quang để xử lý tất cả những tín hiệu. Bộ ghép tách sóng quang học cần được chế tạo nhờ những vật liệu có tính chất quang phi tuyến cao. Vì vậy việc pha tạp nano bán dẫn trong thủy tinh nhằm đến tạo một vật liệu có tính chất quang phi tuyến cao, do hạt mang điện tích bị giới hạn bởi không gian 3 chiều trong cấu trúc nano dẫn tới các mức năng lượng bị gián đoạn trong vùng dẫn và vùng hóa trị đồng thời làm tăng năng lượng vùng cấm E_g, là định hướng có triển vọng trong chế tạo những vật liệu dùng trong công nghệ thông tin.

Trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo vật liệu khối SiO_2 bằng phương pháp Sol-Gel và pha tạp nano SnO_2 vào trong nền SiO_2 nhằm thu được vật liệu có tính chất quang phi tuyến cao và tạo mạch dẫn sóng ứng dụng trong photonic. Trước hết, chúng tôi thực hiện việc chế tạo vật liệu SiO_2, là vật liệu có độ tinh khiết, đồng đều cao và môi trường tổng hợp vật liệu ở nhiệt độ thấp rất dễ dàng điều khiển được các thành phần trong quá trình chế tạo vật liệu. Cụ thể là chúng ta có thể pha tạp vào trong nền SiO_2 với một nồng độ pha tạp khá lớn nhưng vẫn đảm bảo tính trong suốt của vật liệu nền.

Tiếp theo đó, sản phẩm vật liệu khối SiO_2-SnO_2 thu được có độ trong suốt và đồng nhất cao là yêu cầu cần đạt được. Kết quả cho thấy phổ hấp thụ của vật liệu khối SiO_2-SnO_2 có sự dịch chuyển bờ hấp thụ về bước sóng dài khi tỷ lệ phần trăm thành phần pha tạp tăng. Điều này rất phù hợp với lý thuyết về hiệu ứng suy giảm cặp điện tử lỗ trống trong hạt nano bán dẫn dựa vào phương trình của Kayanuma[2].

2. Thực nghiệm chế tạo vật liệu

2.1. Vật liệu

Dung dịch sol được điều chế từ những hóa chất cơ bản: TOES (Tetraethoxysilane), Tin (II)chloride dihydrate, DMF(Dimethylformamide), rượu êtylic C_2H_5OH, axit clohydric (MERK, Đức).

2.2. Chuẩn bị dung dịch Sol SiO_2

Dung dịch SiO_2 được chuẩn bị theo hướng alkoxide của phương pháp Sol-Gel. Tiền chất silic là TOES (Tetraethoxysilane), dung môi của quá trình chế tạo C_2H_5OH và DMF được sử dụng như là chất sấy khô để tạo gel khối. Sơ đồ tiến hành tổng hợp dung dịch sol SiO_2 được trình bày cụ thể như sơ đồ 1. Dung dịch TOES-DMF trộn với C_2H_5OH theo tỷ lệ 1:1:2, TOES được thủy phân ở nhiệt độ phòng với sự trộn lẫn dung dịch C_2H_5OH và H_2O (gồm 0.15 M HCl) với tỷ lệ 1:1. Sau khi khuấy 1 giờ, dung dịch đồng nhất và cho dung dịch C_2H_5OH và H_2O (gồm 0.15 M HCl) với tỷ lệ 1:4 để tiếp tục quá trình thủy phân TOES. Khuấy 1 giờ nữa, dung dịch sau cùng chiết vào các lọ bi nhỏ đường kính 2,5 cm, đậy kín nắp và giữ 2 tuần để tạo hình vật liệu.

2.3.Qui trình tổng hợp dung dịch sol x%SnO_2-(100-x)%SiO_2

Vật liệu x%SnO_2-(100-x)%SiO_2 chế tạo theo hướng sol gel thông qua các chất ban đầu tạo SiO2 và SnO_2 là TOES và $SnCl2.2H_2O$. Dung dịch TOES-DMF trộn chung với C_2H_5OH theo tỷ lệ 1:1:2, TOES được thủy phân ở nhiệt độ phòng với sự trộn lẫn dung dịch C_2H_5OH và H_2O (gồm 0.15 M HCl) với tỷ lệ 1:1. Sau khi khuấy 1 giờ, nhỏ giọt dung dịch $SnCl2.2H_2O$ hòa tan trong 1 mol C_2H_5OH theo tỷ lệ của qui trình vào dung dịch ban đầu và khuấy 1 giờ cho dung dịch đồng nhất. Tiếp tục cho thêm dung dịch C_2H_5OH và H_2O (gồm 0.15 M HCl) với tỷ lệ 1:4 để hoàn thành quá trình thủy phân TOES[3]. Khuấy 1 giờ nữa, dung dịch sau cùng được chiết vào các lọ bi nhỏ đường kính 2.5 cm, đậy kín nắp và giữ 2 tuần để tạo hình vật liệu.

2.4. Quá trình gel hóa, sấy và xử lý nhiệt

Các mẫu sau khi ủ 2 tuần ở nhiệt độ phòng, gel ướt được ủ nhiệt độ 40^0C để thành gel và tăng nhẹ nhiệt độ từ 40 tới 60^0C giữ 2 ngày. Tăng nhẹ nhiệt độ từ 60 tới 80^0C giữ 2 ngày tăng nhẹ nhiệt độ từ 80 tới 150^0 C giữ 1 ngày để sấy khô gel[4].

Các gel được sấy khô nung với tốc độ nhiệt 60^0C/giờ lên đến 300^0C, 500^0C và 700^0C giữ 2 giờ. Quá trình xử lý nhiệt của vật liệu xảy ra trong không khí[5].

Để phân tích cấu trúc vật liệu khối SiO_2 và vật liệu khối xSnO_2–(100-x)SiO_2, chúng tôi sử dụng máy quang phổ Micro-Raman với bước sóng nguồn laser kích thích là 632.81nm đặt tại PTN. Công nghệ Nano, Đại học Quốc gia TP.HCM. Phổ quang học của vật liệu được tiến hành khảo sát bằng máy Jasco UV-Vis 530 tại PTN.Vật liệu Kỹ thuật Cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.

Bảng 1: Kết quả khảo sát tỷ lệ mol khác nhau của các chất.

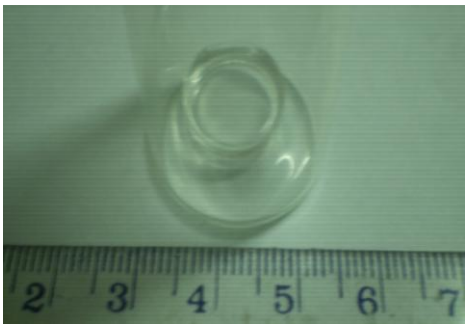
TOES	C_2H_5OH	H_2O	DMF	HCl (37%)	Kết quả (số mẫu không bể)		
					Sấy 150^0C	Nung 300^0C	Nung 500^0C
1	2	**5**	1	0.01	4/5	3/5	
1	2	8	1	0.01	4/5	1/5	
1	2	10	1	0.01	5/5	0	
1	2	12	1	0.01	5/5	0	
1	2	5	1	0.01	4/5	3/5	nứt
1	**4**	**5**	**1**	**0.01**	**4/5**	**4/5**	**4/5**
1	6	5	1	0.01	2/5	1/5	vỡ
1	8	5	1	0.01	1/5	1/5	vỡ

3. Kết quả và bàn luận

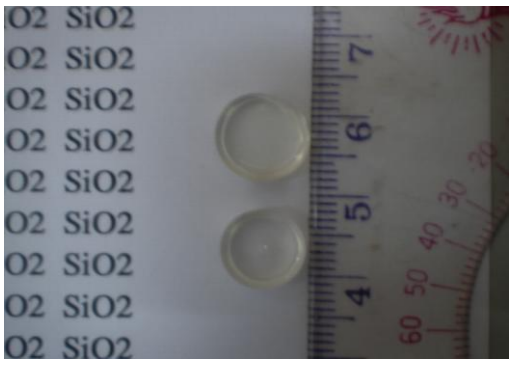
3.1. Đặc tính vật lý của vật liệu SiO_2 theo nhiệt độ

Với tỉ lệ mol sau khi khảo sát TOES:C_2H_5OH:H_2O:DMF:HCl = 1:4:5:1:001 sau khi khuấy xong theo quy trình trên, dung dịch được định hình sau 4 ngày ở nhiệt độ phòng.

Vật liệu SiO_2 sau khi được định hình, sấy khô và nung ở các nhiệt độ khác nhau cho thấy có sự thay đổi về khối lượng và thể tích. Ở nhiệt độ 80^0C, độ co của vật liệu rất lớn, phần lớn do sự bay hơi của dung môi: H_2O và C_2H_5OH. Trong khi đó, ở nhiệt độ 300^0C, độ co ít hơn và các thành phần hữu cơ cũng như nhóm -OH cháy do



Hình 1: Mẫu khối SiO_2 ở nhiệt độ 80^0C



Hình 2: Mẫu khối SiO_2 ở 500^0C và 700^0C

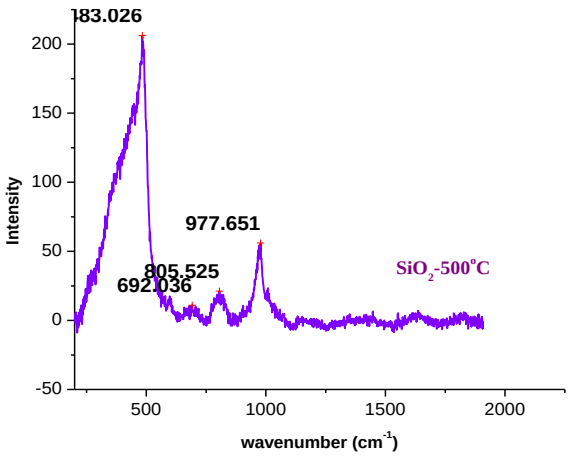
Hình 3: Mẫu khối SiO_2 ở nhiệt độ 300 ^{o}C

vậy vật liệu chuyển sang màu đen. Ở nhiệt độ trên 500^0C, mẫu dần dần trở nên trong suốt do các thành phần hữu cơ đã cháy hết và bay ra khỏi mẫu. Đây là giai đoạn các nhóm -OH giảm rất nhiều để hình thành các liên kết của Si-O. Điều này thể hiện rõ qua các phổ Raman (Hình 1,2,3).

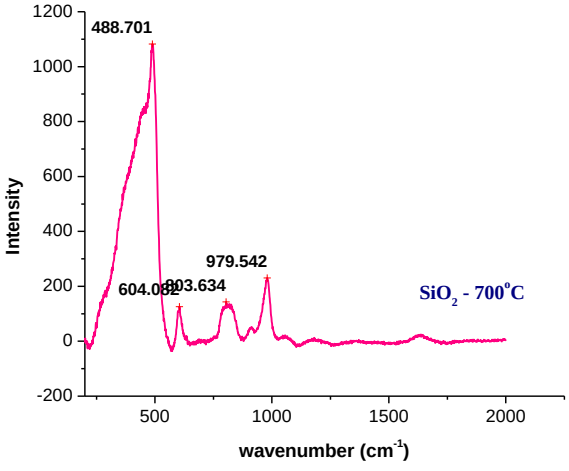
3.2. Phổ Raman của vật liệu SiO_2

Phổ Raman của vật liệu khối SiO_2 đã xử lý nhiệt các nhiệt độ khác nhau thể hiện qua các hình: 4,5 và các vùng phổ Raman thu được thể hiện qua bảng 1.

Qua các hình trên, ta có thể thấy rõ sự ảnh hưởng nhiệt độ. Cụ thể các mẫu ở nhiệt độ 700^0C, cường độ hấp thụ ứng với các tần số dao động của vùng gốc tự do -OH không còn xuất hiện. Chỉ



Hình 4: Phổ Raman của mẫu SiO_2 ở nhiệt độ 500^0C



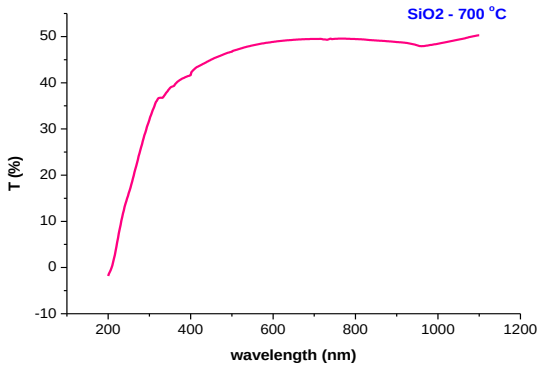
Hình 5: Phổ Raman của mẫu SiO_2 ở nhiệt độ 700^0C

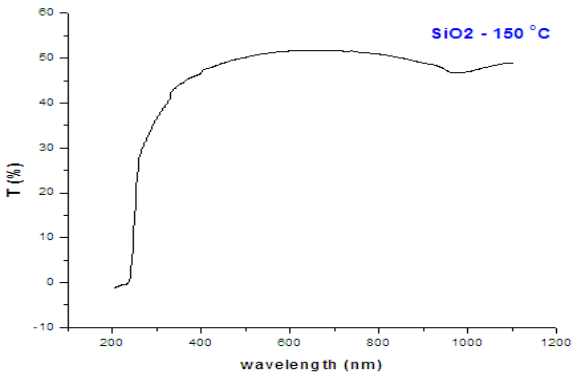
còn xuất hiện dao động 977.651 cm^{-1} của Si-OH trên bề mặt vật liệu do quá trình hấp thụ H_2O trong thời gian hạ nhiệt độ trong quá trình nung mẫu về nhiệt độ phòng và thời gian chờ đo mẫu. Thêm vào đó, khi nhiệt độ tăng có sự dịch chuyển peak về phía tần số thấp do tăng tính trật tự của cấu trúc vật liệu so với xuất hiện tần số dao động góc O-Si-O của mạch vòng rất đặc trưng cho tạo vật liệu khối SiO_2.

3.3. Phổ truyền qua UV/Vis của vật liệu khối SiO_2

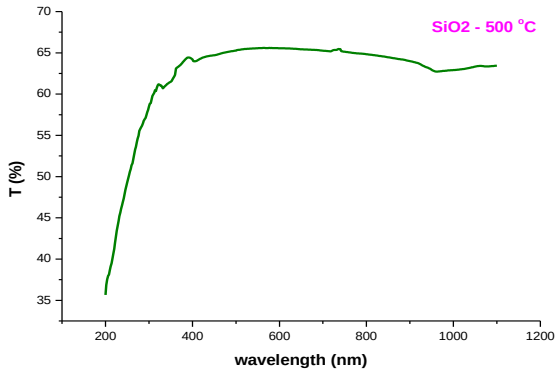
Kết quả phổ truyền qua của vật liệu khối SiO_2 ở nhiệt độ 150^0C, 500^0C và 700^0C được biểu diễn ở hình 6 và 7, cho thấy độ truyền qua của vật liệu khối SiO_2 trong vùng khả kiến khoảng 50÷65%.Sở dĩ độ truyền qua của vật liệu thấp là do:

- Sự tán xạ của ánh sáng do bề mặt mẫu không phẳng (mẫu sau khi nung chưa được xử lý bề mặt).
- Độ dày của mẫu lớn (4-5 mm).





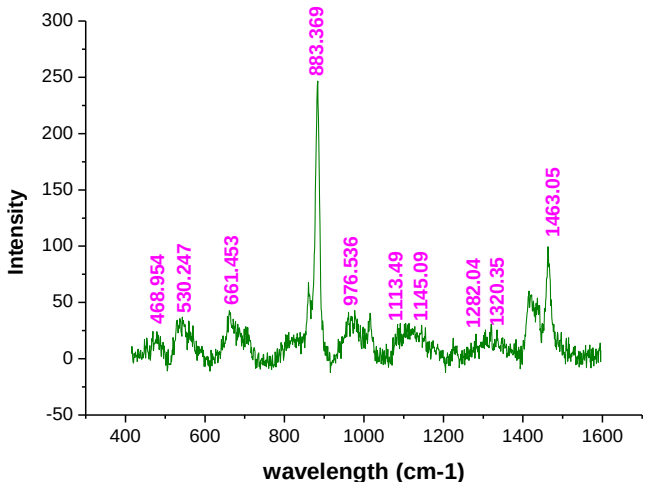
Hình 6: Phổ truyền qua của mẫu SiO_2 ở 150 ^{0}C



Hình 7: Phổ truyền qua của mẫu SiO_2 ở 500 ^{0}C

3.4. Phổ Raman của vật liệu khối 7%SnO_2 – 93%SiO_2

Với vật liệu khối 7%SnO_2-93%SiO_2 ở 150^0C có tất cả các dao động với cường độ peak dao động có trong vật liệu đều có cường độ rất thấp. So với SiO_2 nhiệt độ 500^0C và 700^0C, ở nhiệt độ này vật liệu không có các peak dao động vòng 3, 4 của O-Si-O (692.036 cm^{-1}) và dao động biến dạng Si-O-Si (805.525 cm^{-1}) chỉ xuất hiện dao động O-Si-O (468.954 cm^{-1}) của mạch vòng nhưng với cường độ rất thấp. Ở nhiệt độ 150^0C, các chất hữu cơ chưa cháy và thoát ra khỏi thể hiện qua dao động nối đôi $=CH_2$ (883.639 cm^{-1})[5] đồng thời còn thêm các peak dao động kéo bất đối xứng Si–O–Si (1113.49 cm^{-1}, 1145.09 cm^{-1}) và peak dao động đơn Si–O (1320.35 cm^{-1}, 1320.35 cm^{-1}). Khi pha tap $SnCl_2.2H_2O$, ở nhiệt độ này đã hình thành được liên kết thông qua dao động O–Sn–O (530.247 cm^{-1} và 661.453 cm^{-1}) cho thấy trong nền SiO_2



Hình 8: Phổ Raman: 7%SnO_2-93%SiO_2 ở 150^0C

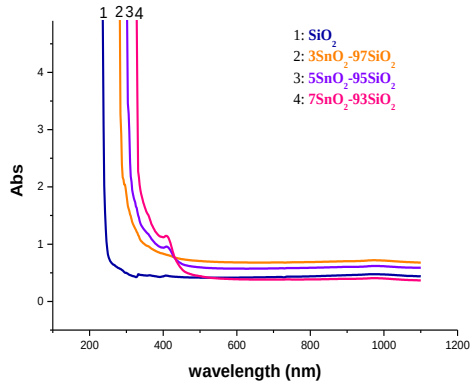
đã có mặt của SnO_2, điều này cho thấy rõ ràng hơn khi chúng ta khảo sát phổ hấp thụ của vật liệu.

Dựa vào hình phổ hấp thụ của vật liệu $xSnO_2$–$(100-x)SiO_2$ đã xử lý nhiệt ở 150^0C qua 2 ngày trong không khí cho ta thấy bờ hấp thụ dịch chuyển về phía bờ năng lượng thấp khi nồng độ % x pha tạp SnO_2 tăng. Trong khi vật liệu khối SnO_2 trong tự nhiên có giá trị độ rộng vùng cấm khoảng từ 3.59 eV[14]. Hơn thế nữa, thông qua phổ dao động Raman cho thấy sự hiện diện các liên kết của O–Sn–O (530.247 cm^{-1} và 661.453 cm^{-1}) cho thấy trong nền SiO_2 đã có các hạt bán dẫn SnO_2. Dựa theo phương trình của Kayanuma, phương trình chỉ dẫn ra hiệu ứng suy giảm cặp electron lỗ trống trong hạt bán dẫn, phổ hấp thụ có sự dịch chuyển bờ hấp thụ về bước sóng dài khi tỷ lệ phần trăm thành phần pha tạp tăng.

Bảng 2 : Bảng tương quan giữa các dao động và số sóng

$7\%SnO_2$-$93\%SiO_2$	SiO_2		Dao động
Sấy 150^0C	Nung 500^0C	Nung 700^0C	
469 cm^{-1}	483 cm^{-1}	489 cm^{-1}	Dao động góc O-Si-O của mạch vòng[10]
	692 cm^{-1}	604 cm^{-1}	Dao động vòng 3, 4 của O-Si-O
	805 cm^{-1}	803 cm^{-1}	
976 cm^{-1}	978 cm^{-1}	979 cm^{-1}	Dao động hóa trị Si-OH trên bề mặt.
530 cm^{-1}			Dao động O–Sn–O[11]
661 cm^{-1}			Dao động O–Sn–O
884 cm^{-1}			Dao động nối đôi $=CH_2$[12]
1113 cm^{-1}			Dao động kéo bất đối xứng Si–O–Si
1145 cm^{-1}			Dao động kéo bất đối xứng Si–O–Si
1282 cm^{-1}			Dao động đơn Si–O[13]
1320 cm^{-1}			Dao động đơn Si–O
1463 cm^{-1}			Dao động nối ba ≡ CH.

3.5. Phổ hấp thụ UV/Vis của vật liệu khối $xSnO_2$–$(100-x)SiO_2$



Hình 9: Phổ hấp thụ mẫu SiO_2 và các mẫu $xSnO_2$–$(100-x)SiO_2$ ở 150^0C

Bảng 3: Độ rộng vùng cấm với các thành phần SnO_2 khác nhau.B

$xSnO_2$-$(100-x)SiO_2$	**0**	**3**	**5**	**7**
E_g (eV)	5.17	4.38	3.97	3.75

Dựa vào hình phổ hấp thụ của vật liệu $xSnO_2$–$(100-x)SiO_2$ đã xử lý nhiệt ở 150^0C qua 2 ngày trong không khí cho ta thấy bờ hấp thụ dịch chuyển về phía bờ năng lượng thấp khi nồng độ % x pha tạp SnO_2 tăng. Trong khi vật liệu khối SnO_2 trong tự nhiên có giá trị độ rộng vùng cấm khoảng từ 3.59 eV[14]. Hơn thế nữa, thông qua phổ dao động Raman cho thấy sự hiện diện các liên kết của O–Sn–O (530.247 cm^{-1} và 661.453 cm^{-1}) cho thấy trong nền SiO_2 đã có các hạt bán dẫn SnO_2. Dựa theo phương trình của Kayanuma, phương trình chỉ dẫn ra hiệu ứng suy giảm cặp electron lỗ trống trong hạt bán dẫn, phổ hấp thụ có sự dịch chuyển bờ hấp thụ về bước sóng dài khi tỷ lệ phần trăm thành phần pha tạp tăng.

4. Kết luận

Trong công trình này, chúng tôi đã tiến hành tổng hợp vật liệu khối SiO_2 và vật liệu khối $xSnO_2$–$(100-x)SiO_2$ bằng phương pháp sol-gel từ precursor TOES và $SnCl_2.2H_2O$.

Từ kết quả và phân tích phổ Raman, truyền qua và hấp thụ của mẫu, chúng tôi thu được các kết quả sau:

1. Đưa ra qui trình chế tạo vật liệu khối SiO_2 theo tỷ lệ mol giữa các chất TOES:C_2H_5OH:H_2O:DMF:HCl=1:4:5:1:0.01, sản phẩm khối SiO_2 tổng hợp được có độ tinh khiết cao và độ truyền qua của vật liệu trong vùng khả kiến là từ 50 - 60 %.
2. Đồng thời, bước đầu đưa ra được qui trình tổng hợp vật liệu khối $xSnO_2$–$(100-x)SiO_2$. Đồng thời cho thấy, khi thành phần pha tạp SnO_2 trong nền SiO_2 tăng từ $0 \div 7\%$ thì độ rộng cùng cấm E_g của vật liệu giảm.

Cám ơn: *Nhóm tác giả chân thành cảm ơn CN. Phạm Duy Phong và ThS. Lê Thụy Thanh Giang công tác tại Phòng thí nghiệm Vật liệu Kỹ thuật cao - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên TP. HCM đã giúp đỡ chúng tôi trong quá trình nung mẫu và đo phổ hấp thụ cũng phổ truyền qua UV/Vis.*

Tài liệu tham khảo

1. Lâm Quang Vinh , *Chế tạo và nghiên cứu tính chất tính chất quang của màng mỏng TiO_2 pha tạp nano bán dẫn CdS ứng dụng trong photonic*, Đề tài cấp bộ.
1. Tomokatsu Hayakawa, Masayuki Nogami, *High luminescence quantum efficiency of Eu–doped SnO_2–SiO_2 glasses crystals due to excitation energy transfer from nano-sized SnO_2,* Science and Technology of Advanced Materials 6 (2005) 66–70.
2. Tomokatsu Hayakawa, Takehiro Enomoto, and Masayuki Nogami, *Nanocrystalline SnO_2 particles and twofold-coordinated Sn defect centers in sol-gel-derived SnO_2 - SiO_2 glasses*, J. Mater. Res., Vol. 17, No. 6, Jun 2002.
3. S. Fujihara, T. Kato, T. Kimura, *Influence of solution composition on the formation of SiO2/LaF3 composites in the sol-gel process*, Journal of materials science (2000) 2763–2767.
4. Te-Yu Wei, Shih-Yuan Lu, Yu-Cheng Chang, *Rich photoluminescence emission of SnO2–SiO2 composite aerogels prepared with a co-fed precursor sol–gel process*, Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers 38 (2007) 477–481.
5. Te-Yu Wei, Shih-Yuan Lu, Yu-Cheng Chang, *Rich photoluminescence emission of SnO2–SiO2 composite aerogels prepared with a co-fed precursor sol–gel process*, Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers 38 (2007) 477–481.
6. I.K. Battisha, H.H. Afify, *Structural and Photoluminescence Behaviors of Nano-Structure Thin Film and Bulk Silica Gel Derived Glasses*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 25, 5–15, 2002.
7. O. Majerus, L. Cormier, D.R. Neuville, L. Galoisy, G. Calas, *The structure of SiO2–GeO2 glasses: A spectroscopic study*, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 2004–2009
8. [9] K. Dahamouche, C. Bovier, J Dumas, J. Serughetti, *Densification of acid catalysed silica xerogels*, Journal of materials science 30(1995) 4149-4151.
9. I.K. Battisha and H.H Afify, *Structural and Photoluminescence Behaviors of Nano-Structure Thin Film and Bulk Silica Gel Derived Glasses*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 25, 5–15, 2002.
10. William S. Cardoso, Maria Suzana P. Francisco, Alzira M.S. Lucho, Yoshitaka Gushikem, *Synthesis and acidic properties of the SiO2/SnO2 mixed oxides obtained by the sol–gel process. Evaluation of immobilized copper hexacyanoferrate as an electrochemical probe*, Solid State Ionics 167 (2004) 165–173.
11. Nguyễn Văn Đến, *Các phương pháp nghiên cứu bằng Quang phổ hồng ngoại*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP.HCM, (2002).
12. M. Langlet and C. Vautey, *Elaboration at 80±C of SiO2 Layers Deposited by Aerosol-Gel Process*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 13, 743–747 (1998).
13. J. Robertson, J. Phys. C: Solid State Phys. 12, 4767 (1979).

ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ TẠP ANTIMONY LÊN CÁC TÍNH CHẤT QUANG VÀ ĐIỆN CỦA MÀNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT SnO_2: Sb

Lê Văn Ngọc [a], Nguyễn Đức Thịnh [a], Nguyễn Thị Kim Thẩn [a], Trần Tuấn [a], Huỳnh Thành Đạt [b]

[a)] Khoa Vật Lí, Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, Tp. Hồ Chí Minh.
[b)] Đại Học Quốc Gia Thành Phố Hồ Chí Minh.

Tóm tắt: Màng SnO_2: Sb chế tạo bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron dc từ bia hợp kim Sn:Sb trong môi trường hỗn hợp khí Ar + O_2. Các bia hợp kim có tỉ lệ phần trăm antimony theo khối lượng lần lược là 4%, 5%, 6%, 8% và 10%. Trong quá trình tạo màng đế được giữ ở nhiệt độ không đổi, và trong các lần tạo màng khác nhau thì nhiệt độ đế thay đổi từ nhiệt độ phòng đến 400^0C. Cấu trúc và tính chất điện của màng được khảo sát tương ứng bằng giản đồ XRD và phương pháp đo Hall. Bên cạnh đó một số tính chất về quang cũng được khảo sát.

Từ khoá: *SnO_2, Sb, điện trở suất, nồng độ hạt tải, độ linh động.*

1. Mở đầu

Nhiều công trình nghiên cứu cho thấy màng SnO_2: Sb có điện trở suất thấp ~ 10^{-3} Ωcm và có độ truyền qua cao trong vùng khả kiến ~ 80% [2]. Bên cạnh đó màng SnO_2:Sb lại có tính phản xạ cao trong vùng hồng ngoại, độ bền cơ học và hoá học cao, đặc biệt là rất bền với môi trường, và dễ chế tạo [2]. Vì những ưu điểm này màng SnO_2:Sb đã và đang được nhiều phòng thí nghiệm trong và ngoài nước triển khai nghiên cứu, với hi vọng trong tương lai có thể sử dụng màng này thay thế phần nào cho màng ITO, FTO đóng vai trò làm điện cực dẫn điện trong suốt trong các thiết bị quang điện tử.

Trong công trình này màng SnO_2: Sb được tạo ra bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron dc trong hỗn hợp khí (Ar + O_2) từ bia hợp kim Sn:Sb. Phương pháp tạo màng này có

Nhiều ưu điểm nổi bậc, chúng ta có thể điều chỉnh dễ dàng hợp thức của màng bằng cách thay đổi tỉ lệ áp suất riêng phần O_2: Ar trong hỗn hợp khí phản ứng, hoặc thay đổi công suất phún, … và màng tạo ra có độ đồng đều cao, có khả năng triển khai cho màng có diện tích lớn [1]. Từ những màng đã tạo được chúng tôi sẽ tiến hành khảo sát các đặc trưng của màng theo các điều kiện tạo chế tạo, đi sâu nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ pha tạp lên tính chất quang và tính chất điện.

2. Thực nghiệm

Để tạo ra màng SnO_2:Sb, chúng tôi sử dụng bia hợp kim Sn:Sb có đường kính 90 cm, được nấu luyện từ kim loại thiết và antimon có độ tinh khiết là 99.95%. Các bia có nồng độ tạp antimon theo khối lượng lần lượt là 4%, 5%, 6%, 8% và 10%.

Hệ phún xạ được hút bằng bơm khuếch tán, có chân không ban đầu là 10^{-4} torr. Khí Ar và O_2 sử dụng trong quá trình phún xạ có độ tinh khiết là 99.999%.

Đế dùng tạo màng là loại thuỷ tinh chịu được nhiệt độ cao. Trong quá trình tạo màng nhiệt độ đế được giữ ở một nhiệt độ không đổi, có khoảng dao động ±15 ^{o}C.

Độ dày của màng được đo bằng thiết bị stylus, tính chất điện được đo bằng phương pháp bốn mũi dò và hiệu ứng Hall. Tính chất quang được xác định bằng thông qua phổ UV – Vis. Cấu trúc tinh thể của màng được khảo sát bằng giản đồ nhiễu xạ tia X.

3. Kết quả và bàn luận

Từ bảng 1 ta thấy rằng điện trở suất của màng SnO_2: Sb giảm một bậc (~ 10 lần) so với màng SnO_2 không pha tạp. Điều này là do các cation Sb^{5+} và Sn^{4+} có bán kính ion gần bằng nhau (0.71 A^0 và 0.65 A^0) [6], nên các cation Sb^{5+} dễ dàng chèn vào nút mạng thay thế cho cation Sn^{4+}. Khi vào được mạng, các cation Sb^{5+} này làm tăng mức donor lên 35 meV ở đáy vùng dẫn [5;6], kết quả là tăng cường tính dẫn điện của màng pha tạp.

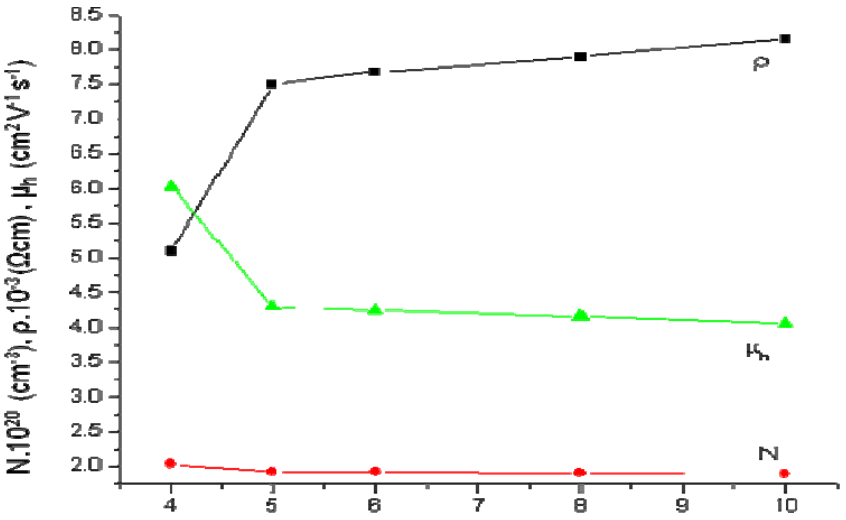
Bảng 1: Điện trở suất, nồng độ hạt tải và độ linh động của các mẫu theo nồng độ tạp được tạo màng ở nhiệt độ lắng đọng 300^0C

Nồng độ Sb (%)	Điện trở suất(Ωcm)	Nồng độ hạt tải N (cm^{-3})	Độ linh động μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)
0	12.10^{-2}		
4	$4,8.10^{-3}$	$2,03.10^{20}$	6,03
5	$7,5.10^{-3}$	$1,92.10^{20}$	4,3
6	$7,8.10^{-3}$	$1,92.10^{20}$	4,24
8	$7,85.10^{-3}$	$1.,9.10^{20}$	4,16
10	$8,16.10^{-3}$	$1,89.10^{20}$	4,05

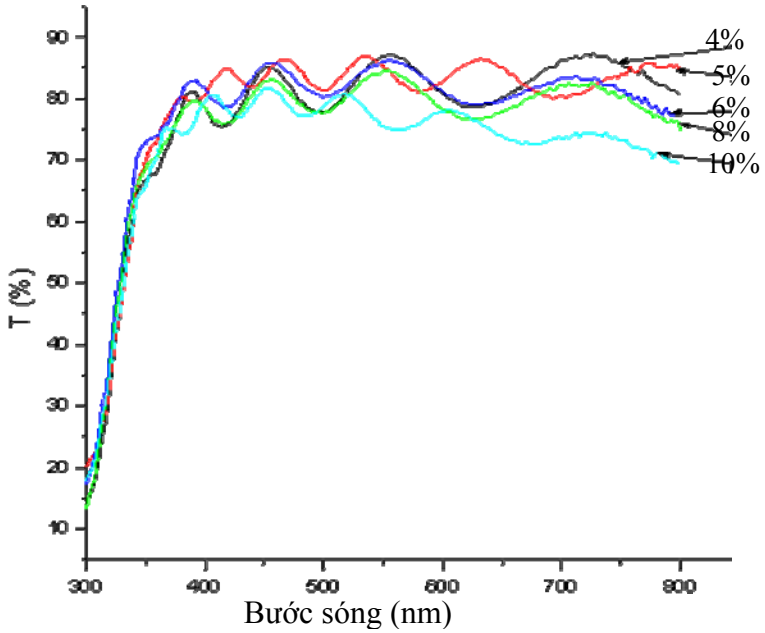
Đối với các mẫu pha tạp, khi nồng độ pha tạp Sb tăng trên 4% điện trở suất của màng tăng. Theo [5], nồng độ tạp vượt giá trị ngưỡng điện trở suất của màng sẽ tăng. Trường hợp pha tạp antimon, do nguyên tố này có hai trạng thái ion với oxi (Sb^{5+} và Sb^{3+}),nên khi nồng độ pha tạp giá trị ngưỡng Sb^{5+} chuyển thành Sb^{3+}. Các cation Sb^{3+} này đóng vai trò là tâm acceptor, tạo ra các lỗ trống bắt điện tử làm giảm độ dẫn điện của màng [6].

Theo nhiều tài liệu nghiên cứu [4; 5; 6], giá trị ngưỡng của tạp antimon khoảng 5% - 7%.Trong công trình này điện trở suất của màng tăng khi nồng độ tạp antimon ở bia hợp kim Sn:Sb lớn hơn 4% khác [4; 5; 6], từ đó suy ra nồng độ tạp của màng có thể khác với nồng độ tạp của bia. Do những định hướng ban đầu chưa được chuẩn xác nên công trình này chưa tìm ra giá trị ngưỡng của nồng độ pha tạp.

Khi nồng độ pha tạp chuyển từ giá trị 4% lên 5%, nồng độ hạt tải giảm từ 2.03 10^{20} cm^{-3} xuống 1.92. 10^{20} cm^{-3} giảm không nhiều, độ linh động giảm từ 6.03 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ xuống 4.3 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ tương đối giảm đáng kể, điện trở suất tăng từ $4.8.10^{-3}$ Ωcm lên 7.8. 10^{-3} Ωcm. Vậy điện trở suất tăng chủ là do giảm độ linh động của hạt tải, vì khi tăng lượng tạp antimon qua giá trị ngưỡng sẽ làm giảm thế năng biên hạt và tăng tán xạ biên, kết quả là giảm độ linh động của điện tử và tăng điện trở suất của màng [4].



Hình 1: Sự biến đổi của điện trở suất, nồng độ hạt tải theo nồng độ pha tạp



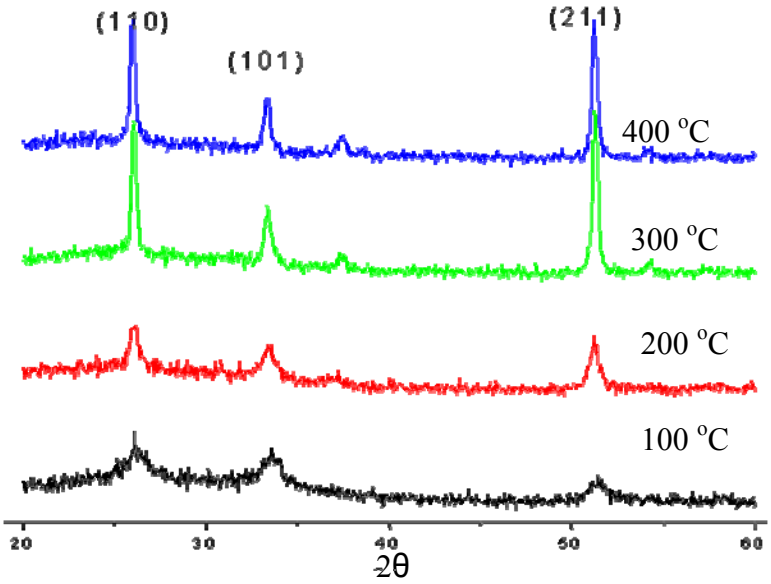
Hình 2: Phổ truyền qua của các mẫu pha tạp 4%, 5%, 6%, 8%,10%

Từ hình 2, ta thấy đối với màng có nồng độ pha tạp trên 8%, độ truyền qua của màng giảm, các đỉnh giao thoa thấp. Quan sát bằng mắt, màng có màu hơi xậm và ngã sang xám. Theo [6], khi nồng độ tạp vượt giá trị ngưỡng các cation Sb^{5+} ở biên hạt sẽ cảm ứng các điện tích bề mặt, tăng cường khả năng hấp thụ oxi ở bề mặt, tạo nên những đám Sb_2O_5 nằm rãi rác trong màng cũng có thể là tạo nên dạng dung dịch rắn Sb_2O_5 – SnO_2. Chính dung dịch rắn và những đám Sb_2O_5 làm giảm độ truyền qua và tăng hệ số hấp thụ của màng.

Tuy nhiên từ hình 2 ta khó phát hiện được sự thay đổi của độ hấp thụ vì màng của chúng ta không dày lắm. Nhưng khi quan sát bảng số liệu 2 ta thấy hệ số hấp thu tăng khi tăng nồng độ pha tạp, phù hợp với [4; 5; 6].

Nhìn vào giản đồ XRD ở hình 3, ta thấy màng tạo ra có cấu trúc đa tinh thể với ba mặt mạng ưu tiên (110), (101) và (211). Khi nhiệt độ tạo màng tăng cả ba mặt mạng cùng phát triển, trong đó mặt (211) là được ưu tiên hơn cả.

Đối với các mẫu được tạo màng từ bia hợp kim 4% Sb, nhiệt độ không ảnh hưởng nhiều đến tính chất quang của màng, các màng tạo ra đều có độ truyền qua cao trên 85%. Theo chiều tăng của nhiệt độ, nồng độ hạt tải và độ linh động đều tăng, dẫn đến điện trở suất giảm, điều này phù hợp với nhiều công trình nghiên cứu trước đây [2; 4; 5; 6].



Hình 3: Phổ XRD của các mẫu SnO_2:Sb 4% Sb theo nhiệt độ lắng động

Bảng 2: Hệ số hấp thu, chiết suất, năng lượng vùng cấm của các mẫu theo nồng độ tạp

Độ dày d (nm)	Hệ số hấp thu α	Chiết suất n	Năng lượng vùng cấm
400	$0,75.10^{-4}$	1,84	3,61
450	1.10^{-4}	1,88	3,64
470	$1,49.10^{-4}$	1,89	3,64
550	$2,18.10^{-4}$	1,82	3,7
530	$4,34.10^{-4}$	1,78	3,6

Nhiệt độ lắng động tăng từ 200^0C lên 300 ^{0}C, điện trở suất giảm từ 4.7 $.10^{-2}$ Ωcm xuống 5.1. 10^{-3} Ωcm, nồng độ hạt tải tăng từ 3. 10^{19} cm^{-3} lên 2.03. 10^{20} cm^{-3}, độ linh động tăng từ 4.4 cm^2V^{-1} s^{-1} lên 6 cm^2V^{-1} s^{-1}, ta thấy điện trở suất giảm đi một bậc, nồng độ hạt tải tăng lên một bậc. Dựa vào phổ XRD bước nhảy vọt này có thể được giải thích như sau. Khi nhiệt độ lắng động chuyển từ 200^0C lên 300^0C bậc tinh thể của màng tăng lên, màng chuyển sang trạng thái kết tinh tốt hơn [3; 4], đồng thời các cation Sb^{5+} được chèn vào mạng nhiều hơn, nồng độ mức donor tăng lên dẫn đến nồng độ hạt tải tăng lên đáng kể, làm giảm mạnh điện trở suất của màng [4].

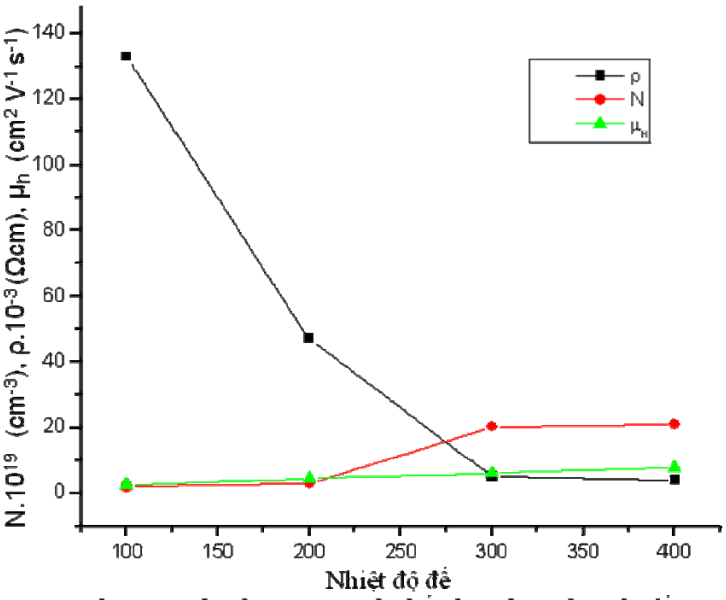
Qua bảng 2, ta thấy chiết suất và năng lượng vùng cấm của màng không phụ thuộc nhiều vào nồng độ pha tạp.

Đối với các mẫu được tạo màng từ bia hợp kim 4% Sb, nhiệt độ không ảnh hưởng nhiều đến tính chất quang của màng, các màng tạo ra đều có độ truyền qua cao trên 85%. Theo chiều tăng của nhiệt độ, nồng độ hạt tải và độ linh động đều tăng, dẫn đến điện trở suất giảm, điều này phù hợp với nhiều công trình nghiên cứu trước đây [2; 4; 5; 6].

Bảng 3: Điện trở suất, nồng độ hạt tải, độ linh động của các mẫu được tạo từ bia hợp kim 4% Sn theo các nhiệt độ lắng động khác nhau

Nhiệt độ đế (^oC)	Điện trở suất (cm)	Nồng độ hạt tải (cm^{-3})	Độ linh động ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)
100	$13,3.10^{-2}$	2.10^{19}	2.4
200	$4,7.10^{-2}$	3.10^{19}	4,4
300	$5,1.10^{-3}$	$2,03.10^{20}$	6
400	$3,9.10^{-3}$	$2,1.10^{20}$	7,63

Nhiệt độ lắng động tăng từ 200^0C lên 300^0C, điện trở suất giảm từ 4.7 $.10^{-2}$ Ωcm xuống 5.1. 10^{-3} Ωcm, nồng độ hạt tải tăng từ 3. 10^{19} cm^{-3} lên 2.03. 10^{20} cm^{-3}, độ linh động tăng từ 4.4 cm^2V^{-1} s^{-1} lên 6 cm^2V^{-1} s^{-1}, ta thấy điện trở suất giảm đi một bậc, nồng độ hạt tải tăng lên một bậc. Dựa vào phổ XRD bước nhảy vọt này có thể được giải thích như sau. Khi nhiệt độ lắng động chuyển từ 200^0C lên 300^0C bậc tinh thể của màng tăng lên, màng chuyển sang trạng thái kết tinh tốt hơn [3; 4], đồng thời các cation Sb^{5+} được chèn vào mạng nhiều hơn, nồng độ mức donor tăng lên dẫn đến nồng độ hạt tải tăng lên đáng kể, làm giảm mạnh điện trở suất của màng [4].



Hình 4 : Sự phụ thuộc của tính chất điện theo nhiệt độ đế

Hình 4: Sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên điện trở suất,nồng độ hạt tải và độ linh động của màng được tạo từ bia hợp kim 4% Sb

4. Kết luận

Trong công trình này chúng tôi đã tạo được các màng dẫn điện trong suốt SnO_2: Sb từ các bia hợp kim Sn: Sb có nồng tạp Sb trong bia lần lượt là 4%, 5%, 6%, 8% và 10%. Tạo được màng có điện trở suất thấp ~ 3.9. 10^{-3} Ωcm với độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến đạt 88%, ứng với màng được tạo từ bia hợp kim 4% Sb và nhiệt độ lắng động là 400^0C.

Qua công trình này có thể dự đoán rằng giá trị điện trở suất này còn có thể tiếp tục giảm vì khi nồng độ pha tạp trên 4% thì điện trở suất của màng tăng, và nhiệt độ lắng động tăng thì điện trở suất vẫn đang tiếp tục giảm. Ứng với điều kiện tạo màng đã được tiến hành thì điện trở suất của màng sẽ đạt giá trị tối ưu khi nồng độ pha tạp của bia nhỏ hơn 4% và nhiệt độ lắng động lớn hơn 400^0C.

Tài liệu tham khảo

1 Lê Văn Ngọc, *Báo cáo chuyên đề III*, chương trình nghiên cứu sinh, Vật lí Quang học – Quang phổ, Trường ĐH KHTN Tp. HCM. (2008).

2 Phạm Thị Hiền, *Chế tạo màng SnO_2 và SnO_2:Sb làm điện cực trong suốt bằng phương pháp phún xạ magnetron dc*, Luận văn Thạc sỹ Vật lí Quang học, Trường ĐH KHTN Tp. HCM, (2008).

3 Nguyễn Thị Kim Thắn, *Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ pha tạp antimony và nhiệt độ đế lên tính chất màng dẫn điện trong suốtSnO_2:Sb*, Luận văn Cử nhân Vật lí Ứng dụng, Trường ĐH KHTN Tp. HCM, (2008).

4 H L Hartnagel, A L Dawar, A K Jain, C Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin films*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, (1995).

5 K L Chopra, S Major and D K Pandya, *Transparet conductors – A status review*, Thin solid films, 102, (1983).

6 Terho Kololuoma, *Preparation of multifunctional coating materials and their applications*, VTT publications 499, Expoo 2003.

SO SÁNH CÁC TÍNH CHẤT CỦA MÀNG MỎNG Al_2O_3 ĐƯỢC TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON RF VÀ SOL – GEL

Giang văn Phúc [a] , Lê Vũ Tuấn Hùng [b], Ngô Thị Kim Hòa[b], Trần Thị Khánh Chi[b], Lâm Quang Vinh[b], Lê Văn Hiếu[b], Huỳnh Thành Đạt[b]

[a)] Đại Học An Giang, An Giang
[b)] Đại Học KHTN, Đại Học Quốc Gia Tp HCM

Tóm tắt: Nhôm ôxít thường được chế tạo dùng cho mục đích xúc tác dưới dạng gốm sứ xốp. Nó cũng có thể được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron rf hoặc phương pháp sol–gel. Mục tiêu của công trình này nhằm so sánh các đặc trưng của Al_2O_3 trên điều chế từ hai phương pháp đã nêu để có thể sử dụng chúng vào các mục đích khác nhau. Việc nghiên cứu được tiến hành trên các phép đo quang phổ và ảnh chụp AFM. Các kết quả nghiên cứu bao gồm các so sánh về tính chất quang, cấu trúc, sự chuyển pha và hình thái bề mặt của mẫu.

Từ khóa: *Alumina, sol – gel process, RF magnetron sputtering.*

1. Mở đầu

Hợp chất Al_2O_3 được nghiên cứu nhiều vào các thập niên 50 – 60 và ít được quan tâm trong thời gian tiếp theo. Gần đây, kể từ năm 2000, hợp chất này bắt đầu được quan tâm nhiều và số lượng nghiên cứu ở phạm vi nano tăng cao, nhất là từ năm 2005. Xem các công bố về Al_2O_3, đa số các bài báo đều nghiên cứu Al_2O_3 điều chế ở dạng khối rắn hoặc dạng hạt nano, rất ít công bố thông tin về dạng màng mỏng.

Màng Al_2O_3 (corundum, alumina) được quan tâm nghiên cứu bởi các ứng dụng hết sức hữu ích của nó. Tiêu biểu như lớp phủ cách điện vừa chịu tác động cơ học vừa chịu tác động hóa học cho các cảm biến dấu vân tay đang và sẽ được ứng dụng rộng rãi. Do vậy Al_2O_3 đáng được quan tâm nghiên cứu. Để tạo màng có nhiều phương pháp như phún xạ phản ứng, lắng đọng từ phún xạ bằng chùm laser (PLD), ngưng tụ dung dịch (sol gel),… trong đó, kỹ thuật phún xạ và sol–gel được áp dụng rộng rãi nhờ vào khả năng tạo được rất nhiều loại màng. Đặc biệt là tạo màng rắn Al_2O_3.

Bài viết này trình bày về công nghệ chế tạo màng alumina bằng phương pháp phún xạ magnetron rf và Sol–gel. Qua đó, so sánh các đặc trưng của màng mỏng Al_2O_3 chế tạo bằng cả hai phương pháp trên để có thể định hướng chọn lựa trong các ứng dụng tiếp theo. Cả hai loại màng đều được chế tạo ở trường Đại học Khoa học Tự nhiên thành phố Hồ Chí Minh. Vật liệu đế được chọn là đế thủy tinh và Si, nhằm có thể đo đạc được sản phẩm bằng cả phương pháp truyền qua khả kiến tử ngoại (đế thủy tinh) và hấp thụ hồng ngoại (đế Si). Nghiên cứu chuyển pha được thực hiện trên đế Si bằng phương pháp ủ nhiệt trong dãy nhiệt từ 500^0C đến 1200^0C.

Để khảo sát màng, các phương pháp được sử dụng là phổ dao động và giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định thành phần, cấu trúc tinh thể của màng Al_2O_3 qua mỗi giai đoạn chuyển pha và khảo sát hình thái bề mặt của nó bằng ảnh chụp AFM. Phổ hồng ngoại được đo ở phòng thí nghiệm kỹ thuật cao trường Đại học Khoa học Tự nhiên thành phố Hồ Chí Minh. Giản đồ XRD được đo ở Viện Hóa Dầu Việt Nam thành phố Hồ Chí Minh và ảnh AFM được chụp ở Phòng thí nghiệm nano thuộc Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh.

2. Thực nghiệm

Tạo màng bằng phương pháp phún xạ magnetron rf

Hệ phún xạ được dùng là máy Univex 450. Màng Al_2O_3 được phún xạ từ bia nhôm kim loại. Điều kiện tiến hành được tính toán trước bằng phương pháp mô phỏng dùng thuật tóan Monte Carlo (MC) và mô hình được trình bày trong [2]. Theo đó, quá trình phún xạ tiến hành trong môi

trường khí làm việc Argon và khí phản ứng Oxygen với tỉ lệ O:Ar là 1:10. Công suất thay đổi trong khoảng từ 100 ÷ 250W, áp suất thay đổi trong khoảng 0.1 ÷ 0.5 Pa. Đế không gia nhiệt.

Bảng 1: Chiết suất màng thực hiện bằng phún xạ rf

Độ dày màng (± 30 nm)	Chiết suất trung bình (ở 550nm)
864 nm	1.69 ± 0.02
595 nm	1.67 ± 0.02
404 nm	1.66 ± 0.02

Bảng 2: Chiết suất màng Al_2O_3 với các phương pháp tạo màng khác nhau

Phương pháp	**Chiết suất ở 550 nm**	**Phương pháp**	**Chiết suất ở 550 nm**
Bốc bay	1.5	*Phún xạ phản ứng (trong bài viết này)*	*1.68*
Phún xạ chùm ion	1.65		
Hai chùm tia ion	1.62	Kỹ thuật FCVA	1.68 –1.69
Bốc bay phản ứng	1.63	Tạo khối *(Bulk)*	1.755 – 1.77

Màng tạo ra trên đế thủy tinh (microscope slide) của hãng Marielfeld có độ truyền qua rất cao cỡ 93%, chiết suất gần bằng chiết suất đế thủy tinh. Đây chính là ưu điểm quang học của màng trong các ứng dụng phủ lớp bảo vệ quang học cho các quang cụ chịu tác động cơ học, hóa học và nhất là các quang cụ hoạt động với bức xạ laser tử ngoại. Song song đó, màng cũng được phủ trên đế Silicon Wafer loại p (111) để đo phổ hấp thu hồng ngoại và phục vụ cho quá trình ủ nhiệt chuyển pha.

Sử dụng phổ truyền qua UV–VIS của màng thu được, xử lý bằng phần mềm *Jasco version 1.53.00* (hình 3), độ dày và chiết suất được tính theo lý thuyết Swanepoel bằng phương pháp giải tích số đồng thời có so sánh với kết quả tính được bằng phần mềm mô phỏng do nhóm nghiên cứu của chúng tôi biên soạn. Phần mềm này được soạn thảo trong môi trường Matlab 6.5 nhằm thiết lập phổ truyền qua UV–VIS lý thuyết rồi so sánh với ảnh phổ truyền qua thực nghiệm để giải đóan các tham số quang của màng (hình 9).

Kết quả cho thấy các mẫu có độ dày khác nhau thì có chiết suất khác nhau chút ít. Trong phạm vị độ dày nhỏ hơn 1000 nm, chiết suất có khuynh hướng tăng theo độ dày. Chiết suất trung bình của hầu hết các mẫu vào cỡ $n \approx 1.67$.

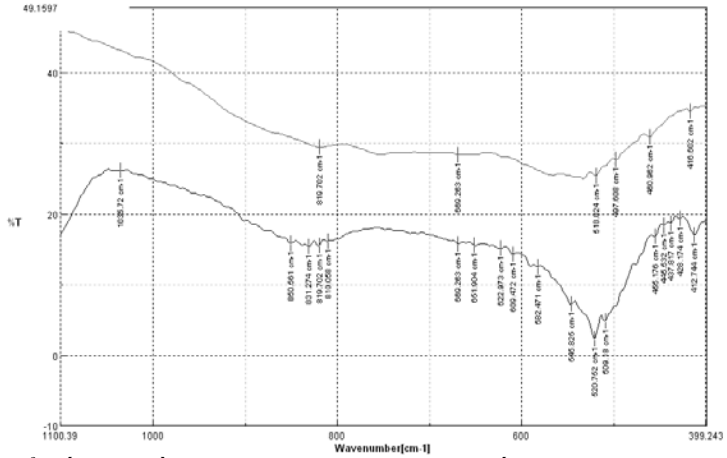
So sánh với chiết suất màng mỏng thực hiện với các phương pháp khác ta thấy có sự phù hợp tốt. Chiết suất màng cao hơn màng bốc bay phản ứng và thấp hơn các phương pháp *FCVA(Filtered Cathodic Vacuum Arc) Technique* và *Bulk* (bảng 2).

So sánh phổ hồng ngoại (hình 1) của Al_2O_3 dạng bột rắn đóng viên KBr có cấu trúc tinh thể α–Al_2O_3. và của màng Al_2O_3 (đồ thị dưới) phún xạ từ bia nhôm kim loại trong môi trường hỗn hợp Ar và O_2 ta thấy màng Al_2O_3 đã được hình thành. Phổ của màng phức tạp hơn, kết hợp với các khảo sát trên phổ IR và XRD của màng chứng tỏ cấu trúc của màng thu được là vô định hình.

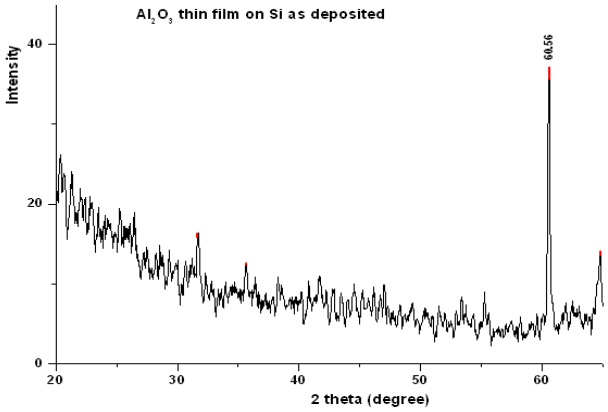
Màng thực hiện trên đế Si cũng được nghiên cứu bằng phổ hồng ngoại cho thấy nói chung màng là vô định hình tuy có sự khác biệt nhỏ so với màng tạo trên đế thủy tinh. Sự khác biệt chủ yếu của màng này là có chứa $\gamma + \theta\, Al_2O_3$.

Xem xét giản đồ XRD (hình 2a) của màng trên đế Si cho thấy màng có thêm một phần nhỏ cấu trúc đa tinh thể của pha γ và θ, đó là do các lớp lắng đọng đầu tiên kế thừa cấu trúc tinh thể của đế Si, sau đó phát triển dần thành cấu trúc vô định hình. Kết quả này phù hợp với các công bố của các tác giả khác [3]

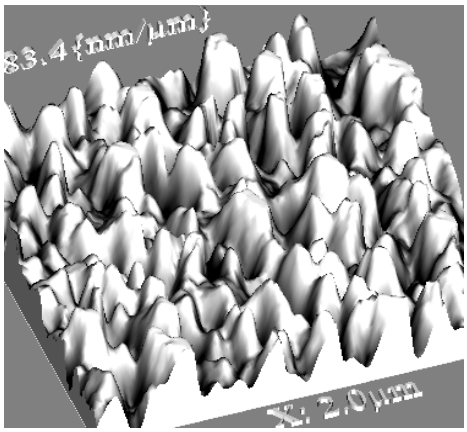
Về hình thái bề mặt màng, ảnh AFM của màng Al_2O_3 trên đề Si ở 500^0C được ghi tại Phòng thí nghiệm Nano thuộc Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh và được xử lý bằng phần mềm WSxM version 4.0. Xem xét ảnh cho thấy kích thước hạt khá thô, cỡ 300 nm. Màng có độ đồng đều trung bình. (hình 02b)



Hình 1: Phổ hấp thu hồng ngoại IR của Al_2O_3 bột rắn trong viên nén KBr (trên) và Al_2O_3 dạng màng mỏng trên đế thủy tinh (dưới)



Hình 2 a: Phổ XRD của màng phún xạ trên đế Si (111)

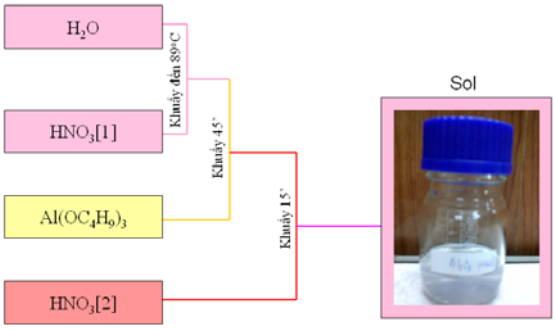


Hình 2 b: AFM của màng Al_2O_3 thực hiện bằng phún xạ rf

Tạo màng bằng phương pháp sol–gel

Bảng 3: Chiết suất màng thực hiện bằng sol–gel

Độ dày màng (± 30 nm)	Chiết suất trung bình (ở 550nm)
113 nm.	1.61 ± 0.02
724 nm	1.74 ± 0.02



Hình 3: Sơ đồ tạo Sol.

Tiền chất (Precursor) [13,14,15] được sử dụng để tạo sol bao gồm Aluminum Sec-Butoxide (ASB) $Al(OC_4H_9)_3$. M = 246.33 g/mol; d = 0.96 g/cm3; C% = 98%. (Merck – Đức), Nitric acid và nước với các hàm lượng thành phần như sau: 450ml H_2O+1mlHNO_3+100gASB+4 ml HNO_3.

Ban đầu dung dịch ASB trong suốt, ngay sau khi cho vào chuyển sang màu trắng đục. Trong suốt quá trình khuấy ở nhiệt độ 90^0C, do sự bay hơi sẽ làm giảm trung bình một nửa lượng H_2O. Sau khi cho HNO_3 vào thì dung dịch chuyển sang trong nhưng vẫn còn hơi đục. Lượng HNO_3 thêm vào có tác dụng làm sạch dung dịch và làm tăng lượng chất chứa Al tại điểm hoá gel. ASB dễ dàng tham gia phản ứng thủy phân [6]

bởi vì các phân tử nước có nhiều thân hạch hơn nhóm alkoxyl. Tức là phân tử nước dễ kết thân với các vị trí thiếu điện tử (vị trí Al^{3+}) hơn nhóm alkoxyl. Vì vậy dễ dàng xảy ra các phản ứng

thân hạch để hình thành $AlO(OH).H_2O$. Trái lại, nhóm alkoxyl thu nhận các proton để hình thành rượu. Phản ứng thủy phân trong môi trường xúc tác axít ở 90^0C làm tăng sự hình thành hạt nano boehmite.

Việc phủ màng được tiến hành bằng phương pháp dip – coating. Máy dip – coating đặt tại phòng thí nghiệm Quang – Quang phổ, bộ môn Vật lý Ứng dụng, trường ĐH KHTN TpHCM.

Phản ứng xảy ra trong quá trình tạo Sol:

$$Al(OC_4H_9)_3 + (n+2)H_2O \rightarrow AlO(OH).n(H_2O) + 3$$

Tương tự như trên, chúng tôi sử dụng 2 loại đế: thủy tinh, Si(111). Quá trình chuyển pha của Alumina xảy ra ở nhiệt độ cao (từ 500 – 1200^0C) nên chúng tôi sử dụng đế Si thay cho thuỷ tinh để khảo sát. Bên cạnh đó, chúng tôi cũng thực hiện một số mẫu trên đế thạch anh để so sánh đối chiếu kết quả ủ nhiệt.

Trong quá trình thực nghiệm chúng tôi nhận thấy tốc độ dip coating tốt nhất là 25 mm/phút. Vì độ nhớt của sol khá lớn nên với vận tốc này màng thu được khá đồng đều nhất. Màng được phủ 1 lớp có độ dày rất mỏng khoảng 100 – 110 nm ở 500^0C và độ dày tiếp tục giảm khi nâng nhiệt độ lên cao hơn.

Kết quả phổ truyền qua UVVIS của màng Al_2O_3 cho thấy độ truyền qua của màng là khoảng 91%.

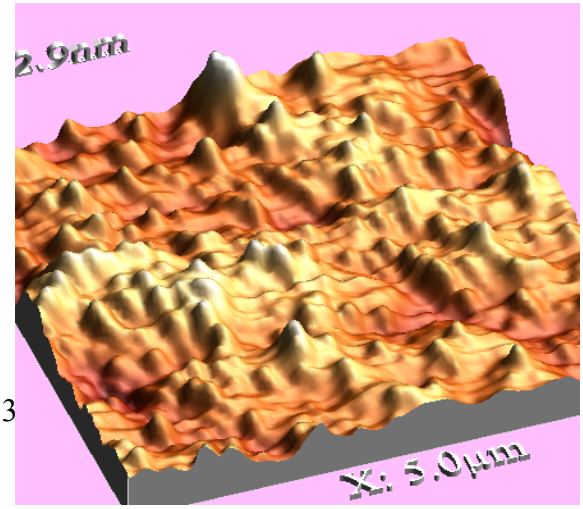
Ảnh AFM của màng Al_2O_3 trên đế Si được xử lý bằng phần mềm WSxM version 4.0. Kết quả cho thấy màng kém đồng đều hơn so với màng phún xạ. (hình 04)

Thành phần màng được khảo sát bằng phổ XRD và phổ phản xạ hồng ngoại. Kết quả đo XRD cho thấy màng có dạng vô định hình phát triển từ pha Boehmite (AlO(OH)). Điều này được minh họa thêm bởi phổ phản xạ IR (hình 05) của màng sol gel sau khi đã nhiệt phân ở 500^0C.

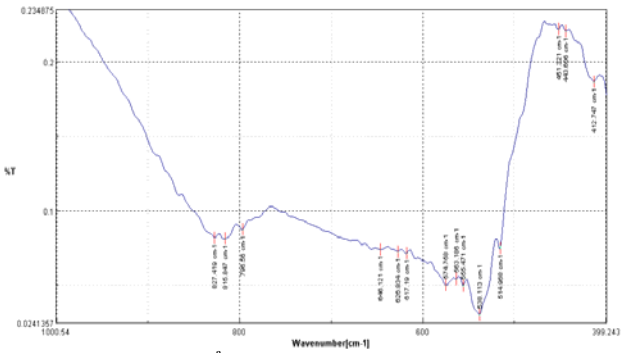
Phổ hồng ngoại của màng sol gel và màng phún xạ có dạng rất tương đồng. Các đỉnh ở 540, 553 và 815 cm^{-1} ở nhiệt độ phòng gần giống với kết quả của nhóm tác giả Lung-Teng Cheng [6] và được kết luận là dạng Boehmite (AlO(OH)). Ở nhiệt độ 500^0C, vẫn còn đỉnh 546 và 815 cm^{-1} nhưng cũng có xuất hiện thêm đỉnh 412 cm^{-1} thuộc pha vô định hình [7].

Như vậy, ở 500^0C dạng Boehmite đã phát triển thành pha vô định hình.

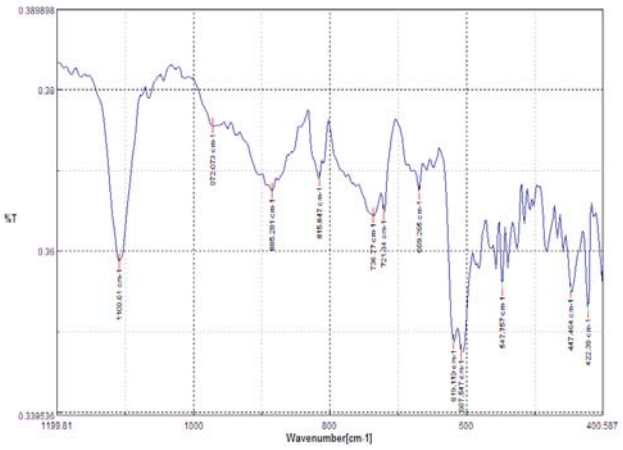
Màng sol gel cũng được thực hiện trên đế Si (p–111), Phổ hồng ngoại (hình 06) cho thấy màng cũng có dạng vô định hình bởi các đỉnh 432, 721 cm^{-1}.



Hình 4: AFM của màng Al_2O_3 thực hiện bằng sol–gel



Hình 5: phổ phản xạ IR của màng sol gel sau khi đã nhiệt phân ở 500^0C.



Hình 6: Phổ hồng ngoại của màng solgel trên đế Si

Tuy nhiên, cũng cần ghi nhận thêm các đỉnh 547, 815 cm^{-1} của pha gamma và 447, 607, 617, 669, 972 cm^{-1} của pha alpha.

Như vậy, khác với màng phún xạ, màng sol gel trên đế Si bắt đầu có cấu trúc của nhiều pha tinh thể khác nhau trên nền vô định hình. Ngoài ra, có một đỉnh ở 1081 cm^{-1} rất mạnh. Đỉnh này không xuất hiện khi màng phủ trên đế thủy tinh và không mất đi khi xử lý nhiệt. Tham khảo tài liệu [4], [5] chúng ta có thể kết luận đỉnh 1081 tương ứng với dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết Si–Al–O.

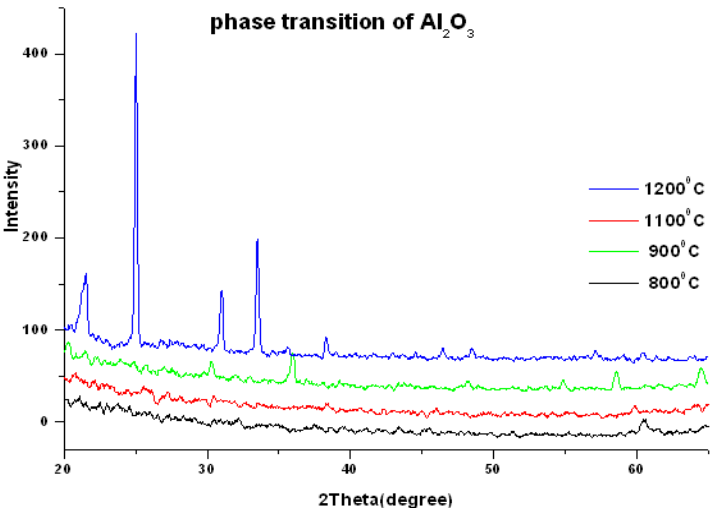
So sánh sự chuyển pha

Tiến hành nghiên cứu bằng cách đo phổ IR của màng Al_2O_3 phủ trên đế Si trước và sau ủ nhiệt qua các nhiệt độ trải dài từ 600 – 1100^{0}C với bước tăng 50^{0}C. Trong đó khoảng nhiệt độ ủ 800 – 900^{0}C được khảo sát chi tiết với bước tăng nhiệt 20^{0}C. Thời gian ủ nhiệt chung cho tất cả mẫu là tăng nhiệt trong 6 giờ, lưu nhiệt 1 giờ ở nhiệt độ ủ và giảm tự nhiên về nhiệt độ phòng.

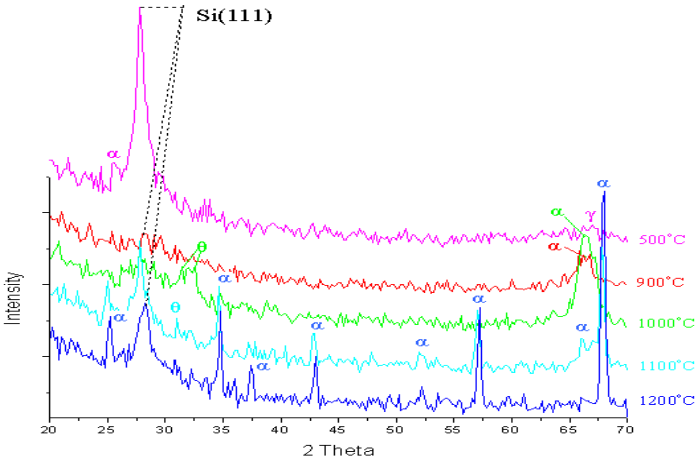
Khảo sát quá trình chuyển pha bằng ủ nhiệt trong không khí, từ phổ IR ta thấy các nét chính sau: Cấu trúc màng bắt đầu thay đổi từ 700^{0}C. Cấu trúc thay đổi một cách phong phú trong miền 800-900^{0}C, ở 880^{0}C cấu trúc đa tinh thể rõ nét.

Từ 900 – 1000^{0}C màng chuyển dần sang cấu trúc đơn tinh thể corundum (đỉnh 1049 và 1087 cm^{-1}).

Trong khi đó, so sánh phổ XRD của các pha trung gian và phổ XRD của màng Al_2O_3 phủ trên đế Silic ủ nhiệt đến 1200^{0}C (hình 07), ta thấy cấu tạo của màng đã chuyển dần sang pha α–Al_2O_3 nhưng chưa hoàn toàn do vẫn còn tồn tại các pha trung gian γ và θ ứng với 2θ = 31^0 và 2θ =33.5^0



Hình 7: Phổ XRD chuyển pha của màng phún xạ trên đế Si(111)



Hình 8: Phổ XRD chuyển pha của màng solgel trên đế Si(111)

Xem xét phổ XRD chuyển pha của màng solgel trên đế Si(111) qua các nhiệt độ ủ 500–1200^{0}C. Hình 8 ở tất cả các nhiệt độ đều có xuất hiện đỉnh với 2θ = 28.33^0 là đặc trưng của Si(111). Ở bước ủ nhiệt đầu tiên, do sự vượt trội hoàn toàn của đỉnh Si(111) nên ít tìm thấy thông tin của màng Al_2O_3. Ta thấy ở hình 8 nhiệt độ này thấy xuất hiện 2 đỉnh có cường độ yếu tương ứng với pha α và γ. Nếu kết hợp với kết quả phổ IR có thể kết luận ở 500^{0}C là pha γ. Khi tăng nhiệt độ lên 900^{0}C, có thể thấy rằng đỉnh 66.91 ứng với pha γ ở 500^{0}C đã phát triển thành đỉnh 66.41 ứng với pha α và đỉnh này tiếp tục phát triển mạnh ở giai đoạn ủ nhiệt tiếp theo là 1000^{0}C. Ngoài ra, ở 1000^{0}C còn xuất hiện thêm 2 đỉnh 32.779 và 31.487 tương ứng với θ. Như vậy ở 1000^{0}C, pha α đã phát triển mạnh nhưng vẫn có tồn tại pha θ. Kết luận tương tự đối với nhiệt độ ủ là 1100^{0}C. Cuối cùng, khi ủ lên đến 1200^{0}C thì pha θ biến mất, tất cả các đỉnh phổ hoàn toàn là của pha α.

3. Kết quả và bàn luận

Như vậy, qua so sánh ta có thể rút ra một số nét chính sau:

Màng Al_2O_3 phún xạ rf	**Màng Al_2O_3 sol–gel**
Chiết suất ở 550 nm: n ≈ 1.67	Chiết suất ở 550 nm: n ≈ 1.7
Độ truyền qua cỡ 93%	Độ truyền qua cỡ 91%
Bề mặt màng tương đối đồng đều	Bề mặt màng kém đồng đều hơn
Màng trên đế thủy tinh là vô định hình	Màng trên đế thủy tinh là vô định hình
Màng trên đế Si là vô định hình và một ít pha γ, θ	Màng trên đế Si là vô định hình và một ít pha γ, α
Trong quá trình chuyển pha, các pha trung gian rõ rệt và biến đổi mạnh ở 800^0C	Trong quá trình chuyển pha, các pha trung gian rõ rệt và biến đổi mạnh ở 900^0C
Ở 1200^0C chưa chuyển hóa hoàn toàn sang pha α	Ở 1200^0C chuyển hóa hoàn toàn sang pha α
Giá thành mẫu cao	Giá thành mẫu thấp hơn

Đặc biệt, cấu trúc tinh thể của màng trên đế Si ở 1200^0C ở đây phát triển mạnh ở mặt (300), khác với màng làm bằng phương pháp phún xạ magnetron RF ở cùng điều kiện ở tài liệu [1] phát triển mạnh ở mặt (002). Như vậy, đối với từng yêu cầu vật liệu khác nhau ta có thể chọn phương pháp phủ màng cho thích hợp.

4. Kết luận

Tóm lại, chúng tôi đã hoàn thành việc so sánh một số đặc trưng của màng Al_2O_3 thực hiện bằng phún xạ rf và sol–gel. Kết quả so sánh cho thấy cả hai phương pháp có một số điểm tương đồng và dị biệt. Nhờ đó có thể chọn lựa phương pháp và vật liệu tùy theo yêu cầu sử dụng của màng. Trong các trường hợp thông thường, phương pháp sol–gel tỏ ra hấp dẫn hơn nhờ giá thành rẽ và chuyển pha sang pha α triệt để hơn.

Tài liệu tham khảo

1. Giang Văn Phúc; *Chuyên đề màng mỏng*; 2008
2. Giang Văn Phúc , Lê Vũ Tuấn Hùng, Nguyễn Văn Đến, Huỳnh Thành Đạt , *Mô Hình Hóa và Mô Phỏng Quá Trình Tạo Màng Al_2O_3 bằng Phún Xạ Magnetron* ,Tạp Chí Phát Triển Khoa Học và Công Nghệ – Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh vol.10 tháng 03 năm 2007.
3. Sawada, Kazuaki; Ishida, Makoto; Nakamura, Tetsuro; Ohtake, Norio *Metalorganic molecular beam epitaxy of gamma-Al2O3 films on Si at low growth temperatures* Applied Physics Letters (ISSN 0003-6951), vol. 52, May 16, 1988, p. 1672-1674.
4. S. S. Rayalu, J. S. Udhoji, S. U. Meshram, R. R. Naidu and S. Devotta; *Estimation of crystallinity in flyash-based zeolite-A using XRD and IR spectroscopy*; Environmental Materials Unit, National Environmental Engineering Research Institute, Nagpur 440 020, India; 2005.
5. S.Tanriverdi, B.Mavis2, G.Gunduz, U.Colak; *Electrospinning and characterization of alumina borosilicate ceramic nanofibres*; Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara 06531, Turkey; 2007.
6. Lung-Teng Cheng, Mong-Yen Tsai, Wenjea J.Tseng, Hsing-I.Hsiang, Fu-su Yen; *Boehmite coating θ–Al2O3 particles via a Sol–gel route*; National Chung Hsing University, Taiwan; 2006.

MÔ HÌNH HÀM ĐIỆN MÔI CHO PHỔ QUANG HỌC CỦA MÀNG MỎNG ZnO PHA TẠP GA

Trần Cao Vinh, Cao Thị Mỹ Dung, Tạ Thị Kiều Hạnh

Phòng Thí Nghiệm Vật liệu Kỹ Thuật Cao, Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG TP. HCM
E-mail: tcvinh@hcmuns.edu.vn

Tóm tắt: Phổ truyền qua của màng mỏng ZnO pha tạp Ga chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron rf được xây dựng bằng chương trình máy tính dựa trên mô hình hàm điện môi. Hàm điện môi được đóng góp từ 3 số hạng. Dịch chuyển nội vùng của điện tử tự do được mô tả bởi mô hình Drude và được mở rộng bằng cách đưa thêm vào sự phụ thuộc của tần số va chạm điện tử vào tần số để mô tả chính xác hơn đặc tính phổ trong vùng khả kiến và hồng ngoại gần. Mô hình dao động Lorentz được đưa ra để mô tả dịch chuyển vùng-vùng của điện tử liên kết từ vùng hóa trị lên vùng dẫn. Một hằng số điện môi nền được giả sử có từ đóng góp của tất cả các số hạng phân cực ngoại trừ đóng góp của điện tử tự do và điện tử liên kết. Phổ tính toán được khớp với phổ thực nghiệm để rút ra thông số vật lý cần thiết như độ linh động phụ thuộc vào tần số, độ dày màng, độ rộng vùng cấm và chiết suất. Khối lượng hiệu dụng của điện tử trong vùng dẫn phụ thuộc vào điều kiện chế tạo và được ước tính cỡ 0.32 – 0.34 khối lượng điện tử tự do.

1. Giới thiệu

Phổ quang học đã được nhiều tác giả nghiên cứu để khảo sát các tính chất của màng mỏng dẫn điện trong suốt (TCO). Brehme [1] đã sử dụng phổ phản xạ hồng ngoại để xác định nồng độ và độ linh động của điện tử trong màng ZnO-Al chế tạo bằng phún xạ phản ứng theo lý thuyết Drude. Tương tự, việc sử dụng phổ phản xạ với lý thuyết Drude cũng được Hamberg áp dụng cho ITO chế tạo bằng bay hơi chùm điện tử [2]; Brewer sử dụng phổ phản xạ FTIR cho ITO và F-SnO_2 [3]. Với lý thuyết Drude, Weijtens [4] đã rút ra hàm điện môi trong vùng 1.6 eV - 5.6 eV của ITO chế tạo bằng phún xạ dc magnetron từ phương pháp đo phân cực ánh sáng phản xạ (ellipsometry). Những năm gần đây, với sự trợ giúp của máy tính và các phần mềm chuyên dụng, việc tính toán các hàm điện môi cho phân tích các tính chất từ quang phổ trở nên rất hữu hiệu. Các tác giả Mergel [5], Solieman [6], Lai [7] đã áp dụng các mô hình điện môi khác nhau để khảo sát tính chất của màng ITO được chế tạo lần lượt bởi các phương pháp phún xạ rf điốt, phương pháp spin và phún xạ dc magnetron. Qiao [8] đã áp dụng các mô hình tương tự Mergel cho ZnO-Al chế tạo bằng phún xạ rf magnetron. Kết quả cho thấy các tính chất quang học thu được phụ thuộc rất lớn vào phương pháp và điều kiện chế tạo. Về hàm điện môi, có thể thấy lý thuyết Drude được sử dụng trong tất cả các mô hình và chủ yếu dùng để mô tả tính chất quang học của màng mỏng TCO trong vùng hồng ngoại ví dụ trong các ứng dụng phản xạ nhiệt, cửa sổ phát xạ thấp. Tuy nhiên, tính chất quang học trong vùng khả kiến và gần bờ hấp thụ lại ít được quan tâm hơn. Mergel và Qiao là hai tác giả đã quan tâm đến tính chất quang học trong vùng khả kiến và bờ hấp thụ của TCO. Mergel khảo sát sự thay đổi của chiết suất, độ rộng vùng cấm của ITO theo nồng độ điện tử từ 3 x 10^{19} cm^{-3} đến 1.5 x 10^{21} cm^{-3} được chế tạo bằng phún xạ trong điều kiện dòng ôxi khác nhau [5]. Trong khi Qiao khảo sát tính chất tương tự đối với màng ZnO-Al được chế tạo bằng phún xạ từ các bia ZnO+Al_2O_3 có nồng độ pha tạp Al_2O_3 lần lượt là 0.5, 1 và 2% khối lượng [8]. Để mô tả tính chất quang học của các màng TCO thì ngoài mô hình Drude hai tác giả Mergel và Qiao đã sử dụng mô hình OJL [9] để mô tả đóng góp của vùng hấp thụ vào hàm điện môi của ITO và AZO. Tuy nhiên, khi áp dụng các mô hình điện môi cho cùng một phổ thực nghiệm của màng ZnO pha tạp Ga (GZO) để so sánh thì mô hình Lorentz cho thấy là thích hợp hơn so với mô hình OJL.

2. Thực nghiệm

Màng mỏng GZO được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron rf trong hệ Leybold Univex 450 từ bia gốm tự chế tạo. Mô tả chi tiết về tạo màng được trình bày trong các báo cáo khác [10,11]. Trong báo cáo này, các tính chất quang và điện của màng GZO được khảo sát với điều kiện công suất phún xạ 180W, nhiệt độ đế thay đổi từ nhiệt độ phòng đến 350^0C. Điện trở suất thấp nhất của màng đạt cỡ $3x10^{-4}$ Ωcm với nồng độ và độ linh động của điện tử lần lượt là $7.2\ x10^{20}$ cm^{-3} và 28 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ được xác định bằng phép đo hiệu ứng Hall trên máy HMS 3000. Phổ truyền qua UV-Vis-NIR được ghi nhận trong vùng bước sóng từ 0.25 đến 1.8 μm trên máy Jasco V-530 và Bruker Equinox 55. Quá trình tính toán phổ truyền qua từ hàm điện môi và khớp với phổ thực nghiệm được thực hiện bằng phần mềm Scout [12].

Mô hình hàm điện môi

Trong báo cáo này, phổ truyền qua cho màng mỏng GZO được tính toán dựa trên hàm điện môi ε, được đóng góp từ 3 số hạng:

1. Số hạng Drude: $\chi_{fe} = \dfrac{\omega_N^2}{-\omega^2 - i\gamma\omega}$, biểu diễn đóng góp vào hàm điện môi của điện tử tự do trong vùng dẫn [13]. Trong đó, $\omega_N = \sqrt{\dfrac{Ne^2}{\varepsilon_o m^*}}$ là biểu thức của tần số Drude, N là nồng độ điện tử tự do, m^* là khối lượng hiệu dụng của điện tử trong vùng dẫn, ε_o và e là độ điện thẩm chân không và điện tích điện tử. γ là tần số va chạm, đặc trưng cho sự tán xạ của điện tử tự do trong trong vùng dẫn. Đối với các bán dẫn pha tạp lớn, định tính về mặt lý thuyết cho thấy tần số va chạm γ của điện tử phụ thuộc vào tần số kích thích ω của trường điện từ. Để biểu diễn sự phụ thuộc này Theiss [12] đã đưa ra biểu thức:

$$\gamma(\omega) = \gamma_L - \frac{\gamma_L - \gamma_H}{\pi}\left[\arctan\left(\frac{\omega - \omega_{Cross}}{\Delta\omega}\right) + \frac{\pi}{2}\right] \qquad (1)$$

là biểu thức toán học, trợ giúp biểu diễn một cách trơn và liên tục sự giảm của γ vào tần số. Giá trị của γ thay đổi từ γ_L ở tần số thấp đến γ_H ở tần số cao, qua một vùng chuyển tiếp được định nghĩa bởi tần số ω_{cross} và Δω, lần lượt đánh dấu tâm và độ rộng của vùng chuyển tiếp. Khi ω nhỏ ($\omega << \omega_{cross}$) thì $\gamma \rightarrow \gamma_L$, khi tăng ω thì γ sẽ giảm và khi ω rất lớn ($\omega >> \omega_{cross}$) thì $\gamma \rightarrow \gamma_H$. Tần số ω_{cross} tương ứng với tần số ở đó γ bằng $(\gamma_L + \gamma_H)/2$ và thể hiện tần số mà ở đó có sự thay đổi lớn của γ. Δω thể hiện mức độ thay đổi nhanh hay chậm của γ trong vùng chuyển tiếp. Theo Theiss, ý nghĩa vật lý của biểu thức (1) là: ở tần số cao, chiều tác động của điện trường thay đổi quá nhanh nên chuyển động của điện tử bị hạn chế. Do đó khi tần số kích thích ω vượt qua một giá trị ngưỡng (ở đây là ω_{cross}) thì tần số va chạm γ của điện tử sẽ giảm nhanh. Với 4 thông số γ_L, γ_H, ω_{cross}, Δω có thể thay đổi, biểu thức (1) mô tả tốt phổ thực nghiệm của ITO [5] và AZO [8].

2. Số hạng Lorentz: $\chi_{ve} = \dfrac{\omega_{Nc}^2}{\omega_c^2 - \omega^2 - i\gamma_c\omega}$, biểu diễn đóng góp vào hàm điện môi của điện tử liên kết trong vùng hóa trị [14]. Trong đó, $\omega_{Nc} = \sqrt{\dfrac{N_c e^2}{\varepsilon_o m_v^*}}$, N_c là mật độ điện tử liên kết và m_v^* là khối lượng hiệu dụng của điện tử liên kết trong vùng hóa trị. ω_c là giá trị của tần số cộng hưởng và γ_c là độ mở rộng vạch tại ω_c. Hai giá trị này cho phép ước tính được giá trị và dạng của bờ hấp thụ của GZO.

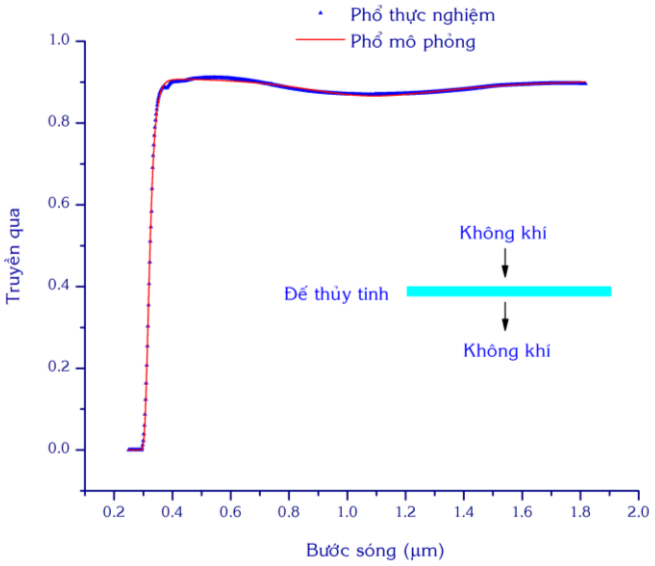
3. Lõi điện môi: ε_∞, là hằng số thực, biểu diễn đóng góp vào hàm điện môi của tất cả điện tích ở lõi bên trong của vật liệu, bao gồm giá trị 1 của chân không. Ở đây đã giả sử trong vùng

tần số khảo sát UV-Vis-NIR, trường điện từ không tác động đến các điện tích ở bên trong. Đóng góp vào hàm điện môi của dao động mạng chỉ nằm trong vùng hồng ngoại xa.

Như vậy hàm điện môi cho mô tả tính chất quang học của màng GZO là: $\varepsilon = \varepsilon_\infty + \chi_{fe} + \chi_{ve}$

3. Kết quả & bàn luận

Đầu tiên hàm điện môi của đế thủy tinh cần được xác định. Đế được sử dụng là loại thủy tinh kiềm (soda-lime) nhãn hiệu Marienfeld (Đức). Hàm điện môi của thủy tinh được rút ra từ phổ truyền qua trong vùng từ 0.25 μm đến 1.8 μm bằng mô hình Lorentz. So sánh phổ tính toán với phổ đo và bố trí phép đo được thể hiện trên Hình 1. Có thể quan sát thấy sự trùng khớp rất tốt giữa hai phổ. Thực nghiệm cho thấy đối với các chất điện môi trong suốt, công thức Cauchy hoặc Sellmeier thường được sử dụng để mô tả đặc trưng tán sắc của các vật liệu này trong vùng khả kiến. Về bản chất các công thức này đều có thể suy ra từ mô hình Lorentz trong vùng tần số xa bờ hấp thụ. Nên trong trường hợp ở đây, việc sử dụng mô hình Lorentz là hợp lý bởi tính tổng quát hơn của nó khi vùng phổ khảo sát kéo dài đến vùng hấp thụ mạnh. Giá trị tính toán của phần thực và phần ảo của hàm điện môi, chiết suất và hệ số tắt của đế thủy tinh được trình bày trong Hình 2.



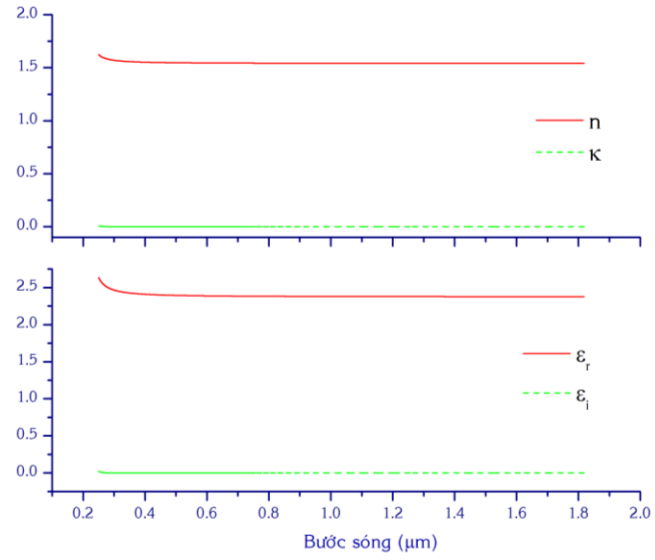
Hình 1. Phổ đo và phổ tính toán của đế thủy tinh cùng với bố trí phép đo truyền qua.

Cấu trúc của hệ màng-đế trong tính toán phổ quang học và so sánh giữa phổ tính toán và phổ đo được trình bày trên Hình 3 cho mẫu có tính chất tốt nhất. Quan sát cho thấy mô hình Drude mở rộng và Lorentz mô tả tốt phổ truyền qua của màng GZO trên đế thủy tinh. Trong báo cáo này, quan hệ giữa tần số Drude ω_N và tần số γ_L ($\omega << \omega_{cross}$) được xác định theo biểu thức:

$$\omega_N^2 = \frac{eN_{dc}\mu_{dc}}{\varepsilon_0}\gamma_L = \frac{1}{\rho_{dc}\varepsilon_0}\gamma_L \quad (2)$$

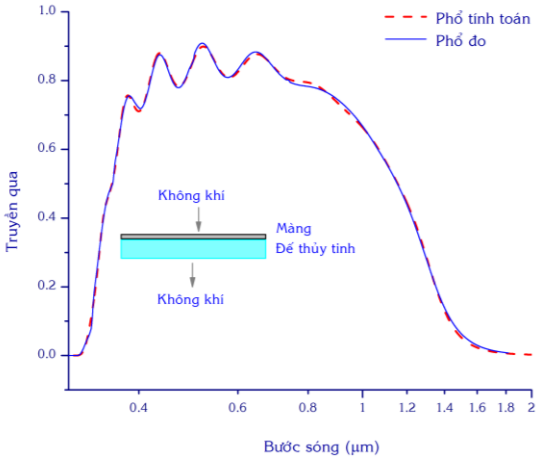
ở đó độ linh động liên hệ với tần số va chạm theo biểu thức:

$$\mu_{dc} = \frac{e}{m_c^*\gamma_L}$$

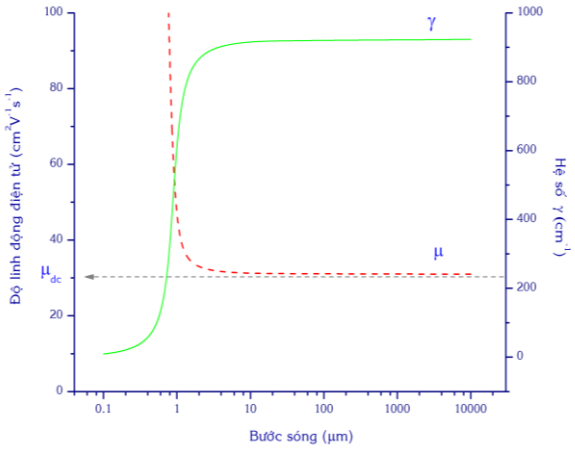


Hình 2. Hàm điện môi, chiết suất và hệ số tắt của đế thủy tinh Marienfeld được xác định từ phổ truyền qua

Biểu thức (2) được sử dụng để giảm bớt một thông số trong mô hình Drude mở rộng khi điện trở suất ρ_{dc} được xác định bằng phép đo 4 mũi dò hoặc van der Pauw. Hình 4 biểu diễn sự phụ thuộc của tần số γ và độ linh động μ theo bước sóng được tính từ biểu thức (1) và $\mu = \frac{e}{m_c^*\gamma}$. Dựa trên Hình 4 có thể thấy ở vùng bước sóng dài γ không phụ thuộc nhiều vào bước sóng. Thực vậy trong vùng này, chu kỳ dao động của sóng điện từ là lớn



Hình 3. Phổ đo và phổ tính toán độ truyền qua của màng GZO trên thủy tinh thu được từ mô hình Drude mở rộng + Lorentz



Hình 4. Sự phụ thuộc của tần số va chạm điện tử và độ linh động điện tử theo bước sóng photon kích thích

hơn nhiều lần so với thời gian va chạm trung bình của điện tử trong vùng dẫn.

Với $\mu_{dc} \sim 28\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ ứng với $\gamma_L \sim 1000\ cm^{-1}$, khoảng thời gian trung bình va chạm của điện tử có thể tính một cách đơn giản từ biểu thức :

$$\tau_0 = \frac{\mu_{dc} m_c^*}{e}$$

Giá trị ước tính của $\tau_0 \sim 10^{-14}$ s. Như vậy khi $\lambda > 10\ \mu m$, chu kỳ sóng $\tau >> \tau_0$, độ linh động không phụ thuộc vào bước sóng. Sự giảm nhanh tần số va chạm γ xảy ra ở bước sóng ~1μm. Phép đo hiệu ứng Hall cho kết quả màng GZO có nồng độ hạt tải N_{dc} là $7.2 \times 10^{20}\ cm^{-3}$. Nếu giả sử $N \sim N_{dc}$, nghĩa là toàn bộ điện tử tham gia vào quá trình dẫn đều tham gia vào quá trình kích thích quang học, thì từ biểu thức tần số Drude có thể xác định khối lượng hiệu dụng của điện tử trong vùng dẫn:

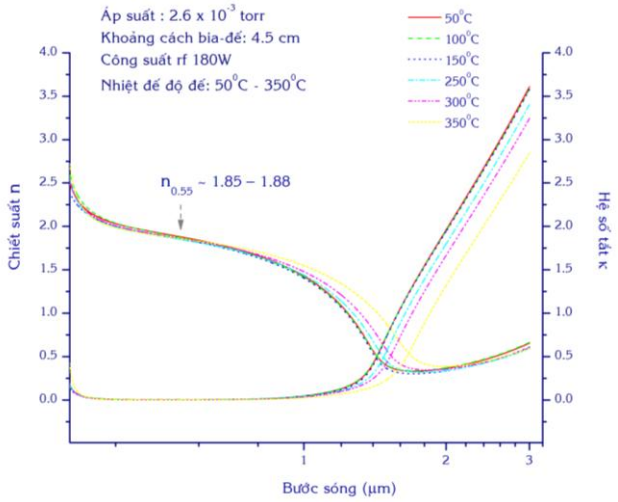
$$\frac{m_c^*}{m_e} \sim \frac{N_{dc}(cm^{-3})}{1.12\times10^{13}\ \omega_N^2\ (cm^{-1})} \sim 0.33\ .$$

Đối với ZnO dạng khối không pha tạp giá trị này là $0.28m_e$ [15] hoặc $0.29m_e$ [16]. Một số giá trị khác nhau của khối lượng hiệu dụng đối với ZnO pha tạp Al từ một số tác giả được tham khảo như Chen [17] là $0.4m_e$, Manivannan là $0.67m_e$ [17], Qiao là $0.6m_e$ [8], Brehme là $0.5m_e$ [1] và Jin là $1.02m_e$ [18]. Có thể thấy các kết quả là rất khác nhau do trong mỗi trường hợp màng được chế tạo với phương pháp và các điều kiện khác nhau.

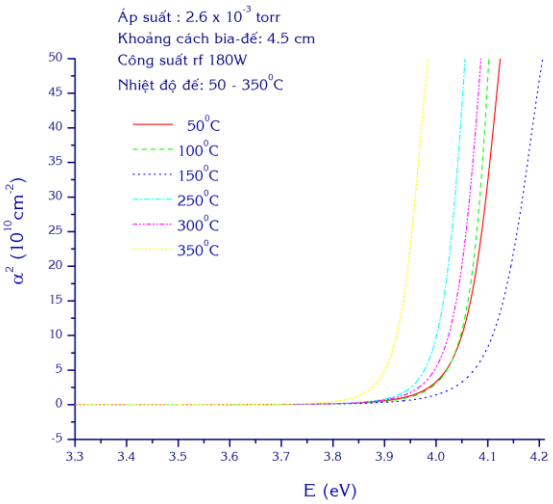
Từ kết quả tính toán hàm điện môi, chiết suất và hệ số tắt được tính bởi các biểu thức:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2}\right)} \quad ; \quad \kappa = \sqrt{\frac{1}{2}\left(-\varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2}\right)}$$

Hình 5 trình bày kết quả tính chiết suất và hệ số tắt của các màng GZO phủ ở các nhiệt độ đế khác nhau. Chiết suất màng ở 0.55 μm là 1.86. Trong vùng khả kiến $\kappa \sim 0$ thể hiện tính trong suốt của vật liệu GZO. Quan sát vị trí của tần số plasma λ_p tại đó $n = \kappa$ cho thấy λ_p dịch chuyển về bước sóng ngắn khi nồng độ điện tử tăng và nhỏ nhất ở nhiệt độ đế 150^0C. Khi $\lambda > \lambda_p$ thì $\kappa >> n$ nên GZO thể hiện tính phản xạ mạnh trong vùng hồng ngoại. Từ trị số của κ, có thể tính hệ số hấp thụ α của màng GZO theo biểu thức: $\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$ (3)



Hình 5. Chiết suất và hệ số tắt của các màng GZO với nhiệt độ đế khác nhau khi phủ màng



Hình 6. Dịch chuyển bờ hấp thụ của các màng GZO khi được chế tạo với nhiệt độ đế khác nhau

Bảng 1. Tính chất quang của màng GZO chế tạo ở các nhiệt độ đế khác nhau

T_S (°C)	T	R (3 μm)	λ_p (μm)	$n_{0.55}$	$\alpha_{0.55}$ (cm^{-1})	E_g (eV)	ε_∞	m_c^*/m_e
50	0.82	0.83	1.42	1.88	475	4.06	3.62	0.32
100	0.82	0.83	1.42	1.87	927	4.05	3.48	0.33
150	0.84	0.84	1.42	1.85	234	4.10	3.49	0.33
250	0.84	0.83	1.47	1.85	590	4.00	3.51	0.34
300	0.83	0.81	1.53	1.86	538	4.03	3.46	0.33
350	0.84	0.77	1.67	1.86	183	3.92	3.49	0.32

Hình 6 thể hiện sự thay đổi của bình phương hệ số hấp thụ theo năng lượng photon được tính toán từ biểu thức biểu thức (3). Với ZnO có dịch chuyển thẳng cho phép, độ rộng vùng cấm ước tính từ ngoại suy từ vùng tuyến tính của đường cong α^2 như trên Hình 6. Giá trị vùng cấm cơ bản E_g của ôxít ZnO không pha tạp là 3.38 eV [15]. Giá trị bờ hấp thụ của GZO cao hơn so với giá trị E_g của ôxít ZnO là chủ yếu do dịch chuyển Burstein-Moss. Đối với ZnO pha tạp nặng, là các bán dẫn loại n có nồng độ điện tử lớn hơn nhiều so với nồng độ tới hạn Mott (2.2×10^{19} cm^{-3} đối với ZnO [19]) do đó xảy ra dịch chuyển bán dẫn – kim loại, các trạng thái điện tử ở đáy vùng dẫn đã bị lấp đầy, mức Fermi được xác định bởi trạng thái bị chiếm cao nhất và bán dẫn trở nên suy biến. Do đó dịch chuyển quang học vùng – vùng sẽ chịu tác động của nồng độ hạt tải tự do. Biểu thức dịch chuyển Burstein-Moss có dạng [2]:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 k_F^{\ 2}}{2m_{cv}^*} \qquad (4)$$

Trong biểu thức khối lượng hiệu dụng rút gọn: $\frac{1}{m_{cv}^*} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*}$, ta luôn có $m_{cv}^* < m_c^*$, nên từ (4) : $\Delta E_g(eV) > 0.363 \times 10^{-14} \frac{N^{2/3}(cm^{-3})}{m_c^*/m_e}$. Với giá trị của n ~ 7.2×10^{20} cm^{-3} và m_c^* ~ $0.33m_e$

cho GZO, thì $\Delta E_g > 0.9$ eV. Thực tế giá trị của ΔE_g thu được ~ 0.7 eV nhỏ hơn giá trị ước tính do có sự thu hẹp bờ hấp thụ bởi sự tán xạ của điện tử. Độ dịch có thể lên đến 0.5 eV với ZnO pha tạp Al có nồng độ điện tử 5 x 10^{20} cm^{-3} [15]. Trong báo cáo này, bờ hấp thụ lớn nhất là ~ 4.1 eV ở nhiệt độ đế 150^{o}C và cũng là điều kiện để có điện trở suất thấp nhất ~ 3 x 10^{-4} Ω.cm trong các màng GZO được chế tạo. Hơn nữa độ truyền qua trong vùng khả kiến 84% và phản xạ hồng ngoại 84% cũng là những giá trị tốt nhất đạt được đối với màng ZnO pha tạp. Bảng 1 tổng hợp các thông số quang học cơ bản của màng GZO đã thu được từ tính toán dựa trên hàm điện môi Drude mở rộng và Lorentz trong khảo sát theo nhiệt độ đế. Trong báo cáo, giá trị của ε_∞ thay đổi trong khoảng từ 3.5 đến 3.6 trong khi giá trị của ZnO khối không pha tạp là 3.85 [15]. Khối lượng hiệu dụng thay đổi trong khoảng 0.32 – 0.34 m_e.

4. Kết luận

Mô hình Drude mở rộng và Lorentz được áp dụng để xây dựng hàm điện môi cho phân tích tính chất quang học của màng GZO. Các thông số vật lý cần thiết như độ linh động phụ thuộc vào tần số, độ dày màng, độ rộng vùng cấm và chiết suất được rút ra. Khối lượng hiệu dụng của điện tử trong vùng dẫn được ước tính và phụ thuộc vào điều kiện chế tạo.

Tài liệu tham khảo

1. Brehme S. (1999), *Thin Solid Films* 342, pp. 167 – 173
2. Hamberg I., (1986), *J. Appl. Phys.* 60(11), pp. R123 – R159
3. Brewer S. H. (2002), *Journal of Alloys and Compounds* 338, pp. 73 – 79
4. Weijtens C. H. L. (1991), *Thin Solid Films* 196, pp. l – 10
5. Mergel D. (2002), *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35, pp. 794 – 801
6. Solieman A. (2006), *Thin Solid Films* 502, pp. 205 – 211
7. Lai F. (2007), *Thin Solid Films* 515, pp. 7387–7392
8. Qiao Z. (2006), *Thin Solid Films* 496, pp. 520 – 525
9. O'Leary S. K., Johnson S. R., Lim P. K. (1997), *J. Appl. Phys.*, 82(7), pp. 3334 – 3340
10. Trần Cao Vinh, Nguyễn Hửu Chí (2005), *Tạp chí Phát triển KH và CN - ĐHQG Tp. HCM*, Tập 8, Số 3, trang 5-10
11. Cao Thị Mỹ Dung, Trần Cao Vinh, Nguyễn Hửu Chí (2007), *Tạp chí Phát triển KH và CN - ĐHQG Tp. HCM*, Tập 10, Số 3, 2007, trang 37 – 40.
12. Theiss W., Scout 98, Germany, *www.mtheiss.com*
13. Edwards P. (2004), *Dalton Trans.*, The Royal Society of Chemistry UK, pp. 2995 – 3002
14. Reitz J. R. (1993), *Foundation of electromagnetic theory*, 4th Ed., Addison-Wesley, USA
15. Sernelius B. E. (1986), *Physical Review* B 37, pp. 10244-10248
16. Baer W. S. (1967), *Physical Review* 154, pp. 785 – 789
17. Chen M. (2000), *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33, pp. 2538 – 2548
18. Jin Z. C., Hamberg I., Granqvist C. G (1988), *J. Appl. Phys.* 64(10), pp. 5117 – 5131
19. Roth A. P. (1982), *Physical Review* B 25, pp. 7836 – 7839

TỔNG HỢP FORSTERITE MG_2SIO_4 PHA MANGAN, VANADI
SYNTHESIS OF FORSTERITE MG_2SIO_4 DOPED MANGANESE, VANADIUM

Phạm Gia Ngữ [a], Phạm Văn Lâm [a], Phạm Đức Hiệu [b], Lê Thị Cát Tường [c], Phan Thị Bích Hoà [c]

[a)] Viện Hoá Học – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam;
[b)] Khoa Vật lý trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2;
[c)] Viện Khoa học vật liệu-Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Abstract: In this work, Mn-doped Mg_2SiO_4 and V-doped Mg_2SiO_4 were synthesized by sol –gel method, using TEOS, $MgCl_2.6H_2O$, $MnCl_2.4H_2O$ and TEOS, $MgCl_2.6H_2O$, NH_4VO_3 (Mn and V 0,1% in weight) in presence of NH_4OH (pH=11-12), resulting to gel mixture of silicic acid, magnesium hydroxide and $Mn(OH)_2$ or $V(OH)_5$. The gel mixture was filtered, washed and then thermal treated at high temperature. The decomposition of gel precursor mixture and formation of Mn - doped Mg_2SiO_4 or V - doped Mg_2SiO_4 depend strongly on thermal treatment. Thermal gravimetry analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) and X-Ray diffraction (XRD) indicate the thermal decomposition of mixture until 750^0C and the formation of phase Mn-doped Mg_2SiO_4 or phase V-doped Mg_2SiO_4 at 900^0C. During the process, Mn-doping or V- doping dispersed uniformly into Mg_2SiO_4. The luminescence of Mn in Mn – doped Mg_2SiO_4 or of V in V – doped Mg_2SiO_4 was observed at room temperature.

1. Mở đầu

Trong hệ $MgO\text{-}SiO_2$, Forsterite từ lâu đã có nhiều ứng dụng làm vật liệu chịu nhiệt và cách nhiệt [1]. Gần đây, Mg_2SiO_4 ở dạng tinh thể, có pha tạp được dùng làm vật liệu quang học [2,3]. ở dạng bột mịn, Mg_2SiO_4 là thành phần quan trọng trong các gốm sinh học do có độ bền hoá học cao, không độc hại, không bị cơ thể đào thải… Theo phương pháp truyền thống, Forsterite có thể được điều chế bằng phản ứng pha rắn [4]. Với phương pháp này quá trình tổng hợp phải thực hiện trong thời gian dài ở nhiệt độ 1400^0C đến 1500^0C vì các chất đầu và sản phẩm đều ở trạng thái rắn, tốc độ phản ứng bị giới hạn bởi quá trình khuếch tán trong pha rắn. Để khắc phục những nhược điểm trên, nhiều tác giả đã sử dụng phương pháp kết tủa đồng thời và phương pháp Sol-gel để chế tạo Forsterite nói riêng và vật liệu gốm nói chung [5-11]. Ưu điểm của các phương pháp này là tạo ra vật liệu có độ sạch và độ đồng nhất cao trong thời gian ngắn ở nhiệt độ thấp. Bản chất của phương pháp này là tạo ra các hợp chất trung gian ở trạng thái phân bố đồng nhất và có nhiệt độ phân huỷ thấp, tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng pha rắn [9].

Trong bài này, tiếp theo những nghiên cứu trước [10,11] chúng tôi nghiên cứu chế tạo Forsterite Mg_2SiO_4 có pha tạp mangan (Mn) hoặc vanadi (V) để làm nguyên liệu cho vật liệu laser và quang học. Các phương pháp phân tích nhiệt (TGA, DTA), nhiễu xạ tia X (XRD), Raman và huỳnh quang được sử dụng để nghiên cứu quá trình hình thành pha và đưa tạp vào tinh thể.

2. Thực nghiệm

2.1. Hoá chất

Để tổng hợp Forsterite Mg_2SiO_4 pha Mn các hoá chất $Si(C_2H_5O)_4$ (TEOS, Aldrich), $MgCl_2.6H_2O$, $MnCl_2.4H_2O$ và NH_4OH (Trung quốc) có độ sạch P.A đã được sử dụng.

Còn để tổng hợp Forsterite Mg_2SiO_4 pha V các hoá chất $Si(C_2H_5O)_4$ (TEOS, Aldrich), $MgCl_2.6H_2O$, NH_4VO_3 và NH_4OH (Trung quốc) có độ sạch P.A đã được dùng.

2.2. Quá trình tổng hợp

Các hoá chất $MgCl_2.6H_2O$ và $Si(C_2H_5O)_4$ được tính toán theo hợp thức của Mg_2SiO_4.

Lượng $MnCl_2.4H_2O$ hoặc NH_4VO_3 được tính toán sao cho thành phần Mn (hay V) trong sản phẩm bằng 0,1% khối lượng. Pha 100ml dung dịch hỗn hợp chứa 0,67 mol/l và 0,71mol/l $MgCl_2$.

Hỗn hợp dung dịch muối $MgCl_2.6H_2O$, $MnCl_2.4H_2O$ (hoặc muối $MgCl_2.6H_2O$, NH_4VO_3) đã chuẩn bị như trên được đun nóng trên máy khuấy từ ở nhiệt độ cỡ 70^0C – 80^0C. Lượng TEOS được nhỏ giọt từ từ vào dung dịch, đồng thời sử dụng NH_4OH 10% để điều chỉnh pH luôn khoảng trong 10-11. Phản ứng tạo ra dung dịch huyền phù mầu trắng sữa. Sau khi dùng hết TEOS, tiếp tục khuấy và đun nóng dung dịch huyền phù ở 90^0C-100^0C khoảng 60 phút. Tiến hành lọc, rửa huyền phù bằng nước cất để loại hết các sản phẩm phụ. Sấy kết tủa nhão, trắng mịn thu được ở 100^0C khoảng 48 giờ.

Để xác định hành vi nhiệt của hỗn hợp gel sau khi sấy chúng tôi sử dụng phương pháp phân tích nhiệt (TGA và DTA) trên thiết bị Shimadzu TA-50 (Nhật Bản) với tốc độ tăng nhiệt tuyến tính 10^0C/phút từ nhiệt độ phòng đến 900^0C.

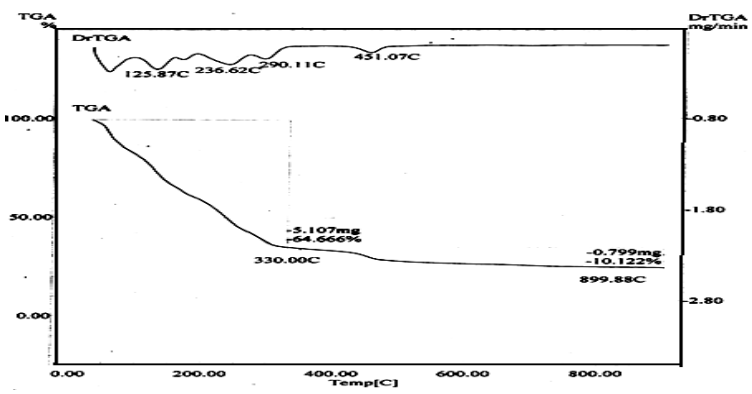
Để xác định nhiệt độ nung hợp lý, tiến hành nung hỗn hợp gel theo hai chế độ:

- Nung đến 500^0C, tốc độ tăng nhiệt tuyến tính 10^0C/phút, lưu mẫu ở 500^0C trong khoảng thời gian 30 phút.
- Nung đến 900^0C, tốc độ tăng nhiệt tuyến tính 10^0C/phút, lưu mẫu ở 900^0C trong khoảng thời gian 90 phút.

Các sản phẩm thu được sau khi nung được đo nhiễu xạ tia X trên thiết bị Siemens D5000 (CHLB Đức), phổ huỳnh quang được đo ở nhiệt độ phòng trên máy MicroSpec 2300i (Mỹ) dùng laser Kimmon-Nhật Bản và đo Raman trên máy LABRAM1B.

3. Kết quả và bàn luận

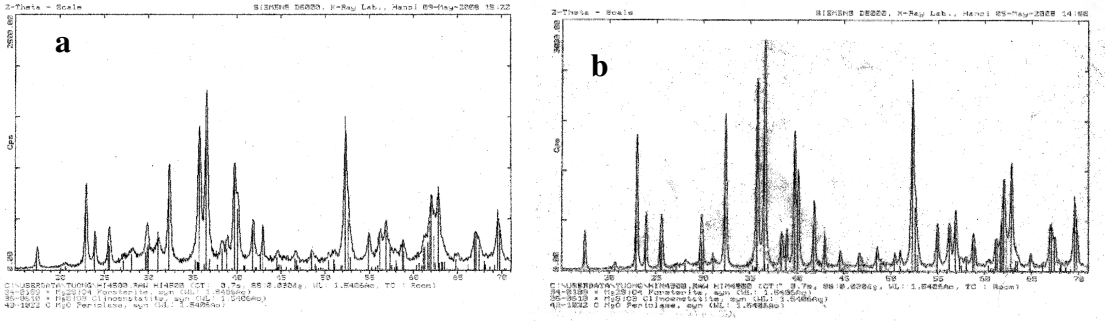
Sự thuỷ phân trực tiếp của TEOS trong hỗn hợp dung dịch $MgCl_2$ và $MnCl_2$ (hoặc NH_4VO_3) khoảng pH=10-11 tạo thành hỗn hợp gel đồng nhất giữa H_2SiO_3, $Mg(OH)_2$ và $Mn(OH)_2$ hoặc $V(OH)_5$. ở đây NH_4OH đóng vai trò kiềm yếu, đẩy nhanh quá trình tạo thành gel H_2SiO_3 đồng thời với gel $Mg(OH)_2$ và $Mn(OH)_2$ hoặc $V(OH)_5$. Việc tiếp tục khuấy ở nhiệt độ 90-100^0C sau khi phản ứng kết thúc có tác dụng làm bền hoá hỗn hợp gel, đồng thời chuyển một phần gel H_2SiO_3, $Mg(OH)_2$ và $Mn(OH)_2$ hoặc $V(OH)_5$) thành $SiO_2.H_2O$, $MgO.H_2O$, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_{12}$, … Việc làm bền hoá hỗn hợp gel có tác dụng ngăn ngừa sự hoà tan của chúng trong quá trình lọc, rửa tiếp theo.



Hình 1. Giản đồ phân tích nhiệt TGA của hỗn hợp gel H_2SiO_3-$Mg(OH)_2$

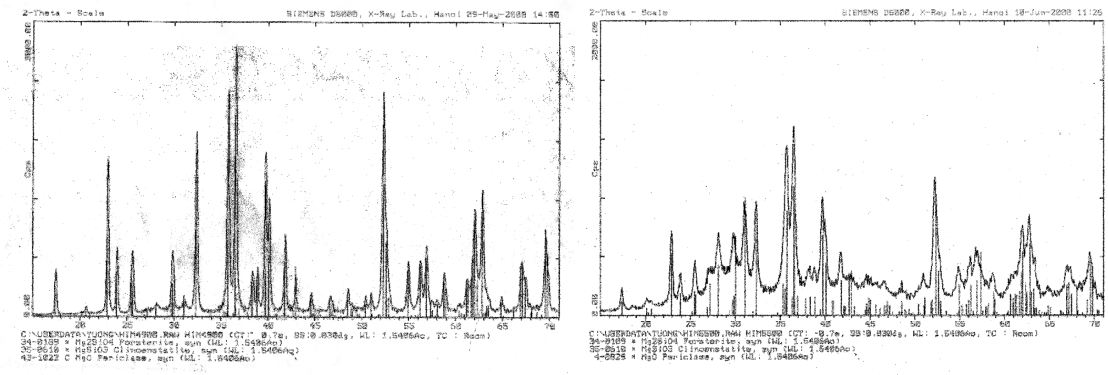
Giản đồ phân tích nhiệt TGA và DrTGA của hỗn hợp gel H_2SiO_3-$Mg(OH)_2$ có mặt của $Mn(OH)_2$ (hình 1) cho thấy quá trình hao hụt khối lượng xảy ra theo ba bước rõ rệt ứng với các vùng nhiệt độ 100-125^0C, 236-330^0C và 451-500^0C. Tại vùng 100-125^0C ngoài việc giảm khối lượng do sự mất nước ẩm trong mẫu, bắt đầu xảy ra quá trình dehydrat các gel H_2SiO_3 và gel $Mg(OH)_2$ thành SiO_2 và MgO. Việc mất nước kết tinh của hỗn hợp gel xảy ra ứng với các đỉnh 236^0C, 290^0C, 451^0C có thể kéo dài đến 750^0C.

Trong giai đoạn này đồng thời với quá trình dehydrat, quá trình phản ứng tạo thành pha mới Forsterite Mg_2SiO_4 giữa SiO_2 và MgO (vừa mới tạo thành ở trạng thái đồng nhất) cũng bắt đầu.



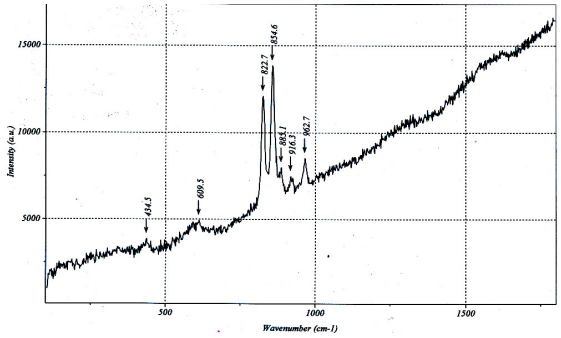
Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Mg_2SiO_4 pha Mn nung ở :

a) 500^0C, b) Nung 900^0C



Hình 3. a) Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Mg_2SiO_4 pha V ở 500^oC

b) Mẫu nung ở 900^0 C trong 90 phút



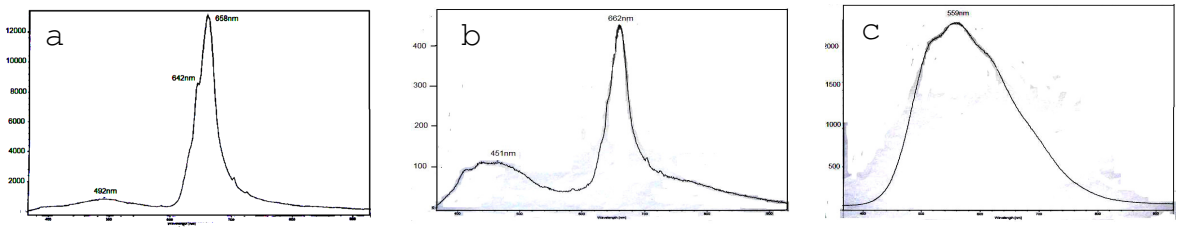
Hình 4. Phổ Raman của mẫu Mg_2SiO_4 pha Mn nung ở 900^0C trong 90 phút

Đến nhiệt độ 900^0C có thể coi quá trình phản ứng đã kết thúc hoàn toàn. Điều này cũng thể hiện trên giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 2).

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu sau khi nung đến 500^0C (hình 2a) cho thấy pha Forsterite Mg_2SiO_4 đã hình thành tương đối rõ ràng ở nhiệt độ này. Tinh thể tiếp tục hoàn thiện khi nung đến nhiệt độ cao hơn, ở 900^0C tinh thể hoàn chỉnh hơn thể hiện trên giản đồ XRD (hình 2b) với các đỉnh sắc nét và nhọn hơn. Dữ liệu XRD cũng cho thấy việc pha tạp Mangan với hàm lượng nhỏ như vậy không làm ảnh hưởng đến cấu trúc của Forsterite. Kết quả cũng tương tự khi Forsterite Mg_2SiO_4 pha Vanadi 0,1% trọng lượng (hình 3a, 3b).

Để khẳng định thêm sự đơn pha của Forsterite, mẫu được đo phổ Raman. Hình 4 là phổ Raman của mẫu với các vạch đặc trưng của Forsterite.

Mangan và Vanadi được đưa vào mạng tinh thể của Forsterite với vai trò làm tâm phát huỳnh quang cho vật liệu. Vì vậy để xác định sự có mặt của mangan, vanadi trong pha tinh thể của Forsterite, chúng tôi sử dụng phổ huỳnh quang.



Hình 5. Phổ huỳnh quang của các mẫu Mg_2SiO_4

a) Mg_2SiO_4 không pha tạp, b) Mg_2SiO_4 pha tạp mangan, c) Mg_2SiO_4 pha tạp vanadi

Với mẫu không pha tạp chúng tôi nhận được phổ huỳnh quang ở đỉnh 658 nm (hình 5a), còn với mẫu pha tạp (Mn bằng 0,1% khối lượng) thì nhận được phổ huỳnh quang nhưng với đỉnh 662 nm (hình 5b). Làm lại nhiều lần chúng tôi đều nhận được kết quả như nhau, các kết quả thí nghiệm hoàn toàn lặp lại. Điều đó chứng tỏ rằng Mn đã vào mạng tinh thể và làm dịch chuyển vạch huỳnh quang. Bản chất của hiện tượng này là gì chúng tôi còn đang nghiên cứu. Nhưng nhấn mạnh rằng kết quả thực nghiệm là tin cậy và lặp lại. Với mẫu pha vanadi thì phổ huỳnh quang nhận được ở 559 nm rất rộng và mạnh (hình 5c).

Theo R. Zhu Viện Vật lý chất rắn, Viện Hàn lâm khoa học Trung Quốc [12] và Murase N. [13] thì có lẽ đỉnh 662 nm ứng với chuyển mức $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ của ion Mn^{2+}, còn đỉnh yếu hơn 451 nm ứng với tâm khuyết tật có thể là lỗ trống oxy hay các khuyết tật bề mặt khác.

4. Kết luận

Sử dụng phương pháp Sol-gel đã tổng hợp thành công đa tinh thể Forsterite Mg_2SiO_4 đơn pha có pha tạp Mn và V. Phương pháp tổng hợp được thực hiện ở nhiệt độ thấp (900^0C) so với phương pháp tổng hợp pha rắn truyền thống (1400^0C – 1500^0C).

Đây là những kết quả định hướng cho việc nghiên cứu chế tạo nguyên liệu của vật liệu laser trên nền đa tinh thể Forsterite Mg_2SiO_4 đơn pha.

Việc xác định hàm lượng Mn, V cũng như trạng thái của chúng trong đa tinh thể Forsterite Mg_2SiO_4 đang được tiếp tục nghiên cứu.

Lời cảm ơn: *Công trình này được sự giúp đỡ tài chính của chương trình NCCB về hoá học giai đoạn 2006-2008. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn Ban chủ nhiệm chương trình NCCB, chân thành cám ơn PGS. Phan Vĩnh Phúc, PGS. Nguyễn Xuân Nghĩa, TS. Phạm Hồng Dương, TS. Đào Quốc Hương, Th.S Nguyễn Thanh Ngân đã giúp đỡ trong việc chế tạo, đo XRD, Raman và phổ huỳnh quang.*

Tài liệu tham khảo

1. Iler., R. K., The Chemistry of silica, Vol.1, Winley, NewYork. (1979)
2. D.Elwell, Man_made Gemstones Center for Materials Research Stanford University.
3. V.F. Lebedev, I.D. Ryabob, A.V. Gaister, E.V. Zharikov Russian Solid state Physics 2005, Vol.47 N^o 8 (1447-1449).
4. G.W. Brindley, R.Hayami, Phil. Mag. 12 (1965), 505
5. Kazakos, S. Komarneni, R. Roy, mater. Lett. 9 (1990), 405.
6. B.E. Yoldas, J. Mater.Sci.,12 (1977), 1203.
7. B.D. Mitchell, D. Jackson, P.F. James, Journal of Non-Crystalline Solid 225 (1998), 125.
8. A. Douy, Journal of Sol-Gel Science and technology 24 (2002), 221.
9. C.J. Brinker and G.W.Scherer, Academic Press, San Diego, (1990)

10. Đào Quốc Hương, Phạm Gia Ngữ, Advances in Optics Photonics Spec. and App. Viet Nam Academic Press – 2007 tr 90-93 Cần Thơ, Việt Nam August 15-19, 2006.
11. Phạm Gia Ngữ, Đào Quốc Hương, Phạm Văn Lâm, Tạp chí Hoá Học T.45, 6A, 2007 tr. 7-10.
12. R.Zhu, X.S. Peng, S. H Sun, Y. Lin, L.D.Zhang. Photoluminescence properties of forsterite (Mg_2SiO_4) nanobelts synthesized from Mg and SiO_2 powders (Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, P.R.China; http://arxiv.org/abs/physics/0310114).
13. Murase, N.; Jagannathan, R.;Kanemastu, Y.; Watanabe, M.; Kurita, A.; Hirata, K.; Yazawa, T.; Kushida, T. J. Phys. Chem. B 103, (1999), 754.

KHẢO SÁT SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA PHA TẠP Ga LÊN CẤU TRÚC ĐIỆN TỬ VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA ZnO BẰNG THUYẾT HÀM MẬT ĐỘ

Đinh Son Thach [a], Tran Nguyen Quynh Nhu [b]

[a] University of Natural Sciences-VNU-HCM
[(b)]Thalmann High school
227, Nguyen Van Cu St., Dist.5, HCMC
E-mail: trannhu_phys@yahoo.com

Tóm tắt: Sự ảnh hưởng của pha tạp Ga lên cấu trúc điện tử và tính chất quang của ZnO được nghiên cứu bằng phương pháp giả thế sóng phẳng dựa trên thuyết hàm mật độ (DFT) với hàm hiệu chỉnh gradient Perdew-Wang 91 (GGA-PW91). Các kết quả tính toán phát hiện ra rằng do sự pha tạp electron, có nhiều hạt tải điện ở đáy vùng dẫn và mức Fermi dịch chuyển vào trong vùng dẫn. Đồng thời, mật độ trạng thái (DOS) cũng dịch chuyển về phía năng lượng thấp và khe năng lượng quang học được mở rộng. Một cộng hưởng nhọn được quy cho orbital Ga 4s xuất hiện ngay phía dưới mức thấp nhất của những vùng hóa trị Zn 3d. Bề rộng của đỉnh này trở nên rộng hơn khi số lượng tạp chất Ga tăng, phản ánh sự tăng tương tác với orbital 2p của những nguyên tử O xung quanh. Kết quả tính toán cũng mô phỏng rõ rệt sự dịch chuyển Burstein- Moss và sự co lại của khe vùng cơ bản khi pha tạp tăng. Hơn nữa, sự tăng hàm lượng Ga cũng khiến cho thể tích của ô đơn vị bị mở rộng. Tính chất quang bao gồm hàm điện môi, chiết suất, hệ số tắt, hệ số hấp thu, hệ số phản xạ và tần số plasma cũng được khảo sát tỉ mỉ. Phần mềm Materials Studio 3.2 được sử dụng để tính toán trong đề tài này.

***Key words**: density functional theory, ZnO, Ga- doping, electronic structure, optical properties*

1. Giới thiệu

Màng TCO được ứng dụng rộng rãi trong các dụng cụ quang điện vì điện trở suất thấp và độ truyền qua cao trong vùng khả kiến. Hầu hết những khảo sát trước đây trên màng TCO đều tập trung vào ITO hoặc SnO_2, nhưng những năm gần đây ZnO thu hút được nhiều chú ý như một ứng cử viên có thể thay thế cho ITO. Bên cạnh những ưu điểm nổi trội như nhiệt độ lắng đọng khá thấp, tính chất bền vững tốt trong plasma trong suốt quá trình lắng đọng, … ZnO còn là vật liệu có giá thành rẻ, nguồn phong phú và không độc hại.

ZnO là hợp chất bán dẫn có vùng cấm rộng. Khi tinh thể ở cấu trúc wurtzite, ZnO là trong suốt trong vùng khả kiến vì vùng cấm lớn vào khoảng 3.3eV. Bằng cách phun hạt tải điện cùng với đưa vào những tạp chất, ta có thể điều khiển được nồng độ electron tự do trong ZnO và tạo nên những dụng cụ quang điện. Do đó, việc nghiên cứu cặn kẽ sự ảnh hưởng của pha tạp lên những tính chất của vật liệu chủ ZnO rất có ý nghĩa đối với những ứng dụng của nó. Những nghiên cứu thực nghiệm đã phát hiện ra rằng khe năng lượng quang học sẽ được mở rộng hơn khi pha tạp Al, Ga, hoặc In và độ dẫn điện tăng mà không làm suy giảm sự chuyển mức quang học [14,15]. Đặc biệt, tạp chất Ga trong số những nguyên tố nhóm III là tạp chất rất có hiệu lực trong việc tăng cường tính dẫn và gây ra sự giảm đáng kể năng lượng Madelung [16]. Vì vậy, ZnO pha tạp Ga đã trở thành một vật liệu được các nhà khoa học quan tâm và nghiên cứu rộng rãi.

2. Phương pháp tính toán

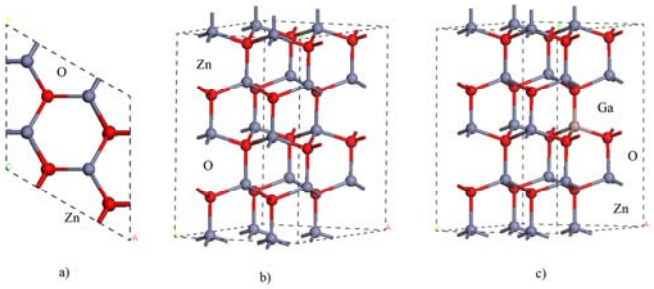
Việc tính toán được thực hiện bằng phần mềm Accelrys, module CASTEP, dựa trên thuyết phiếm hàm mật độ (DFT), sử dụng phương pháp giả thế để mô tả tương tác giữa electron với lõi và sự khai triển sóng phẳng với hàm sóng. Sự đóng góp của tương quan trao đổi vào năng lượng toàn phần được bổ sung qua việc sử dụng phương pháp gần đúng mật độ cục bộ (LDA) với hàm cục bộ CA-PZ (Ceperley và Alder, 1980; Perdew và Zunger, 1981) trong tính toán năng lượng

và phương pháp hiệu chỉnh gradient (GGA) với hàm hiệu chỉnh gradient PBE (Perdew et al, 1996) trong tối ưu hoá cấu trúc.

3. Kết quả và bàn luận

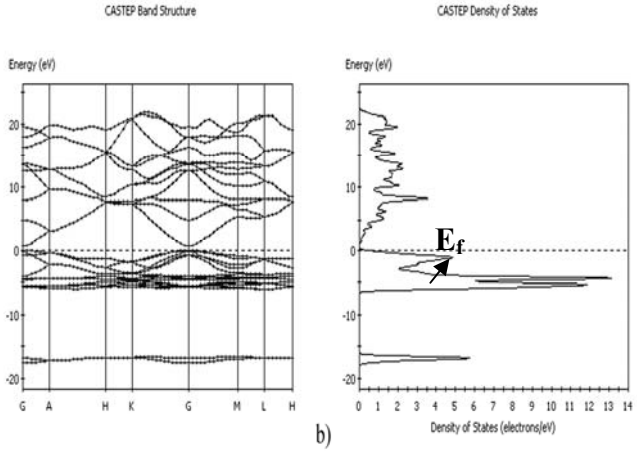
3.1. Cấu trúc điện tử

Sau khi xây dựng mô hình tinh thể wurtzite-ZnO và tiến hành tối ưu hóa cấu trúc, chúng tôi thu được các thông số mạng như sau: a = b = 3.257 A^o, c = 5.259 A^o, c/a = 1.614, u = 0.377. Tất cả các thông số đều phù hợp tốt với kết quả thực nghiệm cũng như kết quả của những tính toán trước đó [1,2]. Điều này chứng tỏ phương pháp tính toán của chúng tôi là hợp lý, kết quả thu được hoàn toàn có căn cứ và đáng tin cậy.



Hình 1: Mô hình cấu trúc tinh thể của siêu mạng wurtzite ZnO
a) Nhìn từ trên xuống của siêu mạng ZnO; b) ZnO sạch; c) $Ga_{0.0625}Zn_{0.9375}O$

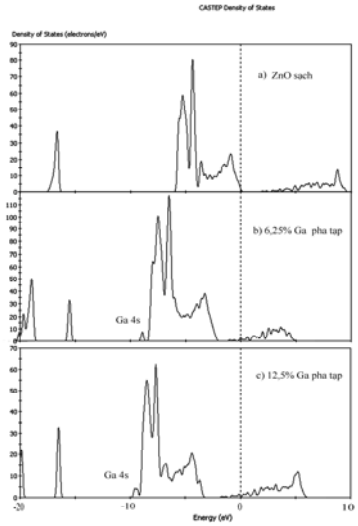
Cấu trúc vùng năng lượng của tinh thể w- ZnO được tính toán trên mô hình 2x2x2 supercells (hình 1). Kiểm tra về mức độ tin cậy của tính toán, ta thấy bề rộng vùng của những trạng thái hóa trị khá phù hợp với các kết quả đã thu được. Hơn nữa, việc tính toán cấu trúc vùng xung quanh giá trị cực đại của vùng hóa trị và cực tiểu của vùng dẫn tại điểm G cũng phù hợp tốt với thực nghiệm những kết quả trước đó [3]



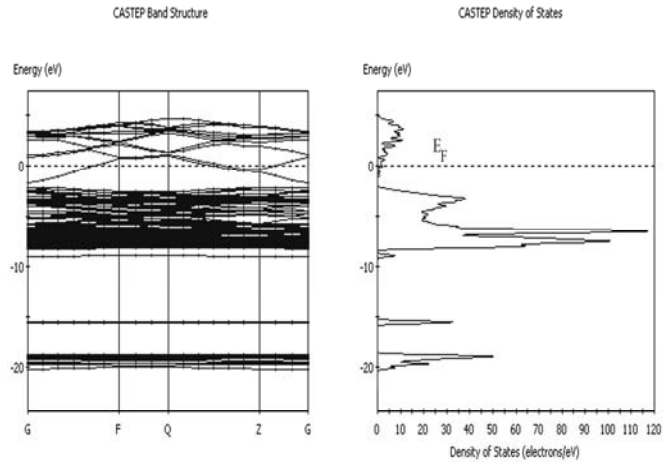
Hình 2: cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái của cấu trúc w- ZnO

Hình 2 chỉ ra rằng ZnO với cấu trúc wurtzite có vùng cấm thẳng giữa đỉnh vùng hóa trị và đáy vùng dẫn tại điểm G. Vùng hóa trị được đóng góp 1.0eV, mức năng lượng trong vùng này được cho rằng có sự tương tác nhỏ với những vùng hóa trị khác. Những trạng thái hóa trị tồn tại ở đây gồm hai nhóm chính: những mức từ -6 đến -4eV phần lớn là nhận được từ orbital 3d của Zn và được điền đầy hoàn toàn. Vùng hóa trị cao hơn -4eV chủ yếu do mức 2p của O, so với vùng dẫn thì vùng này phẳng hơn nhiều, kết quả là khối lượng hiệu dụng nặng hơn đối với lỗ trống vùng hóa trị. Sự chênh lệch lớn giữa khối lượng hiệu dụng của electron và lỗ trống là một trong những nguyên nhân chính gây khó khăn cho việc chế tạo ZnO như những vật liệu có tính dẫn điện cao loại p.

Vùng dẫn là một rộng nhưng trống trải dài từ 1eV đến 7eV, chủ yếu là do sự đóng góp của những obital 4s và 4p của Zn cùng với một lượng không đáng kể của O 2p. Mật độ trạng thái toàn phần và thành phần (DOS và PDOS) được biểu diễn ở hình 3. Ta có thể thấy đỉnh PDOS tương ứng với O 2p tương đối nhọn do sự chen lấn nhỏ với các orbital khác. Điều này cũng chứng tỏ những electron O 2p liên kết chặt chẽ với các nguyên tử Oxi và ngăn cấm sự đóng góp vào đáy vùng dẫn. Sự mêu tả cấu trúc vùng của cấu trúc w- ZnO phù hợp tốt với những quan sát



Hình 3: DOS của ZnO sạch và ZnO pha tạp Ga



Hình 4: cấu trúc vùng năng lượng của ZnO pha tạp Ga theo mô hình 2x2x2

thực nghiệm. Tuy thế, độ rộng vùng cấm thu được từ kết quả tính toán là 0,97 eV, nhỏ hơn nhiều so với giá trị thực nghiệm 3,3eV [4] nhưng lại phù hợp tốt với các kết quả tính toán trước đó [5,6]. Sự ước tính thấp này được biết như một điểm đặc trưng của phương pháp DFT, chủ yếu xảy ra khi áp dụng với chất bán dẫn và chất cách điện.

Để mô phỏng sự ảnh hưởng của những lượng pha tạp Ga khác nhau vào ZnO, chúng tôi khảo sát 4 mô hình tương ứng với tỉ lệ pha tạp là 6.25%, 12.5%, 18.75% và 25%. Việc pha tạp Ga vào mô hình được thực hiện bằng cách thay thế nguyên tử Ga vào vị trí của Zn và thực hiện vòng lặp tối ưu hóa để thu được cấu trúc ổn định. Sau đó, thực hiện các tính toán dựa trên mô hình đã tối ưu hóa (hình1(c)).

Mật độ trạng thái đối với những nồng độ pha tạp khác nhau được hiển thị ở hình 3. Có một sự dôi ra của electrron tại đáy vùng dẫn, điều đó có nghĩa là electron từ nguyên tử tạp chất Ga đã cư trú ở vùng dẫn của mạng chủ ZnO và tham gia vào tính dẫn điện, kết quả là ZnO trở thành bán dẫn loại n khi pha tạp Ga. Hình dáng của vùng hóa trị trong những hình này về cơ bản giống như trường hợp không pha tạp ở hình 2. Tuy nhiên, do pha tạp Ga đưa hạt tải điện loại n vào hệ nên mức Fermi dịch chuyển vào trong vùng dẫn (VBs). Chính sự thay thế kim loại Ga hóa trị 3 vào vị trí Zn hóa trị 2 đã thành lập những mức donor nông bên trong vùng dẫn gây nên sự dịch chuyển mức Fermi.

So với hình 3(a) ta thấy mật độ trạng thái thành phần (PDOS) cũng dịch chuyển đáng kể về phía năng lượng thấp khi nồng độ pha tạp Ga tăng. Thêm vào đó, PDOS của ZnO pha tạp cũng có sự thay đổi lớn: giữa vùng hóa trị thấp hơn và cao hơn xuất hiện hai đỉnh mới. Một đỉnh dưới vùng hóa trị thấp hơn chủ yếu là do sự đóng góp của những trạng thái Zn 3d và một đỉnh hẹp rất nhọn khác xuất hiện ngay phía dưới trạng thái Zn 3d. Đỉnh này được nhận diện do orbital 4s của tạp chất Ga. Bề rộng của đỉnh trở nên rộng hơn khi nồng độ pha tạp tăng, chứng tỏ rằng sự tương tác liên kết giữa orbital 4s của Ga và obital 2p của những nguyên tử O gần tạp chất sẽ mạnh lên. Kết quả của sự liên kết này chắc chắn góp phần vào tính ổn định của ZnO pha tạp Ga khi nồng độ tạp chất tăng. Sự tồn tại của đỉnh này cũng đã được báo cáo trong những nghiên cứu trước đó [7].

Để khảo sát sự ảnh hưởng của tạp chất Ga lên vùng dẫn, sự phân ly orbital DOS của nguyên tử Ga gần mức Fermi cũng được tính toán. Đóng góp to lớn đến mật độ trạng thái của vùng dẫn gần mức Fermi là do những orbital s ở vị trí Ga. Cường độ của thành phần này tăng từ từ khi số lượng tạp chất tăng. Hơn nữa, mật độ trạng thái của thành phần s trong ion Ga lớn hơn đáng kể so với của nguyên tử Zn, điều đó có nghĩa là Ga đóng vai trò chủ yếu trong tính dẫn của ZnO pha tạp.

Hình 4 biểu thị cấu trúc vùng năng lượng của ZnO pha tạp theo mô hình 2x2x2 supercells ứng với 6.25%Ga. Như đã nói trước đó, phía dưới trạng thái hóa trị 3d của Zn xuất hiện vùng 4s

Bảng 2: Các giá trị tính toán đối với ZnO sạch, ZnO pha tạp Ga trong mô hình I – IV bao gồm dịch chuyển Burntein- Moss (ΔE_{BM}), độ hẹp khe vùng (W), thể tích của ô đơn vị (v) và nồng độ hạt tải tự do n

	ZnO sạch	Mô hình III (6,25% Ga)	Mô hình IV (12,5% Ga)
ΔE_{BM} (eV)	0	1,64	2,60
W (eV)	0	0,47	0,5
v (10^{-24} cm^3)	55,78	56,24	56,68
n (10^{21} cm^{-3})	0	2,22	4,41
E_g (eV)	0,97	2,14	3,10

của Ga với bề rộng khoảng 0,1eV. Chúng ta cũng thấy được sự mở rộng của khe năng lượng do sự chiếm đóng những trạng thái thấp nhất của vùng dẫn vốn trống bởi các electron được thêm vào và do sự hạ thấp của khe năng lượng cơ bản. Quan sát hình 4 ta thấy khe năng lượng tăng khi nồng độ hạt tải điện tự do tăng. Hai cơ chế tác động đến độ rộng vùng cấm trong bán dẫn có tạp chất là: hiệu ứng vùng điền đầy Burstein- Moss [8, 9] và sự thay đổi cường độ tương tác giữa tạp chất Ga và mạng tinh thể chủ ZnO [10].

- Hiệu ứng Burstein- Moss gây ra sự dịch chuyển vị trí ΔE_{BM} của đỉnh hấp thụ quang học, sự dịch chuyển này tỉ lệ xấp xỉ với $n^{2/3}$, n là nồng độ hạt tải tự do.
- Sự tương tác electron- electron và tán xạ tạp chất làm cho khe vùng hẹp lại khi mật độ electron tăng lên.

Vì vậy, năng lượng vùng cấm được tính như sau: $E_g = E_{go} + \Delta E_{BM} - W$

Trong đó W là độ co khe vùng so với trước pha tạp

Các kết quả tính toán của ΔE_{BM} và W được trình bày trong bảng 2. Để thấy được mối quan hệ định lượng của năng lượng vùng cấm và nồng độ hạt dẫn, ta cũng liệt kê trong bảng 2 thể tích của ô đơn vị v và mật độ electron tự do n từ tạp chất Ga. Ở đây, ta xem như mỗi ion Ga đóng góp một electron tự do cho mạng tinh thể chủ và bỏ qua sự đóng góp từ những sai hỏng mạng của ZnO như chỗ khuyết O hay kẽ hở Zn.

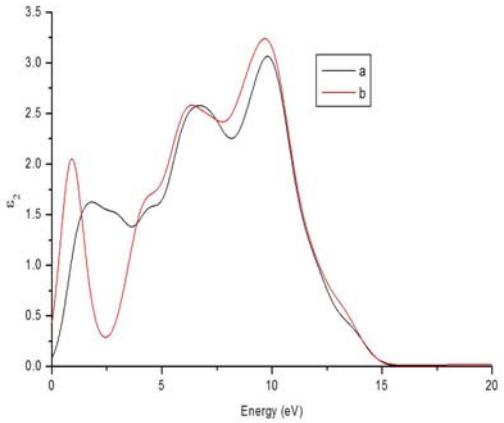
Từ các kết quả tính toán, ta có thể nhận thấy rằng khi nồng độ pha tạp Ga tăng thì sự dịch chuyển Burstein- Moss ΔE_{BM} tăng và khe vùng bị hẹp lại có nghĩa là độ co W tăng. Tuy nhiên, khi nồng độ hạt tải điện tự do tăng, sự đóng góp của ΔE_{BM} đáng kể hơn nhiều so với các số hạng tán xạ nên nó ảnh hưởng lớn đến sự dịch chuyển khe năng lượng. Điều đó cũng có nghĩa là năng lượng vùng cấm E_g được mở rộng khi nồng độ hạt dẫn tăng hay cũng có thể nói đỉnh hấp thụ dịch chuyển về phía năng lượng cao.

Ngoài ra, ta cũng dễ dàng nhận thấy rằng khi số lượng tạp chất Ga tăng thì thể tích cũng tăng. Nhưng theo tính toán thì chiều dài giữa liên kết Ga- O là 1,909 A^o nhỏ hơn so với chiều dài liên kết Zn- O (1,981 A^o). Hiện tượng này có thể được giải thích là do khi số lượng Ga tăng, lực đẩy phát sinh từ những hạt dương thêm vào của cation Ga cũng tăng làm cho thể tích được mở rộng. Ta cũng nhận được kết quả tăng thể tích tương tự khi pha tạp Sn vào In_2O_3 [11].

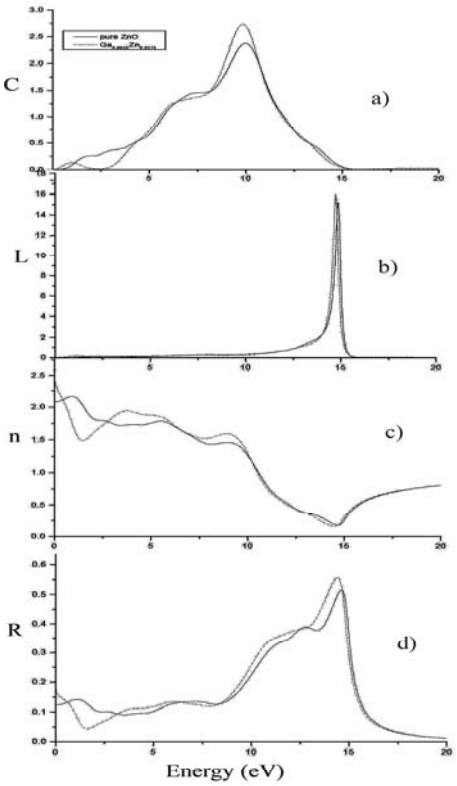
3.2. Tính chất quang

Về cơ bản, tất cả phổ quang học vi mô của vật liệu đều nhận được từ hàm điện môi $\varepsilon(\omega)$. Hàm điện môi $\varepsilon(\omega)$ thực chất là sự mô tả hiện tượng phản ứng tuyến tính của hệ với bức xạ điện từ. Phần ảo của nó $\varepsilon_2(\omega)$ có thể thu được bằng cách tính toán những phần tử ma trận xung lượng giữa những hàm sóng điền đầy và không điền đầy trong giới hạn của quy tắc chọn lọc. Phần thực $\varepsilon_1(\omega)$ có thể thu được từ phần ảo $\varepsilon_2(\omega)$ bằng phép biến đổi Kramer- Kronig. Tất cả những tính chất quang khác bao gồm chiết suất $n(\omega)$, hệ số hấp thụ $\alpha(\omega)$, hệ số tắt $k(\omega)$, hệ số phản xạ $R(\omega)$ và phổ mất mát năng lượng electron $L(\omega)$ đều được suy ra từ $\varepsilon_1(\omega)$ và $\varepsilon_2(\omega)$ [12]

Phổ phần ảo hàm điện môi $\varepsilon_2(\omega)$ của ZnO và $Zn_{1-x}Ga_xO$ được hiển thị ở hình 5. Ở ZnO sạch (hình 5(a)), phổ phần ảo $\varepsilon_2(\omega)$ có 3 đỉnh chính tại 2.4, 6.9 và 10 eV. Đỉnh tại vị trí 2.4 eV tương ứng với sự chuyển mức quang học giữa những trạng thái O 2p trong vùng hóa trị cao nhất và những trạng thái Zn 4s trong vùng dẫn thấp nhất. Đỉnh xung quanh 6.9 eV chủ yếu do sự chuyển



Hình 5: Hàm điện môi



Hình 6: các hằng số quang của ZnO và $Ga_{0.0625}Zn_{0.9375}O$

mức giữa những trạng thái Zn 3d và O 2p, còn đỉnh nhọn tại vị trí 10 eV tương đương với sự chuyển trạng thái từ những orbital Zn 3d và O 2s. Hai đỉnh này rất gần với những tính toán khác [5]. Đối với hợp chất $Ga_{0.0625}Zn_{0.9375}O$ ở hình 5(b), ta thấy quá trình chuyển mức quang học giữa những trạng thái O 2p và Zn 4s bị tác động bởi sự hợp nhất Ga. Khi pha tạp Ga, giá trị của $\varepsilon_2(\omega)$ dịch chuyển về phía năng lượng thấp hơn, điều đó có nghĩa là sự hấp thụ ánh sáng bị dịch chuyển đỏ. Sự thay đổi trong hấp thụ ánh sáng này hoàn toàn phù hợp với sự thay đổi trong cấu trúc điện tử. Cũng phải nói thêm rằng, sự dịch chuyển của chuyển mức quang học về phía năng lượng thấp một lần nữa khẳng định khe năng lượng giảm khi nồng độ Ga tăng, phù hợp tốt với kết quả mật độ trạng thái (DOS). Bên cạnh đó, với nồng độ Ga tăng, ta cũng dễ dàng quan sát được đỉnh tại vị trí 10 eV tăng nhẹ và dịch chuyển quang học giữa những trạng thái Zn 3d và O 2p tại 6.9 eV bị dịch chuyển về phía năng lượng thấp nguyên nhân là do tính định xứ của trạng thái Zn 3d. Ngoài ra, còn có một vài đỉnh xuất hiện dưới vị trí 2.4 eV được quy cho sự chuyển mức giữa vùng hóa trị và những mức năng lượng tạp chất hoặc giữa những mức tạp chất và vùng dẫn. So với DOS trong hình 3, khoảng cách giữa những mức năng lượng tạp chất và vùng hóa trị hoặc vùng dẫn thì rất nhỏ, vì vậy electron trong những mức tạp chất này chỉ cần được kích thích bởi một năng lượng photon nhỏ và tất nhiên hệ số hấp thụ là rất lớn trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Trong thực nghiệm, điều này có thể được sử dụng để cải tiến tính chất quang xúc tác của ZnO dưới những bức xạ khả kiến.

Hình 6 biểu diễn các hằng số quang của ZnO và $Zn_{1-x}Ga_xO$ trong vùng năng lượng từ 0 đến 20 eV. Những hằng số quang chẳng hạn như độ dẫn quang học, hàm mất mát năng lượng, chỉ số khúc xạ và phản xạ... rất quan trọng đối với vật liệu quang và những ứng dụng liên quan. Nhìn chung, các thông số quang không đổi trong vùng năng lượng cao hơn 15eV và có sự thay đổi nhẹ trong vùng năng lượng thấp. Chẳng hạn như sự ảnh hưởng lên độ dẫn quang bởi sự hợp nhất Ga không quan sát được trong vùng năng lượng lớn hơn 10eV nhưng lại có sự giảm độ nhọn phía trên vùng 12 eV, tương ứng với sự thay đổi của $\varepsilon_2(\omega)$. Một kết quả tương tự cũng thu được đối với phổ hàm mất mát năng lượng $L(\omega)$ ở hình 6(b). Đỉnh tại vị trí 15 eV trong hàm mất mát năng lượng là đỉnh cộng hưởng plasma, chúng chỉ ra điểm chuyển từ tính kim loại sang tính điện môi. Sự hợp nhất của tạp chất Ga gây ra sự dịch chuyển đỏ của đỉnh 15 eV với sự tăng nhẹ trong phổ mất mát.

Chiết suất ở hình 6(c) và hệ số phản xạ ở hình 6(d) của ZnGaO tăng trong vùng năng lượng thấp, điều đó đồng nghĩa với sự giảm khe năng lượng quang học. Theo kết quả tính toán, giá trị

cực đại của chiết suất của ZnO sạch trong vùng năng lượng thấp vào khoảng 2.1 khớp hoàn toàn với dữ liệu thực nghiệm [13].

4. Kết luận

Tóm lại, phương pháp lượng tử được sử dụng để đánh giá tính chất điện tử và tính chất quang của hệ $Zn_{1-x}Ga_xO$ trong các cấu hình khác nhau. Do sự pha tạp electron, mức Fermi dịch chuyển vào trong vùng dẫn và hệ thể hiện những đặc điểm của bán dẫn suy biến loại n. So với mật độ trạng thái của ZnO sạch, trong vùng hóa trị của ZnO pha tạp Ga xuất hiện một đỉnh nhọn của trạng thái Ga 4s. Nồng độ pha tạp càng tăng thì đỉnh này càng mở rộng, chứng tỏ sự tăng tương tác giữa Ga 4s và những orbital 2p của những nguyên tử O xung quanh. Kết quả tính toán cũng mô phỏng rõ rệt sự dịch chuyển Burstein- Moss và sự co lại của khe vùng cơ bản khi pha tạp tăng. Ngoài ra, sự tăng nồng độ Ga còn dẫn đến sự mở rộng thể tích của ô mạng tinh thể. Cuối cùng, những tính chất quang bao gồm hàm điện môi, chiết suất, hệ số tắt, hệ số hấp thu, hệ số phản xạ và tần số plasma cũng được khảo sát tỉ mỉ. Tất cả thông số quang được giữ không đổi trong vùng năng lượng cao hơn 15 eV, ngược lại trong vùng năng lượng thấp, nồng độ pha tạp lại ảnh hưởng mạnh mẽ đến các thông số quang. Khi nồng độ pha tạp tăng, sự chuyển mức quang học giữa vùng hoá trị cao nhất và vùng dẫn thấp nhất dịch chuyển về phía năng lượng thấp và các hằng số quang như chiết suất, hệ số phản xạ có khuynh hướng tăng nhẹ. Những kết quả này có thể xem như một điểm khởi đầu tốt cho những nghiên cứu trong tương lai về sự ảnh hưởng của pha tạp lên nhiều hệ phức tạp bao gồm cả những khuyết tật bên trong.

Tài liệu tham khảo

1. F. Decremps, F. Datchi, A.M. Saita, A. Polian, S. Pascarelli, A. DiCicco, J.P. Itié, and F. Baudelet, Phys. Rev. B**68**, 104101 (2003)
2. J.Serano, A.H. Romero, F.J. Manjón, R. Lauck, M. Cardona, and A. Rubio, Phys.Rev.B**69**, 094306 (2004)
3. Y. Mi, H. Odaka and S. Iwata. *Jpn. J. Appl. Phys*. **38** (1999), p.3453
4. K.H.Hellwedge, O. Madelung (Eds), *Numerial Data and Functional Relationship in Science and Technology*, Landolt-Bnstein, New Series, Group III, Vol. 17, Part a, Springer, Berlin, 1982
5. A.Ohtomo, M. Kawasaki, I. Ohkubo, H. Koinuma, T. Yasuda and Y. Segawa, *Structure and optical properties of ZnO/$Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ superlattices*, Appl. Phys. Lett. 75, 980-982 (1999)
6. Chen kun, Fan Guang- Han, Zhang Yong, Ding Shao- Feng, *First- principle Calculation of Nitrogen-doped p-type ZnO*, Acta Phys. –Chim.Sin., 2008 24 (01): 61-66
7. T.Yamamoto and H.K. Yoshida. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999), p. L166
8. E. Burstein. *Phys. Rev*. **93** (1954), p. 632
9. T.S. Moss. *Proc. Phys. Soc. London Sect*. B **55** (1954), p. 775
10. A.P. Roth, J.B. Webb and D.F. Williams. *Phys. Rev*. B 25 (1982), p. 7836
11. G.B. Gonzalez, J.B. Cohen, J.H. Hwang, T.O. Mason, J.P. Hodges and J.D. Jorgensen. *J. Appl. Phys*. **89** (2001), p. 2550.
12. S. Saha and T.P. Sinha. *Phys. Rev*. B 62 (2000), p. 8828
13. H. Yoshikawa and S. Adachi, *J. Appl. Phys*., Part 1 **36** (1997), p. 6237
14. Z.Y. Ning, S.H. Cheng, S.B. Ge, Y. Chao, Z.Q. Gang, Y.X. Zhang and Z.G. Liuet. *Thin Solid Films* **307** (1997), p. 50
15. H. Hiramatsu, K. Imaeda, H. Horio and M. Nawata. *J. Vac. Sci. Technol*. A **16** (1998), p. 669.
16. T. Yamamoto and H.K. Yoshida. *Jpn. J. Appl. Phys*. **38** (1999), p. L166

ẢNH HƯỞNG CỦA CHẾ ĐỘ CÔNG NGHỆ TỚI CÁC TÍNH CHẤT CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT TỪ CỦA HỆ ZNO PHA TẠP MN.

Ngô Thu Hương, Nguyễn Thị Thục Hiền

Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà nội.

Tóm tắt: Hệ ZnO pha tạp Mn được chế tạo bằng cả hai phương pháp gốm và phương pháp bốc bay nhiệt. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày ảnh hưởng của chế độ công nghệ tới các tính chất cấu trúc và tính chất từ của hệ vật liệu này. Phổ nhiễu xạ tia X và số liệu EDS cho thấy chúng có cấu trúc Wurtzite. Các dây nano của hệ có kích thước từ 20 đến 80 nm. Hệ vật liệu có tính chất sắt từ yếu đã được chỉ ra từ các phép đo tính chất từ.

1. Mở đầu

Một loại vật liệu có cả tính chất của vật liệu từ và của vật liệu bán dẫn được gọi là vật liệu bán dẫn từ pha loãng (DMS) được nghiên cứu và ứng dụng rất nhiều. Trong thời gian gần đây, rất nhiều nhóm nghiên cứu đã tập trung vào nghiên cứu tính chất cấu trúc cũng như tính chất từ của loại vật liệu này. Trong lĩnh vực này, hàng loạt các câu hỏi cần giải đáp như tại sao khi pha tạp một nguyên tố không từ lại làm tăng tính chất từ của vật liệu? Tại sao kết quả lại phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện công nghệ chế tạo vật liệu cũng như thành phần pha tạp [1-4]? Theo một số tác giả, trong trường hợp khảo sát vật liệu khối thì mẫu lại không có tính chất từ trong khi vật liệu màng lại có từ tính. Việc nghiên cứu vật liệu bán dẫn từ pha loãng là khá lý thú.

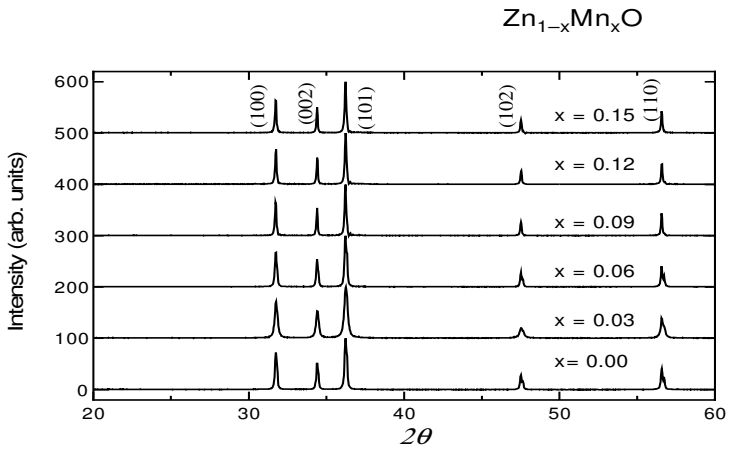
Trong bài báo này, chúng tôi trình bày ảnh hưởng của chế độ công nghệ tới các tính chất cấu trúc cũng như tính chất từ của cả hai loại vật liệu màng và khối $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0,0 \le x \le 0,15$).

2. Thực nghiệm

Hệ vật liệu $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0,0 \le x \le 0,15$) được chế tạo từ các hỗn hợp oxit ZnO (có độ sạch 99,95%) và MnO_2 (có độ sạch 99,99 %) bằng cả hai phương pháp gốm và phương pháp bốc bay nhiệt trong môi trường khí Ar. Hệ vật liệu khối được chế tạo theo các bước của chế tạo mẫu gốm truyền thống. Quá trình nung sơ bộ được thực hiện ở 200^0C, giữ nhiệt trong 10 giờ sau đó được làm lạnh chậm đến nhiệt độ phòng. Quá trình tạo phản ứng pha rắn của các mẫu được thực hiện trong quá trình ủ nhiệt tại các nhiệt độ 400, 550, 650 và 800^0C. Các mẫu màng ZnO pha tạp Mn được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt trong môi trường khí Ar. Hỗn hợp các oxit theo hợp phần được trộn thêm với 2% khối lượng cacbon. Bột sau khi trộn được đặt trong thuyền sứ và đặt trong lò có nhiệt độ 1100^0C, thời gian giữ nhiệt 60 phút sau đó làm lạnh đến nhiệt độ phòng. Các đế Si [111] được đặt trong khoảng nhiệt từ 550^0C đến 650^0C. Phép đo ảnh nhiễu xạ tia X được thực hiện trên thiết bị D5005. Ảnh SEM và phổ EDS được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét JEOL JSM-5410 LV. Các phép đo từ trễ và từ độ của hệ mẫu được thực hiện trên hệ PPMS 6000.

3. Kết quả và biện luận

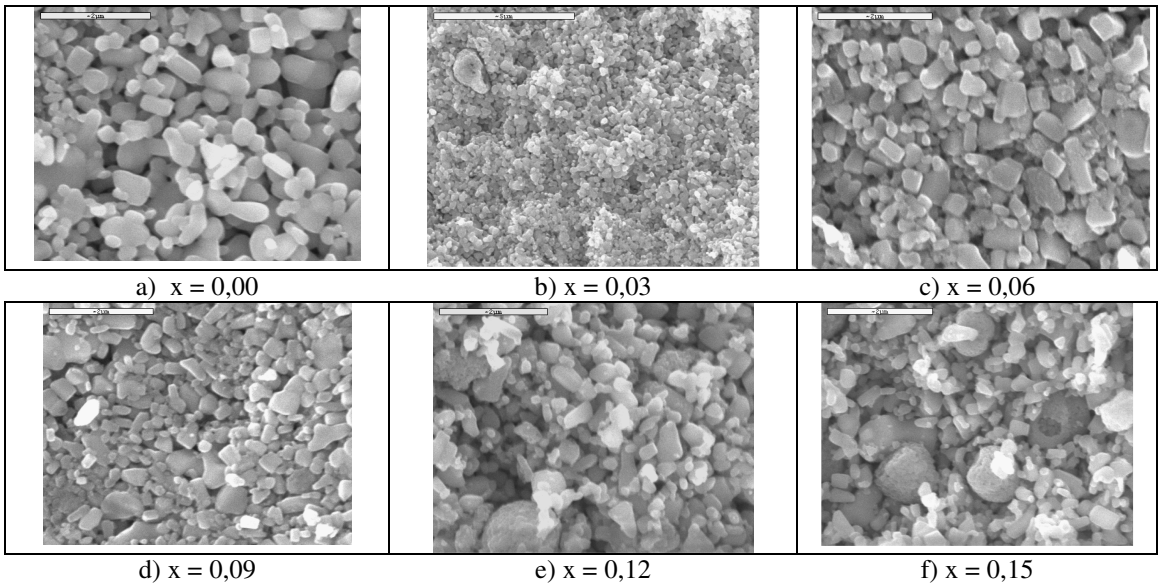
Phổ nhiễu xạ tia X của cả hai loại vật liệu khối và vật liệu màng đều được khảo sát. Đối với hệ mẫu khối, khi nhiệt độ ủ thấp phổ nhiễu xạ của các mẫu vẫn xuất hiện các đỉnh không phải của ZnO. Khi nhiệt độ ủ cao, các mẫu là đơn pha. Hình 1 chỉ ra phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu khối hệ $Zn_{1-x}Mn_xO$ được ủ ở nhiệt độ 650^0C. Hằng số mạng a và c của các mẫu được tính bằng phương pháp Riveld với các giá trị lần lượt là 3,252 A^0 và 5,210 A^0.



Hình 1: Ảnh nhiễu xạ tia X của các mẫu khối $Zn_{1-x}Mn_xO$ ủ ở 650^0C.

Hình 2 là ảnh SEM của các mẫu khối hệ $Zn_{1-x}Mn_xO$ khi ủ ở 650 ^{o}C. Hầu hết tất cả các mẫu đều có mật độ hạt thấp (x = 0,00; 0,06; 0,09 and 0,12) khi nhiệt độ thiêu kết thấp. Kích thước trung bình của hạt cỡ 200 nm trừ mẫu có thành phần x = 0,03. Khi nhiệt độ ủ các mẫu tăng thì kích thước của các hạt cũng tăng lên.

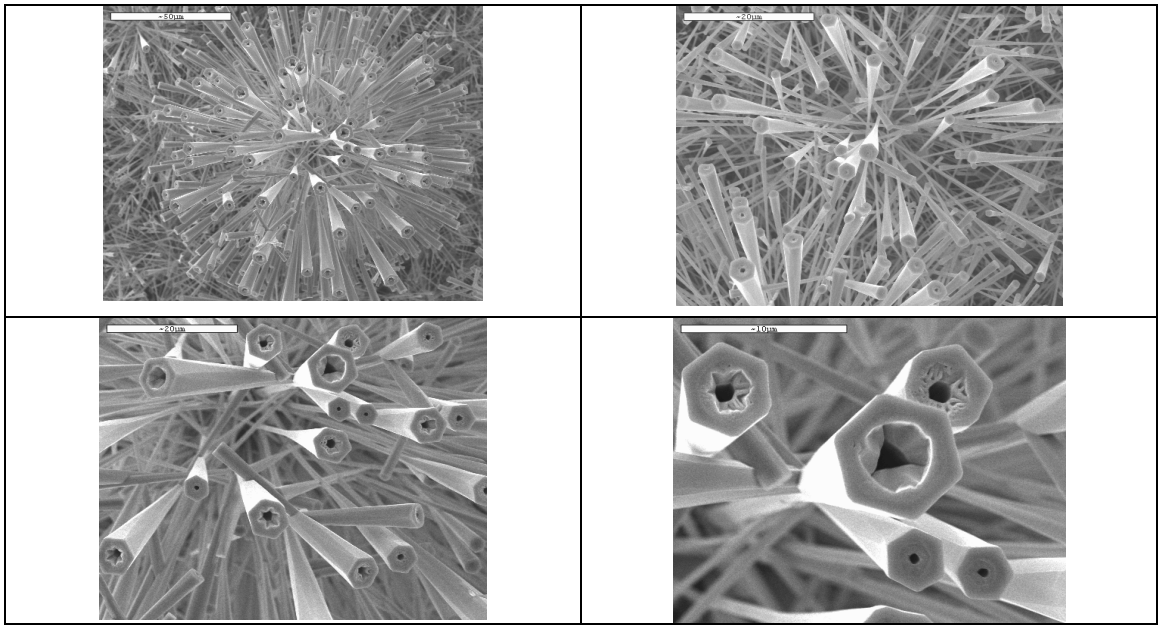
Khi nghiên cứu hệ mẫu màng, cấu trúc của các mẫu hoàn toàn khác với hệ mẫu khối. Hình 3 là ảnh SEM của mẫu màng ZnO không pha tạp với các độ phóng đại khác nhau. Chúng có cấu trúc dạng hình ống, que được mọc từ đế và kích thước càng tăng khi ở đầu ống. Sự tạo thành ống bắt đầu xuất hiện từ các giọt hơi ban đầu. Quá trình bốc bay kéo dài thì kích thước của ống càng phát triển nên có sự khác nhau về kích thước tại vùng sát đế với vùng xa đế. Theo [5],ở nhiệt độ cao, cacbon khử ZnO tạo thành hơi Zn và ZnO_x. Các hơi này ngưng tụ trên đế tại vùng nhiệt độ thấp tạo thành các giọt lỏng trên đế đóng vai trò như các mầm. Các mầm này lớn lên từ biên giới giọt lỏng và tạo thành khoảng trống ở giữa. Chúng được phát triển theo hướng ưu tiên của cấu trúc Wurize và hình thành nên các ống như xuất hiện trên hình 3.



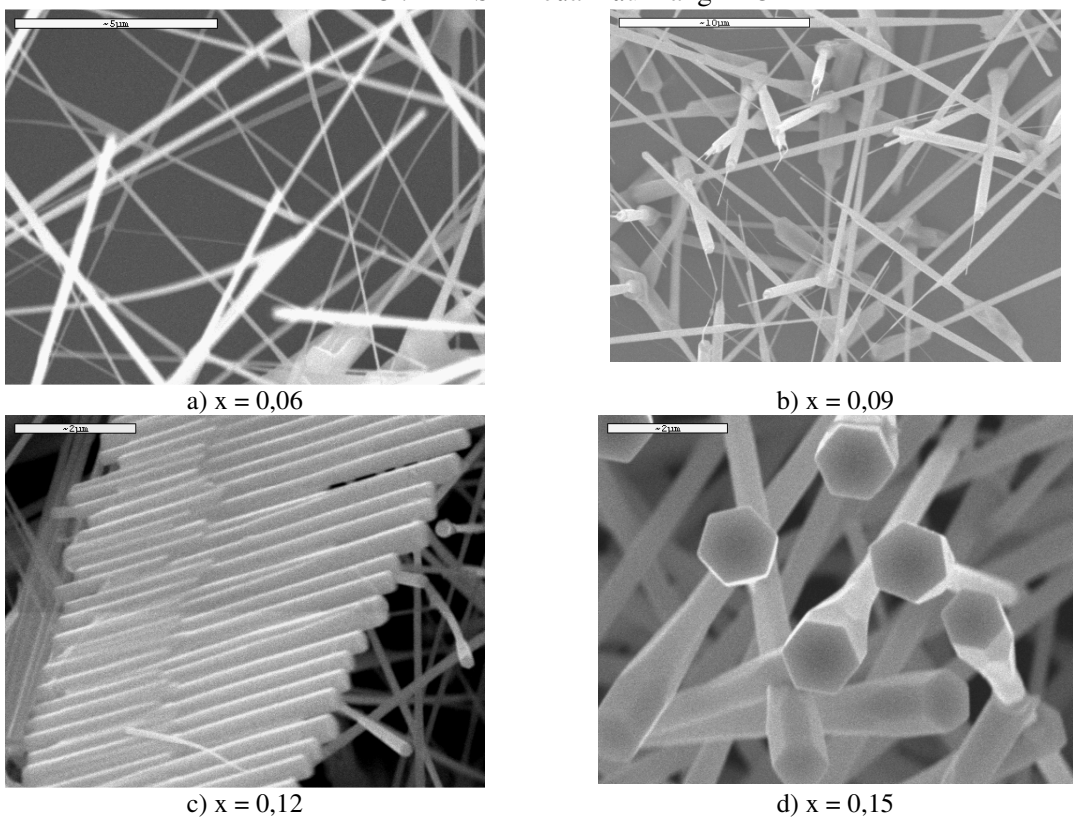
a) x = 0,00 b) x = 0,03 c) x = 0,06

d) x = 0,09 e) x = 0,12 f) x = 0,15

Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu khối $Zn_{1-x}Mn_xO$ ủ ở 650^0C



Hình 3 : Ảnh SEM của mẫu màng ZnO



a) x = 0,06 b) x = 0,09

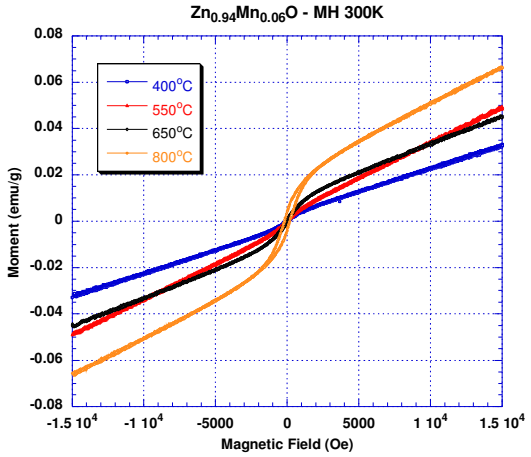
c) x = 0,12 d) x = 0,15

Hình 4: Ảnh SEM của hệ mẫu màng $Zn_{1-x}Mn_xO$

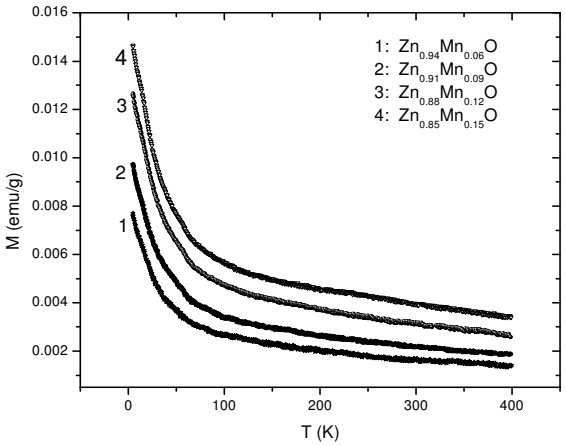
Hình 4 là ảnh SEM của các mẫu màng ZnO pha tạp Mn với các thành phần khác nhau: 0,06; 0,09; 0,12 và 0,15. Hình 4a là ảnh SEM của mẫu 6% Mn. Các dây nano mảnh với kích thước cỡ 100 – 150 nm. Ở đầu dây ta thấy các hình lá được hình thành.

Khi thành phần Mn pha tạp tăng lên 9%, cấu trúc khá là đặc biệt (hình 4b). Một đầu mọc lên ở giữa các khối hình thoi, đầu còn lại lại mọc ra các dây nano thẳng. Kích thước của các thanh này là khá lớn và có dạng tetraport.

Đối với mẫu pha 12% Mn (hình 4c), các thanh có xu hướng mọc theo phương song song. Một số vị trí có dạng cấu trúc cài răng lược. Tại các đầu thanh, cấu trúc lục giác với kích thước



Hình 5: Từ độ phụ thuộc vào từ trường ở 300K đối với mẫu $Zn_{0.94}Mn_{0.06}O$ tại các nhiệt độ ủ khác nhau.



Hình 6: Đường phụ thuộc nhiệt độ của các mẫu màn $Zn_{1-x}Mn_xO$ ủ ở 650^0C được đo ở từ trường 500 Gauss.

và mật độ khá đều nhau tại các vị trí trên đế. Khi điều kiện công nghệ vẫn giữ nguyên thì các kết quả thu được có tính lặp lại khá cao.

Khi thành phần Mn rất lớn lên đến 15% (hình 4d) thì cấu trúc dạng chày lục giác xuất hiện rất đều.

Khi các mẫu được chế tạo ở cùng một điều kiện như nhau nhưng cấu trúc của chúng lại phụ thuộc rất nhiều vào nồng độ Mn pha tạp. Với cùng một thành phần mẫu, ở hai điều kiện chế tạo mẫu khác nhau: phương pháp gốm và phương pháp bốc bay nhiệt thì kết quả thu được khá là lý thú vì chúng có cấu trúc hoàn toàn khác nhau. Vì thế điều kiện công nghệ ảnh hưởng rất nhiều đến sự hình thành các tính chất của hệ vật liệu.

Khi nghiên cứu tính chất từ của cả hai loại vật liệu màng và vật liệu khối thì kết quả của hệ vật liệu khối tốt hơn. Vì vậy ở đây chúng tôi đưa ra các kết quả từ tính của hệ mẫu màng $Zn_{1-x}Mn_xO$.

Hình 5 là đồ thị của từ độ phụ thuộc vào từ trường ở 300K đối với mẫu màng $Zn_{0.94}Mn_{0.06}O$ tại các nhiệt độ ủ khác nhau. Từ độ được chỉ ra là có tính thuận từ hoặc sắt từ yếu ở nhiệt độ phòng. Giá trị cao nhất của từ độ đạt 0.07 emu/g với mẫu được ủ ở 800^0C. Tại giá trị cực đại của từ trường nhưng giá trị từ độ vẫn chưa đạt bão hoà chứng tỏ chúng mang tính thuận từ.

Các đường từ độ phụ thuộc vào nhiệt độ M(T) được đo ở từ trường 500 Gauss với các mẫu được ủ ở nhiệt độ 650^0C của hệ mẫu màng $Zn_{1-x}Mn_xO$ được đưa ra trên hình 6. Ở vùng nhiệt độ thấp, từ độ có xu hướng giảm khá mạnh khi nhiệt độ tăng. Khi tăng nồng độ Mn pha tạp, các đường M(T) dịch dần về phía vùng có nhiệt độ cao hơn. Điều đó cho thấy nhiệt độ Curie của các mẫu sẽ tăng khi thành phần Mn tăng. Bằng cách xác định thông thường, nhiệt độ Curie của các mẫu tăng từ 77 K đến 102 K khi x tăng.

4. Kết luận

Hệ vật liệu bán dẫn từ pha loãng ZnO pha tạp Mn đã được chế tạo thành công ở cả hai dạng khối và màng. Điều kiện công nghệ cũng như nồng độ pha tạp Mn ảnh hưởng rất nhiều đến tính chất cấu trúc và tính chất từ của chúng. Với hệ mẫu khối, cấu trúc hạt kích thước khá lớn cỡ micromet được hình thành. Với hệ mẫu màng, các dạng ống, dây, răng lược cũng như dạng chày có kích thước cỡ hàng trăm nanomet được tạo ra. Các tính chất từ của hệ mẫu cho thấy từ độ bão hoà, từ dư, lực kháng từ tăng theo nhiệt độ ủ. Tất cả các mẫu pha tạp Mn đều có tính chất thuận từ và sắt từ yếu.

***Lời cảm ơn** : Các tác giả chân thành cảm ơn đề tài 406306 và đề tài 405506 đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện nghiên cứu này.*

Tài liệu tham khảo

1. A. I. Savchuk, V. I. Fediv, S. A. Savchuk, A. Perrone, *Superlattices and Microstructures* **38** (2005) 421.
2. H. Schmidt, M. Diaconu, H. Hochmuth, M. Lorenz, A. Setzer, P. Esquinazi, A.Poppl, D. Spemann, K. W. Nielsen, R. Gross, G. Wagner, M. Grundmann, *Superlattices and Microstructures* **39** (2006) 334.
3. A. K. Pradhan, D. Hunter, Kai Zhang, J. B. Dadson, S. Mohanty, T. M. Williams, K. Lord, R. R. Rakhimov, U. N. Roy, Y. Cui, A. Burger, Jun Zhang, D. J. Sellmyer, *Applied Surface Science* **252** (2005) 1628.
4. A. Che Mofor, A. El-Shaer, A. Bakin, H. H. Wehmann, H. Ahlers, U. Siegner, S. Sievers, M. Albrecht, W. Schoch, N. Izyumskaya, V. Avrutin, J. Stoemenos, A. Waag, *Superlattices and Microstructures* **39** (2006) 381.
5. J. Zhang, R. Skomski, D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 10D303.

THE SYNTHESES BY CHEMICAL PROCESS AND THE OPTICAL PROPERTY OF THE POLYMER-CAPPED CU DOPED ZNS NANOCRYSTALLINE THIN FILMS

Tran Minh Thi [a], Nguyen Minh Vuong [b], Le Thi Thu Huyen [c], Pham Van Hai [a], Vu Quoc Trung [d]

[a)] Faculty of Physics, Hanoi University of Education, Vietnam
[b)] Quynhon University, Vietnam
[c)] Faculty of Physics, Le Quy Don Technical University, Vietnam
[d)] Faculty of Chemistry, Hanoi University of Education, Vietnam
E-mail: tranminhthivl@gmail.com

Abstract: The polyvinylacohol (PVA)-capped Cu doped ZnS nanocrystalline thin films with Cu concentration of 0.2 at% synthesised by wet chemical process and dip-coating method. The PVA concentration changed from 1g to 4 g /100 *ml* of zinc acetat and mangan acetat solution. Transmission electron microscopic image shown nanometer size particles about 5 nm within the polymer matrix. The X ray spectra showed PVA doesn't affected to the microstructure of nanomaterials ZnS. The optical propertiers of samples were studied by measuring the absorption and photoluminescence spectra in the wavelength range from 300 nm to 900 nm at room temperature. The direct band gap of PVA-capped Cu doped ZnS nanocrystalline thin films were calculated for different PVA concentration in the samples. The values of direct band gap achieved to 3.75 eV. The influence of PVA concentration on the optical property of this sample systems is also discussed in the paper.

Keyword: *PVA-capped Cu doped ZnS nanocrystalline thin films, dip-coating.*

1. Mở đầu

ZnS là vật liệu bán dẫn vùng cấm thẳng có độ rộng vùng cấm lớn (Eg = 3,6 eV ở nhiệt độ 300K đối với mẫu khối) trong các hợp chất bán dẫn thuộc nhóm $A^{II}B^{IV}$.

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu bán dẫn có kích thước nano đã thu hút được sự quan tâm lớn của các nhà khoa học. Đối với vật liệu nano tinh thể ZnS, các kết quả nghiên cứu chỉ ra nhiều tính chất quang mới lạ và được tăng cường khi pha tạp kim loại chuyển tiếp. Khi đó các tạp chất này và tổ hợp của chúng với các sai hỏng riêng của mạng tinh thể hình thành các tâm phát quang khác nhau trong tinh thể ZnS. Sự phát quang của mẫu khối ZnS:Cu có thể quan sát được 5 vùng bức xạ từ vùng tử ngoại (UV) đến vùng hồng ngoại (IR) 1. Theo các nghiên cứu gần đây của nhóm tác giả 2 thì ngoài bức xạ xanh lục, người ta còn quan sát được bức xạ đỏ của ZnS:Cu. Giải thích quá trình bức xạ theo sơ đồ chuyển mức năng lượng của ZnS:Cu của nhóm tác giả 3. Bức xạ xanh lục ứng với quá trình tái hợp của 1 electron bị bẫy ở mức donor định xứ nông với một lỗ trống ở mức tạp chất của Cu. Nguồn gốc của bức xạ đỏ được giải thích phù hợp với nhiều công bố khác 45. Ngoài ra, cấu trúc và tính chất quang của mẫu ZnS còn chịu nhiều ảnh hưởng bởi dung môi 6.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu về cấu trúc, kích thước hạt, tính chất quang của mẫu bột và mẫu màng ZnS:Cu^{2+}-0.2% bọc phủ Polymer PVA (Polyvinuyn alcohol) với các hàm lượng khác nhau trên đế thủy tinh. Vai trò và ảnh hưởng của PVA tới các tính chất của nano tinh thể ZnS:Cu được đưa ra

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo hệ mẫu bột nano ZnS:Cu

Bột nano ZnS:Cu được chế tạo bằng phương pháp hóa ướt. Các dung dịch hóa chất tinh khiết cao được sử dụng trong quá trình chế tạo: 0,1M dung dịch I $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, 0,1M dung

dịch II $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$, 0,1M dung dịch III $Na_2S.9H_2O$ với dung môi được dùng cho dung dịch là H_2O. Đầu tiên pha dung dịch I và II với tỉ lệ thích hợp nhằm tạo ra các vật liệu ZnS:Cu với tỉ lệ số mol Cu thay thế cho Zn là 0,1%; 0,15%; 0,2%; 0,3% và 0,4%.

Các tính toán lý thuyết cho thấy rằng có thể chọn độ pH = 3.6 để tạo kết $ZnS:Cu^{2+}$ trong hỗn hợp dung dịch nhưng không tạo thành kết tủa $Zn(OH)_2$.

Nhỏ từ từ từng giọt dung dịch III vào hỗn hợp dung dịch I và II. Thời gian để phản ứng hết dung dịch khoảng 60 phút. Khi đó các phản ứng sẽ xảy ra như sau:

$Zn(CH_3COO)_2+Na_2S = ZnS\downarrow+2CH_3COONa$

$Cu(CH_3COO)_2+Na_2S = CuS\downarrow+2CH_3COONa$

Kết tủa thu được ZnS↓ và CuS↓ kết tinh ngay từ trong dung dịch. Các kết tủa này được lọc rửa bằng quay li tâm với tốc độ 2500 vòng/phút rồi đem sấy chân không ở 80˚C. Các sản phẩm thu được là hệ mẫu bột ZnS:Cu 0,1%; 0,15%; 0,2%; 0,3% và 0,4%.

2.2. Chế tạo mẫu bột $ZnS:Cu^{2+}$ 0.2% bọc phủ các hàm lượng PVA khác nhau.

Sau khi chế tạo, hệ mẫu bột ZnS:Cu 0,1%; 0,15%; 0,2%; 0,3% và 0,4% được đo huỳnh quang ở 300 K trên máy phổ kế HP 340-LP370 dùng nguồn laser có bước sóng 325 nm. Chúng tôi nhận thấy mẫu ZnS:Cu 0,2% có cường độ huỳnh quang lớn nhất. Để dễ dàng nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng PVA tới huỳnh quang của các hạt nano ZnS:Cu, chúng tôi chế tạo hệ mẫu ZnS:Cu 0.2% bọc phủ PVA với các hàm lượng khác nhau

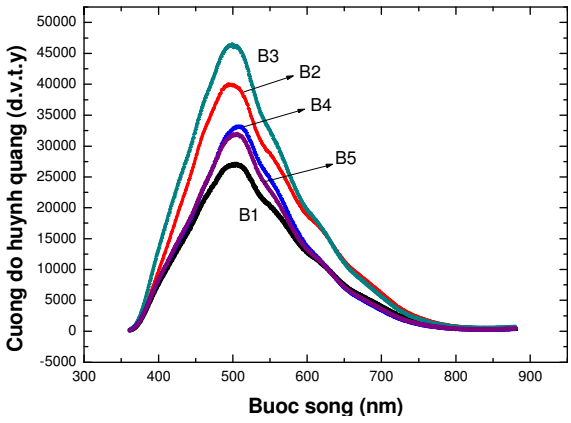
Trước tiên trộn các dung dịch I và II với tỉ lệ thích hợp nhằm tạo ra các hạt nano ZnS:Cu 0.2% với quy trình giống như trên. Hòa tan lần lượt 1g, 2g, 4g PVA vào 100 *ml* hỗn hợp dung dịch I và II. Gia nhiệt hỗn hợp trên đến khoảng 80°C để cho lượng PVA tan hết. Nhỏ từ từ từng giọt dung dịch III vào hỗn hợp dung dịch I và II. Thời gian để phản ứng hết dung dịch khoảng 60 phút.

Các kết tủa được lọc rửa bằng máy quay li tâm với tốc độ 2500 vòng/phút rồi đem sấy chân không ở 80˚C thu được hệ mẫu bột bọc phủ PVA với hàm lượng khác nhau: B-ZnS:Cu-0.2%-PVA1, B-ZnS:Cu-0.2%-PVA2, B-ZnS:Cu-0.2%-PVA3, B-ZnS:Cu-0.2%-PVA4.

2.3. Chế tạo mẫu màng $ZnS:Cu^{2+}$ 0.2% bọc phủ các hàm lượng PVA khác nhau.

Quy trình tạo hỗn hợp có PVA giống như trên. Sau đó, các màng mỏng M-ZnS-Cu-0.2%-PVA1, M-ZnS-Cu-0.2%-PVA2, M-ZnS-Cu-0.2%-PVA3, M-ZnS-Cu-0.2%-PVA4 được chế tạo bằng phương pháp nhúng phủ thông thường trên đế thủy tinh với kích thước $22\times22\times0{,}25mm^3$.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của PVA tới tính chất huỳnh quang và cấu trúc vi mô của các màng mỏng nano tinh thể ZnS:Cu, các hệ mẫu bột nano ZnS:Cu 0,1%; 0,15%; 0,2%; 0,3%, 0,4%, bột nano B-ZnS:Cu 0.2% bọc phủ PVA và các mẫu màng M-ZnS:Cu 0.2%-PVA được đo phổ huỳnh quang ở 300K bằng phổ kế HP 340-LP370 dùng bức xạ của lazer He-Cd với bước sóng 325nm, đo phổ hấp thụ ULTRAVIOLET SPECTRUM JASCO -V670 cho các mẫu màng, phân tích nhiễu xạ Ronghen (máy XD8 Advance Bukerding dùng bức xạ CuK_α với λ = 1,5406 Å) và chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua. Từ các phổ hấp thụ của các màng mỏng, cho phép tính được bề rộng vùng cấm và kích thước của các hạt nano trong nền matrix PVA của các mẫu màng MZnS:Cu-0.2%-PVA.



Hình 1: phổ huỳnh quang của hệ mẫu bột B1, B2, B3, B4, B5 tương ứng với các mẫu ZnS:Cu có thành phần 0,1%; 0,15%; 0,2%; 0,3%, 0,4%

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hệ mẫu bột nano ZnS:Cu 0,1%; 0,15%; 0,2%; 0,3%, 0,4%

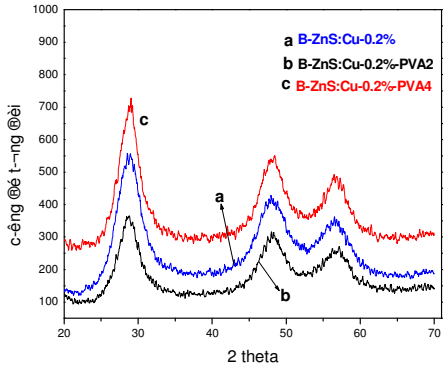
Hình 1 cho thấy phổ huỳnh quang của hệ mẫu B1, B2, B3, B4, B5 tương ứng với các mẫu bột nano ZnS:Cu có các thành phần Cu là 0,1%; 0,15%; 0,2%; 0,3%, 0,4% được chế tạo bằng phương pháp hoá ướt. Kết quả đo huỳnh quang cho thấy mẫu B3 (ZnS:Cu-0.2%) có cường độ huỳnh quang mạnh nhất. Các phổ huỳnh quang trong hình 1 có dạng gióng hệt các phổ huỳnh quang của các mẫu bọc phủ PVA trong hình 4. Phổ huỳnh quang của các mẫu được phân tích bằng phương pháp Gaussian cho thấy có các vạch 486 nm và 555 nm. Vạch 486 nm được quy cho sự chuyển dời của các donor nông bị bẫy ở ngay dưới vùng dẫn xuống mức e. Còn vạch 555 nm được quy cho sự chuyển dời mức năng lượng từ mức donor sâu xuống mức t_2 của Cu^{2+}. Các mức bẫy donor này được hình thành do các khuyết tật, sai hỏng mạng khi pha tạp Cu. Hình 1 cho thấy không có sự dịch các đỉnh huỳnh quang khi tăng hàm lượng Cu

3.2. Mẫu bột nano ZnS:Cu-0.2% bọc phủ hàm lượng PVA khác nhau.

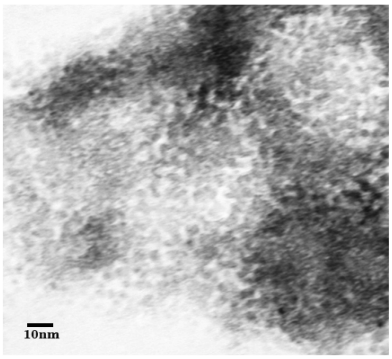
Theo kết quả đo huỳnh quang trên hình 1, chúng tôi chọn hàm lượng pha tạp Cu 0.2% để chế tạo bột nano bọc phủ các hàm lượng PVA khác nhau.

Bảng 1: Kích thước hạt tính theo công thức Sherrer

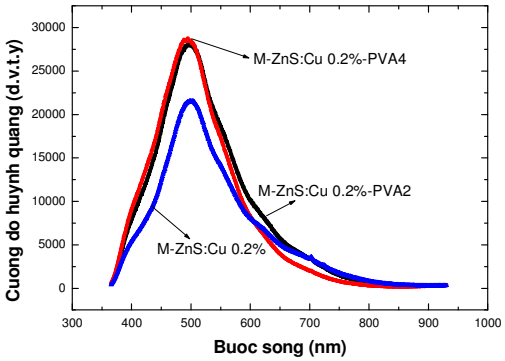
Tên Mẫu	D (nm)
B-ZnS:Cu-0.2%	2.7
B-ZnS:Cu-0.2%-PVA2	2.9
B-ZnS:Cu-0.2%-PVA4	3.2



Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của bột tinh thể nano B-ZnS:Cu-0.2%, B-ZnS:Cu-0.2%-PVA2, B-ZnS:Cu-0.2%-PVA4



Hình 3. Ảnh TEM của màng M-ZnS:Cu0.2%-PVA2

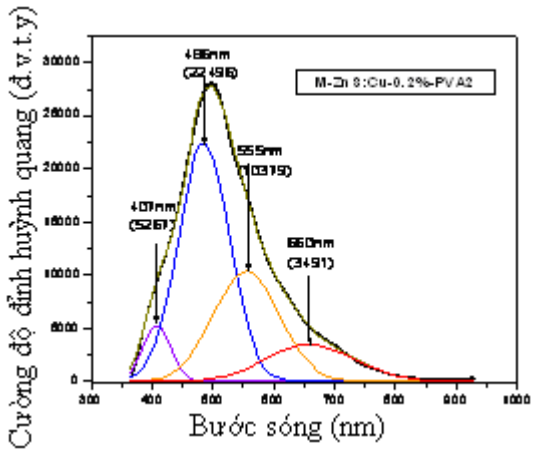


Hình 4: Phổ huỳnh quang của màng nano M-ZnS:Cu-0.2%-PVA2, M-ZnS:Cu-0.2%-PVA4, M-ZnS:Cu-0.2%

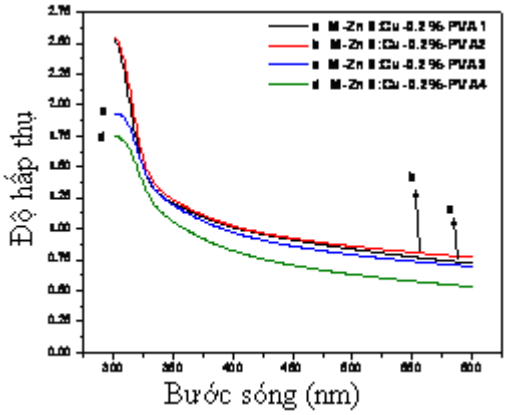
Các mẫu bột B-ZnS:Cu-0.2%, B-ZnS:Cu-0.2%-PVA2, B-ZnS:Cu-0.2%-PVA4 được phân tích nhiễu xạ Ronghen như trong hình 2

So sánh phổ Ronghen của các mẫu B-ZnS:Cu-0.2%, B-ZnS:Cu-0.2%-PVA2, B-ZnS:Cu-0.2%-PVA4 có thể nhận thấy rằng PVA không ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể của vật liệu nano ZnS:Cu. Các mẫu chế tạo được kết tinh đơn pha, đồng nhất theo cấu trúc lục giác Wurtzite. Đây là một trong những cấu trúc đặc trưng của bán dẫn ZnS.

Kết quả tính kích thước hạt theo công thức Scherrer như trong bảng 1.



Hình 5: Phổ huỳnh quang của màng M-ZnS:Cu-0.2%-PVA2 phân tích bằng phương pháp Gaussian



Hình 6: Phổ hấp thụ của mẫu M-ZnS:Cu-0.2% bọc phủ các PVA theo các tỷ lệ khác nhau

Hình 3 mô tả các hạt nano có kích thước dưới 5 nm trong nền polymer của mẫu màng M-ZnS:Cu 0.2%-PVA2. Kết quả tính kích thước hạt từ phổ Ronghen là khá phù hợp với ảnh TEM trong hình 3

Hình 4 trình bày phổ huỳnh quang của các mẫu màng tiêu biểu M-ZnS:Cu-0.2%-PVA2, M-ZnS:Cu-0.2%-PVA4 và M-ZnS:Cu-0.2% với hàm lượng PVA 2g, 4g

Chú ý rằng các màng có bề dày khác nhau do được chế tạo bằng phương pháp nhúng phủ trên đế thuỷ tinh, do đó không so sánh được cường độ huỳnh quang của các mẫu. Nhưng khi phân tích phổ của các mẫu M-ZnS:Cu-0.2%-PVA2 và M-ZnS:Cu-0.2% bằng phương pháp Gaussian, có thể thấy rằng phổ huỳnh quang của các mẫu đều được chồng chất của hai dải phát xạ chính có các đỉnh tại 486 nm, 555 nm và các dải phát xạ cường độ yếu tại 660nm, 407 nm như hình 5. Từ giản đồ các mức năng lượng của tạp Cu trong mạng tinh thể ZnS [3], đỉnh huỳnh quang 486 nm được quy bởi sự chuyển dời của các mức donor nông dưới vùng dẫn xuống mức e, còn đỉnh huỳnh quang 555 nm được quy bởi các chuyển dời của các mức donor sâu xuống mức t_2 [2] [4]. Các mức bẫy donor này được hình thành do các trạng thái khuyết tật, sai hỏng mạng khi pha tạp Cu. Các vạch huỳnh quang 407 nm và 660 nm được gán cho các chuyển mức giữa các trang thái bề mặt hoặc mức donor sâu (có thể liên quan đến mức khuyết S^{2-}) và mức tạp chất của Cu^{2+}.

Từ các kết quả trên có thể thấy rằng hàm lượng bọc phủ PVA không làm thay đổi vị trí các vạch huỳnh quang của các hạt nano ZnS:Cu-0.2% và cấu trúc tinh thể của chúng

Hình 6 trình bày phổ hấp thụ của các mẫu M-ZnS:Cu-0.2%-PVA1, M-ZnS:Cu-0.2%-PVA2, M-ZnS:Cu-0.2%-PVA3, M-ZnS:Cu-0.2%-PVA4. Các phổ hấp thụ a và b trong hình 6 cho thấy bề rộng bờ hấp thụ của các mẫu M-ZnS:Cu-0.2%-PVA1 và M-ZnS:Cu-0.2%-PVA2 tăng lên so với mẫu khối. Nhưng bờ hấp thụ của các mẫu M-ZnS:Cu-0.2%-PVA3, M-ZnS:Cu-0.2%-PVA4 (đường c và d) có xu hướng giảm đi khi tăng hàm lượng PVA

Từ hình 6 có thể suy ra các đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $(Ah\nu)^2$ vào $h\nu$ cho các mẫu như sau:

Môi trường vật chất hấp thụ ánh sáng tuân theo định luật Beer-Lambert:

$$I(\nu) = .I_0(\nu).e^{-\alpha(\nu)d} \qquad (1)$$

Trong đó: $I_0(\nu), I(\nu)$ lần lượt là cường độ của chùm tia sáng tới và tia sáng sau khi đi qua môi trường, $\alpha(\nu)$ là hệ số hấp thụ của vật liệu đối với photon có năng lượng $h\nu$, d là độ dày của mẫu.

Người ta thường biến đổi công thức (1) thành dạng logarit cơ số 10 như sau:

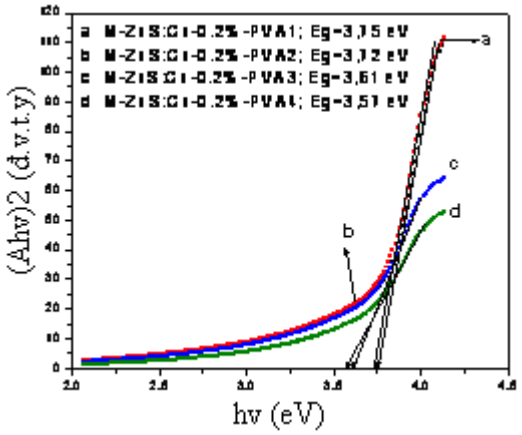
$$\alpha(\nu).d = \ln\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \ln 10.\lg\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = 2{,}3.A \qquad (2)$$

Trong đó: $A = \lg\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}$ được gọi là độ hấp thụ. Hình 6 cho thấy đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số hấp thụ α (hay độ hấp thụ A) theo bước sóng của chùm ánh sáng đi qua vật chất.

Mối quan hệ giữa hệ số hấp thụ α với năng lượng của photon tới được biểu diễn bởi phương trình sau [7] [8]:

$$\alpha = \frac{K(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu} \qquad (3)$$

Trong đó K là hằng số, E_g là năng lượng dải cấm và n là hằng số (bằng 1) đối với vật liệu có vùng cấm thẳng.



Hình 7: Sự phụ thuộc của $(Ahv)^2$ vào hv của mẫu màng M-ZnS:Cu-0.2% bọc phủ PVA theo hàm lượng khác nhau

Từ phương trình (2) và (3) suy ra đối với vật liệu có bề rộng vùng cấm thẳng, ta có phương trình:

$$(Ah\nu)^2 = \frac{Kd^2}{2{,}3}(h\nu - E_g) \qquad (4)$$

Hình 7 biểu diễn sự phụ thuộc của $(Ah\nu)^2$ vào $h\nu$ của các mẫu M-ZnS:Cu-0.2%-PVA1, M-ZnS:Cu-0.2%-PVA2, M-ZnS:Cu-0.2%-PVA3, M-ZnS:Cu-0.2%-PVA4. Từ đồ thị ta có thể xác định năng lượng dải cấm của các bán dẫn có vùng cấm thẳng bằng cách ngoại suy đường thẳng cắt trục năng lượng ($h\nu$), điểm cắt đó chính là giá trị năng lượng dải cấm cần tìm. Hình 7 cho thấy sự thay đổi bề rộng dải cấm (E_g) của mẫu theo hàm lượng Polymer PVA khác nhau. Bề rộng dải cấm của các mẫu màng M-ZnS:Cu-2% bọc phủ các hàm lượng PVA khác nhau được tính như trong bảng 2.

Bán kính hạt tinh thể trong màng mỏng ZnS:Mn bọc phủ PVA có thể được tính thông qua độ thay đổi bề rộng vùng cấm của mẫu màng đối với bán dẫn khối ZnS [7] [8] theo mối quan hệ như sau:

$$\Delta E_g = E_g(film) - E_g(bulk) = \frac{h^2}{8\mu r^2} - \frac{1{,}8e^2}{\varepsilon r} \qquad (5)$$

Trong đó: Eg (bulk) = 3.6 (eV), $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ với $m_e^* = 0{,}34m_o, m_h^* = 0{,}24m_o$, m_o là khối lượng electron tự do.. Các kết quả tính toán bán kính r của các hạt nano trong các màng mỏng có các hàm lượng polyme khác nhau như trong bảng 2

Bảng 2: Bề rộng vùng cấm và kích thước hạt nano đối với các mẫu màng

Mẫu	Eg(eV)	Kích thước hạt r(nm)
M-ZnS:Cu-0.2%-PVA1	3.75	4.3
M-ZnS:Cu-0.2%-PVA2	3.72	4.8
M-ZnS:Cu-0.2%-PVA3	3.61	16.5
M-ZnS:Cu-0.2%-PVA4	3.57	

Nhận xét: Các mẫu màng M-ZnS:Cu-0.2%-PVA1, M-ZnS:Cu-0.2%-PVA2 có bề rộng vùng cấm lớn hơn hơn bề rộng vùng cấm của bán dẫn khối ZnS. Nhưng hàm lượng PVA càng tăng thì bề rộng vùng cấm càng giảm và kèm theo sự tăng lên của kích thước hạt ZnS trong nền PVA. Nguyên nhân của điều này được giải thích như sau: khi tăng hàm lượng PVA trong quá trình chế tạo, độ nhớt của hỗn hợp dung dịch có PVA tăng lên, gây nên ảnh hưởng sự khuếch tán các hạt nano ZnS:Cu vào nền PVA, làm tăng cường sự tạo đám và liên kết các hạt. Do vậy kích thước

các hạt tăng lên. Để hạn chế sự tăng kích thước hạt, cần phải lựa chọn chế độ rung siêu âm và phương pháp thích hợp tạo màng mỏng.

4. Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công hệ mẫu bột tinh thể nano ZnS:Cu theo nồng độ tạp Cu khác nhau và chọn ra được nồng độ Cu tối ưu 0.2% để chế tạo thành công hệ mẫu bột ZnS:Cu-0.2% bọc phủ PVA bằng phương pháp hóa ướt. Các mẫu có cấu trúc Wurtzite và kích thước hạt của các mẫu khoảng 5nm. Từ đó chúng tôi đã đưa ra quy trình chế tạo hệ mẫu màng nano M-ZnS:Cu-0.2% bọc phủ các hàm lượng PVA khác nhau trên đế thủy tinh. Các kết quả nghiên cứu tính chất huỳnh quang, vi cấu trúc, phổ hấp thụ cho thấy polymer PVA có tác dụng là lớp bảo vệ, che chắn cho các hạt nano ZnS:Cu nhưng không ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể của vật liệu và bước sóng phát xạ của các hạt đó. Các tính chất huỳnh quang, ảnh hưởng của bề rộng vùng cấm và kích thước hạt nano của hệ mẫu màng M-ZnS:Cu-0.2%-PVA cũng được khảo sát. Các kết quả nghiên cứu cho thấy tiềm năng ứng dụng của hệ vật liệu này trong các thiết bị phát quang

Lời cảm ơn : *Bài báo được hoàn thành có sự hỗ trợ của đề tài cấp nghiên cứu khoa học và công nghệ cấp Bộ mã số* `17TC-08-12`

Tài liệu tham khảo

1. Ageeth A. Bol, Joke Ferwerda, Jaap A. Bergweff, Anderies Meijerink, *Luminescennce of nanocrytaline ZnS:Cu*$^{2+}$, Jounal of Luminescence 99 (2000) 325-334.
2. Atsushi Ishizumi, C.W.White, Yoshihiko Kanemitsu, *Space-resolved photoluminescence of ZnS: Cu, Al nanocrytals fabricated by sequential ion imlantaion*, Applied physics Letters, V. 84, N. 13, 2004.
3. P. Peka, H. J. Schulz, Empirical *one-electron model of optical transition in Cu-doped ZnS and CdS*, Physica B (1994) 57-65.
4. Ping Yang, Mengkai Lu, Dong Xu, Mei Pan, Guangjun Zhou, *The photoluCuiescence characteristics of ZnS nano crytal doped with M*$^{3+}$ *(M=In, Ga, Al),* Materials Research Bulletin 36 (2001), 1301-1306.
5. Mingwen Wang, Kingdong Sun, Xuefeng Fu, Chunsheng Liao Chinhua Yan, *Synthesis and optical properties of ZnS: Cu(II) nanoparticles*, Solid State Communication 115 (2000) 492-496.
6. Sangwook Lee, Daegwon Song, Dongjin Kim, Jongwon Lee, Seotai Kim, In Yong Park, Yong Dae Choi, *Effects of synthesis temperature on patricle size/shape and photoluminescence charateristcs of ZnS: Cu nanocrystals,* (2003), 343-345.
7. P.K. Ghosh, S. Jana, S. Nandy, K.K. Chattopadhyay, *Size-dependent optical and dielectric properties of nanocrystalline ZnS thin films synthesizes via rf-magnetron sputtering technique,* Matterials Research Bulletin 42 (2007) 505-514.
8. R.Maity, U.N. Maiti, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, *Synthesis and optical characterization of polymer-capped nanocrystalline ZnS thin films by chemical process*, Physica E33(2006)104–109.

CHẾ TẠO MÀNG ZnO:Ti ĐỂ NÂNG CAO ĐỘ DẪN ĐIỆN CỦA MÀNG

Hồ Văn Bình, Lê Vũ Tuấn Hùng, Nguyễn Thị Ngọc Nhiên, Huỳnh Thành Đạt, Dương Ái Phương, Lê Văn Hiếu.

Trường ĐH KH Tự nhiên, ĐHQG Tp.HCM.
E-mail: lthung@phys.hcmuns.edu.vn

Tóm tắt: Màng ZnO:Ti được chế tạo trên đế thủy tinh từ các bia gốm ZnO pha tạp với nồng độ Ti khác nhau và bằng phương pháp phún xạ magnetron DC. Kết quả thực nghiệm cho thấy đây là các màng trong suốt dẫn điện với độ truyền qua khá cao. Với nồng độ pha tạp Ti thích hợp (~1.5% Ti), ta có thể làm gia tăng độ dẫn điện của màng. Độ truyền qua của màng và độ rộng vùng cấm Eg của màng có thể xác định bằng phương pháp đo truyền qua UV-Vis, cấu trúc màng được xác định bằng nhiễu xạ tia X, độ dẫn điện của màng được xác định bằng phương pháp 4 đầu dò, và độ mấp mô bề mặt của màng đuợc xác định bằng phương pháp đo AFM.

1. Giới thiệu

Màng ZnO loại n được xem là loại màng oxide dẫn điện trong suốt (TCO) và thường được dùng để thay thế màng ITO. Màng ZnO có độ rộng vùng cấm lớn khoảng 3.3 eV, điện trở của màng khá thấp khoảng $10^{-6}\Omega$m, hệ số hấp thụ của màng trong vùng khả kiến khoảng $5x10^3$ cm^{-1} [1]. Tuy vậy, màng ZnO pha tạp vẫn còn là lĩnh vực nghiên cứu mới mẻ và còn đang tiếp tục phát triển. Các màng pha tạp thường tập trung vào các nguyên tố pha tạp nhóm IIIA như là Al, Ga, In, và các nguyên tố nhóm IA như Li, Ni.

Trong báo cáo này chúng tôi chú trọng vào nguyên tố pha tạp Ti. Do khi pha tạp Ti vào màng ZnO, ion Ti^{4+} sẽ thay thế cho ion Zn^{2+} dẫn đến làm gia tăng nồng độ hạt tải tự do trong màng và tính chất dẫn điện của màng được cải thiện nhiều hơn. Ngoài ra, màng ZnO:Ti được tạo trên đế thuỷ tinh có nhiều ứng dụng trong tế bào quang điện, chất lân quang xanh, các loại cảm biến khí, màng hình hiển thị phẳng…

2. Thực nghiệm

Bia gốm được chế tạo từ bột ZnO và TiO_2, trộn với các tỷ lệ khác nhau, sau đó nghiền trong 4 h với nước cất, và được ép trong khuôn vuông cạnh 8,5cm với áp lực 400 kg/cm^2. Mẫu ép được nung ở nhiệt độ 1350^0C ủ nhiệt trong 3 giờ, thiêu kết lại và cho sản phẩm bia gốm ZnO – TiO_2 (ZnO:Ti). Mẫu bia thu được có độ nén chặt khá tốt khoảng 91% đạt yêu cầu để chế tạo màng (độ nén chặt của bia là tỷ số giữa khối lượng riêng của bia với khối lượng riêng của vật liệu khối).

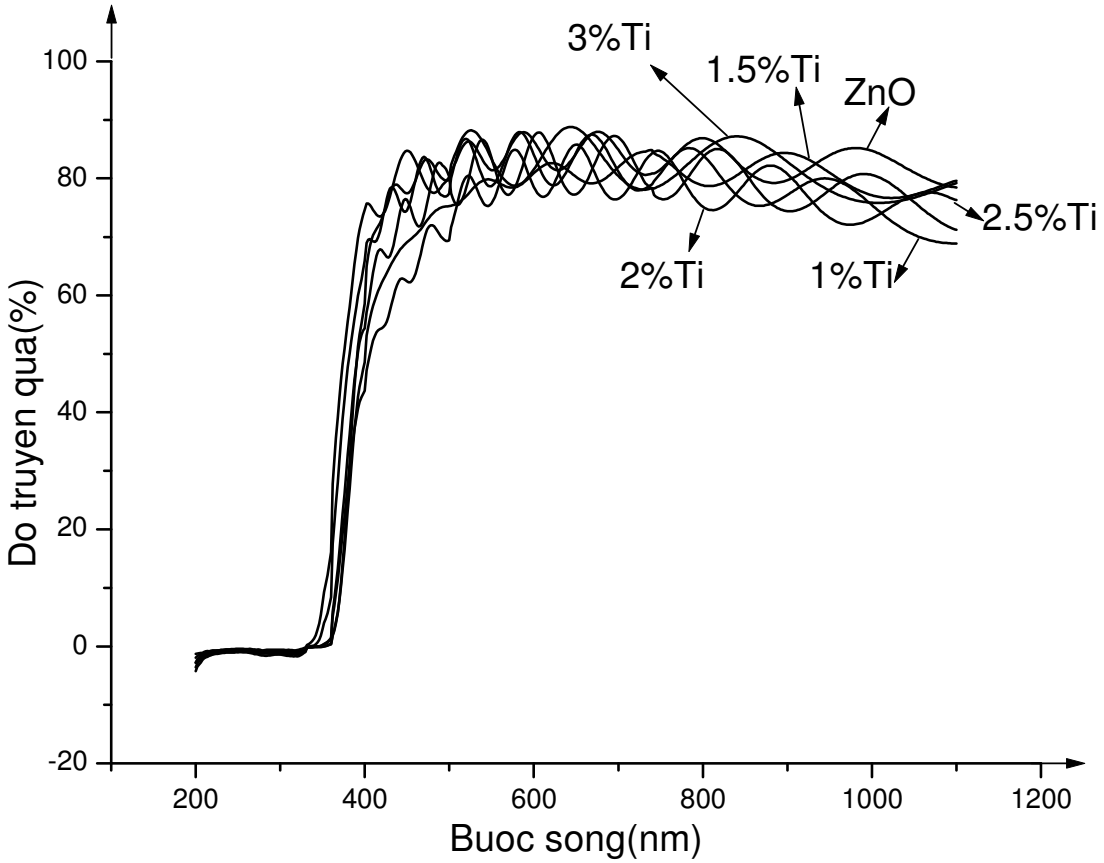
Đế thuỷ tinh được xử lý bằng axit HF 10% để loại bỏ các chất bẩn, sau đó được rửa qua với axeton và nước cất, sấy khô với không khí. Xử lí bề mặt đế bằng plasma phóng điện khí.

Chúng tôi tạo các màng ZnO:Ti trên đế thủy tinh bằng phương pháp phún xạ magnetron d.c từ bia gốm ZnO:Ti, với cùng các thông số chế tạo tối ưu. Tính chất quang của màng được khảo sát bằng phương pháp đo UV-VIS, cấu trúc màng được xác định bằng nhiễu xạ X-Ray, độ mấp mô bề mặt (RMS) xác định bằng phương pháp AFM, độ dẫn điện của màng được xác định bằng phương pháp bốn đầu dò, bề dày của màng được đo bằng phương pháp stylus.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Khảo sát tính chất quang của màng

Các màng ZnO:Ti được chế tạo với các thông số như nhau. Áp suất làm việc P =10^{-3} torr; dòng phún xạ: I = 0.2A; khoảng cách giữa bia và đế: h = 5cm; khí Ar =100%, thời gian phún xạ t = 21phút; hiệu điện thế U = 310-350 V, nhiệt độ đế T_S = 170^0C.



Hình 1: Phổ truyền qua của các màng ZnO:Ti với nồng độ pha tạp 1% wt TiO_2, 1.5% wt TiO_2, 2% wt TiO_2, 2.5% wt TiO_2, 3% wt TiO_2.

Hình 1 là phổ truyền qua của các màng khá cao gần 90% trong vùng khả kiến và hồng ngoại gần. Các màng được chế tạo đều trong suốt.

Chúng tôi đã dùng phương pháp đo bề dày Stylus để xác định bề dày của các màng, đồng thời dùng phương pháp Swanepole để xác định chiết suất cũng như bề dày của chúng như trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Độ dày, chiết suất và độ rộng vùng cấm của các màng ZnO:Ti

Mẫu	ZnO 0%Ti	ZnO:Ti 1%Ti	ZnO:Ti 1.5%Ti	ZnO:Ti 2%Ti	ZnO:Ti 2.5%	ZnO:Ti 3%Ti
Độ dày màng d(nm)	700	750	740	700	720	600
Chiết suất màng (n)	1.79	1.81	1.89	1.85	1.87	1.78
Năng lượng vùng cấm Eg(eV)	3.34	3.33	3.30	3.31	3.34	3.40

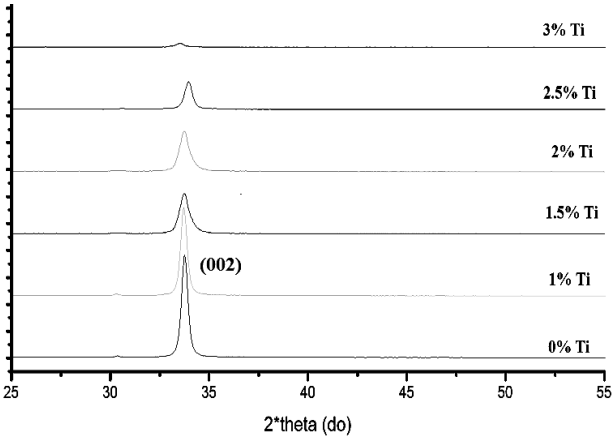
Từ bảng 1, ta nhận thấy độ rộng vùng cấm của màng ZnO:Ti (1.5%) là nhỏ nhất, hiện tượng này các nhà khoa học gọi là dịch chuyển đỏ. Theo tác giả Jeng-Lin Chung [8], do sự khác biệt về cấu hình điện tử giữa Ti $[Ar]3d^2 4s^2$ và Zn $[Ar]3d^{10}4s^2$, nguyên tử Ti thay thế Zn trong mạng tinh thể, làm cho các điện tử liên kết yếu với nguyên tử, làm gia tăng mật độ electron tự do, dẫn đến vùng năng lượng bị pha tạp và mở rộng ra, tiến tới bờ vùng dẫn.

3.2. Khảo sát cấu trúc màng ZnO:Ti

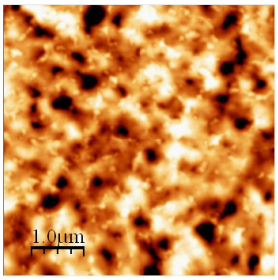
Chúng tôi tiến hành chụp nhiễu xạ tia X các mẫu đã tạo ra ở trên, kết quả được trình bày trong hình 2.

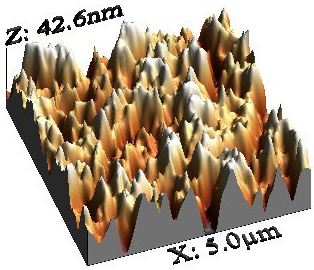
Qua phổ nhiễu xạ tia X trên hình 2, ta nhận thấy cấu trúc tất cả các màng đều định hướng theo mặt mạng (002) và có cấu trúc hexagonal wurtzite và không xuất hiện đỉnh phổ của TiO_2 hay Zn_2TiO_4 . Điều này chứng tỏ nguyên tử Ti đã được thay thế hoàn toàn nguyên tử Zn trong mạng nguyên tử. Tuy vậy nếu nồng độ Ti trong màng quá cao, có thể làm giảm cấu trúc của màng. Kết quả thu được cũng phù hợp với các kết quả nghiên cứu của tác giả J.J.Lu [17].

Ta có thể nhận thấy sự thay đổi cấu trúc màng một cách trực quan hơn qua phép đo độ mấp mô bề mặt AFM như trong hình 3 và hình 4:

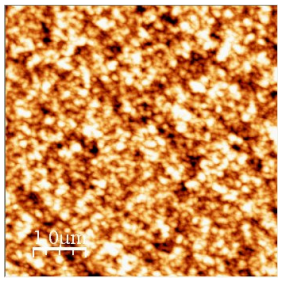


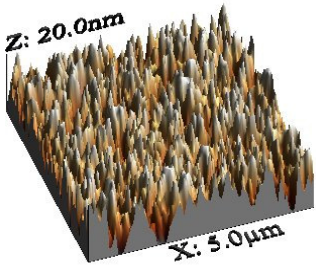
Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của màng ZnO và các màng ZnO:Ti, phún xạ cùng điều kiện ở trên





Hình 3: Ảnh AFM của màng ZnO - độ mấp mô bề mặt khoảng 9.7 nm





Hình 4: Ảnh AFM của màng ZnO: Ti (3%) - độ mấp mô bề mặt khoảng 4.5 nm.

Từ các hình 3 và hình 4, ta nhận thấy độ mấp mô bề mặt cũng như kích thước hạt của màng pha tạp (3%) giảm rõ rệt khi so với màng ZnO không pha tạp. Điều này cũng khá phù hợp với kết quả chụp nhiễu xạ tia X đã trình bày ở trên.

3.3. Khảo sát độ dẫn điện của màng hợp chất ZnO:Ti

Với các màng ZnO và ZnO:Ti chế tạo ở trên, chúng tôi khảo sát điện trở suất của chúng bằng phương pháp 4 đầu dò, kết quả thu được trình bày trong bảng 2 dưới đây:

Bảng 2: Bảng số liệu điện trở suất và độ dày các màng đã chế tạo

Mẫu	ZnO 0%Ti	ZnO:Ti 1%	ZnO:Ti 1.5%	ZnO:Ti 2%	ZnO:Ti 2.5%	ZnO:Ti 3%
Độ dày (nm)	700	750	740	700	720	600
Điện trở suất $\Omega cm x 10^{-3}$	10.04	8.03	3.15	5.88	7.3	30.35

Kết quả trong bảng 2 cho thấy điện trở suất của màng ZnO:Ti nhỏ nhất khi nồng độ pha tạp Ti là 1,5%, do nguyên tử Ti thay thế vị trí nguyên tử Zn trong cấu trúc mạng làm gia tăng số electron tự do và do đó độ dẫn điện của màng được cải thiện. Tuy nhiên với nồng độ pha tạp Ti cao hơn 1,5% thì điện trở suất của màng lại có khuynh hướng gia tăng (độ dẫn điện giảm) do số nguyên tử Ti dư thừa (không kết mạng) gây cản trở sự phát triển tinh thể và độ dẫn điện.

Kết quả này cũng khá phù hợp với kế quả của các tác giả khác, chẳng hạn như tác giả Yang-Ming Lu [9], khi chế tạo màng ZnO:Ti bằng phương pháp phún xạ magnetron đồng thời (co-sputtering), màng dẫn điện tốt nhất khi Ti pha tạp 2.5% là $3.78x10^{-2}$ Ωcm. Hay tác giả J.J. Lu [25], chế tạo bằng phương pháp phún xạ r.f và d.c, kết quả thu được là màng dẫn điện tốt nhất là $3.82x10^{-3}$Ωcm với nồng độ Ti pha tạp là 1.3%.

4. Kết luận

Sau quá trình thực nghiệm chế tạo màng ZnO:Ti dẫn điện trong suốt từ bia gốm tự tạo, chúng tôi nhận thấy:

- Các màng ZnO:Ti đều trong suốt, có độ truyền qua khá cao trong vùng khả kiến và hồng ngoại gần khoảng 90%. Với nồng độ pha tạp Ti là 1.5%, độ rộng vùng cấm của màng giảm xuống còn 3.3 eV.
- Các màng đều có cấu trúc hexagonal wurtzite, định hướng mạnh (002). Khi nồng độ tạp Ti gia tăng, cấu trúc tinh thể sẽ giảm dần.
- Do sự thay thế Ti^{4+} cho Zn^{2+} trong mạng làm gia tăng các hạt tải tự do, các màng pha tạp có nồng độ thích hợp đã cải thiện đáng kể tính chất dẫn điện của màng. Cụ thể trong nghiên cứu này, màng ZnO:Ti với nồng độ Ti là 1.5% là thích hợp nhất.

Các kết quả thu được khá phù hợp với các công trình nghiên cứu ở nước ngoài, nó có thể làm cơ sở để chúng tôi tiếp tục nghiên cứu các tính chất dẫn điện của màng ZnO pha tap bán dẫn loại n và loại p.

Tài liệu tham khảo

1. S. Goldsmith, 2006, *"Filtered vacuum are deposition of undoped and doped ZnO thin films: Electrical, optical, and structural properties,"* Surface and Coatings Technology 201, pp 3993-3999.
3. Da Young Yang, 2008, "*Properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films sputtered in different gases*," Applied Surface Sience 254, 2146-2149.
4. Wen Chen, 2007, "*Influence of doping concentration on the properties of ZnO:Mn thin films by sol-gel method,*" Vacuum 81, p.894-898.
5. Hu –Jie-Jin, 2004, "*Unidirectional variation of lattice constants of Al-n codoped ZnO films by RF magnetron sputtering*," Applied Surface Science 254, p.2207-2210.
6. L. El Mir, 2007, "*Preparation and characterization of n type conductive (Al, Co) co-doped ZnO thin films deposited by sputtering from aerogel nanopowders,"* Applied Surface Science 254, p.570-573.
7. A. Mtsui, 2004, "*Thermal stability of electrical resistance of (ZnO:Ga,Y)/(ZnO:Ga)/(ZnO:Ga,Y) multilayers for electrically heated windows,"* Vacuum 74, p.747-751.
8. Loren Wellington Rieth, 2001, *"Sputter deposition of ZnO thin films,"* luận văn tiến sĩ trường Đại Học Florida.
9. Jeng-Lin Chung, 2008, *"The influence of titanium on the properties of zinc oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering,*" Applied Surface Science 254, pp 2615-2620.
10. Yang-Ming Lu, 2004, *"Improving the conductance of ZnO thin films by doping with Ti,"* Thin Solid Films 447-448, pp 56-60.
11. H. Takikawa, K. Kimura, R. Miyano, 2000, *Thin Solid Films* 377-378, pp 74
12. R. Miyano, K. Kimura, K. Izumi, H. Takikawa, 2000, *Vacuum* 59, 159.
13. X.L. Xu, S.P. Lau, J.S.Chen, G.Y. Chen, B.K. Tay, 2001, *Growth* 223, 201.
14. Y.G. Wang, S.P. Lau, H.W. Lee, S.F. Yu, B.K. Tay, X.H. Zhang, K.Y. Tse, H.H. Hng, 2001, J. Appl. Phys. 94 1597.
15. T. David, S. Goldsmith, R.L. Boxman, 2004, *Thin Solid Films* 447–448, pp 61.

16. H.W. Lee, S.P. Lau, Y.G.Wang, B.K. Tay, H.H. Hng, 2004, *Thin Solid Films* 458, pp 15.
17. T. David, S. Goldsmith, R.L. Boxman, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005), pp 2407.
18. J.J Lu, 2007, "*Conductivity enhancement and semiconductor – metal transition in Ti-doped ZnO films,"* Optical Materials 29, pp 1548-1552
19. Su-Shia Lin, 2005, "*The effect of thickness on the properties of Ti-doped ZnO films by simultaneous r.f. and d.c. magnetron sputtering,"* Surface and Coatings Technology, 190, pp 372-377.

CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA TINH THỂ PHOTONIC KIỂU OPAL

Phạm Thái Cường [a], Phạm Thuỳ Linh [b], Phạm Thu Nga [b], Nguyễn Như Đạt [c]
C. Barthou [d], C.Vion [d], P.Benalloul [d], A. Maître [d]

[a)] Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên, Việt Nam
[b)] Viện Khoa học vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam
[c)] Viện Vật lý, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam
[d)] Institut des Nanosciences de Paris, UMR-CNRS 7588, Universités Pierre et Marie Curie et Denis Diderot, F-75015 Paris, France

E-mail: ptcuong_phys@yahoo.com

Tóm tắt: Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày kết quả chế tạo các tinh thể photonic ba chiều (3D) từ các hạt cầu silica (SiO_2), gọi là tinh thể opal, bằng phương pháp đối lưu tự tập hợp và tính chất quang của chúng. Chúng tôi khảo sát các thông số (nồng độ các hạt cầu silica trong dung môi, nhiệt độ bay hơi dung môi) ảnh hưởng đến độ dày và chất lượng tinh thể, ảnh hưởng của xử lý nhiệt đến đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của tinh thể. Kỹ thuật chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phép đo phổ phản xạ phân giải theo góc (từ 5^o, 20^o đến 70^o) được sử dụng để khảo sát đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của tinh thể.

Từ khoá: *Tinh thể photonic, opal, hạt cầu silica, tính chất quang.*

1. Mở đầu

Tinh thể photonic (PC) là một cấu trúc không gian tuần hoàn của các lớp vật liệu với hằng số điện môi khác nhau sắp xếp luân phiên nhau, có chiết suất thay đổi tuần hoàn trên một thang chiều dài có thể so sánh được với bước sóng trong vùng hoạt động của nó. Trong PC tồn tại một vùng cấm quang (PBG), do đó có thể kiểm soát sự lan truyền ánh sáng trong nó[1]. Các tinh thể photonic kiểu opal được chế tạo bằng phương pháp tự tập hợp từ các hạt cầu đơn phân tán (monodisperse) được coi là có nhiều triển vọng ứng dụng trong số các PC 3D[2] Tuy nhiên, phương pháp này có hạn chế cơ bản và tất yếu là trong quá trình tạo tinh thể thường xuất hiện các kiểu khuyết tật khác nhau [3]. Giảm nồng độ khuyết tật xuất hiện trong quá trình tạo tinh thể opal khi chú ý các thông số ảnh hưởng đến chất lượng kết tinh của tinh thể là hướng quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới [4],[5]. Xử lý nhiệt có thể làm thay đổi các thông số cấu trúc và tính chất quang của tinh thể opal. Ví dụ như, làm dịch chuyển các cực đại phản xạ về phía bước sóng ngắn khi tinh thể được nung ở nhiệt độ cao, dẫn đến sự dịch chuyển PBG[6].

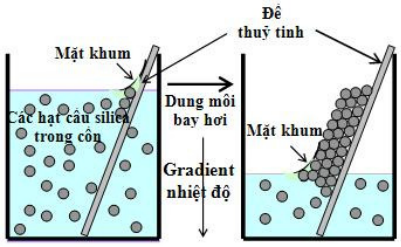
Trong bài này, chúng tôi đã sử dụng phương pháp đối lưu tự tập hợp để chế tạo tinh thể opal từ dung dịch thể huyền phù của các hạt cầu silica [7]. Chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của nồng độ các hạt cầu silica trong dung dịch đến độ dày của tinh thể, nhiệt độ bay hơi dung môi đến chất lượng kết tinh của các hạt cầu silica. Chúng tôi cũng báo cáo ảnh hưởng của xử lý nhiệt (từ 300 ^{o}C đến 1000 ^{o}C) đến đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của opal. Kỹ thuật SEM và phép đo phổ phản xạ được sử dụng để nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của tinh thể opal.

2. Thực nghiệm

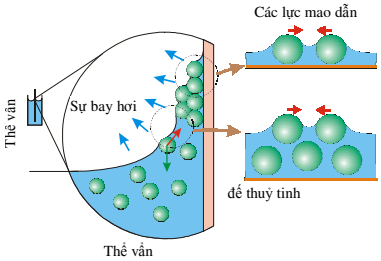
Các mẫu opal được tạo từ các hạt cầu silica đơn phân tán có đường kính khoảng 300 nm (độ lệch chuẩn so với giá trị trung bình ước lượng qua ảnh SEM khoảng 2%), trên đế thuỷ tinh. Các đế và dụng cụ thuỷ tinh được làm sạch bằng cách ngâm trong dung dịch axít chromic-sulfuric khoảng 3 giờ, sau đó rửa sạch bằng nước cất nhiều lần, rồi rung siêu âm trong cồn nguyên chất và làm khô trong không khí.

Hình 1 là bố trí thực nghiệm phương pháp đối lưu tự tập hợp, đế thuỷ tinh được đặt nghiêng góc 20^o so với phương thẳng đứng trong một cốc nhỏ chứa các hạt cầu silica trong cồn nguyên

chất (dung dịch thể huyền phù). Tạo một gradient nhiệt độ dọc theo chiều thẳng đứng trong dung dịch thể huyền phù. Hình 2 mô tả nguyên lý đối lưu tự tập hợp, các hạt cầu được chuyển về phía mặt trước bằng một dòng chảy đối lưu, sự bay hơi của dung môi, tác dụng của các lực mao dẫn và lực căng bề mặt làm cho các hạt cầu kết tinh tạo nên một cấu trúc trật tự 3D. Để khảo sát độ dày của mẫu opal (số lớp tinh thể) phụ thuộc vào nồng độ các hạt cầu silica trong dung dịch, chúng tôi đã tạo các mẫu opal với nồng độ các hạt cầu silica (tính theo trọng lượng, wt.-%) lần lượt là 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, ..., 12.0 và 15.0 wt.-%.



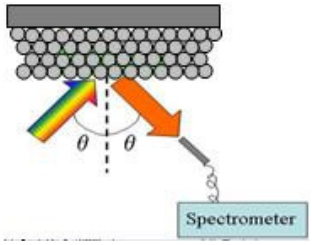
Hình 1. Bố trí thực nghiệm phương pháp đối lưu tự tập hợp



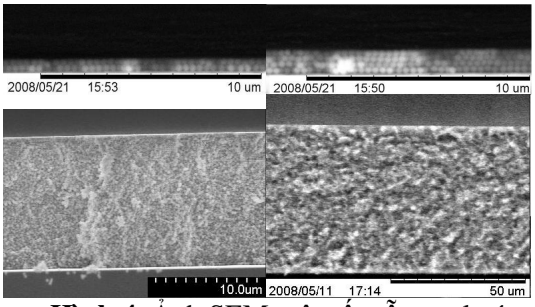
Hình 2. Mô tả nguyên lý đối lưu tự tập hợp

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ bay hơi dung môi đến chất lượng kết tinh của các hạt cầu silica, chúng tôi tạo 3 loạt mẫu có ký hiệu là OPS1, OPS2 và OPS3. Cả 3 loạt mẫu này đều được tạo với cùng nồng độ các hạt cầu silica là 10.0wt.-%, độ ẩm tương đối của môi trường xung quanh là 70%, lượng dung dịch thể huyền phù như nhau chứa trong cùng một loại cốc. Tuy nhiên, gradient nhiệt độ là khác nhau. Nhiệt độ tại đáy và trên mặt thoáng dung dịch đối với các mẫu OPS1, OPS2 và OPS3 lần lượt là 80 ^{o}C - 65 ^{o}C, 40 ^{o}C - 30 ^{o}C và 70 ^{o}C - 60 ^{o}C. Tốc độ bay hơi trung bình của dung môi đối với 3 loạt mẫu lần lượt là $2.08.10^{-3}$ ml.s^{-1}, $0.29.10^{-3}$ ml.s^{-1} và $1.52.10^{-3}$ ml.s^{-1}.

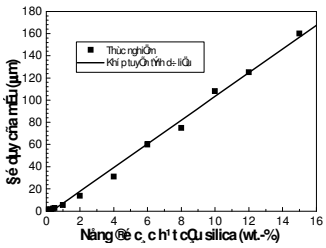
Với mỗi loạt mẫu trên, chúng tôi đều đặt 3 đế thuỷ tinh nghiêng góc 20^{o} so với phương thẳng đứng trong cùng một cốc đựng dung dịch thể vẩn để tạo được đồng thời các mẫu opal trên đế có chất lượng tương đối như nhau. Các mẫu opal được làm khô bằng cách giảm nhiệt độ bay hơi của dung môi từ từ đạt đến nhiệt độ và độ ẩm môi trường xung quanh, sau đó được làm khô tự nhiên trong không khí khoảng 5 ngày. Tuy nhiên, trong quá trình làm khô mẫu, đã xuất hiện các vết rạn nứt song song với hai mép bên của đế. Các vết rạn nứt là do dung môi (cồn) trong khe hở giữa các hạt cầu bay hơi đã làm xuất hiện ứng suất, có vai trò như lực mao dẫn trong quá trình hình thành mạng, kéo co mạng tinh thể. Các mẫu opal tiếp tục được làm khô ở nhiệt độ 150 ^{o}C trong một ngày, khi đó các mảnh tinh thể nhỏ bị bong khỏi đế. Chúng tôi sử dụng các mảnh tinh thể đã bong khỏi đế có diện tích bề mặt lớn hơn khoảng 3 x 10 mm^2 (trên các mảnh tinh thể này không có vết rạn nứt) để ủ nhiệt trong môi trường không khí ở các nhiệt độ khác nhau (300 ^{o}C, 400 ^{o}C, ..., 900 ^{o}C, 1000 ^{o}C trong 3 giờ, tốc độ nâng nhiệt là 1 ^{o}C/phút). Cấu trúc thực của các mẫu opal được quan sát và chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét TM-1000 Hitachi, Nhật. Phổ phản xạ dưới ánh sáng trắng được ghi theo các góc tới khác nhau của chùm tia tới trên mặt (111) của mẫu (xem hình 3). Các góc tới và phản xạ thay đổi từ 20° tới 70° được thực hiện trên thiết bị đo với đèn wonfram. Khi góc tới □ = 0°, vết sáng tròn của chùm tia tới mặt mẫu có đường kính 2 mm. Khi góc tới □ > 0°, vết sáng của chùm tia tới mặt mẫu có dạng elip và khi θ = 70°, các đường kính của elip là d_1 = 2 mm và d_2 = 5 mm. Tất cả các phổ đều được chuẩn với phổ đèn. Phổ phản xạ cũng được đo trên máy quang phổ UV-VIS-NIR V-670 Jasco, Nhật, nhưng chỉ với góc tới cố định □ = 5°. Thiết bị phản xạ gương SLM-736 của V-670 được thiết kế để đo hệ số phản xạ tương đối của mẫu khi sử dụng ánh sáng phản xạ từ gương phẳng có tráng một màng nhôm mỏng tác dụng như một vật so sánh. Chùm tia tới mẫu là chùm song song, vết sáng của chùm tới trên mặt mẫu có dạng hình chữ nhật với diện tích ~ 3 x 5 mm^2. Phổ phản xạ thu được trên mẫu cần đo là phổ đã được chuẩn với phổ của đế và vật so sánh.



Hình 3. Nguyên tắc đo phổ phản xạ.



Hình 4. Ảnh SEM một số mẫu opal có độ dày khác nhau.

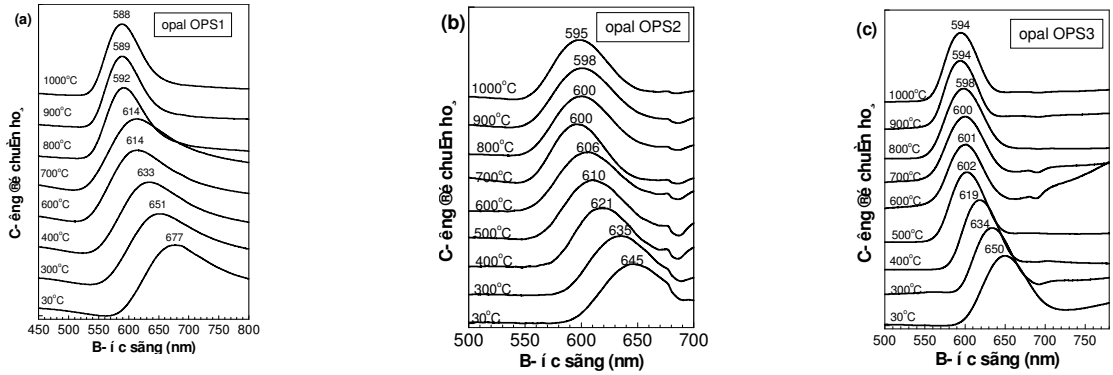


Hình 5. Độ dày mẫu phụ thuộc nồng độ các hạt cầu silica.

3. Kết quả và thảo luận

Hình 4 là ảnh SEM một số mẫu opal có độ dày khác nhau. Hình 5 là đồ thị biểu diễn độ dày mẫu (số lớp tinh thể) phụ thuộc vào nồng độ các hạt cầu silica trong dung dịch, các hình vuông màu đen là giá trị thực nghiệm độ dày mẫu tương ứng với các giá trị khác nhau của nồng độ các hạt cầu silica. Độ dày của mẫu phụ thuộc gần như tuyến tính vào nồng độ các hạt cầu silica trong dung dịch. Vì vậy, có thể tạo được các màng opal có độ dày khác nhau khi thay đổi nồng độ các hạt cầu silica. Tuy nhiên, để kiểm soát hoàn toàn chính xác độ dày của mẫu là rất khó.

Hình 6 là phổ phản xạ (cường độ chuẩn hoá) của các mẫu opal ban đầu và ủ tại các nhiệt độ khác nhau, được đo tại góc tới 5^o cho thấy cực đại phản xạ dịch chuyển về phía bước sóng ngắn khi nhiệt độ ủ tăng. Đặc trưng quan trọng nhất của các tinh thể opal là tồn tại PBG ΔE_{gap} tương ứng với độ rộng tại nửa cực đại (FWHM) ΔE của dải phản xạ [8]. Giá trị ΔE của opal OPS2 và OPS3 tại các nhiệt độ ủ khác nhau được xác định từ phổ phản xạ của chúng khi sử dụng phần mềm LabSpec3 (xem bảng 1) cho thấy FWHM giảm khi nhiệt độ ủ tăng, chứng tỏ cấu trúc tinh thể trở nên trật tự hơn.



Hình 6. Phổ phản xạ (cường độ chuẩn hoá) tại góc tới 5^o của các mẫu opal ban đầu và đã nung tại các nhiệt độ khác nhau: (a) OPS1, (b) OPS2 và (c) OPS3.

Bảng 1. FWHM ΔE (meV) của dải phản xạ của opal OPS2 và OPS3.

Mẫu opal	**Nhiệt độ nung (^{o}C)**								
	30^{o}C	300^{o}C	400^{o}C	500^{o}C	600^{o}C	700^{o}C	800^{o}C	900^{o}C	1000^{o}C
OPS2	224	205	204	204	203	199	197	190	184
OPS3	195	188	180	183	185	186	183	169	168

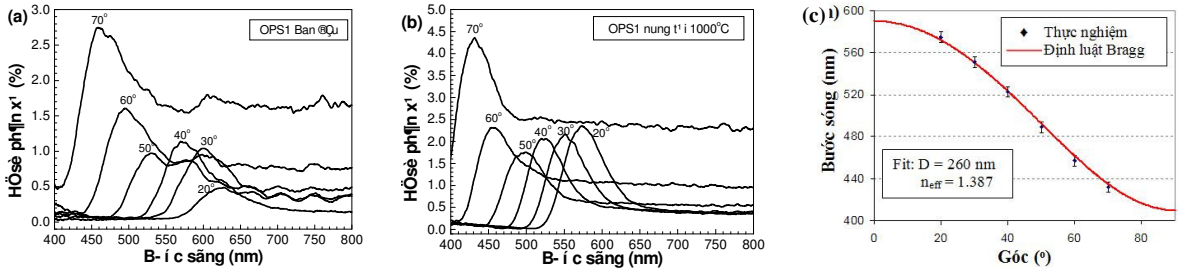
Do vùng cấm quang của tinh thể opal là không toàn toàn, ánh sáng được phép truyền theo một số hướng nhất định và bị cấm truyền đối với một số hướng khác. Thật vậy, chùm ánh sáng tới mặt (111) của tinh thể opal sẽ bị phản xạ trên họ mặt phẳng (111) của mạng fcc tương ứng với định luật phản xạ Bragg:

$$\lambda_{max} = 2\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} D\sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2\theta} \qquad (1)$$

trong đó D là đường kính của các hạt cầu silica, θ là góc tới so với pháp tuyến của mặt (111) và n_{eff} là chiết suất hiệu dụng của opal được xác định theo công thức:

$$n_{eff} = \sqrt{f\,\varepsilon_{sphere} + (1-f)\,\varepsilon_{air}} \qquad (2)$$

và f là hệ số lấp đầy ($f = 0.74$ đối với cấu trúc xếp chặt).



Hình 7. Phổ phản xạ phân giải theo góc của opal OPS1: (a) opal ban đầu và (b) ủ nhiệt 1000 °C. (c) Đồ thị khớp thực nghiệm với định luật Bragg của opal ủ nhiệt tại 1000 °C, D = 260 nm và n_{eff} = 1.387.

Hình 7 (a, b) là phổ phản xạ phân giải theo góc của opal OPS1 ban đầu và ủ tại 1000 °C. Hình 7 (c) là đồ thị khớp các giá trị thực nghiệm λ_{max} với định luật Bragg (1) của opal OPS1 ủ nhiệt tại 1000 °C, cho thấy sự phù hợp giữa các kết quả thực nghiệm với định luật Bragg. Kết quả khớp các giá trị thực nghiệm với định luật Bragg của từng mẫu opal OPS1 tại các nhiệt độ ủ khác nhau cho phép suy ra được đường kính trung bình D của các hạt cầu silica và chiết suất hiệu dụng n_{eff} của opal tương ứng. Sử dụng biểu thức (2) tính được chiết suất của silica. Giá trị đường kính các hạt cầu silica D, chiết suất hiệu dụng của opal n_{eff}, chiết suất của silica n_{silica} được thống kê trong bảng 2. Đường kính các hạt cầu silica giảm, chiết suất hiệu dụng của opal và chiết suất silica tăng khi nhiệt độ nung tăng. Các hạt cầu silica xốp là do được tạo nên từ các hạt nano silic dioxit (α-SiO_2 nanoparticles) [6]. Nguyên nhân sự giảm đường kính các hạt cầu và tăng chiết suất silica khi xử lý ở nhiệt độ cao là do các hạt α-SiO_2 thâm nhập vào nhau chiếm các khoảng trống không khí giữa chúng.

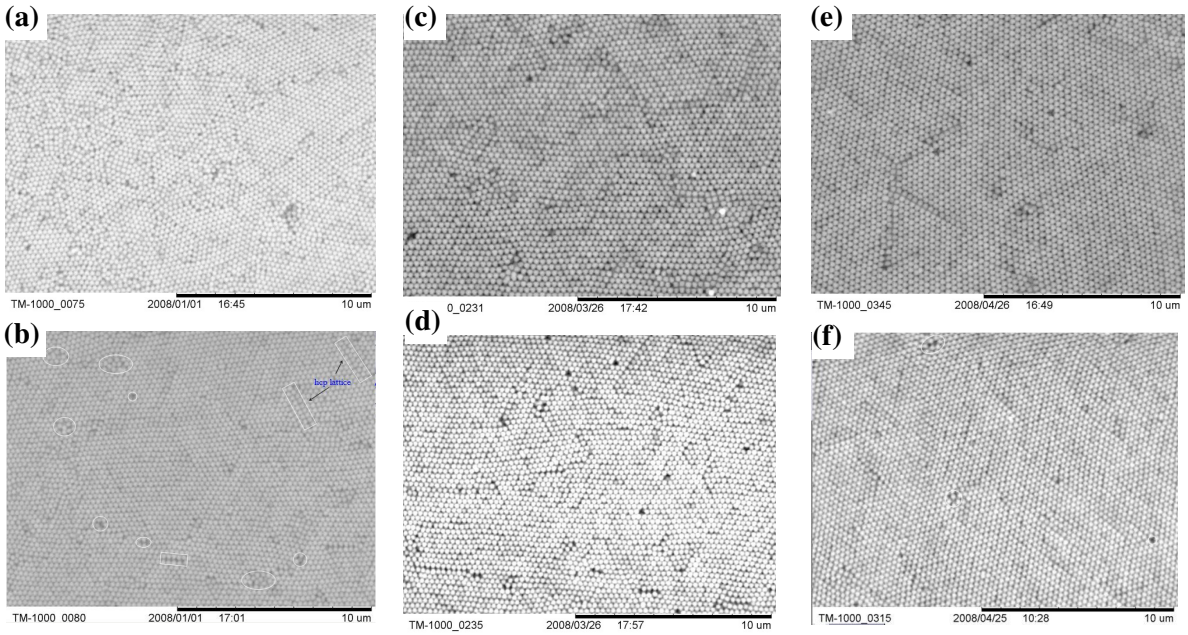
Hình 6 cho thấy phổ phản xạ của các opal ban đầu (ở nhiệt độ phòng ~ 30 °C) có dạng bất đối xứng, phổ phản xạ của opal OPS3 sự bất đối xứng ít hơn. Điều này chứng tỏ có sự đa kết tinh khi hình thành mạng tinh thể và tỉ lệ sai hỏng sắp xếp các hạt cầu là lớn [10],[11]. Ngoài ra, về mặt lý thuyết, các hạt cầu rắn ở dạng không tương tác luôn luôn có xu hướng kết tinh tạo nên cấu trúc có dạng xếp chặt fcc. Tuy nhiên, do sự khác nhau về năng lượng tự do giữa cấu trúc xếp chặt fcc và cấu trúc xếp chặt hcp cho mỗi hạt cầu chỉ vào khoảng 10^{-3} k_B, nên vẫn có vị trí các hạt cầu kết tinh tạo nên cấu trúc kiểu mạng lục giác xếp chặt hcp [12,13]. Hình 8 (a, c và e) là ảnh SEM mặt (111) của 3 mẫu opal ban đầu cho thấy rõ điều này. Tuy nhiên, nồng độ khuyết tật của hai loại mẫu sau giảm đáng kể, trong đó opal OPS3 ban đầu có cấu trúc trật tự tương đối tốt hơn. Có thể kết luận thông số chế tạo mẫu opal OPS3 là phù hợp để tạo được tinh thể opal có cấu trúc kiểu mạng fcc tương đối trật tự, nồng độ khuyết tật thấp. Với điều kiện như vậy sẽ duy trì tốc độ bay hơi của dung môi ổn định vào khoảng $1.52.10^{-3}$ $ml.s^{-1}$. Từ đó, có thể hy vọng gần đạt được cân bằng giữa sự lắng đọng các hạt cầu và sự chuyển động đối lưu của dòng dung dịch, đưa các hạt cầu silica đến vùng mặt khum giữa dung dịch và đế với nồng độ ổn định. Khi đó, các hạt cầu silica sẽ bám trên mặt đế tạo thành từng lớp tinh thể có cấu trúc kiểu mạng fcc tương đối trật tự.

Từ kết quả ảnh SEM và phổ phản xạ có thể đánh giá được chất lượng ba loạt mẫu chế tạo và ảnh hưởng của xử lý nhiệt đến đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của tinh thể opal.

Với cả ba loạt mẫu ủ nhiệt ≥ 800 °C phổ phản xạ của chúng (xem hình 6) đều trở nên có dạng đối xứng hơn. Hình 8 (b, d và f) là ảnh SEM của các mẫu ủ nhiệt tại 800 °C cho thấy cấu trúc của các opal trở nên trật tự và ít khuyết tật hơn so với opal ban đầu, nhất là đối với mẫu OPS3 trên một diện tích bề mặt khoảng 15 x 18 μm^2 chỉ có một vài khuyết tật. Điều này có thể là do ở nhiệt

Bảng 2. Đường kính các hạt cầu silica, chiết suất hiệu dụng của opal và chiết suất của silica tại các nhiệt độ ủ khác nhau

Nhiệt độ nung	30°C	300°C	400°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
***D* (nm)**	299	298	295	280	279	271	270	260
n_{eff}	1.326	1.326	1.325	1.347	1.349	1.357	1.370	1.387
n_{silica}	1,423	1,423	1,422	1,449	1,452	1,462	1,478	1,499



Hình 8. Ảnh SEM mặt (111) các mẫu opal: (a) OPS1 ban đầu, (b) OPS1 ủ nhiệt tại 800 °C, (c) OPS2 ban đầu, (d) OPS2 ủ nhiệt tại 800 °C, (e) OPS3 ban đầu và (f) OPS3 ủ nhiệt tại 800 °C.

độ cao sự liên kết giữa các hạt cầu liền kề nhau trở nên yếu hơn, năng lượng liên kết giữa chúng có thể đạt tới cực tiểu và các hạt cầu có thể thực hiện những dịch chuyển nhỏ. Sự dịch chuyển này có thể làm các hạt cầu sắp xếp sát nhau hơn, điều chỉnh lại các vị trí sắp xếp "lệch lạc", cấu trúc mạng trở nên trật tự hơn. Mặt khác, các hạt cầu bị co lại khi được làm nguội từ từ cũng có thể làm chúng xê dịch sát lại nhau hơn, góp phần giảm các khoảng trống khuyết tật điểm, khuyết tật đường trong cấu trúc mạng. Có thể kết luận các mẫu opal khi được ủ ở nhiệt độ cao (≥ 800 °C) chất lượng kết tinh của chúng trở nên trật tự hơn và nồng độ các khuyết tật giảm, độ bền cơ học tốt hơn.

4. Kết luận

Các thông số chế tạo tinh thể opal OPS3 là phù hợp để tạo được các tinh thể opal có chất lượng tương đối tốt: đế nghiêng 20°, độ ẩm tương đối của môi trường xung quanh khoảng 70%, gradient nhiệt độ giữa đáy và mặt thoáng của dung dịch là 70 °C - 60 °C. Các mẫu opal khi được ủ nhiệt ở nhiệt độ cao ≥ 800 °C sẽ trở nên có cấu trúc trật tự và nồng độ các khuyết tật thấp hơn so với các opal ban đầu. Đường kính các hạt cầu giảm, chiết suất hiệu dụng của opal và chiết suất silica tăng khi nhiệt độ ủ tăng. Cực đại phản xạ Bragg dịch chuyển về phía bước sóng ngắn, FWHM giảm khi nhiệt độ ủ tăng.

Tài liệu tham khảo

1. J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn, *photonic crystals: Molding the Flow of Light (princeton, NJ: princeton University press)*, (1995).
2. D. J. Norris, and Y. A. Vlasov, *adv. mater*. **13** 371 (2001).

3. Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, O. Z. Karimov, and M. F. Limonov, *Phys. Rev. E* **61** 5784 (2000).
4. A. A. Chabanov, Y. Jun and D. J. Norris, *Appl. Phys. lett.* **84** (18) 3573 (2004).
5. S. L. Kuai, X. F. Hu, A. Hache, V. V. Truong, *Journal of Crystal Growth* **267** 317 (2004).
6. G. M. Gajiev, D. A. Kurdyukov, and V. V. Travnikov, *Nanotechnology* **17** 5349 (2006).
7. P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **11** 2132 (1999).
8. M. S. Thijssen, R. Sprik, J. E. G. Wijnhoven, M. Megens, T. Narayanan, A. Lagendijk and W. Vos, *Phys. Rev. Lett* **83**, 2730 (1999).
9. Y. Xia, B. Gates and S. H. Park, *J. Lightwave Tech.* **17** 1956 (1999); S. H. Park and Y. Xia, *Langmui* **15** 266 (1999).
10. N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura and K. Nagayama, *Nature* **361** 26 (1993).
11. A. S. Dimitrov and K. Nagayama, *Langmuir* **12** 1303 (1996).
12. L. V. Woodcock, *Nature* **385** 141 (1997); **388** 236 (1997).
13. S. C. Mau and D. A. Huse, *Phys. Rev. E* **59** 4396 (1999).

CHẾ TẠO MÀNG PHẢN XẠ ÁNH SÁNG TRÊN CƠ SỞ CÁC VẬT LIỆU ÔXÍT BÁN DẪN

Đỗ Quang Trung[a,b] , Bùi Văn Hào[b,c] , Trần Ngọc Khiêm[b] , Phạm Thành Huy[b,d], Trịnh Xuân Anh[d], Nguyễn Thị Thanh Ngân[e], Phạm Hồng Dương[e]

[a)] Khoa Cơ bản, Trường Đại học Công nghiệp Quảng Ninh, Tỉnh Quảng Ninh
[b)] Viện Đào tạo quốc tế về Khoa học vật liệu (ITIMS), Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội
[c)] Khoa Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Quy Nhơn
[d)] Viện Tiên tiến khoa học và công nghệ (HAST), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
[e)] Viện Khoa học vật liệu, Viên Khoa học và công nghệ Việt Nam
E-mail: quangtrung2004_qn@yahoo.com

Tóm tắt: Báo cáo trình bày phương pháp chế tạo màng phản xạ ánh sáng và màng phản xạ ngược trên cơ sở sử dụng các vật liệu ôxít bán dẫn (TiO_2, SiO_2) và muối ($BaSO_4$). Các vật liệu ban đầu để tạo màng phản xạ ánh sáng TiO_2, $BaSO_4$ và polymer được phân tán trong dung môi tạo thành dung dịch đồng nhất. Dung dịch đồng nhất sau đó được tạo màng trên đế thủy tinh bằng phương pháp nhúng phủ. Các màng phản xạ ngược được tạo ra bởi một lớp bi cầu SiO_2 trên một lớp đế phản xạ. Hệ số phản xạ và hình thái bề mặt của màng phản xạ ánh sáng được khảo sát bằng phương pháp cầu tích phân và hiển vi điện tử quét (SEM). Cấu trúc bề mặt được quan sát bằng kính hiển vi quang học. Hệ đo phân bố phản xạ theo góc được xây dựng theo sơ đồ giao thoa kế Michelson. Các màng phản xạ ánh sáng thu được có hệ số phản xạ trong vùng ánh sáng nhìn thấy trên 88%.

1. Giới thiệu

Cùng với sự phát triển của các ngành quang học, quang điện tử học, việc nghiên cứu chế tạo các vật liệu, các màng, các lớp phủ phản xạ hay chống phản xạ ánh sáng trên các thiết bị quang học nhằm hạn chế tối đa các mất mát quang học, gia tăng khả năng truyền qua hoặc khả năng hấp thụ năng lượng đã và đang là một trong những vấn đề được quan tâm nghiên cứu trong và ngoài nước. Cho đến nay, rất nhiều sản phẩm sử dụng hiệu ứng phản xạ ngược đã được đưa vào cuộc sống như sơn phản quang, gương, màng, vải, băng phản quang. Hầu hết các vật liệu phản quang được chế tạo trên cơ sở các kim loại (Al, Ag, Au…) và các ôxít bán dẫn (TiO_2, SiO_2, ZnO, SnO_2...). Các ôxít bán dẫn có cấu trúc micro, nano, dạng hạt, dạng màng mỏng đã được nghiên cứu, chế tạo và khảo sát bằng nhiều phương pháp khác nhau đồng thời mở ra khả năng phát triển các cấu trúc vật liệu mới với tiềm năng ứng dụng thực tiễn cao.

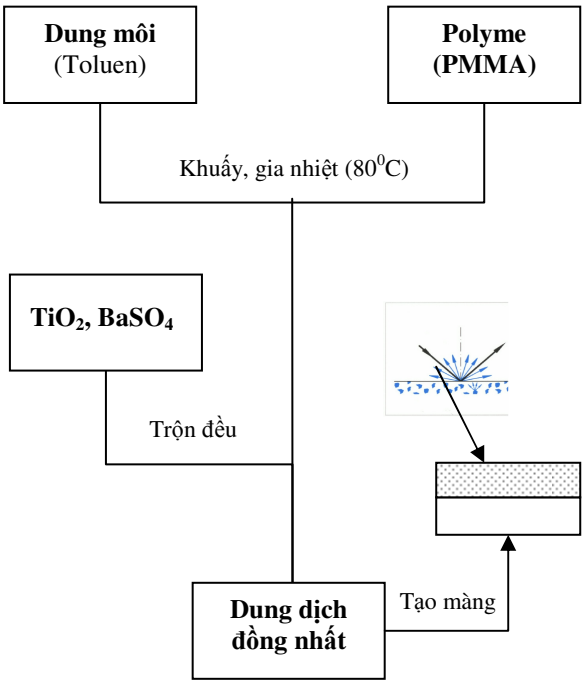
Vật liệu $BaSO_4$ là bột màu trắng thường được sử dụng như một chất cảm quang trong các phép chuẩn đoán bằng tia X [1]. Bột $BaSO_4$ có độ trắng rất cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy và thường được phủ để tạo thành lớp phản xạ tán xạ cao trong một số thiết bị quang học nhằm tránh các tổn hao năng lượng quang và được sử dụng làm bột độn cho sơn trắng [2]. Bột TiO_2 ngoài các tính chất như: xúc tác quang hóa, tính chất nhạy khí, còn có khả năng tán xạ năng lượng tốt và cho độ trắng cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy. TiO_2 có chiết suất: 2,8 đối với rutile và 2,55 đối với anatase [3]. Màng phản xạ ánh sáng được chế tạo dựa trên các vật liệu $BaSO_4$, TiO_2 và các polymer cho hệ số phản xạ ánh sáng cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy đã được công bố trong thời gian gần đây. Một số các sáng chế liên quan đến cấu trúc và công nghệ chế tạo màng phản xạ ánh sáng trên cơ sở vật liệu ôxít bán dẫn cũng đã được đăng ký bản quyền sáng chế công nghệ [4]. Với mục tiêu nhằm nghiên cứu và hướng tới chế tạo thử nghiệm màng phản xạ ánh sáng và màng phản xạ ngược (retroreflection) [5], trong thời gian gần đây chúng tôi đã triển khai nghiên cứu chế tạo màng phản xạ ánh sáng dựa trên cơ sở ôxít TiO_2 và muối $BaSO_4$ trong các mạng nền khác nhau. Đồng thời các màng phản xạ có định hướng (màng phản xạ ngược) cũng đã được nghiên cứu chế tạo sử dụng các bi cầu SiO_2 có kích thước từ vài chục µm đến ~ mm. Các

kết quả nghiên cứu chế tạo, xây dựng hệ đo khảo sát và đánh giá các tính chất của các màng chế tạo được sẽ được trình bày chi tiết trong bài báo này.

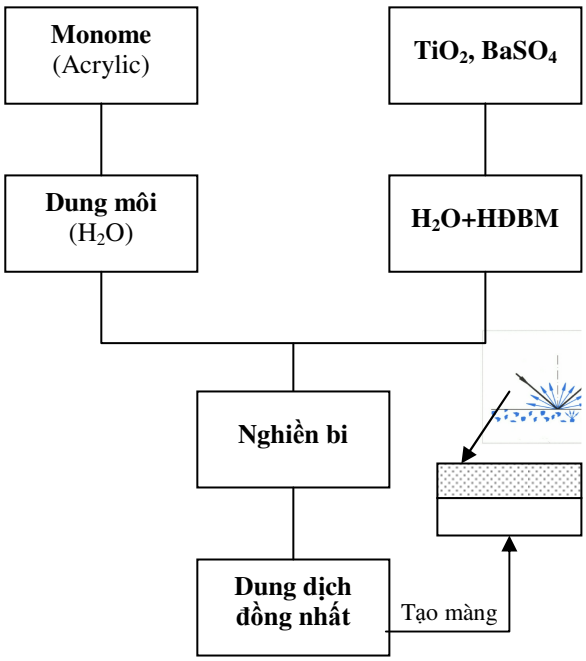
2. Thực nghiệm

2.1 Quy trình chế tạo màng phản xạ ánh sáng

Màng phản xạ ánh sáng (light reflecting film) được hiểu là màng có độ trắng cao, khác với bề mặt phản xạ gương do vật liệu kim loại tạo ra (ở đây ánh sáng chiếu vào bề mặt sẽ tán xạ theo mọi hướng, nhưng không hấp thụ ánh sáng). Một đặc tính mà màng phản xạ ánh sáng phải có là màng phải che lấp hết đế, độ dày tối thiểu để che lấp hết đế gọi là độ dày vô cực. Độ dày vô cực của màng càng nhỏ thì việc sử dụng càng dễ dàng. Ví dụ, để màng kem chống nắng dùng bột TiO_2 và bột Al_2O_3 phản xạ hết tia tử ngoại (UV B) trong ánh nắng mặt trời, lớp kem bôi phải có độ dày khoảng 1 µm, và kích thước bột cỡ 30 nm. Màng kim loại có độ dày vô cực thấp (100 nm), do hệ số phản xạ lớn (do có sự tồn tại của đám mây plasma điện tử tự do), nhưng hệ số phản xạ của màng nhôm cũng chỉ đạt tới 92% trên đế gương, và 60% nếu dùng sơn nhũ nhôm. Nguyên lý để có độ phản xạ tán xạ cao là các hạt bột phải có kích thước nằm trong vùng nanomet, không hấp thụ và xếp chặt trong màng. Chúng tôi đã nghiên cứu quy trình thực nghiệm chế tạo màng phản xạ ánh sáng có độ phản xạ cao, sử dụng vật liệu TiO_2, $BaSO_4$ làm bột độn, PPMA và monome acrylic làm màng keo (hình 1).



Hình 1a : Quy trình chế tạo màng phản xạ ánh sáng sử dụng PMMA

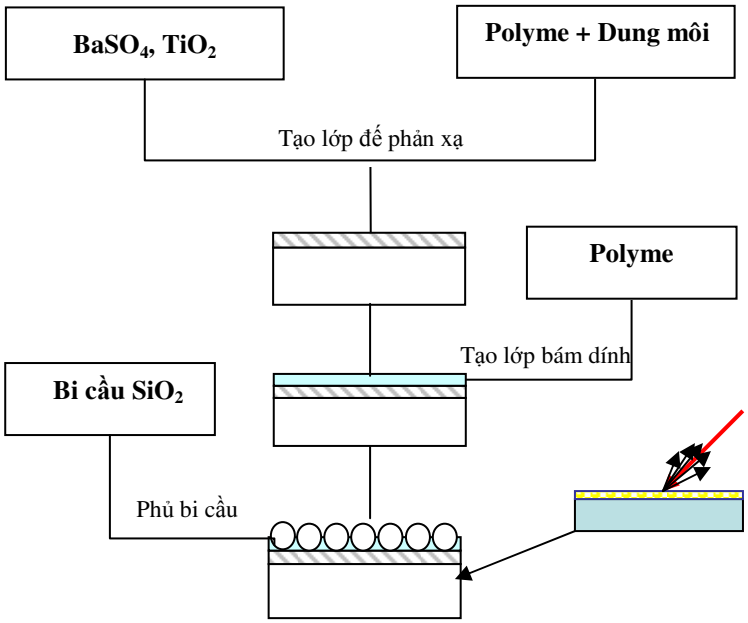


Hình 1b: Quy trình chế tạo màng phản xạ ánh sáng sử dụng monome acrylic

Trong quy trình mô tả trên hình 1a, PMMA được hòa tan trong dung môi toluen, và được gia nhiệt ở nhiệt độ ~ 80 ^{0}C. Bột $BaSO_4$ và TiO_2 thương mại được trộn đều và cho vào dung dịch chứa PMMA đã hòa tan và tiếp tục khuấy trong 2 giờ để tạo ra dung dịch đồng nhất. Màng được tạo bằng phương pháp nhúng phủ. Trong quy trình mô tả trong hình 1b, $BaSO_4$, TiO_2 được hòa tan trong dung môi nước và chất hoạt động bề mặt, sau đó được trộn với dung dịch chứa acrylic. Hỗn hợp nhận được được trộn bằng máy nghiền bi trong 4h để thu được dung dịch đồng nhất. Tương tự như trên, các màng được tạo bằng phương pháp nhúng phủ trên đế (lam kính) trong dung dịch đồng nhất này.

2.2 Quy trình chế tạo màng phản xạ ngược

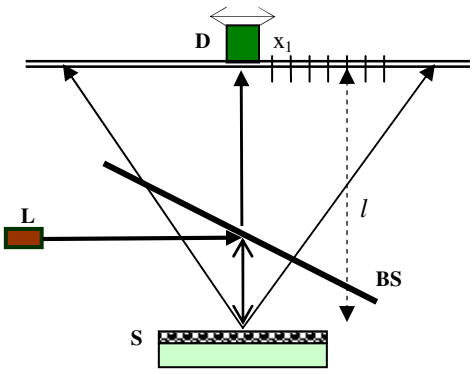
Màng phản xạ ngược có đặc tính là phản xạ tia sáng trở lại phía nguồn sáng. Màng chất lượng cao phải có góc mở nhỏ, độ phản xạ cao, tạo nên hệ số khuếch đại lớn. Cấu trúc và quy trình chế tạo của màng phản xạ ngược được mô tả trên hình 2.



Hình 2: Quy trình chế tạo màng phản xạ ngược sử dụng các bi cầu SiO_2

Theo quy trình chế tạo hình 2, trước tiên lớp đế phản xạ được chế tạo sử dụng màng TiO_2, $BaSO_4$ hoặc màng nhôm (Al) thương mại, tiếp đó một lớp polyme mỏng được phủ trên lớp đế phản xạ này, cuối cùng đơn lớp bi cầu SiO_2 được trải đều trên lớp polyme. Ở đây cần lưu ý, các bi cầu cần phải đảm bảo được trải đều và đơn lớp, cũng như phải được trải sao cho lớp polyme không bao phủ hết toàn bộ bi cầu.

2.3 Xây dựng hệ đo phân bố phản xạ theo góc



D: Detector BS: Kính tách tia
L: Nguồn Laser S: Mẫu

Hình 3: Sơ đồ hệ đo phân bố phản xạ theo góc

Hệ đo phân bố phản xạ theo góc được xây dựng dựa trên mô hình giao thoa kế của Michelson. Sơ đồ hệ đo được bố trí như hình 3. Detector có thể dịch chuyển theo phương ngang, kính tách tia được đặt nghiêng góc 45^0 so với phương thẳng đứng.

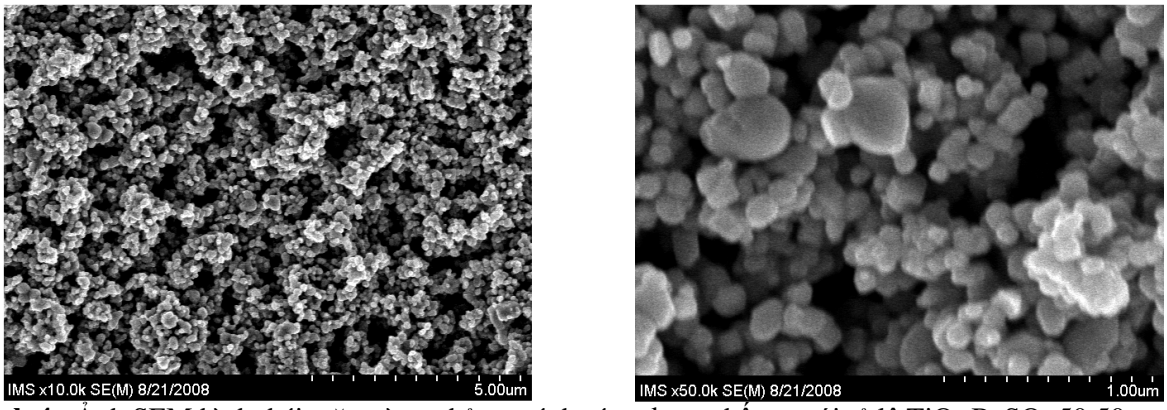
Tia laser tới được phản xạ qua tấm kính tách tia tới bề mặt mẫu, sau khi tới bề mặt mẫu, chùm sáng phản xạ ngược trở lại qua kính tách tia và đến detector. Detector có thể di chuyển theo phương nằm ngang để ghi lại cường độ sáng tại các vị trí x_1, x_2, x_3… tương ứng với các góc θ_1, θ_2,θ_3 có cường độ sáng tương ứng tại đó là I_1, I_2, I_3…

Góc phản xạ được tính theo công thức: $tg\,\theta_i = \frac{x_i}{l}$ suy ra $\theta_i = arctg\left(\frac{x_i}{l}\right)$

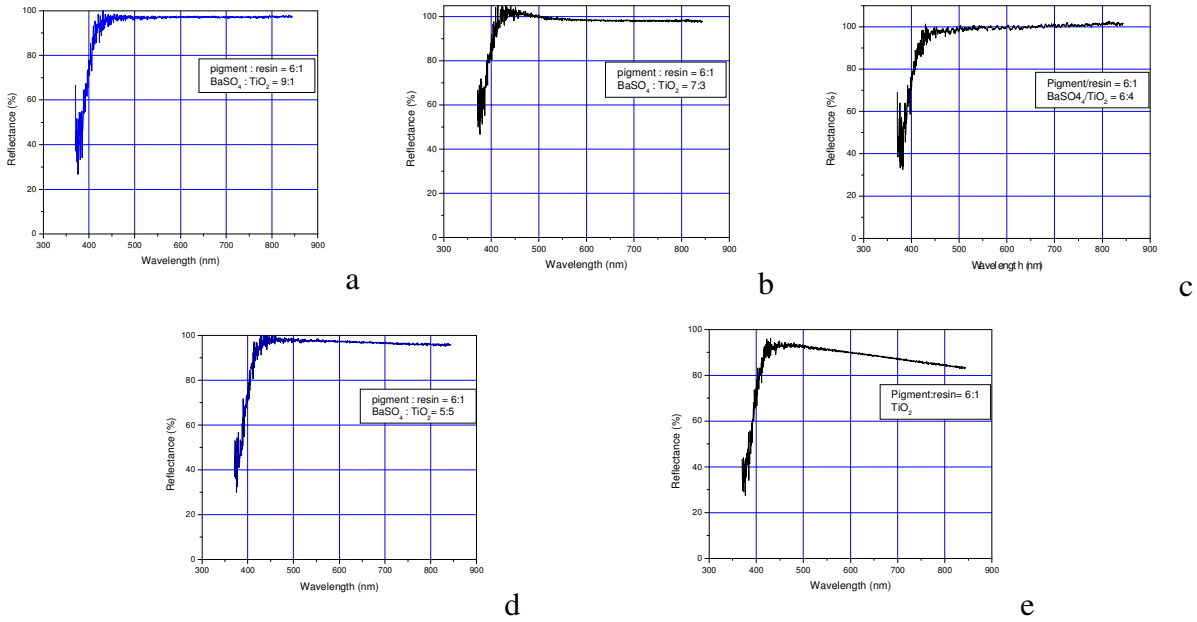
Trên cơ sở số liệu nhận được, sử dụng phần mềm Origin hoặc Microsoft Office Excel, ta nhận được phổ phân bố phản xạ theo góc của màng phản xạ ngược. Đồng thời hệ số khuếch đại của màng phản xạ ngược cũng có thể được đánh giá bằng cách so sánh kết quả nhận được với phổ phân bố của màng khi không có lớp bi cầu.

3. Kết quả và thảo luận

Hình thái bề mặt của màng phản xạ ánh sáng nhận bằng phương pháp nhúng phủ đã được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả quan sát ảnh SEM, hình 4, cho thấy sau quá trình phủ và bay hơi dung môi màng phản xạ nhận được có cấu trúc bao gồm các hạt TiO_2 và $BaSO_4$, các hạt này được phân tán khá đồng đều trong màng nền PMMA. Các hạt phân tán có kích thước trung bình từ 100-150 nm (TiO_2) và 200-500 nm ($BaSO_4$) và phân bố kích thước hạt tương đối đồng đều.



Hình 4 : Ảnh SEM hình thái mặt màng phản xạ ánh sáng được chế tạo với tỷ lệ TiO_2:$BaSO_4$ 50:50 trong mạng nền PMMA (tỷ lệ 6:1)



Hình 5: Phổ phản xạ của màng phản xạ ánh sáng với tỷ lệ bột màu (pigment):chất nền (resin) = 6:1 và tỷ lệ $BaSO_4$:TiO_2 tương ứng 9:1 (a) ; 7:3 (b) ; 6:4 (c); 5:5 (d) và 100% TiO_2 (e)

Hình 5 là phổ phản xạ của màng phản xạ ánh sáng sử dụng mạng nền PMMA với tỉ lệ bột màu/chất nền là 6:1 và tỷ lệ $BaSO_4$:TiO_2 tương ứng 9:1; 7:3; 6:4; 5:5 và 100% TiO_2.

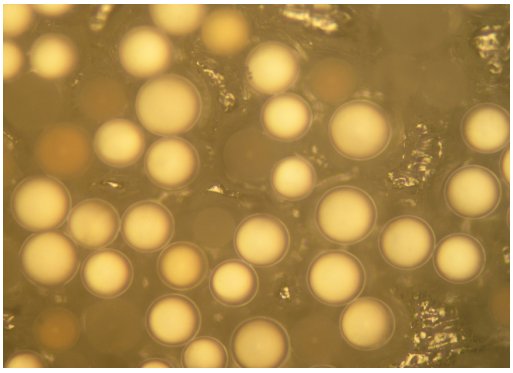
Từ phổ phản xạ hình 5 và bảng tổng kết độ phản xạ ánh sáng tại các bước sóng 450 nm, 550 nm, 650 nm (bảng 1) ta thấy các màng có tỷ lệ thành phần bột màu khác nhau nhưng đều cho hệ số phản xạ cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy (>88%). Kết quả nhận được là không thay đổi đáng kể đối với các mẫu được chế tạo với các tỷ lệ bột màu (pigment):chất nền (resin) khác nhau. Hệ số phản xạ tốt nhất đạt được đối với mẫu có tỷ lệ $BaSO_4$:TiO_2 là 6:4. Kết quả này là tương đối phù hợp với các kết quả đã công bố trước đây của màng phản xạ ánh sáng trên cơ sở vật liệu $BaSO_4$ và TiO_2.

Bảng 1: Hệ số phản xạ của màng phản xạ ánh sáng với tỷ lệ bột màu (pigment):chất nền (resin)= 6:1

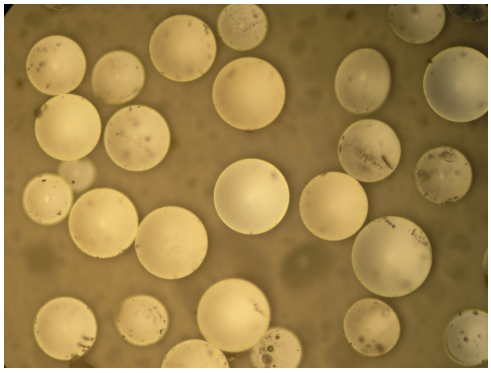
Tỷ lệ $BaSO_4$: TiO_2 trong hỗn hợp		**Hệ số phản xạ (%)**		
$BaSO_4$	**TiO_2**	**450 nm**	**550 nm**	**650 nm**
9	1	95,9	96,9	97,5
7	3	100	99,1	98,3
6	4	96,4	99,6	99,4
5	5	98,6	97,3	97,1
0	10	92,8	91,3	88,7

Khi thay đổi mạng nền PMMA bằng monome acrylic và với các tỷ lệ pigment: resin khác nhau chúng tôi cũng nhận được kết quả tương tự với hệ số phản xạ trên 88%.

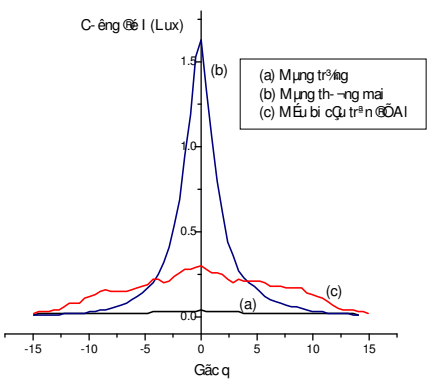
Hình 6 và 7 là ảnh hiển vi quang học của màng phản xạ ngược thương mại (hình 6) và màng được chế tạo sử dụng bi cầu SiO_2 (hình 7) trong nghiên cứu của chúng tôi. Có thể dễ dàng nhận thấy từ độ tương phản của ảnh, các bi cầu dược sử dụng trong màng thương mại phản xạ (có định hướng) tốt hơn so với các bi cầu trong màng chúng tôi chế tạo được. Điều này có thể được giải thích do i) kích thước các bi cầu sử dụng để chế tạo mẫu của chúng tôi là lớn hơn dẫn tới độ xếp chặt (phân bố) trong màng kém hơn so với màng thương mại. Do đó, khi được chiếu sáng, một phần ánh sáng tới bị tán xạ bởi lớp đế phản xạ (không phải là bi cầu). ii) chiết suất bi cầu SiO_2 chúng tôi sử dụng là khá thấp ~1.5 so với các bi cầu thương mại có chiết xuất > 1.9 dẫn tới khả năng hội tụ và phản xạ ngược ánh sáng của bi cầu SiO_2 yếu hơn so với bi cầu thương mại.



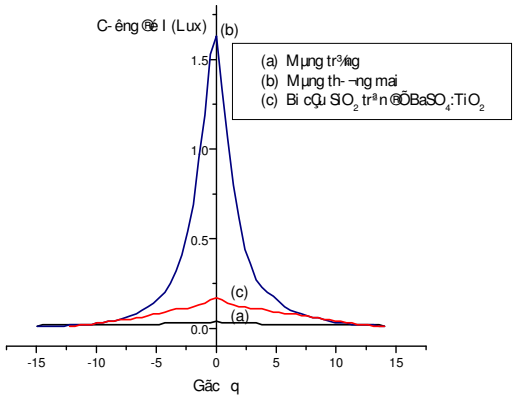
Hình 6: Ảnh hiển vi quang học của màng phản quang thương mại



Hình 7: Ảnh hiển vi quang học của màng phản chế tạo sử dụng bi cầu SiO_2 trên đế $BaSO_4$:TiO_2



Hình 8: Phổ phân bố phản xạ theo góc của các mẫu màng trắng (a), màng thương mại(b) và màng bi cầu SiO_2 trên đế nhôm (c)



Hình 9: Phổ phân bố phản xạ theo góc của mẫu mẫu màng trắng (a), màng thương mại(b) và màng bi cầu trên đế $BaSO_4$:TiO_2 (c)

Kết quả đo phổ phân bố phản xạ cho thấy đối với màng trắng thì hệ số phản xạ hầu như không phụ thuộc vào góc (cường độ phản xạ lớn nhất là 0,04 Lux). Với màng thương mại, góc phân bố phản xạ nhận được là hẹp khoảng 20^0 với cường độ lớn và đỉnh phổ nhọn. Các mẫu chế tạo sử dụng bi cầu SiO_2 trên đế nhôm (hình 8) và trên đế $BaSO_4$:TiO_2 (hình 9), phổ nhận được có cường độ thấp và phân bố góc tương đối rộng đối với màng sử dụng đế nhôm (~ 30^0) và phân bố hẹp hơn đối với màng trên đế $BaSO_4$:TiO_2 (~ 25^0). Cường độ phản xạ lớn nhất của mẫu thương mại là 16,3 Lux, màng trên đế nhôm có cường độ lớn nhất 0,3 Lux và màng trên đế $BaSO_4$:TiO_2 có cường độ lớn nhất là 0,17 Lux.

4. Kết kuận

Màng phản xạ ánh sáng và màng phản xạ ngược đã được chế tạo và khảo sát bằng các phương pháp cầu tích phân và đo phân bố phản xạ theo góc sử dụng sơ đồ giao thoa kế Michelson. Kết quả thu được cho thấy các màng phản xạ ánh sáng trên cơ sở vật liệu $BaSO_4$, TiO_2 trong các mạng nền PMMA và monome acrylic đều có khả năng phản xạ trong vùng ánh sáng nhìn thấy trên 88% gần với giá trị ứng dụng của loại màng này trong thực tế. Màng phản xạ ngược sử dụng bi cầu SiO_2 trên hai loại đế khác nhau là nhôm và $BaSO_4$:TiO_2 bước đầu cho hiệu ứng phản xạ định hướng theo góc tuy còn yếu so với các màng thương mại. Việc lựa chọn các bi cầu với chiết suất và kích thước phù hợp sẽ là các yếu tố quyết định khả năng phản xạ ngược của màng.

Lời cảm ơn: *Nghiên cứu được thực hiện trong khuôn khổ đề tài KHCN cấp Bộ B2007-01-103.*

Tài liệu tham khảo

1. *http://en.wikipedia.org/wiki/Barium_sulfate*
2. G. Buxbaum, G Pfaff, "***Industrial Inorganic Pigments***", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN 3-527-30363-4, Third Edition (2005).
3. Zeno W. Wicks, Jr. Frank N. Jones, S. Peter Pappas, Douglas A. Wicks, "***ORGANIC COATING***" Science and Technology Third Edition, John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved (2007).
4. Nigel I. Anderson, Morgenzicht, "RETRO-REFLECTIVE MATERIALS",United States Patent, Number 971692, July 27, 1976.
5. Syuji Kohta et al, "***Light reflecting Material***", United States Patent, Number 5991080, No.23, 1999.

KHẢO SÁTCẤU TRÚC CỦA MÀNG MỎNG WO_3 PHÁT TRIỂN TRÊN ĐẾ ITO/THỦY TINH BẰNG PHỔ RAMAN VÀ XRD

Lê Văn Ngọc [a], Trần Cao Vinh [a], Nguyễn Đức Thịnh [a], Huỳnh Thành Đạt [b], Trần Tuấn [a], Dương Ái Phương [a]

[a] Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh
[b] Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh

Tóm tắt:Màng Vônfram oxít được phủ trên đế ITO/thuỷ tinh bằng phương pháp phún xạ manetron RF từ bia gốm WO_3. Quá trình tạo màng xảy ra trong plasma của hỗn hợp khí O_2 + Ar. Sự ảnh hưởng của điều kiện tạo màng lên cấu trúc của màng Vônfram oxít được khảo sát bằng phương pháp chụp phổ Raman và nhiễu xạ tia X (XRD). Trong công trình này chúng tôi nhận thấy rằng độ dày của lớp ITO trong khoảng 150nm đến 350nm ảnh hưởng rất rõ rệt lên phổ Raman và phổ XRD của màng WO_3..

1. Giới thiệu

Màng WO_3 đã và đang được nghiên cứu rộng rãi nhờ những tính năng đặc biệt của nó cũng như khả năng ứng dụng lý thú của nó trong nhiều lĩnh vực. Một trong những ứng dụng được quan tâm nhiều nhất của màng WO_3 là dùng làm thành phần chính trong thiết bị điện sắc, tính chất quang của màng biến đổi thuận nghịch theo hiệu điện thế đặt vào [1-3]. Gần đây màng Vônfram oxít được nghiên cứu chế tạo các sensor khí độc như NOx, H_2S, NH_3, và CO hay một số khí khác như H_2, O_2, O_3, Cl_2, SO_2, CH_4, [4-6]. Các ứng dụng trên đối với màng Vônfram oxít là dựa vào sự khuếch tán của các hạt vào ra dọc theo các kênh rỗng của mạng perovskit WO_3 một cách thuận nghịch. Như vậy cấu trúc của màng WO_3 với các kênh rỗng có định hướng và có kích thước lớn sẽ ảnh hưởng rất thuận lợi đến các tính chất trên. Việc chế tạo màng Vônfram oxít cũng đã và đang được nhiều nhóm tác giả thực hiện với nhiều phương pháp khác nhau như: phún xạ [7-10], Solgel [11], phun nhiệt [12-13], điện hóa [14], nhiệt bay hơi [14-20].

Cùng với việc nghiên cứu các tính chất quang và các tính chất điện của màng WO_3, cấu trúc của chúng cũng đã được nhiều tác giả nghiên cứu dựa trên phổ XRD và phổ Raman. Các khảo sát trên phổ XRD hầu hết đều tập trung vào vùng $20^0 \div 25^0$ của các góc nhiễu xạ. Các khảo sát trên phổ Raman chủ yếu tập trung trong vùng số sóng từ 200 $cm^{-1} \div 1000$ cm^{-1}.

Trong công trình này, màng WO_3 được phủ trên trên lớp ITO/thủy tinh với độ dày của của lớp ITO lần lượt thay đổi từ 150 đến 350nm. Cấu trúc tinh thể của màng được khảo sát thông qua phổ nhiễu xạ tia X. Màng WO_3 có cấu trúc tinh thể và cấu trúc này còn phụ thuộc vào độ dày của lớp ITO. Từ sự thay đổi của cấu trúc WO_3 như trên, công trình này cũng tiến hành khảo sát phổ Raman của chúng. Các đỉnh phổ Raman rộng trong vùng 600cm^{-1} – 1000 cm^{-1} được tách thành nhiều đỉnh nhỏ theo các mode dao động cơ bản. Với sự chú ý đặc biệt vào các đỉnh phổ Raman ở lân cận 680 cm^{-1} và 950 cm^{-1} không cho thấy sự ảnh hưởng của pha nano tinh thể của Vônfram oxít. Việc tìm ra nguồn gốc của đỉnh phổ trên cũng đã được giải quyết trong bài báo này.

2. Thực nghiệm

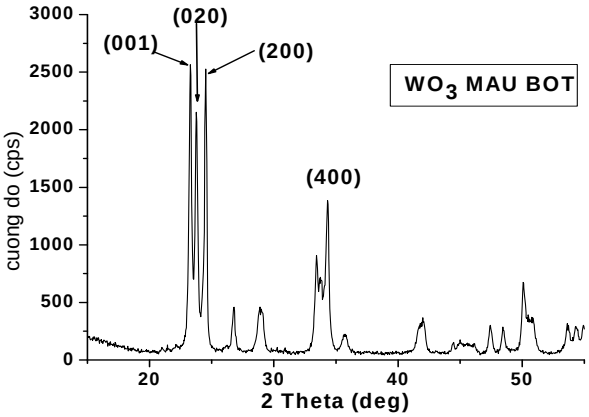
Trong công trình này, các màng ITO, WO_3 được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron trong hỗn hợp khí (Ar + O_2). Các khí thành phần O_2 và Ar có độ tinh khiết là 99,999%. Hệ chân không tạo màng có thể đạt được chân không ban đầu là 10^{-7} Torr nhờ bơm phân tử cơ học, lớp ITO được lắng đọng trên đế thủy tinh bằng phương pháp phún xạ magnetron DC với các độ dày lần lượt là xấp xỉ 150, 200, 250, 300, 350 nm. Màng WO_3 được phủ trên lớp ITO bằng phương pháp phún xạ magnetron RF với công suất phún xạ là 100 W, thời gian phún xạ là 30 phút.

Sau khi lắng đọng, hệ màng được ủ nhiệt trong không khí ở 400^0C trong 4 giờ. Cấu trúc màng được khảo sát dựa trên phổ XRD và phổ Raman. Bức xạ được dùng trong đo phổ XRD là Cu - K_α có bước sóng 1,5406Å. Ánh sáng kích thích để đo phổ Raman là laser He – Ne có bước sóng là 0,6328μm. Các đỉnh phổ rộng do sự chồng chập của nhiều đỉnh cũng được phân tách thành các đỉnh đặc trưng dạng Gaussian cho các mode dao động bằng phần mềm Origin 7.5. Đặc biệt đối với các phổ Raman của các màng WO_3 có những hạt tinh thể đa cấu trúc. Việc tách đỉnh phổ là để đánh giá sự tồn tại của nhiều dạng cấu trúc tinh thể trong màng.

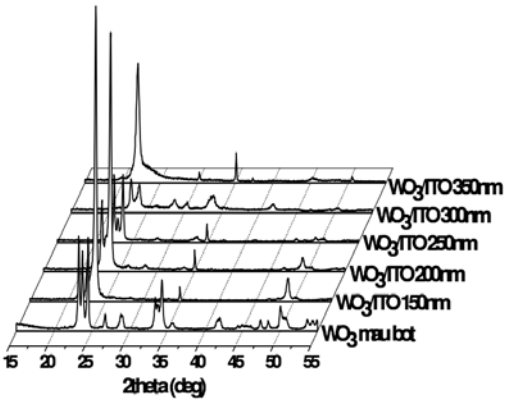
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của độ dày ITO lên các đỉnh phổ XRD của màng WO_3

Đối với các màng WO_3 đã được chế tạo như trình bày ở trên, tất cả các màng đều trong suốt, độ truyền qua trong vùng khả kiến ~90%. Để đánh giá trạng thái tinh thể của chúng, chúng tôi đã tiến hành ghi phổ XRD của mẫu bột WO_3 như hình 1. Ba đỉnh có cường độ mạnh là (001), (020) và (200) ứng với các góc nhiễu xạ là $2\theta = 23{,}29^0$; $23{,}77^0$; $24{,}51^0$ tương ứng với các khoảng cách mạng là d = 0,382 nm; 0,374 nm; 0,363 nm. Các số liệu này cho thấy mẫu bột WO_3 mà chúng tôi sử dụng có cấu trúc tinh thể dạng monoclinic (m-WO_3) với các kích thước các góc và cạnh là: $\alpha = \gamma = 90^0$, $\beta = 90{,}15^0$, a = 0,7285 nm, b = 0,7517 nm, c = 0,3835 nm. Các đỉnh XRD mạnh (λ_{Cu} = 1,5406Å) là (001) và (200) (theo International JCPDC database, JCPDC 5-363).[21]



Hình 1: Phổ XRD của mẫu bột

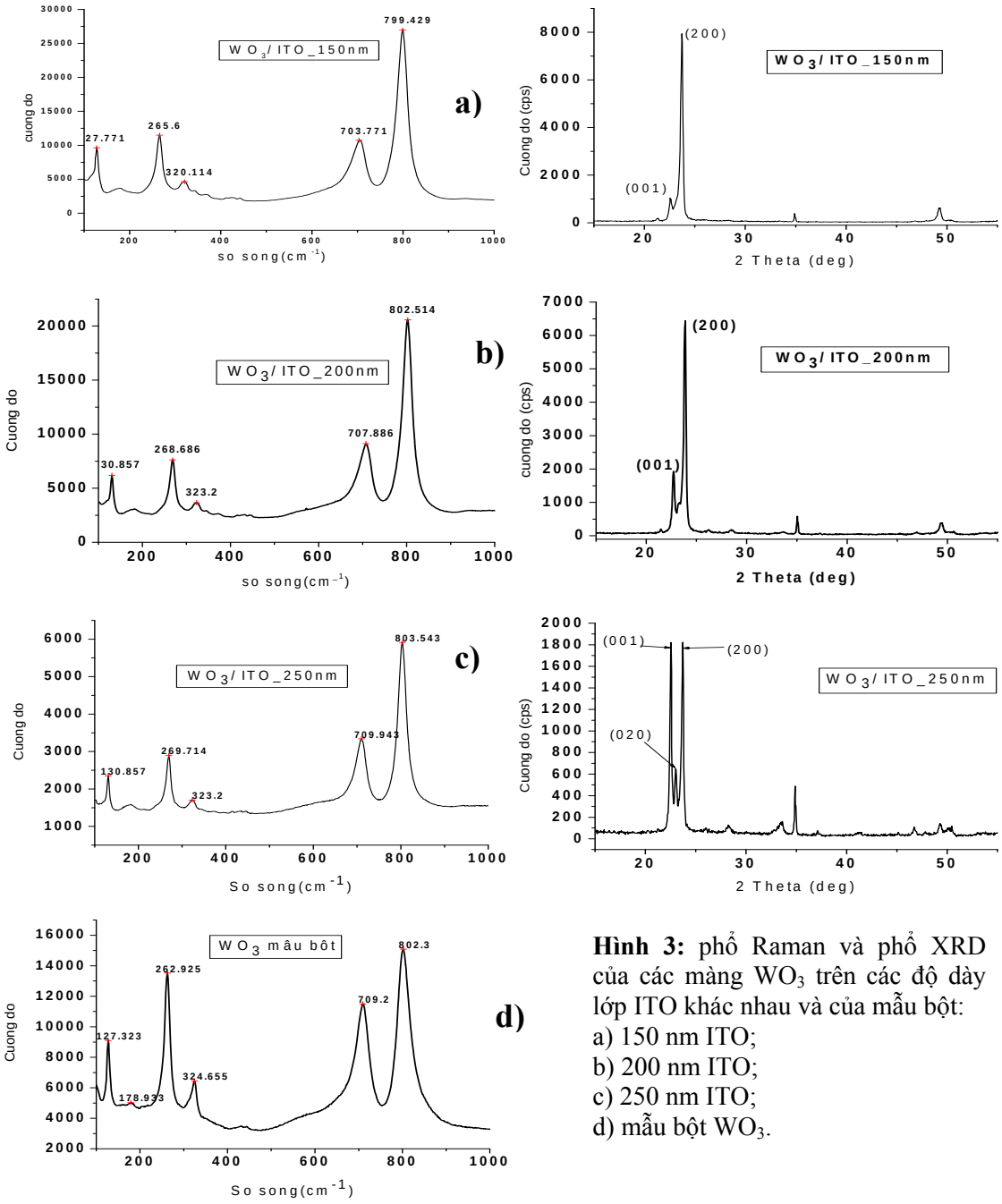


Hình 2: Phổ XRD của các màng WO_3 trên các lớp ITO có độ dày khác nhau.

Trên hình 2 là phổ XRD của các màng trên các độ dày lớp đệm ITO khác nhau, các đỉnh XRD phân bố trong một phạm vi góc quá hẹp của góc nhiễu xạ 2θ từ lân cận $23^0 \div 25^0$ nên chúng ta không thể biết chính xác là màng có cấu trúc tinh thể dạng đơn tà monoclinic m-WO_3 (với các thông số góc $\alpha = \gamma = 90^0$, $\beta = 90{,}15^0$, và các cạnh a = 0,7285 nm, b = 0,7517 nm, c = 0,3835 nm) hay là dạng trực giao orthorhombic o-WO_3 (với $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$, a = 0,7341 nm, b = 0,7570 nm, c = 0,3877 nm) do các kích thước ô cơ sở của chúng khá gần nhau.

Từ hình 2 cho thấy với lớp ITO khoảng 150 nm, phổ XRD WO_3 cho đỉnh (200) rất mạnh và một đỉnh nhỏ (001). Giữa hai đỉnh này là đỉnh (020) không xuất hiện rõ ràng mà "nấp" vào chân của đỉnh (200). Với độ dày tăng dần của lớp ITO khoảng 200, 250, 300, 350 (nm), phổ XRD WO_3 cho thấy sự giảm dần cường độ của đỉnh (200) và đồng thời đỉnh (001) tăng dần. Cá biệt là đỉnh (020) chỉ thể hiện khá rõ ở độ dày ITO là 250 nm. Với lớp ITO khoảng 300nm sự phát triển màng WO_3 có sự bất thường về tính định hướng so với các màng khác do có sự xuất hiện của một số đỉnh ở vùng góc nhiễu xạ lớn. Với lớp ITO khoảng 350 nm sự phát triển màng hầu như là đơn hướng theo mặt mạng (001) nhưng với khoảng cách mặt mạng khá lớn 0,4001 nm. Giá trị này gần với khoảng cách các mặt WO_3 (001) của dạng cấu trúc WO_3-tetragonal (t-WO_3) làm chúng ta suy đoán rằng màng này có cấu trúc tinh thể dạng t-WO_3 với các góc $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$ và các cạnh a = b = 0,525 nm; c = 0,392 nm. Với cấu trúc này kênh rỗng được tạo thành dọc theo trục c nhỏ hơn nhiều so với cấu trúc tinh thể dạng m-WO_3 hoặc o-WO_3. Tuy nhiên cấu trúc của

màng WO_3 phát triển theo hướng ưu tiên (001) hay (200) thì đều cho chúng ta thông tin rằng trong màng tồn tại các kênh rỗng có phương vuông góc với bề mặt màng. Và với sự phát triển định hướng theo mặt (200) của o-WO_3, màng sẽ cho các kênh rỗng có kích thước lớn nhất trong cấu trúc WO_3 - perovskit.



Hình 3: phổ Raman và phổ XRD của các màng WO_3 trên các độ dày lớp ITO khác nhau và của mẫu bột:
a) 150 nm ITO;
b) 200 nm ITO;
c) 250 nm ITO;
d) mẫu bột WO_3.

3.2. Phổ Raman của màng WO_3

Từ sự thay đổi cấu trúc màng WO_3 theo độ dày của lớp màng phủ ITO, chúng tôi tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng đó lên phổ Raman của màng WO_3. Sự ảnh hưởng này sẽ được xét trong hai miền độ dày của lớp ITO. Đó là 150 nm – 250 nm và 300 – 350 nm.

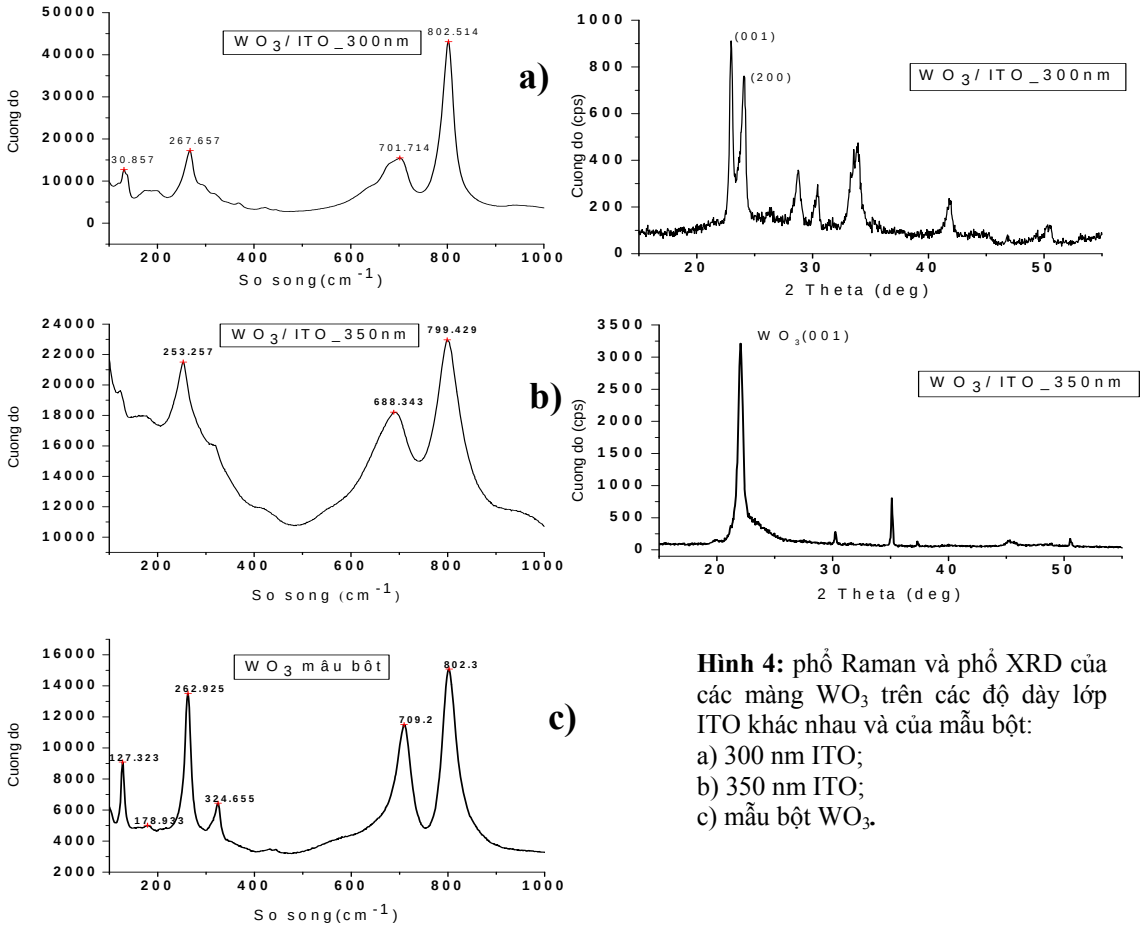
3.2.1. Phổ Raman của màng WO_3 trên lớp phủ ITO từ 150 nm đến 250 nm.

Trên hình 3 là phổ XRD và phổ Raman của các màng WO_3 trên lớp phủ có độ dày 150 nm đến 250 nm ITO và của mẫu bột. Nhìn chung các màng có tỉ số độ vạch XRD $I_{(200)}/I_{(001)}$ lớn hơn so với mẫu bột. Trên phổ Raman của chúng xuất hiện các vị trí 266 ÷ 270 cm^{-1} ; 704 ÷ 710 cm^{-1}

và 800 ÷ 803 cm^{-1}. Các đỉnh này được cho là đặc trưng của trạng thái kết tinh của WO_3 . Đỉnh 265,6 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết (O-W-O) và vùng 600 – 900 cm^{-1} liên quan đến dao động hóa trị của liên kết (W-O) [23]. Đỉnh 950 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết (W=O) ở vị trí biên hạt hầu như không xuất hiện. Điều này cho thấy tỉ lệ diện tích bề mặt so với thể tích các khối tinh thể trong màng là không đáng kể.

Mặt khác ba đỉnh phổ Raman đặc trưng cho trạng thái kết tinh của màng WO_3 ở lân cận các vị trí 263 cm^{-1}; 709 cm^{-1}; 802 cm^{-1} hầu như không thể hiện rõ sự khác biệt về dạng cấu trúc tinh thể so với mẫu bột. Điều này cũng có thể nhận thấy ở khoảng cách giữa ba đỉnh Raman đặc trưng trong cả ba màng nêu trên là giống nhau: khoảng cách giữa hai đỉnh xa nhất là 534 cm^{-1}, khoảng cách giữa 2 đỉnh gần nhau nhất là khoảng 90cm^{-1}. Kết quả khảo sát này không cho thấy có sự khác biệt về dạng cấu trúc tinh thể giữa các màng WO_3/ITO trên và mẫu bột. Tuy nhiên cũng không thể phủ nhận chúng có thể có cấu trúc tinh thể dạng orthorhombic do kích thước các cạnh và các góc của ô cơ sở của chúng rất gần nhau.

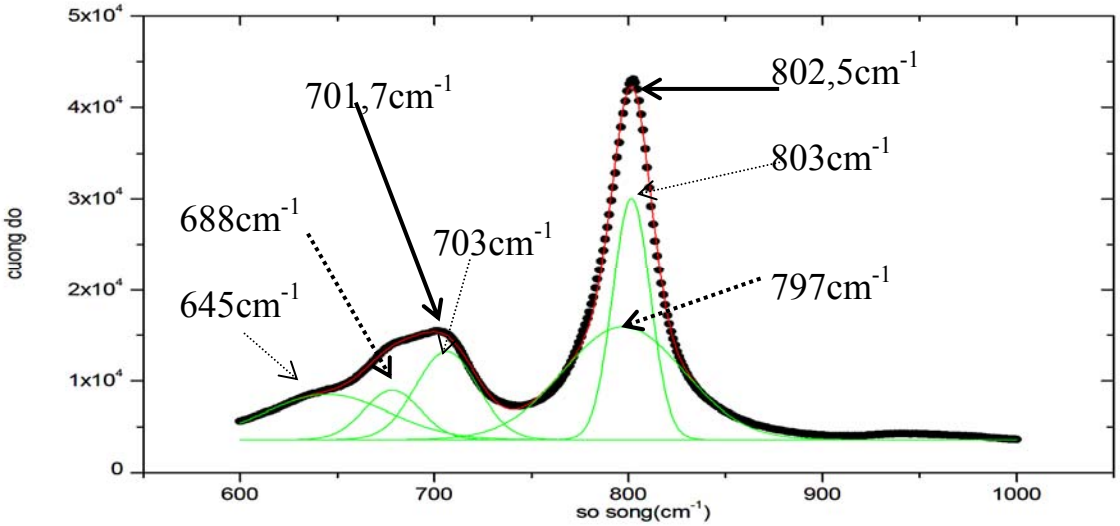
3.2.2. Phổ Raman của màng WO_3 trên lớp phủ ITO 300 nm và 350 nm.



Hình 4: phổ Raman và phổ XRD của các màng WO_3 trên các độ dày lớp ITO khác nhau và của mẫu bột:
a) 300 nm ITO;
b) 350 nm ITO;
c) mẫu bột WO_3.

Trên hình 4 là phổ XRD và phổ Raman của các màng WO_3 trên các lớp ITO 300nm, ITO 350nm và của mẫu bột. Từ phổ XRD cho thấy màng WO_3 trên lớp ITO 300 nm có đỉnh XRD (001) vượt trội so với đỉnh (200).

So sánh giữa các phổ XRD của các màng và mẫu bột, ta không kết luận được về sự khác biệt của dạng cấu trúc tinh thể học của chúng. Tuy nhiên, phổ Raman của màng WO_3/ITO 300 nm (hình 4a) cho thấy ngoài hai đỉnh đặc trưng cho trạng thái tinh thể của màng WO_3 ở 268 cm^{-1} ứng với dao động biến dạng và ở 802 cm^{-1} ứng với dao động hóa trị của liên kết (W-O). Đỉnh còn lại của màng ở 709 cm^{-1} có dạng khác biệt so với mẫu bột do có sự chồng chập thêm của một đỉnh phổ mới ở gần vị trí 680 cm^{-1} ứng với pha nano tinh thể của WO_3.



Hình 5: Phổ Raman của màng WO_3/ITO_300nm/thủy tinh.

Tuy nhiên, cũng giống như các mẫu ứng với phổ Raman trên hình 3a, 3b và 3c, trong phổ Raman trên hình 4a cũng không thấy có sự xuất hiện của đỉnh 950 cm^{-1} ứng với liên kết (W=O) ở biên hạt tinh thể. Điều này cũng cho thấy tỷ số giữa diện tích bề mặt và thể tích của các hạt tinh thể là không đáng kể. Tính toán từ các phổ XRD cũng cho thấy có sự tương đương về kích thước của các hạt tinh thể trong tất cả các màng là vào khoảng 30 nm – 35 nm. Sự so sánh tương quan về mức độ tồn tại của pha nano tinh thể này cũng cho thấy rằng pha nano tinh thể đã không gây nên đỉnh đặc trưng 680 cm^{-1} trong các phổ Raman trên hình 3 thì ở màng WO_3/ITO 300nm nó cũng không hoàn toàn gây nên đỉnh Raman mạnh đặc trưng cho pha này ở lân cận 680 cm^{-1}. Như vậy nguồn gốc của đỉnh phổ lân cận 680 cm^{-1} này còn do một nguyên nhân khác.

Để hiểu rõ thêm vấn đề trên, chúng tôi khảo sát phổ XRD và phổ Raman của màng WO_3 trên lớp ITO 350 nm. Kết hợp với sử dụng phần mềm Origin 7.5 để phân tách đỉnh phổ 709 cm^{-1} của màng WO_3 trên lớp ITO 300 nm.

Phổ XRD của màng WO_3 trên lớp ITO 350 nm cho thấy màng chỉ phát triển theo mặt mạng (001). Các đỉnh (020), (200) chỉ còn là dạng đường phông dưới chân đỉnh phổ (001). Màng kết tinh khá tốt và trên đỉnh phổ Raman của màng cũng xuất hiện các đỉnh phổ đặc trưng, cho trạng thái kết tinh của màng ngoài đỉnh phổ ở 799 cm^{-1}. Hai đỉnh còn lại có sự dịch mạnh về vùng số sóng thấp. Đỉnh đặc trưng cho dao động biến dạng (O-W-O) có vị trí 253 cm^{-1}; đỉnh còn lại xuất hiện ở 688 cm^{-1}. Chúng tôi chọn vị trí 688 cm^{-1} này để làm cơ sở cho việc phân tích đỉnh phổ Raman 709 cm^{-1} của mẫu WO_3/ITO300 nm/thủy tinh.

Tiến hành phân tách phổ của màng WO_3 trên ITO 300 nm (hình 5), ta nhận được đỉnh có cường độ yếu ở 645 cm^{-1} ứng với mốt dao động của $WO_3 – H_2O$. Hai đỉnh còn lại ứng với các đỉnh phổ thành phần là 708 cm^{-1} và 688 cm^{-1}. Chúng tôi chỉ nhận được đường fit tốt nhất khi đỉnh 802cm^{-1} cũng được tách thành hai đỉnh có vị trí tương ứng là 803 cm^{-1} và 797 cm^{-1} như trên hình 5. Trong các nghiên cứu trước đây của nhiều tác giả khác nhau cũng luôn xác định chỉ có hai đỉnh Raman trong vùng 600 ÷ 900 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết (W-O). Như vậy sự tồn tại đồng thời bốn đỉnh 803 cm^{-1}; 797 cm^{-1}; 708 cm^{-1} và 688 cm^{-1} cho thấy trong màng này đã tạo thành đồng thời hai dạng cấu trúc tinh thể ứng với hai cặp đỉnh (803 cm^{-1}; 708cm^{-1}) và; (797cm^{-1}; 688 cm^{-1}). Điều này cũng cho thấy rằng ở màng WO_3/ITO300 nm. Màng không những cho sự phát triển tăng cường mặt (001) mà còn có sự chuyển đổi dạng cấu trúc tinh thể từ hệ đơn tà (monochinic) m-WO_3 hoặc hệ trực giao (orthorhombic) o-WO_3 sang dạng khác. Với khoảng cách mạng WO_3(001) tính từ phổ XRD của màng WO_3/ITO350 nm là 0,4 nm và từ bảng dữ liệu JCPDS [24], cấu trúc tinh thể dạng tứ phương (Tetragonal) t-WO_3 có khoảng cách giữa các mặt (001) vuông góc trục c là lớn nhất (0,393 nm). Như vậy chúng tôi cho rằng ở lớp đệm ITO có độ dày lân cận 300 nm trở lên, màng WO_3 bắt đầu thành lập dạng cấu trúc tinh thể

khác và từ kết quả khảo sát này chúng tôi cho đó là hệ tứ phương t-WO_3 với các cạnh a = 0,525 nm; b = 0,525 nm; c = 0, 392 nm; $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$.

4. Kết luận

Công trình này đã tạo màng WO_3 trên lớp ITO/thủy tinh bằng phương pháp phún xạ magnetron kết hợp ủ nhiệt trong không khí. Với lớp ITO 150nm màng WO_3 có cấu trúc tinh thể với hướng phát triển chủ yếu theo mặt (200). Với lớp ITO có độ dày lớn hơn Sự phát triển của màng WO_3 theo hướng mặt (200) giảm đồng thời theo hướng (001) được tăng cường.

Kết quả khảo sát phổ Raman cho thấy dạng cấu trúc tinh thể màng WO_3 lắng đọng trên lớp ITO có độ dày dưới 250 nm có cấu trúc tinh thể dạng đơn tà m-WO_3 hoặc trực giao o-WO_3 với các đỉnh phổ Raman ứng với các dao động đặc trưng nằm trong các vùng các vùng 262,6 cm^{-1} – 269,7 cm^{-1}; 703,8 cm^{-1} – 709,9 cm^{-1}; 800 cm^{-1} - 803,5 cm^{-1}. Khi độ dày lớp ITO lớn hơn 350 nm, sự phát triển của màng WO_3 có cấu trúc tinh thể dạng khác và chúng tôi cho là dạng tứ phương t-WO_3 với các đỉnh phổ Raman ứng với các mốt dao động đặc trưng ở lân cận các vị trí 253cm^{-1}; 688 cm^{-1} ; 797 cm^{-1}.

Tài liệu tham khảo

1. C.G Granqvist, E.Alvendamo, A.Zeus Thin Solid Film 442,201 (2003).
2. Vu Thi Bich, Nguyen Thanh Binh, Nguyen Thi Bich Ngoc, A.Hugot-Le Goff. Proc. IWOS'2000, Hanoi, Vietnam, p.477-480.
3. Pham Duy Long, M.C. Bernard, Nguyen Thi Tu Oanh, A.Hugot-Le Goff, Nguyen Nang Dinh. Proc. IWOS'2000, Hanoi, Vietnam, p.473-476.
4. K.H. Lee, Y.K.Fang, W.J.Lee, J.J.Ho, K.H.Chen, K.S.Liao, Sens. Actuators B69,96 (2000).
5. E. Llobet, G.Molas, P.Molinas, J.Calderer, X.Vilanova, J.Bremers, E.Sueiras, X.Correig, J.Electrochen, Second edition, 147.776 (2000).
6. M.D. Antonik, J.E.Scheinder,E.L.Wittman,K.Snow, J.F.Vetelino, R.J.Cad, Thin Solid Film 256, 247- 252 (1995).
7. K.J. Lethy, D.Beena, R.Vinod Kumar, V.P.Mahadevan Pillai, V.Ganesan, V.Sathe, D.M.Phase, Appli. Phys. A91 638 – 639 (2008).
8. S.C. Moulzolf, L.J. LeGore, R.J. Lad, Thin solid films, 400 (2001) 56-63.
9. Huiyao Wang, Pei Xu, Tianmin Wang, Thin solid films, 388 (2001) 68-72.
10. Christian Salinga, Hansjörg Weis, Matthias Wuttig, Thin solid films, 414 (2002) 275-
11. Toshikazu Nishide, Fujio Mizukami, Thin solid films 295 (1995) 212-217.
12. A. Elshafie et al.: Dielectric Properties of Tungsten Oxide Thin Film, phys. stat. sol. (a) 174, 301 (1999).
13. P.S. Patil, P.R.Patil, E.A. Ennaoui, Thin solid films, 370 (2000) 38-44.
14. M.J. Hutchins et al.: Preparation and Properties of Tungsten Oxide Films, phys. stat. sol.
15. P.V. Ashrit, Thin solid films, 385 (2001) 81-88.
16. G. Macrelli, E. Poli, H. Demiryont, R.Götzelmann, Journal of non-crystalline solids, 218 (1997) 296-301.
17. G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, A. Siokou, Thin solid films, 384 (2001) 298-306.
18. H.Y. Wong, C.W.Ong, R.W.M. Kwok, K.W. Wong, S.P. Wong, W.Y. Cheung, Thin solid films, 376 (2000) 131-139.
19. I. Porqueras, E. Bertran, Thin solid films, 377-378 (2000) 8-13.
20. J.H. Huh, H.R. Hwang, J.H. Paik, D.D. Lee, J.O.Lim, Thin solid films, 385 (2001) 255-259.

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA MÀNG VANADIUM OXIDE (V_2O_5) TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON D.C

Nguyễn Đức Hảo [a], Lê Văn Hiếu [a], Hoàng Lương Cường [a], Trần Quang Hiền [b]

[a)] Đại học Khoa học Tự nhiên Tp.HCM
[b)] Đại học Tiền Giang

Tóm tắt: Màng Vanadium pentoxide, V_2O_5 đã được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron dc. Tất cả các màng đều được tạo thành từ bia kim loại Vanadium với độ tinh khiết 99,5%. Màng được phủ trên đế thủy tinh quang học. Các tính chất của màng được khảo sát bằng các phép đo phổ truyền qua quang học, phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ Raman. Kết quả XRD đã cho thấy màng V_2O_5 được phún ở nhiệt độ đế 200^0C có cấu trúc tinh thể và ở 400^0C đã thấy xuất hiện cấu trúc đa tinh thể với các đỉnh đặc trưng của tinh thể V_2O_5 như (001), (110), (210), (400) . Phổ Raman của các mẫu được lắng đọng cũng cho thấy sự kết tinh của màng tăng theo nhiệt độ đế.

Từ khóa: *Màng mỏng; Phún xạ magnetron d.c ; Vanadium pentoxide; V_2O_5.*

1. Mở đầu

V_2O_5 có cấu trúc trực thoi, được xây dựng từ những góc chung và những cạnh chung của hình khối tám mặt VO_6, trong đó có các liên kết V-O là không đều nhau thay đổi từ 0,159-0,279. Tinh thể V_2O_5 được kết tinh từ những đơn vị khối trực thoi với hằng số mạng a=11.519A^0, b=3.564A^0, c=4.373A^0. cấu trúc tinh thể V_2O_5 là cấu trúc lớp (khoảng 4A^0 mỗi lớp) dễ dàng bóc tách ra theo mặt (001)[2].

Vanadium pentoxide là một trong những oxide kim loại bán dẫn thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu vì khả năng ứng dụng rộng rãi, đặc biệt khi được chế tạo ở dạng màng mỏng. Với các tính chất đa hóa trị, cấu trúc lớp, vùng cấm quang học rộng, độ bền nhiệt và hóa học tốt, có tính điện sắc…, V_2O_5 đã trở thành vật liệu tiềm năng trong việc chế tạo các thiết bị vi điện tử, điện hóa, quang điện, điện sắc…

Mạng tinh thể Vanadium pentoxide (V_2O_5) có cấu trúc lớp và được sử dụng như vật liệu có đa hóa trị. Đặc biệt, khả năng tích trữ lớn những ion kim loại kiềm có kích thước bé như Li, Na bên trong màng V_2O_5 càng lôi cuốn các nhà khoa học nghiên cứu chế tạo pin nạp lại dung lượng cao cũng như trong những thiết bị điện sắc, chế tạo cửa sổ thông minh. Ngoài ra, màng mỏng V_2O_5 còn được sử dụng rộng rãi trong bộ nhớ máy tính, sensor nhạy khí để phát hiện và xác định nồng độ của một số chất khí có hại trong môi trường,....

Đặc tính điện sắc có thể được sử dụng trong các bảng thông tin quang điện tử hay những cửa sổ có độ truyền qua thay đổi được. Sự nhuộm và tẩy màu của màng điện sắc V_2O_5 diễn ra khi các ion A^+ được tiêm vào và lấy ra khỏi mạng tinh thể V_2O_5 theo phương trình phản ứng sau:

$$V_2O_5 + xA^+ + xe^- \leftrightarrow A_xV_2O_5 \quad (1)$$

Trong đó, *A* là các ion Na hoặc Li.

Giá trị của *x* cỡ 0.1 trong màng được tẩy trắng (fully bleached film) và cỡ 0.5-0.7 trong màng được nhuộm hoàn toàn (fully colored film) [3].

Màng V_2O_5 có thể được chế tạo bằng nhiều phương pháp: bốc bay chân không [2], phún xạ RF phản ứng, phún xạ RF từ bột V_2O_5, phún xạ magnetron d.c [3], và phương pháp sol-gel [4].Trước đây nhóm nghiên cứu đã chế tạo thành công màng V_2O_5 bằng phương pháp bốc bay nhiệt trong chân không, nhưng vì phương pháp này còn rất nhiều hạn chế với những nhược điểm không thể khắc phục được như độ bám dính màng không tốt khi nung ở nhiệt độ cao. Vì thế trong khuôn khổ của đề tài này nhóm nghiên cứu đã chế tạo màng V_2O_5 bằng phương pháp phún

xạ magnetron d.c từ bia kim loại vanadium và khảo sát một số tính chất của màng. Với phương pháp này ta có thể tạo ra sản phẩm trong phạm vi phủ lớn, có khả năng triển khai sản xuất công nghiệp. Điều này các phương pháp khác rất khó thực hiện được.

2. Thực nghiệm

Màng điện sắc Vanadium pentoxide được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron d.c từ bia kim loại Vanadium (với độ tinh khiết 99.5%). Màng V_2O_5 được phủ trên đế thuỷ tinh quang học để khảo sát cấu trúc màng. Hệ chân không tạo màng được tạo tại Khoa Vật Lý, Trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên TpHCM với một số điều kiện ban đầu như: áp suất phún xạ 3mmtorr, thời gian phún xạ 15 phút. Với việc cố định các thông số trên chúng tôi đã thay đổi một số thông số khác như tỉ lệ khí $O_2/(O_2+Ar)$ (10%, 15%, 20%, 25%, 30%), dòng phún xạ (0.1A, 0.2A, 0.3A, 0.4A), khoảng cách bia-đế (5cm, 6cm, 7cm) và nhiệt độ đế (200^0C, 300^0C, 400^0C). Bằng việc đo phổ truyền qua tại Phòng thí nghiệm Vật liệu Kỹ Thuật Cao, Trường ĐHKHTN, phổ XRD tại Viện dầu khí Việt Nam (TpHCM), phổ Raman tại Phòng thí nghiệm Công Nghệ Nano, ĐHQG TpHCM, chúng tôi đã có được một số kết quả khả quan phù hợp với một số công trình của nước ngoài.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của cường độ dòng phún xạ với các tỉ lệ khác nhau

3.1.1. Màu sắc của màng sau khi phún xạ

Sau khi phún xạ ta thấy tất cả các màng được phủ ở cường độ dòng 0.1A, với các tỉ lệ khí khác nhau đều cho màu vàng đặc trưng của V_2O_5. Khi tăng cường độ dòng phún xạ từ 0.1A đến 0.4A, màng chuyển từ màu vàng nhạt sang đậm dần. Điều này được giải thích là do độ dày màng tăng. Tuy nhiên, tiếp tục tăng dòng phún xạ ở các tỉ lệ Oxy thấp (15% và 20%), màng chuyển sang màu vàng xanh, rồi xanh lá cây nhạt. Đặc biệt, ở điều kiện thiếu nhiều Oxy (10%), màng có mầu xanh đậm ngay khi tăng cường độ dòng 0.2A. Mầu xanh của màng là dấu hiệu của sự chuyển pha từ V_2O_5 sang các pha Vanadium thiếu Oxy. Cũng nhận thấy, cường độ dòng xảy ra chuyển màu từ vàng sang xanh tăng khi điều kiện Oxy tăng (0.1A đến 0.4A khi tỉ lệ từ 10% đến 25%). Rõ ràng rằng, với tỉ lệ khí 25% Oxy/ (Oxy+Ar), cường độ dòng phún xạ có thể tăng đến 0.4A mà màng vẫn giữ mầu vàng V_2O_5.

3.1.2. Tốc độ lắng đọng

- **Về tốc độ lắng đọng : đơn vị nanomet/phút**

Bảng 1: Tốc độ lắng đọng (nm/phút) của của màng Vanadium oxide trên đế ở nhiệt độ đế 200^0C, khoảng cách bia-đế 5cm, áp suất phún xạ 3mTorr.(Ô xám là những mẫu có màu vàng xanh, xanh lá).

Tỉ lệ khí \ Dòng	0.1A	0.2A	0.3A	0.4A
15%	14,93	15,8	20	58,2
20%	14,53	16,33	16,66	19,53
25%	10	14,86	24,86	33,6
30%	2	5,33	30	31

Cường độ dòng phún xạ càng tăng thì tốc độ lắng trên đế càng tăng. Trong điều kiện cường độ dòng phún xạ và tỉ lệ khí Oxy cho kết quả màng có màu vàng, ta nhận thấy, với cường độ dòng 0.1A, thì hàm lượng Oxy 15% là đủ tạo hợp thức cho màng. Với hàm lượng Oxy cao hơn, phần Oxy dư trong buồng sẽ có tác dụng làm giảm khả năng lắng đọng của màng trên đế. Do đó, tốc độ lắng đọng đạt tối đa ở 15% Oxy. Khi tăng dòng lên 0.2A, rõ ràng màng cần nhiều Oxy hơn để hợp thức nên tỉ lệ khí 20% là lựa chọn tối ưu. Khi dòng phún xạ là 0.3A, thì tỉ lệ khí phải đạt 30% mới có thể cung cấp đủ Oxy cho màng hợp thức. Với cường độ dòng 0.4A, màng không còn giữ màu vàng (trừ mẫu 25%) nên không thể kết luận được gì.

Vậy, ứng với mỗi tỉ lệ khí, ta có 1 cường độ dòng ngưỡng cho phép màng tạo ra có màu vàng và tốc độ lắng đọng lớn nhất.

3.1.3. Khảo sát phổ truyền qua

a. Theo khoảng cách bia-đế

Theo *hình 1* ta thấy khoảng cách bia-đế càng lớn, độ truyền qua cực đại của màng cũng tăng dần. Tuy nhiên, dạng phổ truyền qua không khác biệt nhiều lắm.

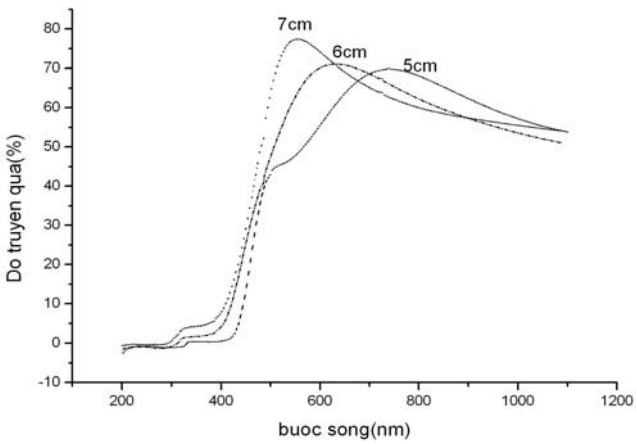
Vậy, khoảng cách bia-đế không ảnh hưởng nhiều đến màng V_2O_5 ngoại trừ độ dày và độ đồng đều của màng.

b. Theo nhiệt độ

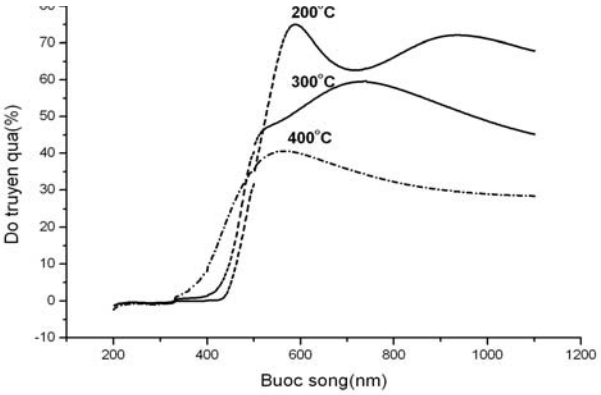
Dựa vào *hình 2*, dễ dàng nhận thấy tính chất màng đã có sự thay đổi. Cụ thể, độ truyền qua của màng giảm nhiều khi tăng nhiệt độ đế. Đồng thời, dạng bờ hấp thu cũng thay đổi và có sự dịch bờ về phía sóng ngắn. Điều này liên quan đến sự thay đổi về cấu trúc tinh thể sẽ được trình bày ở phần tiếp theo.

3.1.4. Khảo sát phổ nhiễu xạ tia X

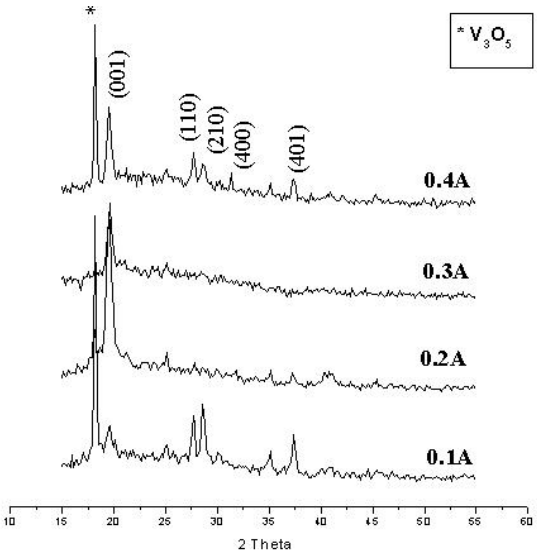
a.Thay đổi theo dòng



Hình 1 : Phổ truyền qua của màng theo khoảng cách bia – đế khác nhau

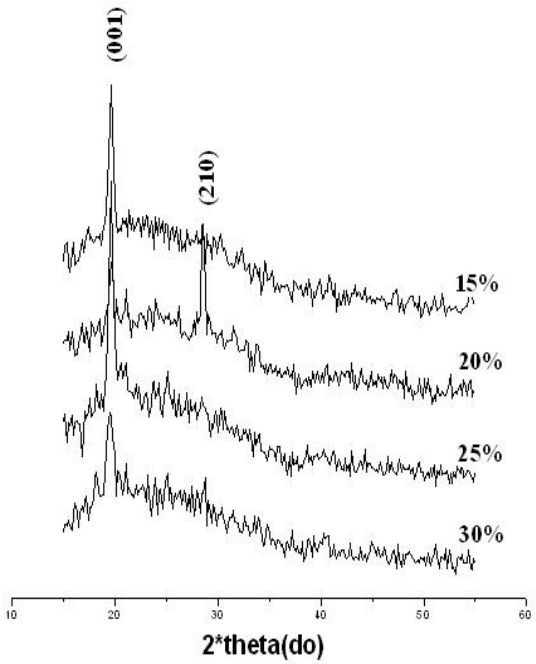


Hình 2: Phổ truyền qua của màng Vanadium oxide ở áp suất phún xạ 3mTorr, khoảng cách bia-đế 5cm, cường độ dòng 0.2A, tỉ lệ khí 25% với các nhiệt độ đế khác nhau

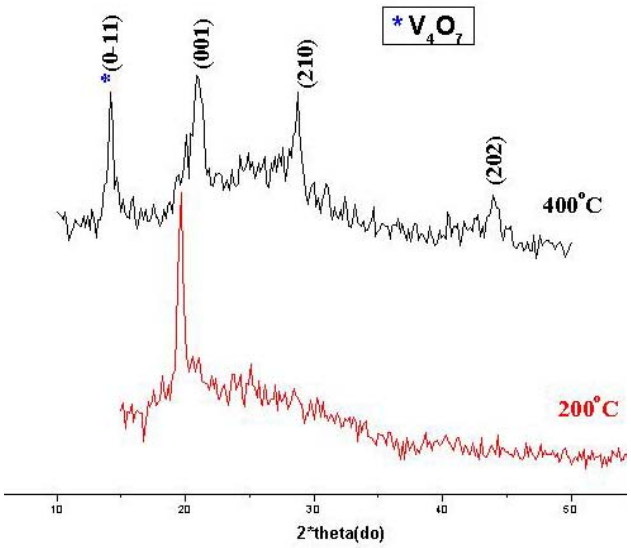


Hình 3*:* Phổ nhiễu xạ tia X với các dòng khác nhau ở cùng tỉ lệ khí 25%, nhiệt độ đế 200^{o}C, khoảng cách bia-đế 5cm, áp suất phún xạ 3mTorr.

Dựa vào phổ nhiễu xạ tia X ở *hình 3*, ta thấy dòng phún xạ cũng có ảnh hưởng rất nhiều đến cấu trúc của màng. Cụ thể như ở dòng 0.1A, phổ xuất hiện mặt mạng (-101) đó là cấu trúc của tinh thể V_3O_5, tuy nhiên ở dòng này đã có sự xuất hiện của mặt (001), mặt mạng đặc trưng của cấu trúc V_2O_5. ở các dòng 0.2A, 0.3A đã có sự chuyển đổi dần và ở dòng 0.4A thì đã xuất hiên thêm một số mặt mạng khác thuộc cấu trúc tinh thể của V_2O_5. Hay nói cách khác, màng được phủ ở cường độ dòng 0.1A đã có cấu trúc tinh thể vanadium oxide, nhưng pha V_3O_5 chiếm đa số hơn pha V_2O_5. Khi dòng tăng lên 0.2A, pha V_3O_5 giảm mạnh, chỉ còn 1 đỉnh nhỏ ở khoảng 2theta = 18^0, pha V_2O_5 tăng mạnh, định hướng mạnh theo mặt mạng (001). Khi dòng phún xạ là 0.3A, pha V_3O_5 hoàn toàn biến mất, màng chỉ còn pha V_2O_5 ở góc 2theta = 20^0 (màng đơn tinh thể!), tuy cường độ đỉnh có phần giảm so với dòng 0.2A. Với dòng 0.4A, cấu trúc đa tinh thể xuất hiện cùng với sự xuất hiện trở lại pha V_3O_5. Như vậy, với tỉ lệ khí 25% Oxy, màng được phún ở cường độ dòng 0.2A và 0.3A cho cấu trúc tinh thể V_2O_5 tốt.



Hình 4: Phổ nhiễu xạ tia X với các tỉ lệ khí khác nhau ở cùng dòng phún xạ 0.2A, nhiệt độ đế 200^0C, khoảng cách bia-đế 5 cm, áp suất phún xạ 3 mTorr.



Hình 5: Phổ nhiễu xạ X của màng Vanadium ở các nhiệt độ đế khác nhau.

b. Theo tỉ lệ khí $O_2/(O_2+Ar)$ khác nhau

Dựa vào phổ nhiễu xạ tia X ở hình 4 của màng phủ ở dòng 0.2A với các tỉ lệ khí khác nhau, ta thấy màng chỉ phát triển pha V_2O_5. Trong đó, ngoài tỉ lệ 20% có xuất hiện thêm đỉnh (210), tất cả các màng đều xuất hiện mặt mạng đặc trưng (001) của tinh thể V_2O_5. Đặc biệt có thể thấy ở tỉ lệ 25%, peak tinh thể có cường độ cao nhất mặc dù tốc độ lắng đọng màng không phải là lớn nhất (*bảng 1*).

Bằng các thông số phún xạ như trên chúng tôi đã tiến hành khảo sát và xác định được một số kết quả, dựa vào đó chúng tôi đã chọn tỉ lệ khí 25%, dòng 0.2A, màng V_2O_5 lên tinh thể tốt và phát triển theo hướng (001) như kết quả của một số bài báo nước ngoài.

c. Theo nhiệt độ

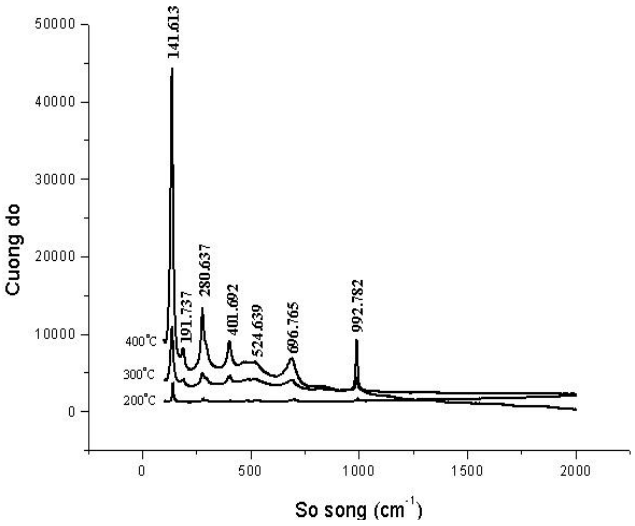
Tiến hành phân tích phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu phủ ở nhiệt độ đế khác nhau (*hình 5*), chúng tôi nhận thấy, ở 200^0C màng đã có cấu trúc tinh thể, phát triển mạnh theo hướng [001] (đã trình bày ở phần trên). Khi nhiệt độ đế trong quá trình phủ là 400^0C, ngoài mặt mạng (001), màng phát triển thêm các mặt mạng khác có bậc tinh thể cao hơn (210) và (202). Đồng thời xuất hiện thêm peak (0-11) của pha tinh thể V_4O_7. Đây là pha vanadium thiếu hụt Oxy. Điều này

chứng tỏ, nếu tiếp tục tạo màng trong điều kiện nhiệt độ đế cao, có thể lắng đọng được màng vanadium oxide thiếu Oxy (ví dụ, VO_2). Vấn đề này đã được khẳng định bởi nhiều tác giả nước ngoài.

3.1.5. Phổ Raman

Dựa vào phổ Raman (hình 6) của các mẫu màng lắng đọng ở nhiệt độ đế khác nhau, ta thấy các màng đều thể hiện sự kết tinh tốt. Khi nhiệt độ đế tăng, cường độ đỉnh raman tăng cao. Tất cả các đỉnh đều được xác định là của tinh thể V_2O_5 (chỉ sai khác vài cm^{-1} so với phổ chuẩn).

Rõ ràng rằng, việc lắng đọng màng ở nhiệt độ cao (đến 400^0C) làm tăng sự kết tinh thể của tinh thể V_2O_5 lên nhiều lần. Tuy nhiên, sự xuất hiện pha V_4O_7 trong phổ XRD không được thể hiện trong phổ Raman.



Hình 6: Phổ Raman của màng Vanadium oxide ở áp suất phún xạ 3 mTorr, khoảng cách bia-đế 5 cm, cường độ dòng 0.2A, tỉ lệ khí 25%.

4. Kết luận

Công trình đã chế tạo thành công màng mỏng V_2O_5 trên đế thủy tinh từ bia kim loại Vanadium bằng phương pháp phún xạ magnetron DC. Đồng thời cũng đã xác định được một số thông số tạo màng như sau: tỉ lệ khí O_2/ (O_2 +Ar) 25%, cường độ dòng phún xạ 0.2A, nhiệt độ đế 200^0C, áp suất phún xạ 3 mmtorr. Với điều kiện lắng đọng này, màng được tạo thành có cấu trúc tinh thể tốt, phát triển mạnh theo mặt mạng (001). Ở nhiệt độ đế cao hơn (400^0C) màng bắt đầu xuất hiện cấu trúc đa tinh thể với sự phát triển của các mặt mạng khác như: (001), (110), (210),.. đó là những hướng phát triển của tinh thể V_2O_5.

Tài liệu tham khảo

1. L.Holland, F.Inst.P., *Vacuum Deposition of Thin Films*, Chapman and Hall Ltd, 1970.
2. D.Mangalaral and Sa.K.Nadayandass, *Structural properties of V_2O_5 thin films prepared by vacuum evaporation*, Material Science in Semiconductor Processing, Volume 6, Issues 5-6, October-December 2003, Pages 543-546.
3. S. Ramamurthi, M. Rubin, *Sputtered electrochromic V_20_5 films*, Thin Solid Films, 182(1989) 79-85.
4. Nilgun Ozer, Sevsen Sabuncu, John Cronin, *Electrochromic properties of sol-gel deposited Ti-doped vanadium oxide film*, Thin Solid Films 388 (1999) 201-206.

MỘT SỐ TÍNH CHẤT QUANG CỦA HẠT VÀNG CÓ KÍCH THƯỚC NANOMET

Ngạc An Bang [a], Nguyễn Trọng Thành [b], Phùng Thị Thơm [a], Dương Đình Thắng [c], Ngô Bá Thưởng [a]

[a)] Khoa Vật lý, Trường ĐHKH Tự nhiên, ĐHQG Hà nội, 334 Nguyễn Trãi, Hà nội, Việt nam
[b)] Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà nội
[c)] Trường ĐH Sư phạm Hà nội 2, Xuân Hòa, Vĩnh Phúc
E-mail: ngacanbang@googlemail.com

Tóm tắt: Các hạt vàng (Au) có kích thước trung bình dưới 100 nm đã được chế tạo thành công sử dụng phương pháp quang hoá và phương pháp hóa khử. Các thanh Au với hệ số AR = 2,5 được chế tạo bằng phương pháp hóa khử. Hình dạng và kích thước của các hạt Au đã được khảo sát đánh giá thông qua ảnh TEM. Cấu trúc và thành phần của mẫu chế tạo được xác định thông qua phổ XRD. Đối với các mẫu hạt Au có hình dạng tựa cầu, phổ hấp thụ xuất hiện một đỉnh cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR) duy nhất trong vùng khả kiến. Phổ hấp thụ của mẫu thanh Au gồm hai đỉnh SPR phân biệt ở khoảng 517 và 659 nm tương ứng với hai mode dao động ngang và dao động dọc.

1. Mở đầu

Các hạt và thanh vàng (Au) có kích thước dưới 100 nm có nhiều ứng dụng đặc biệt trong nhiều lĩnh vực khác nhau [1]. Nhằm kiểm soát và khống chế hình dạng, kích thước và độ đồng nhất về kích thước của hạt kim loại hàng loạt các phương pháp chế tạo khác nhau [1] ví dụ như phương pháp hoá khử [2], quang hoá [3, 4]... đã và đang được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi. Trong phản ứng quang hoá, các ion vàng bị khử thành các nguyên tử vàng sử dụng các chất khử khác nhau như Triton X 100 [3, 4], Irgacure-2959 dưới tác dụng của tia γ, tia X [4], UV [3] và ngay cả ánh sáng mặt trời [4]. Phương pháp hóa khử là phương pháp thông dụng để chế tạo các hạt Au có kích thước dưới 100 nm. Thông thường các hạt Au được chế tạo từ vàng halogenide sử dụng các chất khử khác nhau như $NaBH_4$ [1], $Na_3C_6H_5O_7$ [2]. Các thanh Au với tỷ lệ aspect ratio (AR, được định nghĩa là tỷ lệ giữa đường kính và chiều dài của thanh) khác nhau chủ yếu được chế tạo bằng phương pháp hóa khử qua hai giai đoạn [5, 6].

Trong báo cáo này, một số kết quả nghiên cứu chế tạo hạt Au có kích thước dưới 100 nm sử dụng hai phương pháp hóa khử và quang hóa được trình bầy chi tiết. Một số kết quả ban đầu nghiên cứu chế tạo các thanh Au bằng phương pháp hóa khử sẽ được thảo luận. Báo cáo cũng đề cập đến một số kết quả khảo sát hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt (Surface Plasmon Resonance, SPR) của các hạt và thanh Au.

2. Thực nghiệm

Các hạt vàng (Au) đã được chế tạo sử dụng hai phương pháp khác nhau là phương pháp hóa khử [2] và phương pháp quang hoá [3, 4]. Đối với phương pháp hóa khử, các tiền chất ban đầu $HAuCl_4.3H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99,9 %) và $Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$ (Scharlau, 99 %) được hòa tan trong nước khử ion hóa với tỷ lệ mole xác định. Hỗn hợp $HAuCl_4$ và $Na_3C_6H_5O_7$ với tỷ lệ nồng độ khác nhau được đun sôi và khuấy liên tục trên máy khuấy từ. Màu sắc của dung dịch thay đổi từ màu vàng đặc trưng của Au^{3+} sang trong suốt và tím đen, cuối cùng là màu đỏ sậm hay hồng tím tùy thuộc vào tỷ lệ về nồng độ giữa các tiền chất ban đầu.

Phương pháp quang hóa sử dụng các tiền chất ban đầu $HAuCl_4.3H_2O$ và $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ (Scharlau, 98 %). $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ còn có tên thương mại là Triton X 100 (TX 100). Các tiền chất ban đầu được hoà tan hoàn toàn trong nước cất hai lần. Hỗn hợp dung dịch $HAuCl_4$ và TX 100 với tỷ lệ mole xác định được trộn khuấy đều trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng. Phản ứng quang hoá khử các ion Au^{3+} thành Au^0 được thực hiện sử dụng ba (03) nguồn bức xạ photon

khác nhau. Các hạt Au kim loại hình thành và phát triển khi hỗn hợp Au^{3+}/TX 100 được khuấy trộn đều và chiếu bằng bức xạ tia *X* đặc trưng K_α với bước sóng 1,54 Å của Cu (40 kV, 40 mA, Siemens D5005) trong 40 phút. Một số mẫu hạt vàng cũng đã được chế tạo sử dụng tác nhân khử là bức xạ UV từ đèn thuỷ ngân cao áp HPK 125W (Phillips) và ánh sáng mặt trời. Các mẫu thu được sau phản ứng trong suốt và có mầu hồng nhạt đến hồng tím tuỳ thuộc vào tỷ lệ mole giữa các tiền chất ban đầu.

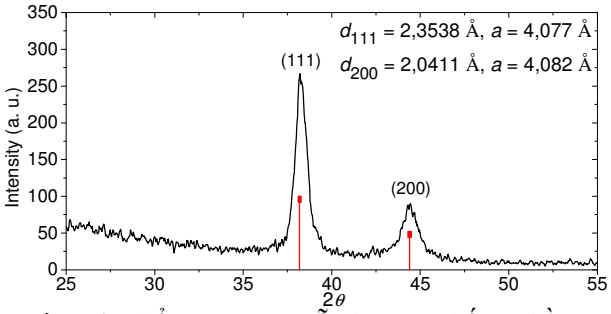
Các thanh Au đã được chế tạo bằng phương pháp hóa khử thông qua hai giai đoạn [5, 6]. Dung dịch mầm chứa các hạt Au có kích thước nhỏ, dưới 4 nm, được chế tạo bằng cách khử các ion Au^{3+} trong môi trường CTAB (hexadecylcetyltrimethylammonium bromide, Aldrich, 95 %) sử dụng chất khử mạnh là $NaBH_4$ (Kanto, 92 %). Các thanh Au hình thành và phát triển trong 24 h sau khi một lượng nhỏ dung dịch mầm được đưa vào dung dịch hỗn hợp gồm $HAuCl_4$ (Sigma-Aldrich, 99,9 %), CTAB (Aldrich, 95 %), $AgNO_3$ (Merck, 99,9 %)và $C_6H_8O_6$ (Kanto, 99,5 %).

Cấu trúc tinh thể của các mẫu keo vàng được phân tích thông qua phổ nhiễu xạ tia *X*. Phép đo được thực hiện trên hệ nhiễu xạ kế Siemens D5005. Hình dạng và kích thước của các hạt Au đã được khảo sát thông qua ảnh chụp sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM JEM-1010. Hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt của các hạt vàng có kích thước nanomet đã được khảo sát thông qua phổ hấp thụ của mẫu ở nhiệt độ phòng sử dụng hệ đo UV-Vis-2450PC.

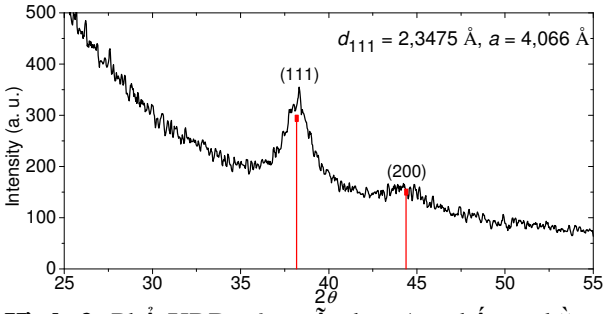
3. Kết quả và thảo luận

Các mẫu dung dịch keo vàng do chúng tôi chế tạo ra đều hoàn toàn trong suốt, không có hiện tượng kết tủa hay sa lắng. Đối với các mẫu chế tạo bằng phương pháp hóa khử, sau phản ứng, các ion âm citrate bám lên trên bề mặt của các hạt Au tạo thành lớp bảo vệ ngăn cản quá trình kết tụ của các hạt Au. Khi được bảo quản ở nhiệt độ dưới 10^0C trong bóng tối, các mẫu hóa khử có thể giữ được ổn định trong 4 tuần. Các mẫu chế tạo bằng phương pháp quang hóa hoàn toàn trong suốt, không có hiện tượng kết tủa hay sa lắng ngay cả sau khi bảo quản trên ba tháng trong điều kiện phòng thí nghiệm. TX 100 đóng vai trò vừa là chất khử trong phản ứng quang hoá tạo ra các nguyên tử vàng trung hoà và vừa là chất ổn định và hoạt hoá bề mặt bảo vệ các hạt vàng.

Cấu trúc tinh thể của các mẫu đã được khảo sát thông qua phổ nhiễu xạ tia *X*. Phổ nhiễu xạ tia *X* của mẫu chế tạo bằng phương pháp hóa khử và quang hóa được trình bầy lần lượt trên các hình 1 và 2. Trong cả hai trường hợp, trên nền phổ XRD của dung môi và đế thủy tinh, có thể quan sát và xác định được hai đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các vạch nhiễu xạ đặc trưng của các mặt {111} và {200} trong mạng fcc của vàng kim loại (PDF: 04-0784). Đỉnh nhiễu xạ ở khoảng $38,25^0$ (mẫu hóa khử, hình 1) và $38,33^0$ (mẫu quang hóa, hình 2) của mặt {111} có d = 2,354 Å (mẫu hóa khử) và d = 2,348 Å (mẫu quang hóa) là sắc nét và vị trí của các đỉnh là khớp với phổ chuẩn nên có thể giả thiết các hạt Au trong cả hai loại mẫu đều có cấu trúc tinh thể. Hằng số mạng a được xác định sử dụng đỉnh {111} của hai mẫu hóa khử và quang hóa lần lượt là 4,08 và 4,07 Å. Bán độ rộng FWHM của đỉnh nhiễu xạ tương ứng với vạch nhiễu xạ đặc trưng của mặt {111} khá lớn chứng tỏ kích thước của các hạt Au là nhỏ.

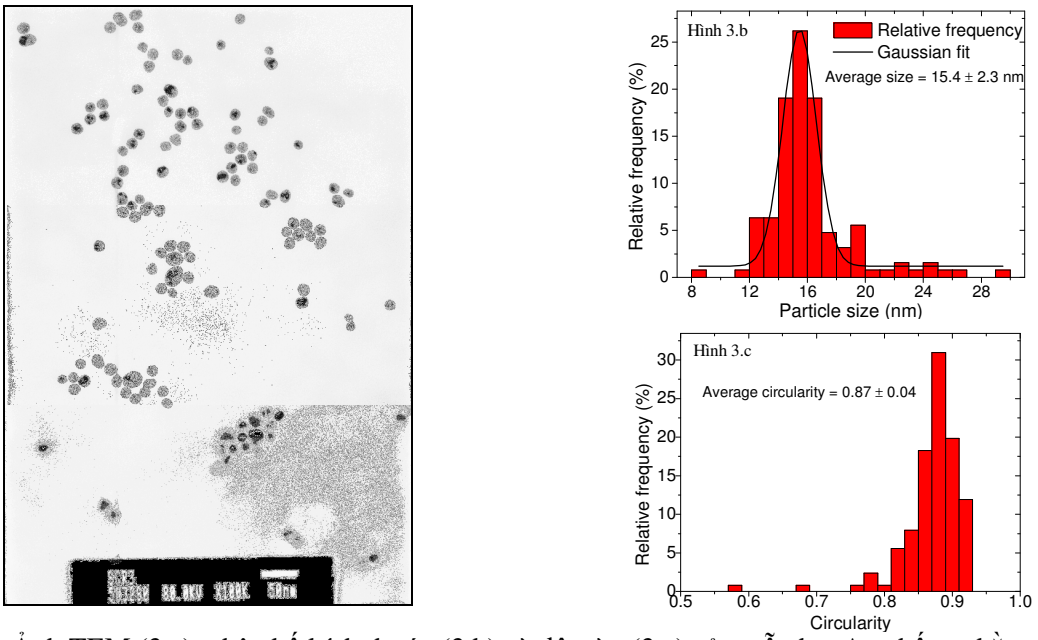


Hình 1. Phổ XRD của mẫu hạt Au chế tạo bằng phương pháp hóa khử.

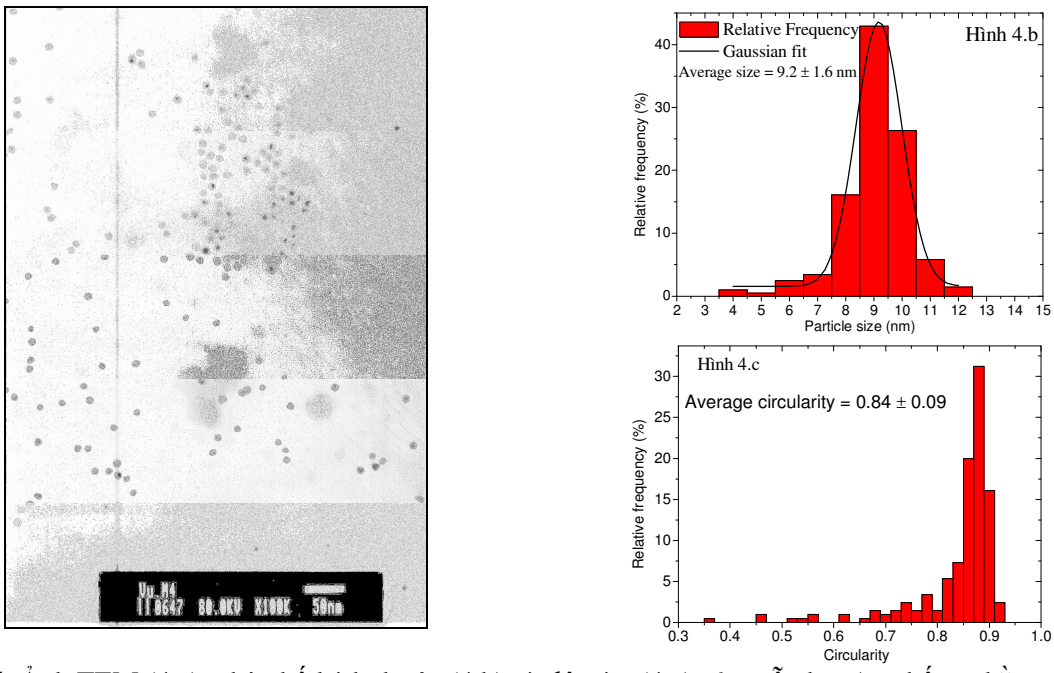


Hình 2. Phổ XRD của mẫu hạt Au chế tạo bằng phương pháp quang hóa.

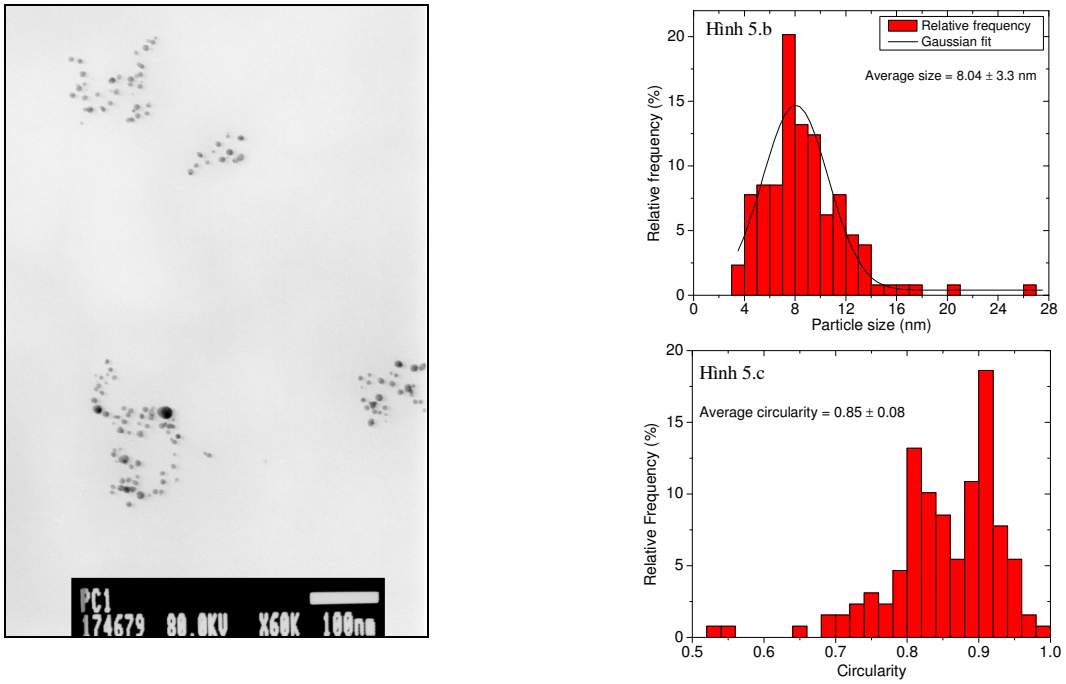
Hình dạng và kích thước của các hạt vàng đã được khảo sát thông qua ảnh TEM sử dụng phần mềm chuyên dụng. Ảnh TEM của một trong số mẫu hóa khử được trình bầy trên hình 3.a. Do được bao bọc và bảo vệ bởi lớp ion âm citrate nên các hạt vàng phân tán tốt và không có hiện tượng kết đám. Hình 3.b là phân bố kích thước trung bình của 126 hạt Au xác định từ ảnh TEM trên hình 3.a. Kích thước của các hạt Au phân bố tương đối tập trung với trên 64 % số hạt có kích thước nằm trong khoảng từ 14 đến 17 nm. Kích thước trung bình của các hạt được ước lượng là $15{,}4 \pm 2{,}3\,\text{nm}$ bằng cách fit phân bố kích thước hạt sử dụng phân bố Gauss. Có thể quan sát thấy từ ảnh TEM (hình 3.a.), phần lớn các hạt Au có hình dạng tựa hình cầu. Hình dạng của các hạt Au đã được đánh giá thông qua độ tròn (circularity) $C = 4\pi A/P^2$ với A và P lần lượt là diện tích và chu vi của hạt xác định từ phép phân tích định lượng ảnh TEM của mẫu. Phân bố độ tròn C được



Hình 3. Ảnh TEM (3.a), phân bố kích thước (3.b) và độ tròn (3.c) của mẫu hạt Au chế tạo bằng phương pháp hóa khử.



Hình 4. Ảnh TEM (4.a), phân bố kích thước (4.b) và độ tròn (4.c) của mẫu hạt Au chế tạo bằng phương pháp quang hóa sử dụng bức xạ tia X đặc trưng K_α, bước sóng 1,54 Å, của Cu.



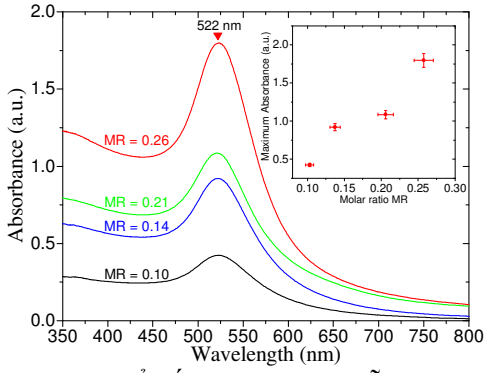
Hình 5. Ảnh TEM (5.a), phân bố kích thước (5.b.) và độ tròn (5.c.) của mẫu hạt Au chế tạo bằng phương pháp quang hóa sử dụng bức xạ UV của đèn thủy nhân cao áp HPK 125W.

thể hiện trên hình 3.c. Trên 80 % số hạt có độ tròn *C* lớn hơn 0,86 nhưng không có hạt nào tròn tuyệt đối (*C* = 1). Độ tròn trung bình thống kê là $0{,}87 \pm 0.04$.

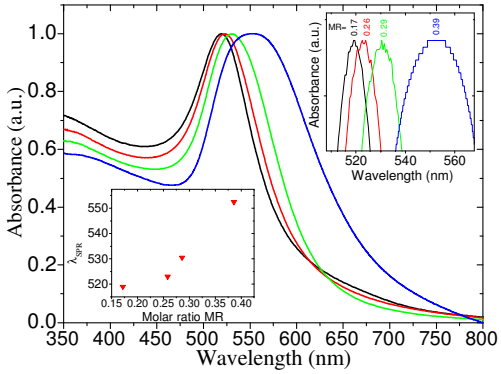
Ảnh TEM và các kết quả phân tích ảnh TEM của các mẫu chế tạo bằng phương pháp quang hóa sử dụng bức xạ UV và tia *X* được lần lượt trình bầy trên các hình 4 và 5. Do được bao bọc và bảo vệ bởi chất hoạt hoá bề mặt không tích điện TX 100 nên các hạt vàng phân tán khá tốt và không có hiện tượng kết đám. Kích thước trung bình của 205 hạt Au trong ảnh TEM ở hình 4.a. của mẫu chế tạo sử dụng bức xạ tia *X* được ước lượng là $d = 9,2 \pm 1,6$ nm bằng cách fit phân bố kích thước hạt sử dụng phân bố Gauss (hình 4.b). Kích thước của các hạt Au trong mẫu phân bố tương đối tập trung với 84 % số hạt có kích thước nằm trong khoảng từ 8 đến 10 nm. Phân bố độ tròn *C* của 205 hạt Au xác định từ ảnh TEM (hình 4.a) được thể hiện trên hình 4.c. Trên 75 % số hạt có độ tròn *C* lớn hơn 0,85 nhưng không có hạt nào tròn tuyệt đối. Độ tròn trung bình thống kê là $0{,}84 \pm 0{,}09$. Đối với mẫu chế tạo sử dụng bức xạ UV (hình 5), kích thước và độ tròn trung bình của 129 hạt Au (hình 5.a) được xác định lần lượt là $8{,}0 \pm 3{,}3$ nm (hình 5.b) và $0{,}85 \pm 0{,}08$ (hình 5.c). Mức độ đồng nhất cả về hình dạng và kích thước của mẫu chế tạo sử dụng bức xạ từ đèn HPK 125W thấp hơn so với mẫu chế tạo sử dụng bức xạ tia *X* đặc trưng K_α của Cu. Mức độ đơn sắc của nguồn photon kích thích đóng vai trò quan trọng và có ảnh hưởng trực tiếp đến độ đồng nhất về hình dạng và kích thước của các hạt Au. Trong khi đó, công suất của nguồn kích thích ảnh hưởng đến kích thước trung bình của các hạt [4].

Tính chất quang của các hạt vàng có kích thước nanomet được khảo sát thông qua phổ hấp thụ. Do hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR) [7], phổ hấp thụ của các hạt Au kim loại có kích thước nanomet có đỉnh nằm trong vùng khả kiến. Vị trí và số lượng đỉnh hấp thụ SPR phụ thuộc vào hình dạng, kích thước, hằng số điện môi của bản thân hạt kim loại và phụ thuộc cả vào hằng số điện môi của môi trường xung quanh. Phổ hấp thụ của một số mẫu hạt vàng chế tạo bằng phương pháp hóa khử được trình bầy trên hình 6. Việc phổ hấp thụ của các mẫu hạt vàng chỉ xuất hiện một đỉnh hấp thụ SPR duy nhất ở khoảng 522 nm cho thấy các hạt Au trong các mẫu có hình dạng cầu hoặc tựa cầu có kích thước nanomet với duy nhất một mode dao động lưỡng cực. Khi tăng nồng độ $HAuCl_4$ tham gia phản ứng, độ hấp thụ cực đại tăng mạnh (hình 6). Phổ hấp thụ, đã được chuẩn hoá, của các mẫu hạt Au được chế tạo với các tỷ lệ nồng độ khác nhau giữa hai tiền chất ban đầu ($HAuCl_4$ và $Na_3C_6H_5O_7$) được thể hiện trên hình 7. Bằng cách

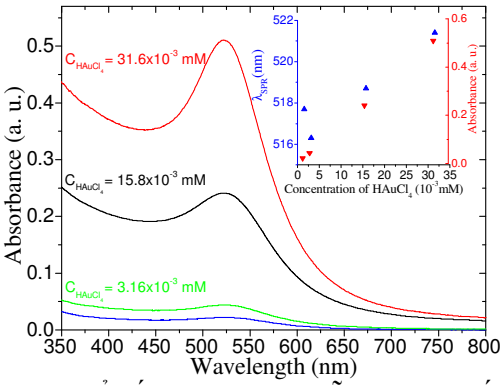
thay đổi tỷ lệ nồng độ giữa hai tiền chất ban đầu kích thước của các hạt Au và do đó vị trí của đỉnh SPR của mẫu có thể thay đổi được trong vùng khả kiến (Hình 7).



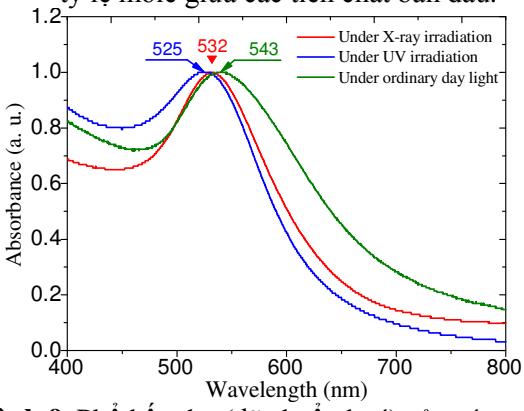
Hình 6. Phổ hấp thụ của các mẫu hạt Au chế tạo bằng phương pháp hóa khử.



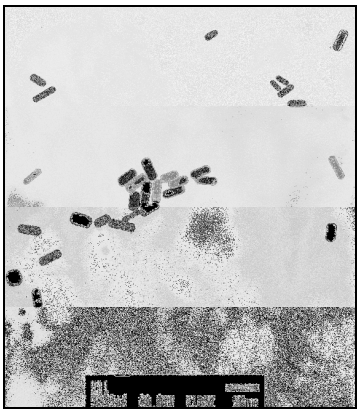
Hình 7. Sự phụ thuộc của vị trí của đỉnh SPR vào tỷ lệ mole giữa các tiền chất ban đầu.



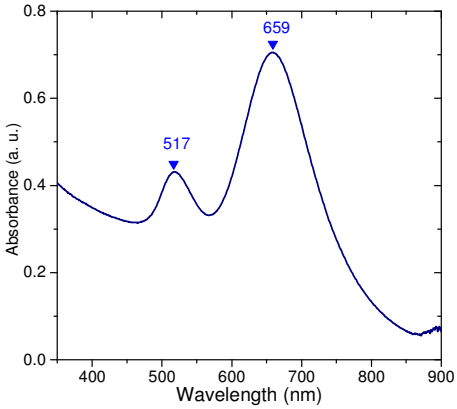
Hình 8. Phổ hấp thụ của các mẫu hạt Au chế tạo bằng phương pháp quang hóa sử dụng bức xạ UV của đèn HPK 125W.



Hình 9. Phổ hấp thụ (đã chuẩn hoá) của các mẫu hạt Au chế tạo sử dụng các tác nhân khử khác nhau.



Hình 10. Ảnh TEM của mẫu thanh Au.



Hình 11. Phổ hấp thụ của mẫu thanh Au.

Trên hình 8 là phổ hấp thụ của các mẫu keo vàng được chế tạo bằng phương pháp quang hoá với nồng độ $HAuCl_4$ khác nhau trong khi giữ nguyên nồng độ của chất khử TX 100 sử dụng bức xạ UV của đèn HPK 125W. Tương tự như đối với mẫu hóa khử, phổ hấp thụ của các mẫu trên chỉ có một đỉnh SPR duy nhất ứng với cộng hưởng plasmon lưỡng cực. Khi nồng độ $HAuCl_4$ tăng, độ hấp thụ cực đại tăng mạnh và có hiện tượng dịch chuyển đỏ của đỉnh hấp thụ SPR (Hình 8). Bằng cách thay đổi điều kiện chế tạo, hoàn toàn có thể thay đổi và khống chế được kích thước và, do đó, tính chất quang của các hạt Au.

Phổ hấp thụ của ba mẫu hạt Au được chế tạo bằng phương pháp quang hoá với cùng tỷ lệ nồng độ giữa $HAuCl_4$ và TX 100 nhưng sử dụng các tác nhân khử khác nhau (bức xạ tia X đặc trưng K_α của Cu, bức xạ của đèn thuỷ ngân cao áp HPK 125W, và ánh sáng mặt trời) được thể

hiện trên hình 9. Để tiện so sánh, các phổ hấp thụ này đã được chuẩn hoá sử dụng độ hấp thụ cực đại tương ứng. Vị trí của đỉnh hấp thụ cộng hưởng plasmon bề mặt SPR thay đổi mạnh khi sử dụng tác nhân khử khác nhau. Cụ thể, vị trí của đỉnh SPR của các mẫu chế tạo sử dụng đèn HPK 125W, máy nhiễu xạ kế D5005 và ánh sáng mặt trời lần lượt là 525nm, 532 nm và 543 nm. Phổ hấp thụ của mẫu chế tạo sử dụng ánh sáng mặt trời có độ bán rộng FWHM lớn nhất, bất đối xứng và mở rộng về phía sóng dài. Điều này chứng tỏ mẫu chế tạo sử dụng nguồn kích thích là ánh sáng mặt trời gồm các hạt Au có kích thước trung bình lớn hơn nhưng kém đồng nhất hơn so với các mẫu chế tạo sử dụng nguồn đèn HPK 125W và bức xạ tia X đặc trưng K_α của Cu. Đỉnh SPR của mẫu chế tạo sử dụng vạch K_α của Cu có độ bán rộng nhỏ nhất trong ba mẫu. Mức độ đơn sắc của tác nhân khử ảnh hưởng mạnh đến độ đồng nhất về hình dạng và kích thước của các hạt Au và, do đó, độ bán rộng của đỉnh SPR. Trong khi đó, công suất của nguồn sáng kích thích ảnh hưởng mạnh đến kích thước trung bình của các hạt.

Ảnh TEM và phổ hấp thụ của mẫu thanh Au được thể hiện lần lượt trên hình 10 và 11. Mẫu chủ yếu gồm các thanh Au với mật độ sản phẩm phụ rất nhỏ. Tuy nhiên, mức độ đồng nhất về kích thước của các thanh trong mẫu chưa cao. Hệ số AR (Aspect ratio, được định nghĩa là tỷ lệ giữa đường kính và chiều dài của thanh) trung bình được xác định từ ảnh TEM là 2,5. Phổ hấp thụ của mẫu gồm hai đỉnh SPR phân biệt ở khoảng 517 và 659 nm đặc trưng của thanh Au với AR khoảng 2,5. Đỉnh SPR ở 517 nm tương ứng với mode dao động lưỡng cực ngang. Đỉnh SPR ở 659 nm tương ứng với mode dao động dọc và phụ thuộc mạnh vào hệ số AR của thanh.

4. Kết luận

Các hạt Au có hình dạng tựa cầu với kích thước nanomet đã được chế tạo thành công sử dụng phương pháp hóa khử và phương pháp quang hóa. Kết quả phân tích phổ XRD của các mẫu khẳng định sự tồn tại của các hạt vàng kim loại có kích thước nanomet với cấu trúc lập phương tâm mặt fcc. Kết quả phân tích ảnh TEM của các mẫu cho thấy phần lớn các hạt Au có hình dạng tựa cầu. Bằng cách thay đổi tỷ lệ giữa các tiền chất ban đầu, $HAuCl_4$ và $Na_3C_6H_5O_7$, phương pháp hóa khử có thể sử dụng để chế tạo các mẫu hạt Au có kích thước trung bình trên 12 nm với độ đồng nhất khá cao về hình dạng và kích thước. Công suất và mức độ đơn sắc của nguồn photon kích thích ảnh hưởng mạnh đến kích thước và độ đồng nhất về kích thước của các hạt Au chế tạo bằng phương pháp quang hóa. Việc phổ hấp thụ của các mẫu hạt vàng chỉ xuất hiện một đỉnh hấp thụ SPR duy nhất trong khoảng từ 516 đến 550 nm cho thấy các hạt Au trong các mẫu có hình dạng cầu hoặc tựa cầu có kích thước nanomet với duy nhất một mode dao động lưỡng cực. Các thanh Au với hệ số AR trung bình khoảng 2,5 đã được chế tạo thành công sử dụng phương pháp hóa khử với tỷ lệ sản phẩm phụ thấp. Phổ hấp thụ của mẫu thanh Au gồm hai đỉnh SPR phân biệt ở 517 và 659 nm lần lượt tương ứng với mode dao động lưỡng cực ngang và dọc.

***Lời cảm ơn**: Công trình này được hỗ trợ về tài chính từ đề tài QT-08-14 của ĐHQG Hà nội. Các tác giả chân thành cảm ơn PGS. TS. Lê Văn Vũ (CMS) đã giúp đỡ thực hiện các phép đo phổ XRD, Trung tâm Khoa học Vật liệu (CMS), Khoa Vật lý, Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà nội đã tạo điều kiện cho các tác giả thực hiện nghiên cứu này.*

Tài liệu tham khảo

1. Marie-Christine Daniel and Didier Astruc, Chemical Review 104 (2004) 293-346.
2. Turkevitch, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., Discuss. Faraday Soc. 11 (1951) 55-75.
3. Mandal, M.; Ghosh, S. K.; Kundu, S.; Esumi, K.; Pal, T., Langmuir 18 (2002) 7792-7797.
4. Ngạc An Bang, Lê Văn Vũ, Tuyển tập báo cáo tại Hội nghị VLCR lần thứ V (2007) 773-776.
5. Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. *Chem. Mater.* 15 (2003), 1957-1962.
6. Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Ad*V. *Mater.* **13** (2001), 1389-1393.
7. Mie,G. *Ann. Phys. 25*(1908) 377-445.

INVESTIGATION OF SOME OPTICAL PROPERTIES OF POLYMER-CAPPED Mn DOPED ZnS NANOCRYSTALLINE THIN FILMS SYNTHESISED BY CHEMICAL METHOD

Tran Minh Thi [a], Nguyen Minh Vuong [b], Le Thi Thu Huyen [c], Pham Van Hai [a], Dang Xuan Thu [d]

[a)] Faculty of Physics, Hanoi University of Education, Vietnam
[b)] Laboratory center, Quynhon University, Vietnam
[c)] Faculty of Physics, Military Technical Academy , Vietnam
[d)] Faculty of chemistry, Hanoi University of Education, Vietnam
E-mail: tranminhthvl@gmail.com

1. Mở đầu

Vật liệu ZnS là bán dẫn có bề rộng vùng cấm lớn và thẳng. Độ rộng vùng cấm đạt được 3,6 eV đối với mẫu khối ZnS, và đạt tới 3,98 eV đối với vật liệu nano ZnS ở 300 K [6], hoặc 4,4 eV [4] trong cấu trúc Wurzite. Hơn nữa, nhiệt độ nóng chảy của vật liệu $A^{II}B^{VI}$ là rất cao. Vì vậy nano ZnS là một trong các vật liệu có nhiều hứa hẹn ứng dụng trong các thiết bị quang điện, diot phát quang, các thiết bị điện huỳnh quang và các ứng dụng khác.

Các tính chất quang của vật liệu nano ZnS rất nhạy với các điều kiện chế tạo như [1] [2]: các hóa chất ban đầu, độ pH, nồng độ pha tạp, chế độ xử lí nhiệt… Bề rộng vùng cấm của vật liệu ZnS có thể được điều khiển bằng việc pha thêm tạp chất, bọc phủ polymer và thay đổi điều kiện chế tạo khác. Polymer có vai trò như một môi trường bảo vệ đối với các hạt nano ZnS. Các tính chất quang của các hạt nano ZnS được tăng lên đáng kể khi chúng được phân tán vào trong nền polymer với hàm lượng tối ưu [5]. Vấn đề này được giải thích bởi hiệu ứng giam cầm lượng tử, hiệu ứng thay đổi kích thước hạt và hiệu ứng bề mặt của các hạt nano bọc phủ polymer 46

Các hạt nano ZnS phát ra huỳnh quang có bước sóng trong dải 420 – 480 nm. Để nhận được bức xạ trong dải ánh sáng nhìn thấy, người ta có thể pha tạp thêm các kim loại chuyển tiếp như: Mn^{2+}, Cu^{2+}, Ni….Trong các kết quả nghiên cứu trước đây, chúng tôi đã chế tạo thành công bột nano ZnS pha tạp Mn [7] có phổ huỳnh quang mạnh nhất đối với mẫu pha tạp 9% Mn .

Để phát triển các nghiên cứu ứng dụng của chúng, trong bài báo này chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu về các tính chất quang của màng mỏng ZnS pha tạp 9% Mn bọc phủ polymer với các hàm lượng PVA khác nhau. Các nghiên cứu về ảnh hưởng của hàm lượng PVA tới phổ huỳnh quang, kích thước hạt và bề rộng khe năng lượng của các màng mỏng này cũng được trình bày.

2. Thực nghiệm

Các vật liệu nano ZnS pha tạp Mn được chế tạo bằng phương pháp hóa ướt [7]. Các dung dịch hóa chất có độ tinh khiết cao như: dung dịch I là $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ 0,1M, dung dịch II là $Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$ 0,1M và dung dịch III là $Na_2S.9H_2O$ 0,1M. Chất xúc tác CH_3OH:H_2O được sử dụng đối với các dung dịch I và II theo tỉ lệ 1:1. Nước tinh khiết H_2O là dung môi cho dung dịch III.

Chế tạo màng mỏng nano tinh thể ZnS pha tạp Mn bọc phủ polymer với hàm lượng PVA khác nhau.

Đầu tiên, dung dịch I và dung dịch II được trộn với nhau theo tỉ lệ thích hợp nhằm tạo ra vật liệu ZnS pha tạp 9% Mn. Độ pH có vai trò quan trọng trong sự tao thành các kết tủa ZnS:Mn^{2+}. Bằng tính toán lí thuyết, chúng tôi chọn pH = 5 để nhận được kết tủa ZnS:Mn^{2+} nhưng không có các kết tủa $Zn(OH)_2$ trong dung dịch. Sau đó lần lượt cho các lượng 1g, 2g, 4g, 5g PVA hòa tan vào 100 *ml* dung dịch I và II. Hỗn hợp dung dịch có PVA được nung nóng ở 80^{o}C, sau đó giảm

xuống nhiệt độ phòng. Dung dịch III được nhỏ từng giọt vào hỗn hợp dung dịch trong ống nghiệm. Các phản ứng hóa học xảy ra như sau:

$$Zn(CH_3COO)_2+Na_2S = ZnS\downarrow+2CH_3COONa$$
$$Mn(CH_3COO)_2+Na_2S = MnS\downarrow+2CH_3COONa$$

Các kết tủa thu được sau phản ứng được phân tán vào chất xúc tác CH_3OH:H_2O với tỉ lệ 1:1. Các màng mỏng ZnS pha tạp 9% Mn bọc phủ PVA trên đế thủy tinh được thực hiện bằng phương pháp quay phủ với tốc độ ly tâm 3000 vòng/phút.

Để nghiên cứu các tính chất quang, cấu trúc của vật liệu, tính toán độ rộng khe năng lượng, kích thước hạt, các mẫu này đã được đo phổ huỳnh quang bằng phổ kế HP340-LP370 dùng nguồn laser có bước sóng 325nm ở nhiệt độ phòng, đo phổ hấp thụ bằng phổ kế tử ngoại JASCO -V670 và đo kích thước hạt bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM.

3. Các kết quả và thảo luận

3.1. Các kết quả phổ huỳnh quang

Trong hình 1, chúng tôi kí hiệu các màng mỏng nano tinh thể ZnS pha tạp 9% Mn bọc phủ các hàm lượng PVA khác nhau: MPVA0, MPVA1, MPVA2, MPVA4, MPVA5 (lần lượt tương ứng với các lượng 0g, 1g, 2g, 4g, 5g PVA hòa tan vào hỗn hợp dung dịch). Hình 1 cho thấy rằng đế thủy tinh không ảnh hưởng tới phổ huỳnh quang của các màng mỏng nano tinh thể ZnS pha tạp 9% Mn bọc phủ PVA. Điều chú ý rằng, các tham số quay phủ được giữ không đổi khi tạo các màng mỏng, vì vậy, bề dày của các màng mỏng khác nhau không đáng kể. So sánh phổ huỳnh quang của các màng mỏng MPVA1, MPVA2, MPVA4, MPVA5 với phổ huỳnh quang của màng mỏng MPVA0 (đường cong b), có thể dễ dàng thấy cường độ huỳnh quang của màng mỏng MPVA5 (đường cong f) tăng mạnh hơn trong giải bước sóng 540 – 700 nm, tuy nhiên cường độ huỳnh quang của các màng mỏng MPVA1, MPVA2, MPVA4 dường như tăng mạnh trong toàn bộ giải ánh sáng nhìn thấy.

Để thấy rõ ảnh hưởng của hàm lượng PVA tới phổ huỳnh quang của các màng mỏng nano tinh thể ZnS pha tạp 9% Mn, phổ huỳnh quang của các màng mỏng MPVA0, MPVA1, MPVA2, MPVA4, MPVA5 được phân tích bằng phương pháp Gaussian

Hình 2 cho thấy đồ thị tách đỉnh phổ huỳnh quang của mẫu tiêu biểu MPVA5. Phổ huỳnh quang của mẫu này bao gồm 4 giải với các vạch tương ứng D_1 (407 nm), D_2 (470 nm), D_3 (539 nm) và D_4 (652 nm). Các vạch D_2 và D_3 tương ứng với huỳnh quang xanh và da cam của vật liệu nano ZnS:Mn 7. Trong trường hợp này, vạch D_2 được quy cho sự chuyển dời tử mức $^4A_1$+$^4E_1$ $\rightarrow$ $^6A_1$(S) do các phát xạ nội tại của các khuyết tật, vacancy khi pha tạp Mn vào bán dẫn chủ ZnS. Vạch D_3 được quy cho sự chuyển dời $^4T_1$-$^6A_1$ hay A_2-A_1 của ion Mn^{2+} trong trường tinh thể nano tinh thể ZnS. Vạch D_1 được quy cho sự tái hợp của các electron bị bẫy bởi các defect ở mức donor dưới vùng dẫn.

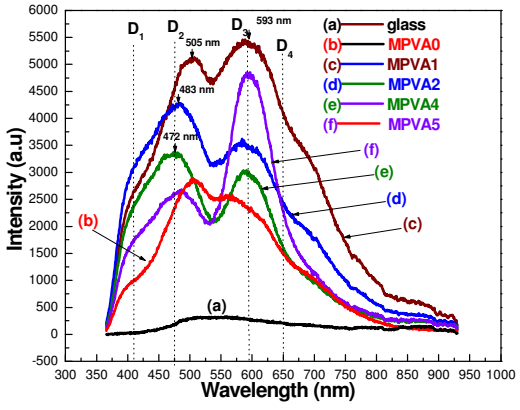


Fig. 1. The spectra PL of MPVA0, MPVA1, MPVA2, MPVA4, MPVA5 samples

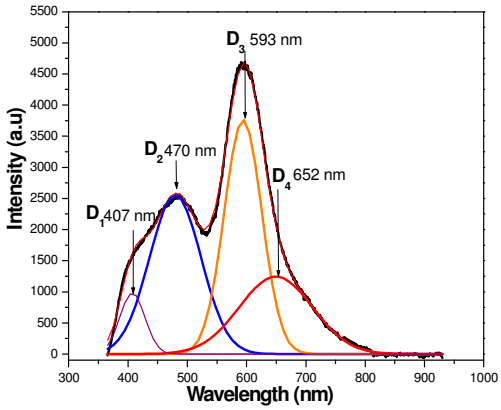


Fig. 2. The separated peak of PL spectrum by Gaussian method for MPVA5 thin film

Vạch D_4 tương ứng với huỳnh quang đỏ được quy bởi phát xạ do hiệu ứng bề mặt hoặc các khuyết tật trong ZnS:Mn. Hình 1 cũng cho thấy các vạch D_3 (chính là các đỉnh D_3 của các phổ) không dịch chuyển khi hàm lượng PVA tăng. Khi so sánh các đỉnh phổ huỳnh quang của các mẫu trong vùng 450 – 550 nm, có thể thấy rằng các đỉnh phổ 472 nm, 483 nm và 505 nm của các mẫu MPVA1, MPVA2, MPVA4 thay đổi rõ rệt với hàm lượng PVA và cường độ huỳnh quang tăng mạnh nhất đối với mẫu MPVA1.

Các số liệu thống kê về cường độ huỳnh quang của các vạch D_1, D_2, D_3, D_4 và tỉ số cường độ giữa các vạch D_1, D_2, D_3 và vạch D_4 như trong bảng 1.

Bảng 1: Cường độ của các vạch D_1, D_2, D_3, D_4 và tỉ số cường độ giữa các vạch D_1, D_2, D_3 đối với vạch D_4 của các mẫu PVA1, PVA2, PVA4, PVA5

	I_{D1} (đ.v.t.y)	I_{D2} (đ.v.t.y)	I_{D3} (đ.v.t.y)	I_{D4} (đ.v.t.y)	I_{D1}/I_{D4}	I_{D2}/I_{D4}	I_{D3}/I_{D4}
MPVA1	1030	3350	4493	1298	0,31	1,3	0,39
MPVA2	1561	3940	2653	1379	0,39	0,67	0,35
MPVA4	990	3220	2237	879	0,31	0,69	0,27
MPVA5	983	2551	3763	1244	0,38	1,47	0,49

Từ các kết quả phân tích trên, có thể nhận thấy rằng:

- Màng mỏng MPVA1 có các vạch huỳnh quang 470 nm và 593 nm mạnh nhất (vào khoảng 2 – 2,5 lần so với mẫu MPVA0)
- Màng mỏng MPVA5 có vạch 593 nm với cường độ huỳnh quang tăng 2,5 lần so với mẫu màng

MPVA0.

3.2. Các kết quả phổ hấp thụ.

Cường độ ánh sáng truyền qua môi trường hấp thụ được biểu thị bằng định luật Beer-Lambert:

$$I(\nu) = .I_0(\nu).e^{-\alpha(\nu)d} \qquad (1)$$

Trong đó $I_0(\nu)$, $I(\nu)$ là cường độ ánh sáng tại mặt trước và mặt sau của môi trường, $\alpha(\nu)$ là hệ số hấp thụ của môi trường này và liên quan tới photon có năng lượng $h\nu$; d là bề dày của môi trường.

Công thức (1) có thể viết dưới dạng logarit:

$$\alpha(\nu).d = \ln\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \ln 10.\lg\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = 2{,}3.A \qquad (2)$$

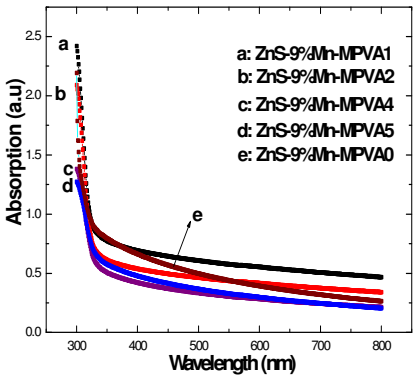


Fig. 3: The absorption spectra of MPVA0, MPVA1, MPVA2, MPVA4, MPVA5 thin film

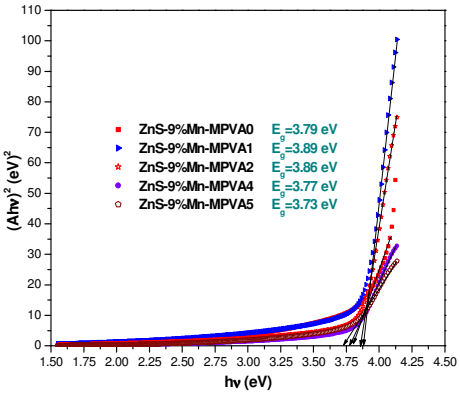


Fig. 4. The dependence of the $(Ah\nu)^2$ and $h\nu$ for the PVA0, PVA1, PVA2, PVA4 and PVA5 thin films.

Với $A = \lg\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}$ là độ hấp thụ. Hình 3 cho thấy sự phụ thuộc của độ hấp thụ A (hoặc hệ số α) vào bước sóng ánh sáng. Mối liên hệ giữa hệ số hấp thụ α và năng lượng photon được trình bày bởi phương trình sau 246:

$$\alpha = \frac{K(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu} \qquad (3)$$

Trong đó K là hằng số, E_g là bề rộng khe năng lượng; n = 1 đối với vật liệu bán dẫn vùng cấm thẳng.

Từ phương trình (2) và (3), có thể nhận được:

$$(Ah\nu)^2 = \frac{Kd^2}{2{,}3}(h\nu - E_g) \qquad (4)$$

Hình 4 biểu thị sự phụ thuộc của $(Ah\nu)^2$ vào $h\nu$ đối với các mẫu PVA0, PVA1, PVA2, PVA4 and PVA5. Từ hình 4, các giá trị của khe năng lượng E_g được xác định bằng cách ngoại suy phần thẳng của các đường cong $(Ah\nu)^2$ - $h\nu$ tại giao điểm với trục năng lượng $h\nu$. Các giá trị khe năng lượng là 3,79 eV, 3,89 eV, 3,86 eV, 3,77 eV and 3,73 eV tương ứng đối với các mẫu màng mỏng PVA0, PVA1, PVA2, PVA4 và PVA5. Các kết quả này được đưa ra trong bảng 2.

Dễ thấy rằng, giá trị E_g giảm đi khi tăng hàm lượng PVA. Tuy nhiên các giá trị khe năng lượng của các mẫu có PVA vẫn lớn hơn khe năng lượng của mẫu khối ZnS (3,6 eV).

Từ độ lệch khe năng lượng ΔE_g của mẫu màng mỏng so với khe năng lượng của mẫu khối, bán kính tinh thể có thể được xác định theo mối liên hệ sau 46:

$$\Delta E_g = E_g(màng) - E_g(khôi) = \frac{h^2}{8\mu r^2} - \frac{1{,}8e^2}{\varepsilon r} \qquad (5)$$

Với Eg (khối) = 3,6 (eV), $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ trong đó $m_e^* = 0{,}34m_o$, $m_h^* = 0{,}24m_o$, m_o là khối lượng của electron tự do, ε là hằng số điện môi. Các kết quả tính toán bán kính tinh thể r đối với các màng mỏng này được đưa ra trong bảng 2.

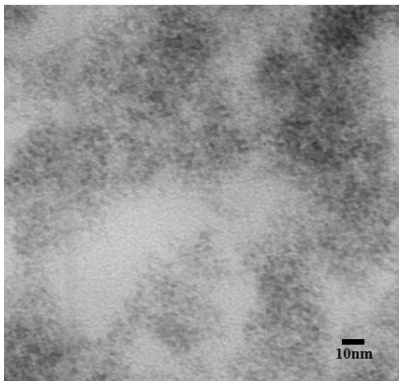
Bảng 2: Khe năng lượng và bán kính tinh thể của các màng mỏng MPVA0, MPVA1, MPVA2, MPVA4, MPVA5

Màng mỏng	MPVA0	MPVA1	MPVA2	MPVA4	MPVA5
E_g(eV)	3,79	3,89	3,86	3,77	3,73
r(nm)	4,8	3,6	3,9	5,5	7,4

Các kết quả cho thấy rằng các giá trị E_g giảm và bán kính tinh thể tăng khi tăng hàm lượng PVA. Màng mỏng MPVA1 là tốt nhất với E_g = 3,89 eV và r = 3,6 nm.

Sự giảm kích thước hạt khi tăng hàm lượng PVA có thể giải thích như sau: khi tăng hàm lượng PVA, độ nhớt của hỗn hợp dung dịch tăng, nhưng tốc độ quay phủ là như nhau đối với các mẫu, do đó kích thước các hạt tăng lên do sự kết đám của các hạt . Chúng tôi cho rằng có thể nhận được giá trị E_g lớn và kích thước hạt nhỏ khi hỗn hợp dung dịch được rung siêu âm với tần số và thời gian thích hợp.

Trong ảnh TEM (hình 5), kích thước trung bình của hạt



Hình 5. Ảnh TEM của mẫu PVA1

vào khoảng 3 nm đối với mẫu MPVA1. Vật liệu nano có các tính chất đặc biệt so với vật liệu khối. Khi kích thước hạt của mẫu ZnS đạt tới bán kính exiton Bohr (r_B) của ZnS (vào khoảng 2,5 nm) và được tính theo công thức 4:

$$r_B = \frac{h^2\varepsilon}{\pi e^2 \mu} = \frac{h^2\varepsilon}{\pi e^2}\left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right] \qquad (6)$$

(Với $\varepsilon = 8{,}76$ là hằng số điện môi của vật liệu).

Các kết quả trên cho phép giải thích các tính chất quang của chúng bằng hiệu ứng giam cầm lượng tử của các hạt nano ZnS:Mn^{2+} trong nền polymer PVA.

4. Kết luận

Các màng mỏng ZnS pha tạp 9% Mn bọc phủ polymer PVA với hàm lượng khác nhau đã được chế tạo thành công trên đế thủy tinh bằng hương phá quay phủ. Các kết quả nghiên cứu tính chất quang, vi cấu trúc, phổ huỳnh quang cho thấy rằng PVA có vai trò của lớp bảo vệ nhưng không ảnh hưởng tới bước sóng phát quang của các hạt nano. Với hàm lượng PVA thích hợp, cường độ huỳnh quang và bề rộng khe năng lượng của màng mỏng nano tinh thể tăng lên đáng kể. Các kết quả nghiên cứu cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu này..

***Lời cảm ơn**: Bài báo được hoàn thành có sự hỗ trợ của đề tài cấp Bộ về khoa học và công nghệ mã số 17TC-08-12*

Tài liệu tham khảo

1. Balram Tripathi, Y.K. Vijay, Sanjay Wate, F. Singh, D.K. Avasthy, *Synthesis and luminescence properties of mangansese-doped ZnS nanocrystals, Solid-State Electronics* 51(2007) 81-84.
2. ChuanweiCheng , Guoyue Xu , Haiqian Zhang, Jieming Cao, Peipei Jiao, Xiaoxia Wang, *Low-temperature synthesis and optical properties of wurtzite ZnS nanowires*, Materials Letters 60 (2006) 3561–3564.
3. Poulomi Roy, Jyoti R. Ota, Suneel Kumar Srivastava, *Crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization*, Thin solid Films 515 (2006) 1912-1917.
4. P.K. Ghosh, S. Jana, S. Nandy, K.K. Chattopadhyay, *Size-dependent optical and dielectric properties of nanocrystalline ZnS thin films synthesizes via rf-magnetron sputtering technique,* Matterials Research Bulletin 42 (2007) 505-514.
5. Kevin J.Huang, Poorna Rajendran, Chekesha M. Liddell, *Chemical bath deposition synthesis of sub-micron ZnS – coated polystyrene*, Journal of colloid and Interface Science 308 (2007) 112-120.
6. R.Maity, U.N. Maiti, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, *Synthesis and optical characterization of polymer-capped nanocrystalline ZnS thin films by chemical process*, Physica E33(2006)104–109.
7. Nguyen Minh Thuy, Do Thi Sam, Tran Minh Thi, Nguyen The Khoi. *Synthesis of Mn-Doped ZnS and the dopant-induced photoluminescence properties*. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials. Vol. 17, No. 2 (2008) 1-8

HUỲNH QUANG CỦA MẪU BỘT NANO SnO_2:Sb CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Nguyen Ngoc Long, Nguyen Tu Niem, Le Thi Thanh Binh, Nguyen Thanh Binh, Nguyen Viet Duc

Faculty of Physics, Hanoi University of Science
334 Nguyen Trai road, Thanh Xuan distr., Ha Noi, Viet Nam
E-mail: binhltt@vnu.edu.vn

Tóm tắt: Bột nanô SnO_2 pha tạp Sb được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Cấu trúc tinh thể và hình thái học các hạt được khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X và ảnh hiển vi điện tử truyền qua. Kết quả cho thấy SnO_2:Sb có cấu trúc rutile với đường kính trong khoảng 5 nm. Huỳnh quang của các mẫu SnO_2:Sb được khảo sát tại nhiệt độ phòng và so sánh với huỳnh quang của các mẫu SnO_2 không pha tạp chế tạo ở cùng các điều kiện. Các phổ kích thích huỳnh quang cho thông tin về bờ hấp thụ của các mẫu.

1. Giới thiệu

Oxyt kim loại SnO_2 là bán dẫn loại n có độ rộng vùng cấm lớn 3,64 eV là một trong các vật liệu quan trọng để chế tạo các linh kiện điện tử, quang điện tử và các loại senso nhạy khí. Các đặc tính của SnO_2 có thể thay đổi khi pha tạp. Một trong các tạp chất thường được sử dụng cho SnO_2 là Sb. Nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới đã quan tâm đến quy trình chế tạo SnO_2 dưới dạng bột nanô và tính chất quang của chúng [1, 2]. Trong báo cáo này chúng tôi trình bày về ảnh hưởng của tạp chất Sb lên tính chất huỳnh quang của SnO_2 chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt.

2. Thực nghiệm

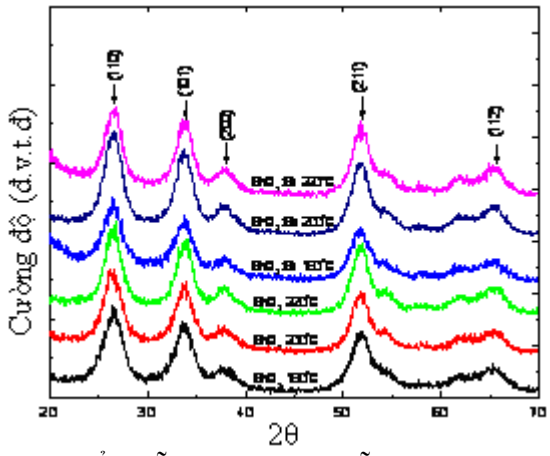
Để chế tạo SnO_2 cấu trúc nanô bằng phương pháp thủy nhiệt chúng tôi sử dụng vật liệu nguồn là $SnCl_4.5H_2O$ và chất pha tạp là dung dịch $SbCl_3$ 0.018M. Đầu tiên cho 43,7 gam $SnCl_4.5H_2O$ hòa tan hoàn toàn trong 70 ml dung dịch C_2H_5OH trên máy khuấy từ quay với tốc độ 3 trong thời gian 1 h. Sản phẩm của quá trình này là 75 ml dung dịch có chứa một kết tủa màu trắng sữa. Chia đôi sản phẩm, một phần giữ nguyên còn phần kia pha 10 ml dung dịch tạp chất $SbCl_3$ 0.018 M để được hỗn hợp có chứa nồng độ ion Sb là 3%. Toàn bộ hỗn hợp này được khuấy trộn liên tục trên máy khuấy từ ở nhiệt độ 50^0C và tốc độ 3, trong khi khuấy chất xúc tác NH_3 được cho vào hỗn hợp cho đến khi đạt độ pH = 9. Sản phẩm thu được là một hỗn hợp màu vàng nhạt. Rửa các sản phẩm nhiều lần bằng nước cất hai lần, sau đó chia mỗi sản phẩm thành 3 phần bằng nhau. Tiếp theo các mẫu được đưa vào nồi hấp thủy nhiệt. Quá trình thủy nhiệt được thực hiện 3 lần, mỗi lần gồm 2 mẫu (một mẫu SnO_2 tinh khiết và một mẫu SnO_2:Sb3%), thời gian ủ mẫu là 24 h, nhiệt độ ủ được chọn khác nhau: 180^0C, 200^0C và 220^0C. Kết quả cho thấy các mẫu SnO_2 tinh khiết đều có màu trắng sữa, còn các mẫu có pha tạp chất có màu xanh xám nhạt, mẫu được ủ ở nhiệt độ cao hơn thì có màu nhạt hơn. Các mẫu được lọc rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần và được sấy khô ở nhiệt độ 100^0C trong 6 h và cho sản phẩm cuối cùng là bột khô, mịn.

Cấu trúc tinh thể và hình thái học các hạt đã được khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X trên thiết bị Brucker D5005 và ảnh hiển vi điện tử truyền qua trên thiết bị JEOL JEM 1010. Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang được đo trên thiết bị FL3-22 Jobin Yvon Spex.

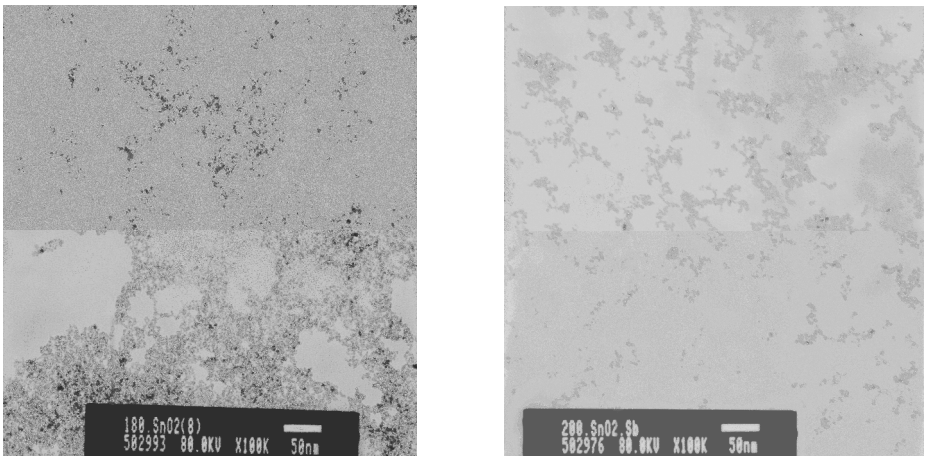
3. Kết quả và thảo luận

Trên hình 1 là phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu SnO_2 và SnO_2:Sb chế tạo tại các nhiệt độ khác nhau. Kết quả khảo sát phổ nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu gồm các hạt đa tinh thể, có cấu trúc

mạng tứ giác. Kích thước trung bình của hạt tinh thể trong các mẫu đã được xác định theo công thức Scherrer và tổng hợp trong bảng 1. Các kích thước hạt tính từ phổ nhiễu xạ tia X khá phù hợp với kích thước hình học của hạt xác định từ ảnh TEM các mẫu được tổng hợp trong bảng 1. Trên hình 2 là một ảnh TEM của mẫu SnO_2 chế tạo ở 180^0C và một mẫu SnO_2:Sb chế tạo ở 200^0C. Ảnh TEM của các mẫu khác cũng có phân bố hạt và kích thước tương tự. Có thể thấy rằng kích thước hạt tăng không đáng kể khi nhiệt độ tăng đối với cả hai loại mẫu không pha tạp và có pha tạp. Kích thước hạt của mẫu có pha tạp nhỏ hơn của mẫu không pha tạp khi chúng được chế tạo ở cùng một nhiệt độ.



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X các mẫu SnO_2 và SnO_2:Sb

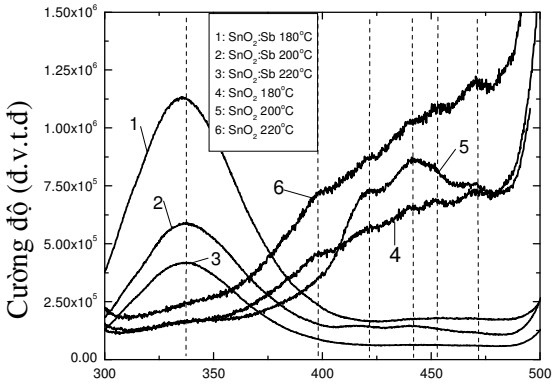


Hình 2. Ảnh TEM của các mẫu SnO_2 và SnO_2:Sb

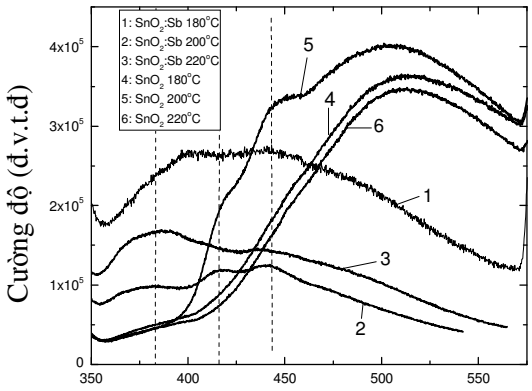
Bảng 1. Kích thước trung bình của hạt xác định từ phổ X-Ray (1) và từ ảnh TEM (2)

Mẫu	Nhiệt độ ủ T(^{0}C)	Kích thước hạt (1)	Kích thước hạt (2)
SnO_2	180	4,5 nm	4,2 nm
SnO_2	200	4,7 nm	4,3 nm
SnO_2	220	5,0 nm	4,3 nm
SnO_2:Sb	180	4,7 nm	5,1 nm
SnO_2:Sb	200	4,8 nm	5,1 nm
SnO_2:Sb	220	5,1 nm	5,3 nm

Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang của các mẫu được đo tại nhiệt độ phòng. Trong báo cáo này chúng tôi đi sâu phân tích đặc điểm huỳnh quang của các mẫu SnO_2 không pha tạp và pha tạp Sb với các chế độ nhiệt độ ủ thủy nhiệt khác nhau. Trên hình 3a và 3b là các phổ huỳnh quang của tất cả 6 mẫu với bước sóng kích thích tại 267 nm và 314 nm.



Hình 3a. Phổ huỳnh quang của các mẫu SnO_2 và SnO_2:Sb chế tạo ở các nhiệt khác nhau, bước sóng kích thích 267 nm



Hình 3b. Phổ huỳnh quang của các mẫu SnO_2 và SnO_2:Sb chế tạo ở các nhiệt khác nhau, bước sóng kích thích 314 nm

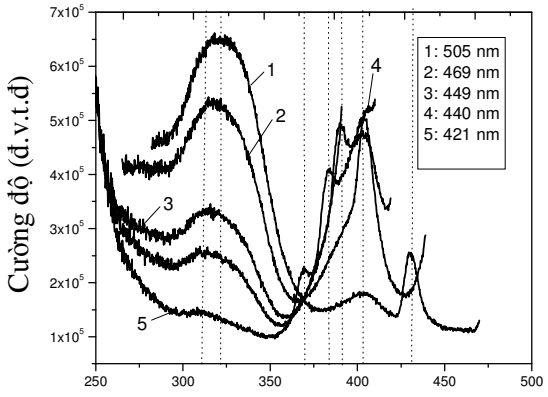
So sánh các phổ huỳnh quang được kích thích bằng bước sóng 267 nm có thể nhận thấy các mẫu pha tạp đều phát huỳnh quang ở 336,7 nm (3,68 eV). Trong khi đó ở các mẫu không pha tạp chỉ quan sát được dải huỳnh quang 400 nm ¸ 475 nm với các đỉnh phát yếu tại 397,8 nm (3,11 eV), 421,3 nm (2,94 eV), 440,9 nm (2,81 eV), 450,7 nm (2,75 eV), 471,7 nm (2,63 eV), lẫn trong nền của dải.

Để quan sát rõ hơn dải huỳnh quang xanh lá cây, bước sóng kích thích đã được chọn bằng 314 nm. Hình 3b cho thấy khi được kích thích bằng bước sóng 314 nm, phổ huỳnh quang các mẫu không pha tạp có một đỉnh rộng tại 508,5 nm (2,44 eV). Đỉnh huỳnh quang này cũng đã được một số công trình [3] nghiên cứu về cấu trúc nanô SnO_2 quan sát được và đưa ra giả thiết về sự tham gia của các sai hỏng trong quá trình hình thành cấu trúc nanô như là các tâm huỳnh quang. Riêng phổ huỳnh quang của mẫu chế tạo tại 200^0C có thêm hai vai phổ tại 416 nm (2,99 eV) và 442 nm (2,80 eV). Cũng trên hình 3b dải huỳnh quang 400 nm ÷ 500 nm của các mẫu pha tạp cho thấy các đỉnh nhỏ thay đổi từ mẫu này sang mẫu khác. Mẫu chế tạo ở 200^0C phát huỳnh quang tại các đỉnh 382 nm (3,24 eV), 416 nm (2,99 eV), 4,42 nm (2,80 eV). Phổ huỳnh quang của các mẫu khác chỉ có hai đỉnh. Đối với mẫu chế tạo ở 220^0C, các đỉnh đó là 390 nm (3,18 eV) và 435 nm (2,85 eV), còn đối với mẫu chế tạo tại 180^0C, các đỉnh đó tương ứng là 398,6 nm (3,11 eV) và 442 nm (2,8 eV). Cơ chế huỳnh quang của các đỉnh trong dải tím thường được quy cho tái hợp cặp Donor - Acceptor [4, 5] hoặc tái hợp giữa điện tử vùng dẫn với tâm sai hỏng mạng như V_o^{++} [1, 6, 7, 8].

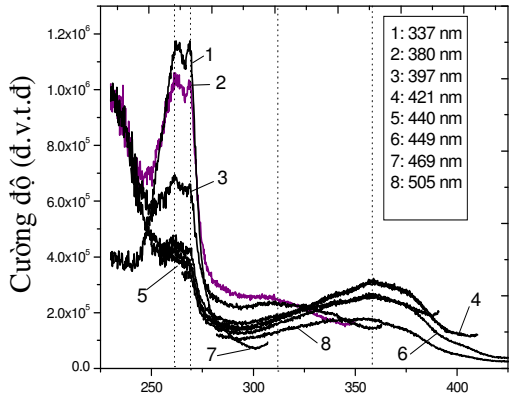
Năng lượng các đỉnh phổ kích thích huỳnh quang tương ứng với năng lượng hấp thụ photon cho quá trình tái hợp bức xạ. Vì vậy, đối với tất cả các mẫu, phổ kích thích huỳnh quang tại một số bước sóng phát xạ đã được khảo sát. Trên hình 4a là phổ kích thích huỳnh quang của mẫu không pha tạp chế tạo tại 220^0C. Các phổ này được khảo sát tại các bước sóng đỉnh huỳnh quang tương ứng là 505 nm, 469 nm, 449 nm, 440 nm, 421 nm. Có thể nhận thấy rằng tất cả các phổ đều có một dải rộng ở miền sóng ngắn (kí hiệu là dải A) với đỉnh trong khoảng 311,2 nm ÷ 321 nm và một số đỉnh nhỏ trong miền sóng dài (kí hiệu là dải B) trong khoảng 369 nm ÷ 432 nm.

Như vậy có thể đánh giá rằng trong mẫu không pha tạp chế tạo tại 220^0C xảy ra một số quá trình hấp thụ ứng với năng lượng các đỉnh phổ kích thích huỳnh quang, cụ thể là 310,7 nm (3,99 eV), 321 nm (3,86 eV), 369,9 nm (3,35 eV), 383,6 nm (3,23 eV), 391 nm (3,17 eV), 402 nm (3,08 eV), 431 nm (2,87 eV). Kết quả khảo sát phổ kích thích huỳnh quang đối với các mẫu chế tạo tại 180^0C và 200^0C cũng cho các giá trị năng lượng tương tự, tuy nhiên cường độ huỳnh quang miền A nhỏ hơn miền B rất nhiều.

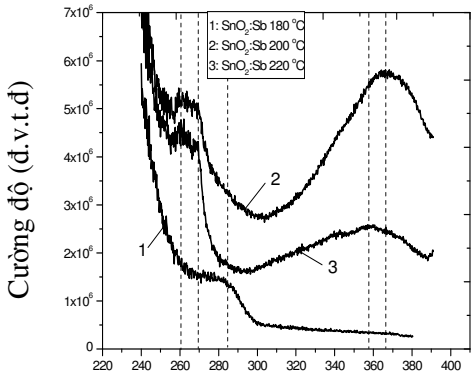
Phổ kích thích huỳnh quang của các mẫu pha tạp cũng được khảo sát tại cùng các bước sóng phát xạ như đối với các mẫu không pha tạp để tiện so sánh. Trên hình 4b là các phổ của mẫu chế tạo tại 220^0C. Trong các phổ kích thích huỳnh quang này cũng quan sát được hai dải phát xạ. Dải



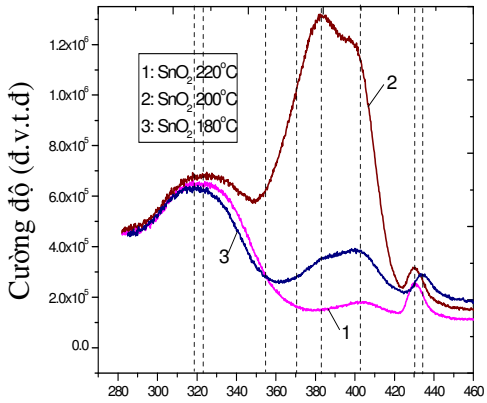
Hình 4a. Phổ kích thích huỳnh quang tại các đỉnh phát huỳnh quang của các mẫu SnO_2 chế tạo tại T=220^{0}C



Hình 4b. Phổ kích thích huỳnh quang tại các đỉnh phát huỳnh quang của các mẫu SnO_2:Sb chế tạo tại T=220^{0}C



Hình 5a. Phổ kích thích huỳnh quang của các mẫu SnO_2:Sb tại bước sóng bức xạ 421 nm



Hình 5b. Phổ kích thích huỳnh quang của các mẫu SnO_2 tại bước sóng bức xạ 505 nm

ở miền sóng ngắn (dải A) có đỉnh tại 261 nm (4,75 eV) và 269 nm (4,61 eV), dải rộng ở miền sóng dài (dải B) có đỉnh vào cỡ 358 nm (3,46 eV). Như vậy phổ kích thích huỳnh quang của các mẫu pha tạp và không pha tạp (ở cùng các chế độ tạo mẫu và chế độ khảo sát phổ) có sự khác biệt về giá trị năng lượng hấp thụ gây bức xạ huỳnh quang

Để so sánh năng lượng hấp thụ của các mẫu, các phổ kích thích huỳnh quang tại cùng một đỉnh bức xạ được biểu diễn trên cùng một đồ thị. Trên hình 5a, tại bước sóng phát xạ 421 nm, phổ kích thích huỳnh quang của các mẫu pha tạp thể hiện một đỉnh hấp thụ ở lân cận 367 nm (3,38 eV) và một bờ hấp thụ ở 269 nm (4,61 eV) đối với mẫu chế tạo tại 200^{0}C và 220^{0}C, bờ hấp thụ dịch về 290 nm (4,27 eV) đối với mẫu chế tạo tại 180^{0}C. Phổ kích thích huỳnh quang tại một vài bước sóng khác cũng cho kết quả tương tự.

Bờ hấp thụ của các mẫu không pha tạp được xác định qua phổ kích thích huỳnh quang tại đỉnh bức xạ 505 nm. Trên hình 5b có thể nhận thấy tất cả các mẫu không pha tạp đều cho một đỉnh phổ tại lân cận bước sóng 320 nm (3,87 eV), các đỉnh 383 nm (3,23 eV), 430 nm (2,88 eV), 434 nm (2,85 eV) có thể quan sát được trong các phổ với cường độ thay đổi từ mẫu này qua mẫu khác. Như vậy, so với năng lượng vùng cấm của các mẫu SnO_2 đơn tinh thể (3,64 eV) thì bờ hấp thụ của các mẫu không pha tạp mở rộng về phía năng lượng cao cỡ 0,24 eV. Còn bờ hấp thụ của các mẫu pha tạp mở rộng về phía năng lượng cao một lượng lớn hơn nhiều, đó là 0,97 eV đối với mẫu chế tạo tại 200^{0}C và tại 220^{0}C và 0,63 eV đối với mẫu chế tạo tại 180^{0}C. Nguyên nhân của

sự dịch đỉnh năng lượng này có thể quy cho hiệu ứng giảm kích thước của các hạt SnO_2 tới thang nanô. Đối với các mẫu không pha tạp độ tăng năng lượng vùng cấm cỡ 0,24 eV ứng với kích thước 5,2 nm phù hợp với kích thước của các hạt SnO_2 được xác định từ phổ X-Ray và ảnh TEM trong bảng 1. Tuy nhiên nếu tính theo công thức tăng độ rộng vùng cấm của các hạt nanô hình cầu thì để độ rộng vùng cấm của SnO_2 tăng được 0,97 eV thì kích thước hạt nanô SnO_2 phải giảm xuống tới 3 nm, tương ứng với mức tăng 0,63 eV là kích thước 3,5 nm. Trong khi đó các kết quả từ phổ X-Ray và ảnh TEM trong bảng 1 đều cho thấy các mẫu pha tạp có kích thước lớn hơn 4 nm (bán kính hạt cỡ 2 nm). Chính vì vậy việc dịch bờ hấp thụ trong các mẫu SnO_2: Sb còn phải nghiên cứu thêm để làm sáng tỏ nguyên nhân. Việc dịch bờ hấp thụ này ngoài ảnh hưởng của sự giảm kích thước hạt còn có sự đóng góp của tạp chất Sb.

4. Kết luận

Các mẫu bột SnO_2 và SnO_2:Sb kích thước nanô đã được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt.Trong khoảng nhiệt độ ủ từ 180^0C đế 220^0C kích thước hạt vào cỡ 5 nm và ít thay đổi theo nhiệt độ. Bờ hấp thụ của các hạt SnO_2 dịch chuyển vào cỡ 0,24 eV do ảnh hưởng của hiệu ứng lượng tử khi kích thước các hạt giảm xuống dưới bán kính Bohr. Sự có mặt của các tạp chất Sb góp phần làm tăng sự dịch bờ hấp thụ trong các mẫu có pha tạp.

Lời cảm ơn: *Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ của đề tài nghiên cứu cơ bản cấp nhà nước 4 05 506. Các tác giả xin cảm ơn PGS.TS Lê Văn Vũ đã giúp đỡ các phép đo nhiễu xạ tia X.*

Tài liệu tham khảo

1. D. Chen, L. Gao, J. Colloid Interface Sci. **279** (2004) 137 - 142.
2. Z. Li, X. Li, X. Zhang, Y. Qian, J. Crystal growth **291** (2006) 258 - 261
3. J. Q. Hu, Y. Bando, D. Golberg, Chem. Phys. Lett. **372** (2003) 758 - 762.
4. T. W. Kim, D. U. Lee, D. C. Choo, J. H. Kim, H. J. Kim, J. H. Jeong, M. Jung, J. H. Bahang, H. L. Park, Y.S.Yoon, J. Y. Kim, J. Phys. Chem. Solids **63** (2002) 881- 885.
5. N. T. Bình, L. T. T. Bình, L. D. Khánh, N. N. Long, VNU. J Sci. Math. Phys. **20** (2004) 14 - 16.
6. F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lu, G. J. Zhou, D. Xu, D.R.Yuan, J.Phys. Chem. B **108** (2004), 8119 - 8123.
7. J. Jeong, S. P. Choi, C.I. Chang, D.C.Shin, J. S. Park, B.T. Lee, Y. J. Park, H. J. Song, Solid State Com. **127** (2003), 595 - 597.
8. C. Terrier, J. P. Chatelon, J. A. Roger, Thin Solid Films **295** (1997), 95 - 100.

MỘT SỐ NGHIÊN CỨU QUANG PHỔ VỀ VẬT LIỆU ĐƠN TINH THỂ LiCaAlF6 PHA TẠP Eu.

Vũ Phi Tuyến [a], Nguyễn Trọng Thanh [a], Vũ Xuân Quang [a], Phan Tiến Dũng [a]
Kiyoshi Shimamura [b], Garcia Villora [b]

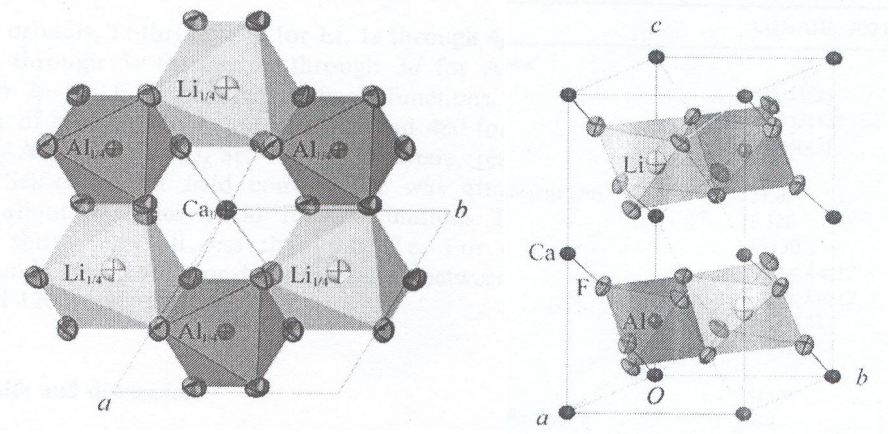
[a)] Institute of Materials Science, Vietnamese Academy of Science and Technology
[b)] National Institute of Materials Science, Japan

1. Giới thiệu

Vật liệu nền $LiCaAlF_6$ đang được chú ý nhiều để khai thác các tính năng nhằm ứng dụng của công nghệ hiện đại, như các linh kiện quang học sử dụng trong dải UV và VUV (112nm), [1], hay làm vật liệu laser điều tần với bước sóng tử ngoại hoặc tinh thể nhấp nháy (scintilator) để ghi nhận những tín hiệu X-ray hay bức xạ β hay γ. Nó cũng có thể được ứng dụng làm linh kiện với kỹ thuật quang khắc với những kích thước nhỏ tới cỡ 157nm. Một trong những ứng dụng tiềm năng có thể được khai thác khác nhằm tăng hiệu suất phát quang khi vật liệu này được làm nền bột phát quang dùng cho linh kiện hiển thị trên cơ sở phóng điện xenon (172nm).
Những nghiên cứu về vật liệu này hiện nay chưa nhiều, chủ yếu tập trung ở các mẫu pha các tạp kim loại chuyên tiếp và các loại đất hiếm khác như Ce [2], Tm [3]. Một số ít mẫu pha tạp Eu cũng đã được nghiên cứu, nhưng chủ yếu nghiên cứu về hiệu ứng truyền năng lượng trong vùng VUV.[5] Ở đây chúng tôi chỉ nghiên cứu hiện tượng huỳnh quang và tập trung trong vùng UV và Vis

2. Thí nghiệm và kết quả

Các mẫu thí nghiệm trong bài báo này là tinh thể $LiCaAlF_6$: Eu^{2+} được chế tạo theo phương pháp nuôi tinh thể của Czochralski tại phòng tinh thể học của Viện nghiên cứu khoa học vật liệu Nhật bản (NIMS).[4] Tuy nhiên những nghiên cứu đặc tính của loại vật liệu này tới nay vẫn chỉ ở bước đầu Trong báo cáo này chúng tôi muốn đánh giá về hiệu suất huỳnh quang của loại vật liệu này. Một trong những thông số liên quan để đánh giá hiệu suất quang học của loại vật liệu này là việc xác định hệ số Huang Rhys thông qua các phép đocủa phổ hấp thụ, huỳnh quang và Raman. Các mẫu thí nghiệm đã được cắt và mài mỏng với hai mặt song song để dễ thực hiện các phép đo quang học. Tinh thể $LiCaAlF_6$ tại nhiệt độ phòng có cấu trúc đối xứng theo nhóm không gian P31c với hai nhóm cơ bản là AlF_6 và LiF_6 có cấu trúc bát diện và được liên kết cạnh bởi hai ion F^- góp chung. Ion Ca chiếm vị trí tại tâm của lục giác theo mặt phẳng chiếu vuông góc với trục C và có liên kết bởi các Ion F^- tại góc bát diện của AlF_6 theo đối xứng trục bậc 3 (Hình 1). Tinh thể của vật liệu nền này có kích thước ô mạng a=b=5,008A^0; c=9,643A. [4],[6].

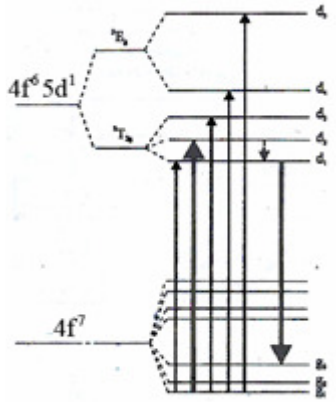


Hình 1: Cấu trúc mạng tinh thể của $LiCaAlF_6$

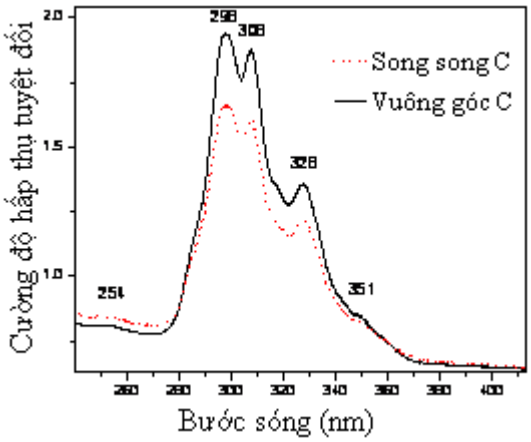
Quá trình pha tạp Eu^{2+} vào vật liệu nền $LiCaAlF_6$ này được thực hiện trong môi trường khử. Điều kiện này giúp việc thực hiện việc pha tạp Eu^{2+} thành công với tỉ lệ cao. Với kích thước của ion Al^{3+}: 67,5pm và Ca^{2+}: 114pm thì có thể dễ thấy các ion Eu^{2+} vớI bán kính 98pm gần với 114pm hơn, do vậy nhiều khả năng Ion Eu^{2+} sẽ thay thế vào vị trí của Ca^{2+}. Hơn nữa điều này càng dễ được thực hiện, khi hoá trị của chúng là tương đương để đảm bảo điều kiện cân bằng điện tích trong điều kiện liên kết.

Phổ hấp thụ của tinh thể $LiCaAlF_6:Eu^{2+}$ (Hình 2a) đã được thực hiện trên hệ đo UV2450PC tại khoa vật lý, trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Trong phổ hấp thụ này, ta đã ghi nhận được 5 dải hấp thụ tại 254nm, 298nm, 308nm, 328nm và 351 nm. Điều đó có thể hiểu được , nếu so sánh với giản đồ năng lượng của Eu^{2+} đặt trong trường tinh thể (Hình 2b), với sự kích thích bằng ánh sáng tử ngoại thích hợp (khoảng dưới 300 nm), ta sẽ thu được các chuyển dời f-d, với điện tử kích thích $5d^1$. Dưới tác dụng của trường tinh thể , mức 5d vốn có suy biến bậc 5 sẽ bị tách thành 5 mức, từ d1-d5. Điều này cho phép có thể tồn tại 5 mức hấp thụ tương ứng từ mức cơ bản 4f lên các mức suy biến của điện tử tại mức 5d nói trên. Chúng tôi đã may mắn ghi được phổ hấp thụ của 5 mức này như đã thể hiện tại hình 2a.

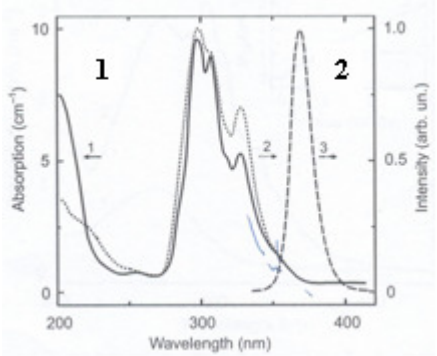
Các phổ huỳnh quang của $LiCaAlF_6:Eu^{2+}$ được kích thích bởi bước sóng 488nm, đã được ghi nhận rõ nét bao gồm huỳnh quang tại 550 nm và 750 nm bởi hệ huỳnh quang FLUOROLOG3 tại khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học Tự nhiên (Hình 3b). Tuy nhiên bản chất của các tâm huỳnh quang này vẫn chưa được biết rõ. Cũng trong những phổ huỳnh quang thu được, ta còn thấy có một vạch huỳnh quang hẹp tại 590 nm, bức xạ này được biết đến như của Eu^{3+}



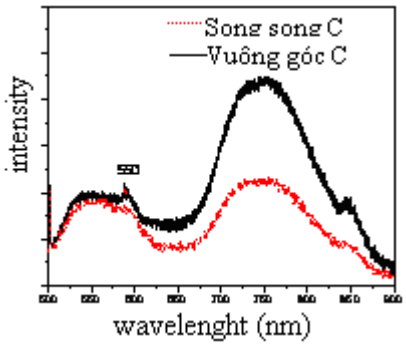
Hình 2a: Giản đồ tách mức của của Eu^{2+} đặt trong trường tinh thể



Hình 2b: Phổ hấp thụ của Eu^{2+} trong nền $LiCaAlF_6$



Hình 3a: sự chồng chập Phổ huỳnh quang 2 và hấp thụ 1 của Eu^{2+} trong nền $LiCaAlF_6$

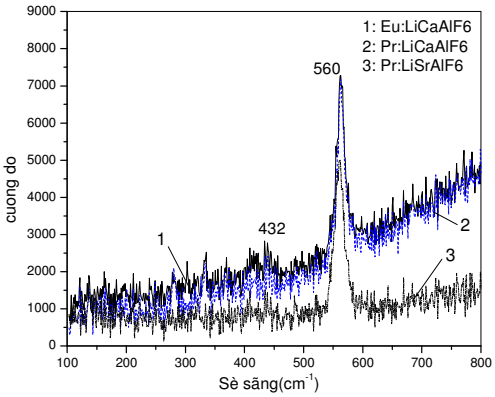


Hình 3b: Phổ huỳnh quang của $LiCaAlF_6:Eu^{2+}$

Điều này cho thấy rằng, khi vẫn còn tồn tại một lượng Eu^{3+} không mong muốn với một tỉ lệ nào đó, công nghệ chế tạo vẫn chưa đạt đến độ hoàn hảo. Cũng như các tài liệu đã được công bố, chúng tôi rất chú ý đến dải huỳnh quang rất quan trọng đặc trưng cho chuyển dời d_1 về g_0 tương ứng với 375nm (Hình 3a.2). Tuy nhiên, việc ghi phổ huỳnh quang do gặp khá nhiều khó khăn.

Do bức xạ này có phần trùng với dải hấp thụ khoảng 370nm, nên năng lượng bức xạ có xác suất tái hấp thụ rất cao. Để ghi nhận được tín hiệu này, các thí nghiệm cần phải thực hiện trên các mẫu đủ mỏng và có nồng độ tạp thích hợp. Kết quả tìm thấy ở trên cũng phù hợp với một số kết quả đã công bố bởi nhóm Shiran [7].

Phổ dao động của $LiCaAlF_6:Eu^{2+}$ được thực hiện qua phép đo Raman bởi máy Labram của viện Khoa học Vật liệu, đã ghi nhận năng lượng dao động mạnh tại $560cm^{-1}$ thuộc dao động mạng. Điều này cũng có nghĩa năng lượng mất mát trong chuyển dời quang học sẽ có sự đóng góp quan trọng của mode dao động mạng nói trên. Như đã nói ở trên, một đại lượng đặc trưng cho tương tác phonon-electron có thể dùng để đánh giá hiệu suất huỳnh quang là hệ số Hoang Rhys (S).



Hình 4: Phổ dao động Raman

Như ta biết, thông số S có thể xác định theo công thức [8]:

E_{Abs}-E_{Ems}= ΔE_s= (2S-1)* ħν

S: Hệ số Hoang Rhys

E_{Abs}: năng lượng hấp thụ gần nhất với dải huỳnh quang Ems. ħν là năng lượng phonon được xác định từ phổ Raman.

Từ kết quả thực nghiệm mô tả ở đồ thị 3a và 4, ta tính được S=2. Điều đó cho phép ta có thể ước lượng số phonon tham gia vào mỗi chuyển dời quang học qua cơ chế tương tác phonon-electron vào cỡ 2. So sánh chung, ta thấy sự tương tác electron-phonon ở vật liệu này là tương đối yếu, sự mất mát nhiệt là nhỏ. Đây là ưu điểm của vật liệu này khi sử dụng nó với tư cách là một vật liệu huỳnh quang.

3. Kết luận

Các thí nghiệm quang học cho thấy với S=2, chứng tỏ hiệu suất bức xạ quang học của loại vật liệu này có thể cao. Điều này sẽ mở ra những hướng nghiên cứu tiếp tục vật liệu này nhằm tạo ra các vật liệu huỳnh quang có triển vọng. Đây chỉ là những nghiên cứu nghiên cứu bước đầu, chúng tôi sẽ tiến hành các nghiên cứu tiếp sau, như nhiệt quang nhằm đưa ra những khả năng ứng dụng loại vật liệu triển vọng này.[9]

References

1. M. Kirm,M.True,S.Vielhauer,G.Zimmerer, N.V.Shiran, K.Shimamura, IN.Ichinose. Nuclear Instrumentand Methods in Physics Research, A 537 (2005) 291-294
2. M.Yamaga, N.Kodama J.of Alloys and Compounds 408-412, (2006), 706-710.
3. M.True, Y.Chen, M.Kirm, S.Vielhauer,G.Zimmerer J.of Luminescence 124, (2007) 279-285
4. Zeng Z, Chen J, Mizuseki H, Sato H, Shimamura K, Ichinoseki K, Fukuda T, Kawazoe Y, (2004) Numerical Study on LiCaAlF6 Czochralski Crystal Growth, Phys. Chem. Minerals 45,1515-1521.
5. M.Kirm, Y.Chen, N.Neicheva, K.Shimamura, N.Shiran, M.True Phys,Status.solidi (c)2,(2005), 418-421
6. S.Kuze, D.Boulay, N.Ishizawa, N.Kodama, M.Yamaga, B.Henderson J.of Solid State Chemistry 177, (2004), 3505-3513
7. N.V.Shiran, A.V.Getin N.Neichera, V.A.Kornienko, K.Shimamura, N.Ishinose J.of.Luminescence, 1020103, (2003) 815-818
8. A.B.Lever (1968) Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Company.
9. S.Neicheva, N.Shiran, A.Getkin, A.Shelyakin, K.Shimamura,,N.Ichinose
10. Phys.Stat.Solidi, (c) 2, 531-534, (2005).

XÂY DỰNG PHẦN MỀM TÍNH TUỔI KHẢO CỔ BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT HUỲNH QUANG

Phan Tiến Dũng [a], Lê Hồng Khiêm [b], Huỳnh Kỳ Hạnh [c]

[a)] Viện Khoa học vật liệu – Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam
[b)] Viện Vật lý – Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam
[c)] Viện nghiên cứu và ứng dụng công nghệ Nha Trang – Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam

Tóm tắt: Tính tuổi khảo cổ bằng phương pháp nhiệt huỳnh quang đã đang được ứng dụng rộng rãi trên thế giới và lần đầu tiên ở Việt Nam được nghiên cứu ứng dụng tại phòng Quang phổ ứng dụng và Ngọc học thuộc Viện Khoa học Vật liệu – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Quy trình xác định tuổi khảo cổ cũng đang được nghiên cứu hoàn thiện để ứng dụng thuận tiện trong điều kiện thực tế Việt Nam. Vì vậy nhu cầu xây dựng phần mềm để thực hiện quy trình tính tuổi khảo cổ một cách tự động là cần thiết. Chúng tôi đã xây dựng phần mềm tính tuổi khảo cổ **TLDating** dựa chính trên liều hấp thụ tổng cộng xác định bằng đo nhiệt huỳnh quang và liều hàng năm xác định bằng phương pháp đếm alpha, phân tích hàm lượng kali. Phần mềm có những chức năng chính sau đây:
- Phân tích sơ bộ các đường cong nhiệt phát quang
- Đọc các đường cong nhiệt phát quang đo được bằng hệ phổ kế
- Vẽ các đường cong nhiệt phát quang
- Xác định vùng Plateau
- Xác định liều tổng cộng, liều hàng năm và tính tuổi của mẫu khảo cổ

Phần mềm được viết trên ngôn ngữ Visual Basics với giao diện thuận tiện cho việc sử dụng. Độ tin cậy của phần mềm được kiểm tra bằng cách phân tích các số liệu đo chuẩn trên hệ đo của trường Đại học Bicocca-Minano (Italia).

1. Mở đầu

Cho đến nay, trong số những phương pháp khoa học tự nhiên dùng để xác định niên đại cổ vật gốm và đất nung, đáng chú ý là phương pháp đo tuổi nhiệt huỳnh quang [1,2]. Trên thế giới, ở các nước có trình độ khoa học công nghệ tiên tiến, phương pháp này rất được chú trọng. Các nhà khảo cổ học rất quan tâm ứng dụng và hoàn thiện phương pháp này và coi đây là một trong những phương pháp có khả năng xác định niên đại cổ vật hữu hiệu với độ tin cậy cao.

Các mẫu khảo cổ gốm, đất nung chứa trong nó các khoáng vật tự nhiên như thạch anh, feldspar, zircon..Các mẫu này luôn luôn bị chiếu xạ bởi các tia ion hoá phát ra từ các nguyên tố phóng xạ trong lòng đất và tia vũ trụ. Khi bị chiếu xạ các nguyên tử trong khoáng vật bị ion hoá tạo thành điện tử và lỗ trống. Các điện tử bị bắt bởi các khuyết tật còn các lỗ trống định xứ tại các tạp điện âm trong tinh thể. Các điện tử ngày càng lấp đầy các bẫy do được sinh ra liên tục bởi các nguồn phóng xạ tự nhiên. Khi được cung cấp môt năng lượng- nhiệt năng, các điện tử được giải phóng khỏi bẫy tái hợp với lỗ trống và phát huỳnh quang. Mẫu khảo cổ càng bị chiếu xạ lâu thì cường độ huỳnh quang phát ra càng lớn. Đối với đất sét nung, đồ gốm, có một thời điểm đặc biệt để đánh dấu là lúc đưa vào lò nung, thường nhiệt độ từ 1000^{o}C-1600^{o}C. Khi đó toàn bộ điện tử tích luỹ trước đó được giải phóng, người ta gọi đây là thời điểm đồng hồ thời gian được xoá về zero. Bắt đầu từ thời điểm này, các bẫy điện tử của khoáng vật trong đồ gốm tích luỹ điện tử do bị chiếu xạ. Phương pháp nhiệt huỳnh quang được dùng để giải phóng năng lượng này dưới dạng quang học: đo được năng lượng này, sẽ suy ra được thời gian tồn tại của nó từ khi nung. Cũng cần lưu ý, phương pháp tính tuổi nhiệt huỳnh quang có sai số khoảng 5-7%. Nếu so sánh hai phương pháp nhiệt huỳnh quang và C-14, chúng ta thấy: phương pháp C-14 đã đem lại nhiều thành công, tạo ra một cuộc cách mạng trong khảo cổ, thay cho phương pháp tính tuổi "theo độ sâu khai quật", nhưng công nghệ phức tạp và chi phí khá cao. Phương pháp này có giới hạn trong khoảng 5-6 chục ngàn năm trở lại, thường áp dụng cho mẫu có nguồn gốc hữu cơ.

Trong đó phương pháp nhiệt huỳnh quang cho phép tính tuổi tuyệt đối của mẫu. Về nguyên tắc, phương pháp nhiệt huỳnh quang không bị giới hạn bởi tuổi của vật nung, đặc biệt thích hợp cho mẫu đất nung, gốm sành. Chi phí xác định tuổi gốm bằng phương pháp này khá rẻ, có thể chấp nhận được. Khi lấy mẫu, người ta chỉ khoan một lỗ nhỏ ở những vị trí không làm ảnh hưởng đến giá trị của cổ vật, khối lượng mẫu không đáng kể.

Phương pháp nhiệt huỳnh quang đã được áp dụng ở các nước từ nhiều năm nay, còn ở Việt Nam thì mới bắt đầu. Trong khuôn khổ hợp tác giữa hai chính phủ Việt Nam và Italia về khoa học và công nghệ, phòng thí nghiệm Quang học ứng dụng và Ngọc học thuộc Viện Khoa học Vật liệu (Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam) đang triển khai đề tài xây dựng phòng thí nghiệm tính tuổi khảo cổ bằng phương pháp nhiệt huỳnh quang dưới sự giúp đỡ của trường Đại học Milano (Italia). Hệ phổ kế dùng để đo bức xạ nhiệt huỳnh quang đã được chúng tôi lắp ghép và đang được hoàn thiện để có thể ứng dụng vào bài toán xác định tuổi khảo cổ. Song song với việc chế tạo thiết bị và lắp ráp hệ phổ kế, chúng tôi cũng đã xây dựng phần mềm **TLDating** để tự động hóa các giai đoạn khác nhau của quy trình tính tuổi. Cần nhấn mạnh rằng hiện nay một số công ty nổi tiếng về thiết bị nhiệt huỳnh quang đã xây dựng phần mềm cho mục đích thương mại. Tuy nhiên, điều kiện để dùng được các phần mềm này là thiết bị phải được nhập của chính hãng. Giá thành của các phần mềm này khá đắt. Bên cạnh đó, nhược điểm chính của các phần mềm thương mại là người dùng không làm chủ được thuật toán và do vậy khó có thể cải tiến cho mục đích riêng. Hơn nữa, với các hệ đo tự chế tạo thì các phần mềm này hoàn toàn không tương thích. Bài báo này giới thiệu về phần mềm tính tuổi **TLDating** mà chúng tôi đã xây dựng.

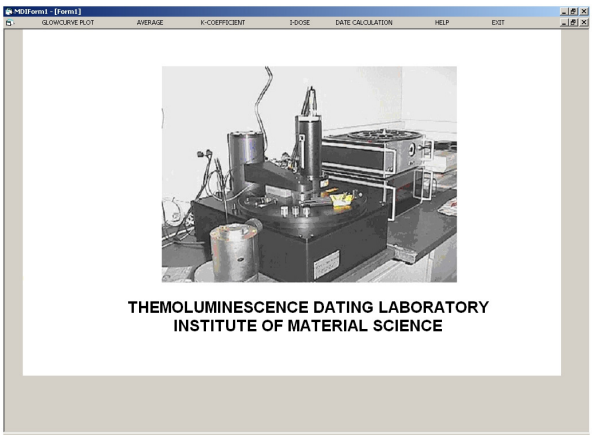
2. Cấu trúc của phần mềm TLDating

Phần mềm **TLDating** được viết bằng ngôn ngữ Visual Basics và sau đó được dịch thành file **TLDating.exe** có thể chạy trực tiếp trong môi trường của hệ điều hành Windows. Thuật toán dùng để tính tuổi dựa vào quy trình đã thiết lập của Phòng thí nghiệm Quang học ứng dụng và Ngọc học [3,4]. Phần mềm có những chức năng chính sau đây:

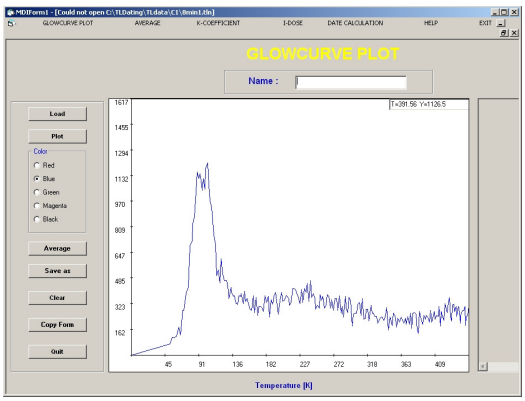
- Phân tích sơ bộ các đường cong nhiệt phát quang
- Đọc các đường cong nhiệt phát quang đo được bằng hệ phổ kế
- Vẽ các đường cong nhiệt phát quang
- Xác định vùng Plateau (vùng có đỉnh nhiệt huỳnh quang ổn định)
- Xác định liều tổng cộng, liều hàng năm và tính tuổi của mẫu khảo cổ

Giao diện này bao gồm những chức năng sau đây :

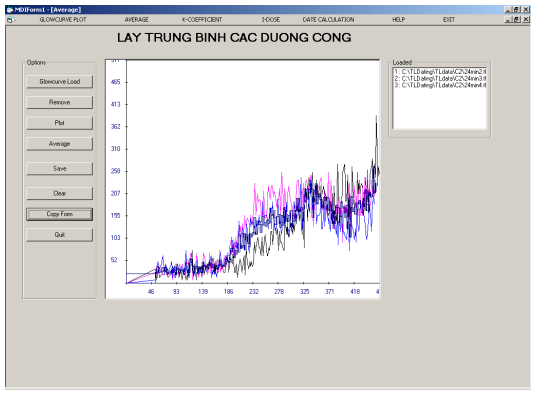
Glowcurve Plot: dùng để biểu diễn các đường cong nhiệt huỳnh quang đo được bằng phổ kế. File số liệu chứa ở thư mục : "C:\TLdating\data". Có thể cùng một lúc biểu diễn nhiều đường cong khác nhau và với các màu khác nhau do người dùng lựa chọn trên giao diện máy tính. Hình 2 biểu diễn màn hình ứng với chức năng này. Trục tung là số đếm còn trục hoành biểu diễn nhiệt độ tính theo đơn vị Kelvin. Có thể dễ dàng đọc số đếm ứng với từng nhiệt độ trên đường cong bằng động tác kích chuột.



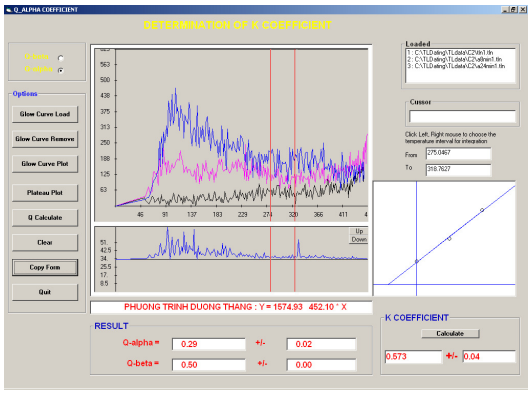
Hình 1 : Giao diện chính của phần mềm xác định tuổi TLDating



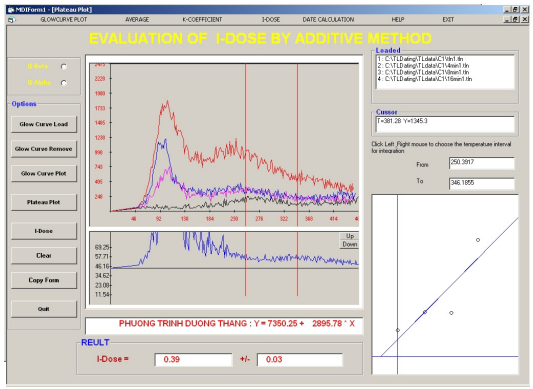
Hình 2 : Giao diện của chức năng biểu diễn đường cong nhiệt huỳnh quang



Hình 3 : Chức năng trung bình hóa các đường cong nhiệt huỳnh



Hình 4 : Xác định hệ số K_α và sai số



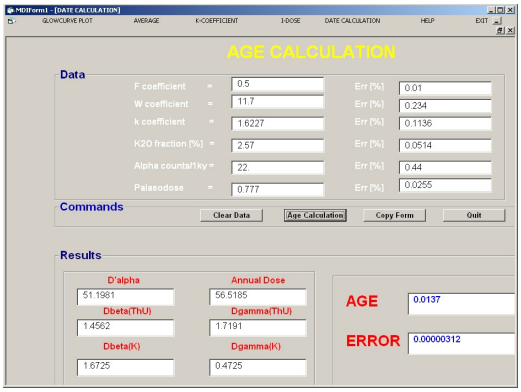
Hình 5 : Xây dựng đường cong Plateau và xác định liều P-Dose bằng phương pháp ngoại suy

Average: Số đếm tại mỗi giá trị nhiệt độ tuân theo thống kê Poisson. Để giảm sai số do thăng giáng, thường đường cong nhiệt huỳnh quang tại một giá trị của liều chiếu được đo lặp lại một số lần trong cùng một điều kiện. Đường cong nhiệt huỳnh quang tại liều chiếu này sau đó sẽ nhận được bằng phép lấy trung bình thông thường. Chức năng **Average** cho phép người dùng lựa chọn các đường cong cần phải lấy trung bình và tính đường cong trung bình để phục vụ cho việc tính toán tiếp theo. Hình 3 minh họa chức năng lấy trung bình 3 đường cong nhiệt huỳnh quang. Đường cong nhiệt huỳnh quang trung bình được biểu diễn trên cùng một đồ thị và được ghi lại vào thư mục riêng trong ổ đĩa.

K-Coefficient: Dùng để xác định hệ số K_α. Hệ số này được xác định từ thực nghiệm bằng cách tiến hành hai thí nghiệm bổ sung dùng hai loại nguồn chiếu khác nhau : nguồn thứ nhất phát bức xạ α và nguồn thứ hai phát bức xạ β, từ đó ta nhận được các giá trị Q_α và Q_β. Hệ số K_α được xác định bằng công thức : $K_\alpha = Q_\beta / Q_\alpha$. Chức năng này cho phép xác định hệ số K_α và sai số tương ứng từ các đường cong nhiệt phát quang đo được khi chiếu bằng các nguồn phát α và β. Hình 4 minh họa chức năng này.

P-Dose: dùng để xác định liều tích lũy bằng phương pháp chiếu liều bổ sung. Mẫu cần xác định tuổi được chia thành 20 đĩa mẫu đồng đều và được chiếu với các liều khác nhau. Cường độ nhiệt phát quang trong vùng plateau sẽ tỉ lệ tuyến tính với liều chiếu. Khớp sự phụ thuộc này với đường thẳng, ta dễ dãng xác định được liều tích lũy. Hình 5 minh họa cách xác định liều tích lũy theo phương pháp liều chiếu bổ sung.

Date Calculation: dùng để tính tuổi của đối tượng đang đo và sai số của nó. Các kết quả tính từ các chương trình con được tự động truyền cho chương trình này. Một số đại lượng còn lại sẽ được nhập vào từ bàn phím (hàm lượng kali, số đếm alpha, độ ẩm..). Sai số của đại lượng tuổi được tính bằng phương pháp Monte-Carlo. Hình vẽ 6 biểu diễn giao diện của **DateCalculation**.



Hình 6 : Giao diện của chức năng tính tuổi và đánh giá sai số của TLDating

3. Kiểm tra kết quả làm việc của phần mềm TLDating

Để kiểm tra độ tin cậy của phần mềm TLDating, chúng tôi đã sử dụng chương trình phần mềm này để phân tích các số liệu tính tuổi của một số mẫu khảo cổ bằng đất nung của thánh địa Mỹ Sơn. Hệ đo phổ tại Việt nam đang được hoàn thiện nên các số liệu dùng để phân tích được đo tại phòng thí nghiệm tính tuổi khảo cổ bằng phương pháp nhiệt huỳnh quang của đại học Bicocca, Milano của Italia. Kết quả tính tuổi của các mẫu khảo cổ trên phần mềm TLDating hoàn toàn phù hợp với kết quả được tính tuổi tại đại học Bicocca, Milan, Italy.

4. Kết luận

Trong bài báo này chúng tôi đã giới thiệu về phần mềm TLDating dùng để tự động hóa quy trình tính tuổi khảo cổ bằng phương pháp nhiệt huỳnh quang. Phần mềm này chỉ là phiên bản ban đầu. Khi hệ đo phổ được hoàn thiện, chúng tôi sẽ sử dụng nó để xác định tuổi khảo cổ và hoàn thiện dần trong quá trình sử dụng.

Tài liệu tham khảo

1. S.W.S.McKeever, Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press (1985).
2. M.J.Aitken, Thermoluminescence Dating, Academic Press, London (1985)
3. V.X.Quang, Xây dựng quy trình tính tuổi bằng nhiệt huỳnh quang cho khảo cổ và địa chất và hỗ trợ thiết bị để hoàn thiện phòng thí nghiệm tính tuổi theo mô hình của Đại học Milano - Báo cáo tổng kết của đề tài. Năm 2007.
4. H. K.Hạnh, Tính tuổi vật liệu gốm, đất sét nung bằng phương pháp nhiệt huỳnh quang"-Luận văn thạc sĩ, Đại học Đà lạt 2006.

MÔ PHỎNG QUÁ TRÌNH VA CHẠM ELECTRON-ARGON VÀ VA CHẠM ION ARGON- ARGON TRUNG HOÀ TRONG VÙNG SỤT THẾ CATỐT - HỆ PHÚN XẠ MAGNETRON DC BẰNG THUẬT TOÁN MONTE CARLO.

Lê Sơn Hải [a], Lê Vũ Tuấn Hùng [b], Huỳnh Thành Đạt [c]
Dương Ái Phương [b], Giang Văn Phúc [d].

[a)] Trường Đại Học Sư Phạm Kỹ Thuật Tp. HCM; [b)] Trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên Tp.HCM; [(c)]Trường ĐH Quốc Gia Tp. HCM; [d)] Trường ĐH An Giang.

Tóm tắt: Trong bài báo này, chúng tôi dùng thuật toán Monte Carlo để mô phỏng hai quá trình chính trong vùng target như sau:
1. Mô phỏng sự chuyển động của các hạt electron trong vùng sụt thế catốt gần target, tính toán đến 3 loại va chạm chính: va chạm đàn hồi, kích thích và va chạm ion hóa giữa electron và hạt trung hoà Ar. Quá trình mô phỏng cũng tính toán đến quỹ đạo chuyển động theo dạng xycloit của hạt electron khi có mặt của điện từ trường. Từ trường làm gia tăng đáng kể đường đi của electron làm gia tăng các quá trình va chạm, và quá trình ion hóa hạt trung hòa.
2. Mô phỏng quá trình chuyển động của các hạt ion Ar và sự va chạm của chúng với các hạt Ar trung hoà trong quá trình chúng được gia tốc về target. Chúng tôi cũng tính toán được năng lượng và góc tới của các hạt ion Ar khi bay về target.
Các kết quả thu được, chúng tôi so sánh và đánh giá với các kết quả của các tác giả khác trên thế giới.

1. Giới thiệu

Kỹ thuật phún xạ tạo màng trong hệ mangetron DC được ứng dụng rộng rãi trong nghiên cứu chế tạo màng mỏng. Trong bài báo này chúng tôi sử dụng mô hình Monte Carlo (MCC) để khảo sát và mô phỏng một số quá trình xảy ra trong hệ, đặc biệt là điện tử và ion Ar và mô hình Langevin và Hassé để mô phỏng va chạm giữa ion và hạt trung hòa [3].

Dưới tác dụng của điện từ trường, electron sẽ chuyển động từ catốt và va chạm với môi trường khí Ar xung quanh theo một xác suất xác định. Chương trình mô phỏng sẽ tính toán năng lượng điện tử trong hệ tại từng vị trí theo bước nhảy thời gian, từ đó xác định loại va chạm là đàn hồi, kích thích hay ion hóa. Chương trình cũng thống kê số ion được tạo thành theo số điện tử ban đầu và phân bố của chúng trong miền không gian.

Từ kết quả ion dương tạo thành do va chạm của điện tử ở trên, ion được tăng tốc trong điện trường và hướng về bề mặt bia. Trong quá trình chuyển động của ion chúng va chạm với khí làm việc (Ar) theo một xác suất xác định. Chương trình tính sự phân bố năng lượng và góc tới của ion trên bề mặt bia.

Các kết quả thu được được so sánh với kết quả tính toán bằng các phương pháp khác của các tác giả trên thế giới.

2. Lý thuyết

2.1. Phương pháp va chạm Monter Carlo MCC

Phương pháp MCC là mô hình tính xác suất va chạm của một hạt đối với các hạt xung quanh, đồng thời cùng với việc chọn một số ngẫu nhiên để xác định lại va chạm khả dĩ giữa chúng. Giả sử hạt loại a (điện tử, ion,…) có N loại va chạm với hạt đích. Hạt đích có thể là hạt loại a hay các loại hạt khác như: nguyên tử, phân tử trung hòa…

Xét hạt thứ i của hạt loại a. Động năng của hạt thứ i được xác định bởi

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} m_a v_i^2 = \frac{1}{2} m_a (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) \qquad (1)$$

Tiết diện va chạm tổng cộng: $\sigma_T(\varepsilon_i) = \sigma_1(\varepsilon_i) + \ldots + \sigma_j(\varepsilon_i) + \ldots + \sigma_N(\varepsilon_i)$ (2)

Xác suất để hạt thứ i va chạm trong khoảng bước nhảy thời gian Δt là:

$$P_i = 1- \exp\{-n_i(r)\, \sigma_T(\varepsilon_i)\, g_i\, \Delta t\}, \qquad \text{với } P_i < 1 \qquad (3)$$

Trong đó: $n_i(r)$, g_i, $\sigma_T(\varepsilon_i)$ là mật độ địa phương hạt đích tại vị trí r của hạt thứ i, vận tốc tương đối của hai hạt trước khi va chạm, và tiết diện va chạm tổng cộng.

2.2. Mô hình chuyển động và va chạm của electron với nguyên tử Ar trong hệ magnetron DC

Mô phỏng được bắt đầu với electron phát ra rừ catốt (z=0), dưới tác dụng của điện từ trường nó chuyển động theo phương trình (giữa hai lần va chạm):

$$a_x(t) = \frac{e}{m} V_z B; \quad a_y(t) = 0; \quad a_z(t) = \frac{e}{m}\left(E(z) - V_x B\right) \qquad (4)$$

Trong đó $a_x(t)$, $a_y(t)$, $a_z(t)$, V_x, V_z là gia tốc và vận tốc của electron theo các phương; e, m là điện tích và khối lượng electron, B là từ trường, E(z) là điện từ trường theo phương z.

Tính tọa độ $\vec{r}_i$ và vận tốc $\vec{v}_i$ của hạt thứ i theo bước nhảy thời gian Δt, từ đó tính năng lượng hạt thứ i tại từng thời điểm: $E_i = \frac{m v_i^2}{2}$ (5)

Sau đó xét va chạm hạt thứ i với môi trường xung quanh, ở đây chỉ tính va chạm của điện tử với nguyên tử trung hòa.

a. Va chạm đàn hồi giữa electron với nguyên tử Ar: $e + Ar \rightarrow e_{tanxa} + Ar$

Sau khi va chạm electron sẽ bị tán xạ theo góc lệch χ và góc quay ψ so với chiều của vận tốc ban đầu. Do nguyên tử Ar có khối lượng rất lớn so với electron nên sự thay đổi hướng bay và năng lượng rất nhỏ, có thể bỏ qua trong mô hình va chạm này. Năng lượng của điện tử tán xạ:

$$E_{tanxa} = E_i \cos^2\chi \qquad (6)$$

Góc tán xạ χ và góc quay ψ của điện tử sau va chạm $\cos\chi = \sqrt{1 - R_i}$; $\psi = 2\pi R_2$ (7)

R_i, χ, ψ là số ngẫu nhiên từ [0:1], góc lệch tán xạ so với phương tới ($0 \le \chi \le \pi$) và góc quay tán xạ $0 \le \psi \le 2\pi$. Vận tốc của electron sau va chạm đàn hồi:

$$v'_x = \sqrt{\frac{2E_{\tan xa}}{m}} \sin\chi\cos\psi; \quad v'_y = \sqrt{\frac{2E_{\tan xa}}{m}} \sin\chi\sin\psi; \quad v'_z = \sqrt{\frac{2E_{\tan xa}}{m}} \cos\chi \qquad (8)$$

b. Va chạm kích thích giữa electron với nguyên tử Ar: $e + Ar \rightarrow e_{tanxa} + Ar^*$

Năng lượng cần thiết để kích thích nguyên tử khí Ar từ mức năng lượng cơ bản lên mức năng lượng kích thích đầu tiên là: E_{kt} = 11.55 eV. Năng lượng còn lại của điện tử sau va chạm kích thích là: $E_{tanxa} = \varepsilon - E_{kt}$.Góc lệch và góc quay của điện tử tán xạ sau va chạm: $\cos\chi = \frac{2 + E_{\tan xa} - 2(1 - E_{\tan xa})^{1/2}}{E_{\tan xa}}$; $\psi = 2\pi R_4$ (9)

Vận tốc electron sau va chạm kích thích tính theo (8)

c. Va chạm ion hóa giữa electron với nguyên tử Ar:

Nếu electron năng lượng đủ lớn, khi tới va chạm ion hóa với nguyên tử khí trung hòa Ar, tạo thành một ion Ar^+ và một electron mới: $e + Ar \rightarrow e_{tanxa} + Ar^+ + e_{moi}$.

Năng lượng ion hóa của nguyên tử khí Ar: $E_{ion} = 15.75eV$. Năng lượng của electron sau va chạm ion hóa:

$$E_{tanxa} = B \times \tan\left[R_3 \times \arctan\left(\frac{E_{truoc} - E_{ion}}{2B}\right)\right] \qquad (10)$$

Với B là hằng số năng lượng của Ar, B=10eV [6]. Năng lượng của electron mới được sinh ra: $E_{moi} = E_{truoc} - E_{ion} - E_{tanxa}$. Góc cực của electron mới sinh ra tuân theo hàm phân bố cosine:

$$\cos\theta = 1 - 2R_4; \quad \phi = 2\pi R_5 \qquad (11)$$

Vận tốc của điện tử mới được sinh ra sau va chạm ion hóa được tính như sau:

$$v''_x = \sqrt{\frac{2E_{moi}}{m}}\sin\theta\cos\phi\,;\quad v''_y = \sqrt{\frac{2E_{moi}}{m}}\sin\theta\sin\phi\;;\; v''_z = \sqrt{\frac{2E_{moi}}{m}}\cos\theta \qquad (12)$$

2.3. Mô hình chuyển động và va chạm giữa ion và hạt trung hòa

Loại va chạm xảy ra giữa ion với hạt trung hòa được xác định bằng cách tính xác suất va chạm P_c của ion: $P_c = n_0.g.\sigma_T.\Delta t$ (13)

Trong đó, n_0, σ_T, g = |V - v|, V, v, Δt là nồng độ hạt của khí Ar, nồng độ hạt của khí Ar, vận tốc tương đối giữa ion và hạt trung hòa, vận tốc trước va chạm của ion và hạt trung hòa tương ứng, bước nhảy thời gian.

Sau va chạm đàn hồi, vận tốc của ion và hạt trung hòa được xác định theo công thức:

$$\vec{v}' = \vec{v} + \frac{M}{m+M}\left[\vec{g}(1-\cos\chi') + \vec{h}\sin\chi'\right];\; \vec{V}' = \vec{V} - \frac{M}{m+M}\left[\vec{g}(1-\cos\chi') + \vec{h}\sin\chi'\right] \qquad (14)$$

Trong đó, m, M là khối lượng của ion và hạt trung hòa tương ứng. với $\vec{h}$ là các thành phần Descartes [3].

Xác suất xảy ra va chạm chuyển điện tích P_{ce} là hàm theo thông số va chạm b và năng lượng nhiệt động $\varepsilon = \mu g^2/2$ (μ: khối lượng rút gọn). Sử dụng mô hình lõi rắn kết hợp với thế phân cực để đơn giản việc tính xác suất va chạm chuyển điện tích P_{ce}. Gọi $(-a/r^4)$ là một thế phân cực, r là khoảng cách hạt nhân bên trong và $a = \dfrac{\alpha_d e^2}{2(4\pi\in_0)^2} = const$ (α_d là giá trị phân cực). Đặt thông số va chạm không thứ nguyên: $\beta = b\left(\dfrac{\varepsilon}{4a}\right)^{1/4}$.

Nếu β = 1, tương tác xảy ra ngay tại bán kính lõi rắn. Khi đó, giới hạn quỹ đạo tương tác là:

$$r_{lm} = \frac{b_{lm}}{\sqrt{2}} = \left(\frac{a}{\varepsilon}\right)^{1/4} \qquad (15)$$

Nếu β >1 tương tác xảy ra bên ngoài lõi rắn, β <1 tương tác xảy ra bên trong lõi rắn, góc tán xạ: $\chi = \pi - 2\theta_0$.

Góc θ_0 cho β <1 là $\theta_0(\beta) = \dfrac{\sqrt{2}.\beta}{\xi_1}F\left(\dfrac{\pi}{2},\zeta\right)$ (16)

với $\zeta = \xi_0 / \xi_1$; $\xi_0 = [\beta^2 - (\beta^4 - 1)^{1/2}]^{1/2}$; $\xi_1 = [\beta^2 + (\beta^4 - 1)^{1/2}]^{1/2}$, $F(\phi,\zeta)$ là hàm tích phân elip [3].

Để tránh sự phân ly của tiết diện tổng cộng, ta dùng giá trị ngưỡng β_∞ khi giá trị |χ| nhỏ có thể bỏ qua. Khi ấy, góc lệch χ là: $\chi = -\dfrac{3\pi}{16}\beta^{-4}$, $\beta \to \infty$ và tiết diện va chạm tổng cộng: $\sigma_T = \pi b_\infty^2$ với $b_\infty = \beta_\infty\left(\dfrac{4a}{\varepsilon}\right)^{1/4}$. Thay σ_T vào (13) ta có xác suất va chạm:

$$P_c = \left(\frac{8a}{\mu}\right)^{1/2}\pi\beta_\infty^2 n_0\Delta t = const \qquad (20)$$

Xác suất va chạm chuyển điện tích được xác định lại là:

$$P_{ce} = \begin{cases} P_{ce} = 1/2 & \beta \le \beta_{ce}(\varepsilon) \\ P_{ce} = 0 & \beta > \beta_{ce}(\varepsilon) \end{cases} \qquad (21)$$

* Mô hình lõi rắn rút gọn:

Trong trường hợp β < 1

$$\vec{v}' = \frac{1}{m+M}(m\vec{v} + M\vec{V} - Mg\vec{R})\;;\; \vec{V}' = \frac{1}{m+M}(m\vec{v} + M\vec{V} + Mg\vec{R}) \qquad (22)$$

Trong đó, g = |g|, $\vec{R}$ là vận tốc tương đối ban đầu của ion - hạt trung hòa và vector đơn vị với hướng ngẫu nhiên.

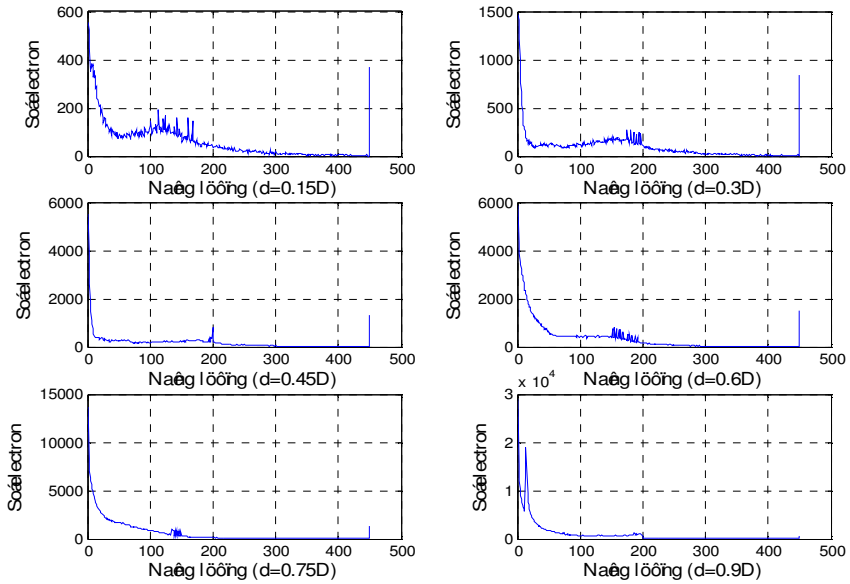
Quá trình mô phỏng của hạt được thực hiện liên tục cho đến khi electron chuyển về anốt và ion đập vào catốt. Kết quả ghi nhận bao gồm:

* Năng lượng electron tại từng vị trí trong vùng catốt, số lượng ion tạo thành và vị trí của nó theo năng lượng điện từ trường.

* Phân bố năng lượng và góc tới của ion tại taget.

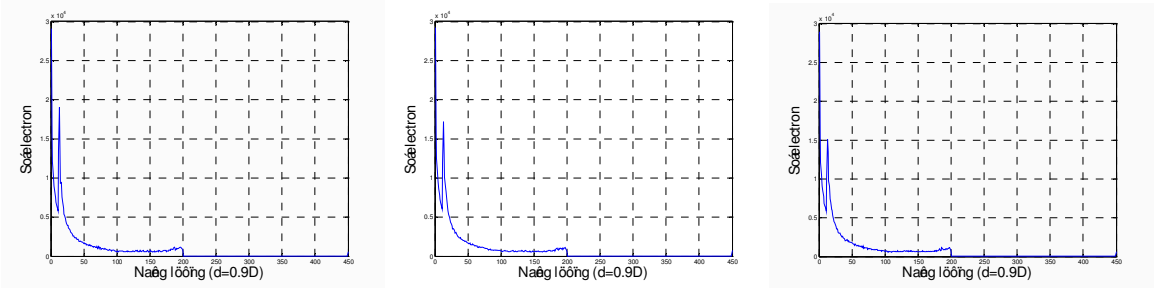
3. Kết quả và bàn luận

Electron từ catốt được gia tốc và nhận năng lượng bởi điện trường và sự tác động của từ trường ngang làm tăng quãng đường đi trước khi chúng thoát đến anốt. Quảng đường chuyển động của điện tử dài hơn làm tăng khả năng ion hóa của điện tử với Ar, tăng hiệu suất phún xạ. Sự phân bố số điện tử theo năng lượng tại các vị trí trong miền catốt như được tính hình 1.



Hình 1: Sự phân bố năng lượng của điện tử tại các vị trí trong vùng sụt thế catốt
Số điện tử ban đầu là 10.000, U=400V và từ trường B=0.03T

Ta nhận thấy năng lượng electron thay đổi theo từng vị trí khác nhau của vùng sụt thế catốt, càng tiến đến biên của vùng sụt thế thì năng lượng càng giảm.Vì lúc này xảy sự va chạm kích thích và ion hóa của electron với các hạt khí. Kết quả cho thấy cũng phù hợp tốt với một số tác giả khác [2].



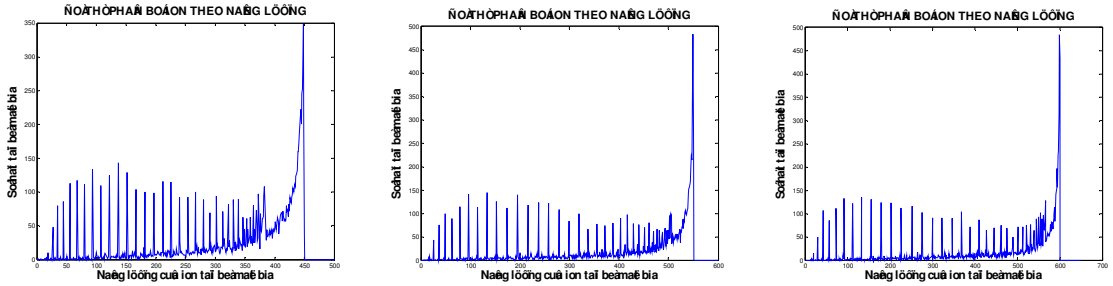
Hình 2: Sự phân bố năng lượng của điện tử tại các vị trí 0.9 D trong vùng sụt thế catốt. Số electron ban đầu là 10.000, U=400V và từ trường B=0T, B=0.03T, B=0.6T, từ trái sang.

Bảng 1: Ảnh hưởng của từ trường $\vec{B}$ lên vùng sụt thế catốt, số electron ban đầu là 10.000, hiệu điện thế 450V.

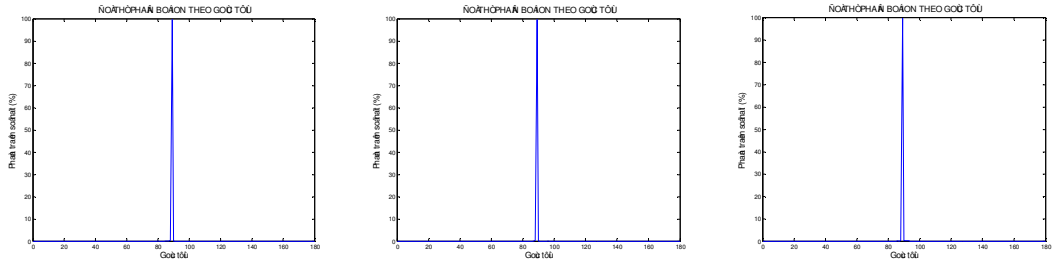
B[T]	Số va chạm kích thích	Số va chạm ion hóa
0	19098	11857
0.04	20507	12918
0.06	31911	21287

Từ hình 2, ta nhận thấy từ trường $\vec{B}$ ít ảnh hưởng đến dạng phân bố năng lượng của điện tử, tuy nhiên khi từ trường gia tăng thì số va chạm ion hóa gia tăng rất nhiều do electron bị bẫy trong từ trường, bảng 1.

Ion Ar được tạo thành bởi sự va chạm của điện tử trong hệ được gia tốc về catốt, dưới tác dụng của điện trường, làm phún xạ các hạt vật liệu tạo màng, (hình 3 và 4) là kết quả phân bố số ion theo năng lượng và góc tới tại bề mặt bia.



Hình 3: Sự phân bố năng lượng của ion tại bề mặt bia, từ trường B=0.04T, U=450V, U=550V, U=600V, từ trái sang



Hình 4: Sự phân bố ion tại bề mặt bia theo góc tới, từ trường B=0.04T, U=450, U=550, U=600, từ trái sang

Từ hình 3 và 4 ta thấy điện thế chỉ tạo năng lượng cho ion và không ảnh hưởng nhiều lên dạng phân bố của nó. Hầu như tất cả ion đập vào catốt với góc tới là 90^0, điều này cũng phù hợp với nghiên cứu của các tác giả khác

4. Kết luận

- Chúng tôi đã viết được một chương trình mô phỏng tính toán sự va chạm của electron với Ar và va chạm của ion Ar với hạt trung hòa trong vùng sụt thế catốt.
- Chương trình mô phỏng cho ta thấy năng lượng electron phụ thuộc vào từng vị trí trong vùng sụt thế catốt và nó đạt lớn nhất ở gần biên.
- Sự ảnh hưởng của từ trường ngang trong hệ có tác dụng như một bẫy electron làm tăng xác suất va chạm của điện tử với khí làm việc dẫn tới tăng va chạm ion hóa của Ar.

- Thế áp vào hệ phún xạ làm gia tăng năng lượng của ion Ar và electron, tuy nhiên không làm ảnh hưởng tới năng lượng cũng như góc tới của ion bắn phá vào bia (phần lớn góc tới là 90^0).
- Kết quả tính toán cũng khá phù hợp với một số kết quả của các giả khác, có thể làm cơ sở cho việc nghiên cứu quá trình phún xạ tạo màng trong hệ magnetron.

Tài liệu tham khảo

1. C.K. Birdsall, *Particle in Cell charged – particle simulations, plus Monte Carlo collisions with neutral atoms, PIC – MCC*, *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 19, No. 2, pp. 65 – 85,1991.
2. Jun Li, *Monte Carlo simulation of electron motion in the cathode region of a magnetron glow discharge in argon*, J. Phys. *D: Appl. Phys. 28*, pp. 681 – 688, printed in the UK,1995.
3. Kenichi Nanbu, *An ion – neutral species collision model for particle simulation of glow discharge*, *J. Phys. D: Appl. Phys. 28*, pp. 324 – 330, printed in the UK,1995.
4. Kenichi Nanbu, *Probability Theory of Electron-Molecule Ion- Molecule, Molecule- Molecule, and Coulomb Collisions for Particle Mondeling of Materials Processing Plasma and Gases,*Tohoku University, Sendai, Japan,2000.
5. Jun Li, *Simulation of ionization in a magnetron-like glow discharge,* Hauzhong University of Science and Technology. China.
6. V. Vahedi, *A Monte Carlo simulation of the particle-in-cell method: applications to argon and oxygen discharges,* University of California. Berdeley. CA 94720. USA,1995.
7. Michael A. Lieberman, *Principles of plasma discharges and materials processing,* John Willey & Sons, inc, New York.
8. R. Rejoub, *Determination of the absolute partial and total cross sections for electron-impact ionization of the rare gases,* Department of Physics and Atronomy,2002.
9. Patrick Mwangi Karimi, *Atomic Mechanisms of Stress Formation of Group IVB-VIB Transition Metal Nitrides Deposited by DC Magnetron Sputtering*, PhD thesis, I. Physikalisches Institut 1A der RWTH Aachen, Germany, 2007.
10. Nguyễn Hữu Chí, *Vật lý Plasma (Khí ion hóa)*, Tủ sách Đại học Khoa Học Tự Nhiên TP. Hồ Chí Minh, 1998.

SỰ HÌNH THÀNH ION Sm^{2+} CỦA VẬT LIỆU THUỶ TINH SOL-GEL $Al_2O_3.SiO_2$: Sm^{3+} BỞI QUÁ TRÌNH CHIẾU TIA X

N.T.Thành [a], V.X.Quang [a], N.Q.Liêm [a], V.P.Tuyến [a], M.Nogami [b], N.A.Bang [c]

[a)] Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội.
[b)] Department of Materials Science and Technology ,Nagoya Institute of Technology,
Showa Nagoya 466-8555, Japan
[c)] Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội,
334 Đường Nguyễn Trãi, Hà Nội
E-mail: thanhnt@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số khảo sát đặc trưng quang học: hấp thụ, huỳnh quang của vật liệu thuỷ tinh $Al_2O_3.SiO_2$ pha tạp iôn đất hiếm Sm^{3+} được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Chế phẩm gel được nung trong môi trường không khí và môi trường khí CO (với bột Graphite) tại nhiệt độ 800 ^oC với thời gian 2 giờ. Với mẫu nung trong không khí sau đó được chiếu tia Rơnghen Co-Kα, ở chế độ 20 KV - 5 mA trong 5, 10 và 20 giờ. Phổ hấp thụ của các mẫu quan sát được chỉ đặc trưng cho các chuyển dời từ trạng thái cơ bản $^6H_{5/2}$ đến các trạng thái kích thích $^4D_{7/2}$, $^4D_{3/2}$, $^6P_{7/2}$, $^6P_{3/2}$ của ion Sm^{3+}. Phổ huỳnh quang của mẫu sau khi chiếu X-ray, tín hiệu huỳnh quang thể hiện sự có mặt của cả hai loại ion Sm^{3+} và Sm^{2+} trong khi với mẫu trước khi chiếu X-ray chỉ xuất hiện các giải huỳnh quang đặc trưng của iôn Sm^{3+}. Sự hình thành tâm quang học và thay đổi hóa trị của ion Samarium bởi quá trình chiếu xạ và nung trong môi trường khí khử bước đầu được thảo luận.

Keywords: *Sm^{3+}, Sm^{2+}, Aluminosilicate glasses, PSHB.*

1. Giới thiệu

Nhiều vật liệu pha tạp đất hiếm có tính chất phổ hole burning bền vững (PSHB). Tuy nhiên những quan sát PSHB còn hạn chế, thường thực hiện tại nhiệt độ thấp. Vật liệu thuỷ tinh pha tạp Sm^{3+}, Eu^{3+} là trường hợp đặc biệt, ta có thể quan sát phổ PSHB của chúng tại nhiệt độ phòng [1, 2, 3,]. Điều này cho thấy triển vọng ứng dụng vật liệu này trong việc tạo ra các bộ nhớ quang học có mật độ lớn, dung lượng cao. Các nghiên cứu gần đây về thuỷ tinh Aluminosilicate, Sodiumborate pha tạp Samarium cho thấy phổ PSHB thường quan sát được khi ion Sm tồn tại ở hóa trị 2+ [1, 5]. Để được như vậy, vật liệu chứa Sm^{3+} thường được nung ở nhiệt độ cao trong môi trường khí khử như H_2 hoặc nung ở môi trường không khí sau đó được chiếu xạ bởi các tia có năng lượng ion hoá như tia Roenghen, Gamma v.v…Bài báo này, trình bày một số kết quả khảo sát các tính chất quang (Hấp thụ, Huỳnh quang) của vật liệu thuỷ tinh sol-gel $10Al_2O_3.90SiO_2$: Sm^{3+} 5 % wt trước và sau quá trình chiếu bức xạ tia Roenghen và tìm hiểu quá trình hình thành ion Sm^{2+}.

2. Thực nghiệm

Vật liệu thuỷ tinh $10Al_2O_3.90SiO_2$: Sm^{3+} 5 % wt được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Các tiền chất chính được sử dụng là $Si(OC_2H_5)_4$, $Al(OC_4H_9)_3$, tạp Sm^{3+} được đưa vào từ muối $SmCl_3.6H_2O$. Trước tiên, $Si(OC_2H_5)_4$ bị thủy phân trong dung dịch có H_2O và C_2H_5OH và được khuấy 1 giờ. Sau đó $Al(OC_4H_9)_3$ được thêm vào với tỉ lệ Al/Si = 1:9 Vật liệu dạng gel được hình thành qua quá trình của hai phản ứng thuỷ phân và trùng ngưng. Một lượng nhỏ axít HCl được thêm vào và đóng vai trò của chất xúc tác nhằm đẩy nhanh tốc độ phản ứng. Mẫu gel $10Al_2O_3.90SiO_2$: Sm^{3+} 5 % wt được xử lý theo hai cách:

+ Nung cùng bột Graphite(tạo môi trường khí khử CO) tại 800^0C trong 2 giờ.

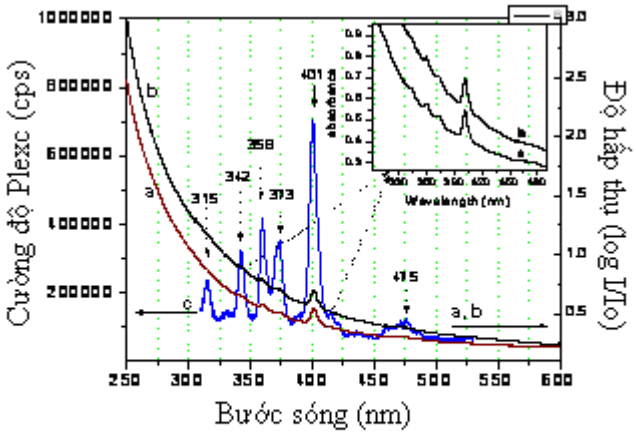
+ Nung trong môi trường không khí tại 800^{0}C trong 2 giờ, sau đó mẫu được chiếu xạ bởi tia X từ bia Co của đèn RORIX – RFT, Germany, chế độ phát 20 KV-5mA trong khoảng thời gian khác nhau 5, 10 và 20 giờ.

Phổ hấp thụ (OA) của mẫu trên được khảo sát trong giải phổ từ 200 – 800 nm bằng máy đo UV.Vis 2450PC – Shimatzu. Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang(PL, PLE) được ghi nhận trên hệ đo Fluorolog3 JOBINYVON – SPEX tại Trung Tâm KHVL, Trường ĐH KHTN HàNội. Phép đo TL được thực hiện trên hệ đo TL-Reader, Harshaw.3500, USA tại PTN Quang phổ Ứng dụng và Ngọc học, Viện KHVL, VAST.

3. Kết quả và thảo luận

3.1 Phổ hấp thụ và huỳnh quang

Kết quả đo phổ hấp thụ được trình bày trong hình 1 (đường cong a,b). Với mẫu nung trong không khí trước và sau khi chiếu tia X, phổ hấp thụ đều xuất hiện các đỉnh có cường độ yếu tại các bước sóng 342, 358, 373, 401 nm tương ứng với các chuyển dời đặc trưng của ion Sm^{3+} từ trạng thái cơ bản $^6H_{5/2}$ đến các trạng thái kích thích $^4D_{7/2}$, $^4D_{3/2}$, $^6P_{7/2}$, $^6P_{3/2.}$ Mẫu sau khi được chiếu xạ, ngoài các đỉnh hấp thụ đặc trưng của ion Sm^{3+}, nhận thấy độ hấp thụ tăng trong giải phổ từ 300 nm đến 600 nm.



Hình 1: Phổ hấp thụ của thuỷ tinh $10Al_2O_3.90SiO_2$: Sm^{3+} 5% wt nung 800^{o}C trong không khí (a) trước khi chiếu tia X, (b) Sau khi chiếu tia X, (c) Phổ kích thích mẫu không chiếu tia X

Hình 2 trình bày kết quả đo phổ huỳnh quang của các mẫu thuỷ tinh với các điều kiện xử lý khác nhau. Phổ huỳnh quang của các mẫu này đều xuất hiện các đỉnh huỳnh quang ở bước sóng cỡ 562, 599 và 645 nm, những đỉnh huỳnh quang này tương ứng với chuyển dời từ trạng thái kích thích $^4G_{5/2}$ về các trạng thái cơ bản $^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$, $^6H_{9/2}$ của ion Sm^{3+}. Với các mẫu được xử lý nhiệt cùng với bột Graphite hoặc được chiếu xạ bởi tia X, ngoài các đỉnh huỳnh quang đặc trưng của ion Sm^{3+}, chúng tôi quan sát thấy có sự xuất hiện một số đỉnh huỳnh quang tại các bước sóng cỡ 684, 702 và 725 nm (Hình 2: đường b,c, d và e). Các đỉnh huỳnh quang này là huỳnh quang đặc trưng của ion Sm^{2+} tương ứng với các chuyển dời điện tử từ mức $^5D_0$ đến các mức $^7F_0$, $^7F_1$ và $^7F_2$. Như vậy là có sự hình thành ion Sm^{2+} trong những mẫu thuỷ tinh này là rất rõ rệt. Trong khi những mẫu được nung trong môi trường không khí, các ion Samarium chủ yếu tồn tại ở dạng hoá trị 3 (Sm^{3+}) điều này được minh chứng bằng kết quả đo phổ PL như trình bày ở đường a trong hình 2.

3.2 Sự hình thành ion Sm^{2+}

** Trường hợp trong môi trường khí khử:*

Như chúng ta biết, Graphite (Carbon-C) trong môi trường không khí ở nhiệt độ cao sẽ phản ứng với O_2 qua hai giai đoạn:

$$C + O_2 = 2CO\uparrow \quad (I)$$
$$2CO + O_2 = 2\ CO_2\uparrow \quad (II)$$

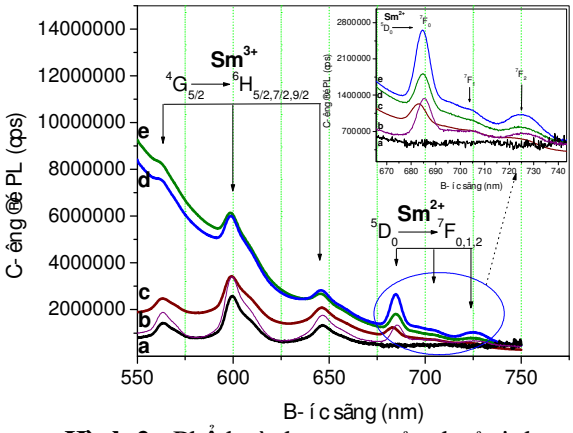
Ở giai đoạn (I), khí CO được tạo ra và có tính khử mạnh, các ion Sm^{3+} trong mẫu thuỷ tinh được nung tại nhiệt độ cao 800 ^{o}C dễ bị tương tác bởi môi trường khí này. Theo một số nghiên cứu của M. Nogami và cộng sự [3,4,5] , mẫu thuỷ tinh Aluminosilicate pha Sm^{3+} được nung

trong môi trường khí 80 % N_2-20% H_2 thì ion Sm^{2+} được tạo thành từ ion Sm^{3+} là do sự ôxy hoá các Oxygen xung quanh ion Sm^{3+} bởi khí H_2. Các Oxygen này chủ yếu thuộc nhóm Octahedra, AlO_6 và Tetrahedra AlO_4 mà một phần của chúng là không cầu nối và gây ảnh hưởng tới ion Sm^{3+}. Đồng thời các Oxygen xung quanh ion Sm^{3+} thường liên kết với Si^{4+} hoặc Al^{3+} trong vật liệu thuỷ tinh Al_2O_3.SiO2. Như chúng ta biết, khí CO cũng có tính khử tuy nhiên so với khí H_2 thì mức độ khử yếu hơn, điều này chỉ ảnh hưởng tới hiệu suất của phản ứng. Tuy vậy loại phản ứng khử của hai khí này là như nhau. Chính vì vậy chúng tôi cho rằng phản ứng khử giữa ion Sm^{3+} trong vật liệu này với khí CO diễn ra như sau:

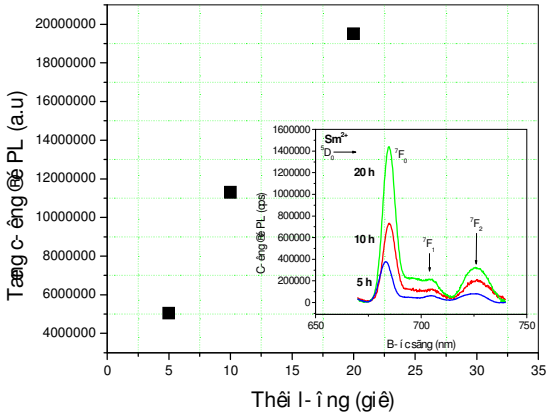
$$2Sm^{3+} + O^{2-} + CO = 2Sm^{2+} + CO_2.$$

Cũng theo nhóm tác giả M. Nogami và cộng sự thì.

*** Trường hợp chiếu xạ bởi tia X:*

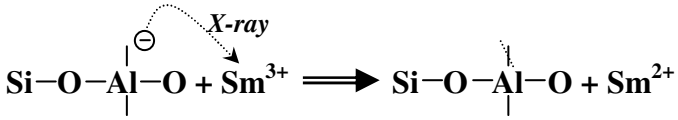


Hình 2 : Phổ huỳnh quang của thuỷ tinh $10Al_2O_3.90SiO_2$: Sm^{3+} 5% wt nung 800°C, (a) trong không khí,(b) nung cùng bột Graphite), Sau khi chiếu tia X trong 5 giờ (c), 10 giờ (d), 20 giờ (e).



Hình 3 : Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang của ion Sm^{2+} theo thời lượng chiếu tia X Co-Kα, 20 KV- 5 mA

Mẫu thuỷ tinh Aluminosilicate được chế tạo có các thành phần chính là Al_2O_3-SiO_2 trong đó cấu trúc của Al_2O_3 chủ yếu tồn tại bởi các nhóm polyhedra Al-O. Các ion Sm thường tồn tại ở hóa trị 3 khi xung quanh chúng tồn tại các nhóm Al-O này. Điều này thể hiện rõ ràng bằng kết quả đo phổ huỳnh quang (đường a trong hình 2) của mẫu thuỷ tinh nung 800 °C trong môi trường không khí. Khi nung mẫu ở nhiệt độ cao, các nhóm polyhedra điển hình thường ở dạng phối vị bốn Al-O_4 và phối vị sáu Al-O_6. Nhóm Al-O_4 có điện tích âm vì dư một điện tử được xem như là một điện tử bị bẫy, nhóm này dễ dàng kết hợp với ion Sm^{3+} điện tích dương bởi tương tác Culông [5]. Khi bị chiếu bởi bức xạ có năng lượng ion hoá như tia X, năng lượng này sẽ giải phóng điện tử bị bẫy và truyền cho ion Sm^{3+} và tạo thành ion Sm^{2+}, quá trình này có thể minh họa như sau:



Từ kết quả đo phổ huỳnh quang của các mẫu thuỷ ting được chiếu tia X với thời lượng khác nhau như chỉ ra trong hình 2 (đường c, d, e), chúng tôi đánh giá sơ bộ sự thay đổi cường độ huỳnh quang đặc trưng của ion Sm^{2+} theo thời lượng, Kết quả tính toán được trình bày như đồ thị ở hình 3 (Vẽ dựa trên số liệu lấy tích phân toàn bộ diện tích dưới các đỉnh huỳnh quang của ion Sm^{2+}, đã trừ Baseline). Khi chế tạo vật liệu này, lượng Sm^{3+} được pha vào với nồng độ đã được tính toán tối ưu cho sự phát quang. Vì thế cường độ phát quang của ion Sm^{2+} cũng tỉ lệ với lượng ion này được tạo ra. Từ đồ thị hình 3, thấy rằng lượng ion Sm^{2+} được tạo ra tăng tỉ lệ với thời lượng mẫu được chiếu tia X. Để biết được sự phụ thuộc này một cách tường minh hơn chúng tôi

cần tiến hành thí nghiệm này với sự thay đổi không chỉ với thời lượng chiếu xạ mà còn với công suất cũng như năng lượng đặc trưng Kα của tia X.

4. Kết luận

Ion Samarium trong vật liệu thuỷ tinh Aluminosilicate thường tồn tại ở hoá trị $^{3+}$ khi được xử lý nhiệt trong môi trường không khí.

Để thay đổi hoá trị của ion Samarium từ Sm^{3+} thành Sm^{2+}, ngoài cách nung mẫu trong môi trường khí khử, chúng tôi đã dùng bức xạ tia X có năng lượng lớn (Co-K_α) làm thay đổi hoá trị của ion này. Các kết quả thực nghiệm kết hợp với tham khảo một số công bố khoa học[2, 3, 5] đã minh chứng được sự hình thành của ion Sm^{2+} từ ion Sm^{3+} trong vật liệu thuỷ tinh Aluminosilicate bởi quá trình chiếu xạ. Vai trò của các Oxygen (O^{2-}) thuộc các nhóm AlO_4 và AlO_6 xung quanh ion đất hiếm là rất quan trọng đối với quá trình thay đổi hoá trị của ion Samarium.

Các kết quả thu được cho thấy thuỷ tinh Aluminosilicate chứa ion Sm^{3+}, Sm^{2+} là vật liệu thích hợp cho các khảo sát hiệu ứng Persistent spectra hole burning(PSHB), đóng góp phần nào vào những hiểu biết về cơ chế của quá trình này.

Lời cảm ơn: *Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn: Sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài nghiên cứu cơ bản (N^0- 4 080 06)/ 2008 của Bộ KH&CN, Viện KHVL,VAST làm chủ nhiệm. Trung tâm KHVL trường Đại học KHTN Hà Nội đã giúp đỡ thực hiện các phép đo thực nghiệm và GS. M. Nogami thuộc Viện Công nghệ Nagoya Institute of Technology, Japan về sự hợp tác và trao đổi khoa học.*

References

1. A. Osvet, S. Emelianova, R. Weissmann, Valeriy I. Arbuzov and A. Winnacker, *Spetral hole burning in Sm^{2+}-doped alkaliborate glasses and Tb^{3+}-doped silicate and borate glasses*, Journal of Luminescence vol **86** (2000), 123-332.
2. Wei Chen, Mainzeng Su, *Stimulated luminescence and photo-gated hole burning in $BaFCl_{0.8}Br_{0.2}$:Sm^{2+}, Sm^{3+} phosphors*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **60,** 371-378 (1999).
3. M. Nogami and Y. Abe, *Fluorescence spectroscopy of silicate glasses codoped with Sm^{2+} and Al^{3+} ions*, Journal of Apply Physics, **81**, 6351-6356 (1997).
4. M. Nogami and Y. Abe, *Sol-gel Processing of Sm^{2+}- Doped Glass and Its Spectral Hole Burning at Room Temperature*, Journal of Sol-Gel Science and Technology **8**, 867-870 (1997).
5. M. Nogami, N. Hayakawa, N. Sugioka, and Y. Abe, *Formation of Sm^{2+} ions in sol-gel-derived glasses of the system Na2O-Al2O3-SiO2*, Journal of American Ceramic Society., **79**, 1257-1261 (1996)
6. N. T. Thành[1] , V. X. Quang[1,3], N. Q. Liêm[1], V.P. Tuyến[1],.N. Q. Thành [2], M. Nogami [3], L. H. Hà[4], N. A Bang[4] *Một số nghiên cứu ban đầu về hiệu ứng phổ bền vững hole burning(PSHB) của vật liệu thuỷ tinh ôxit pha tạp ion đất hiếm,* Proceeding Hội nghị vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ 5.

INFLUENCE OF ANNEALED TEMPERATURE ON THE PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA AND THE BAND GAP OF ZnS:Mn^{2+} NANO POWDER AND THIN FILMS

Nguyen Minh Vuong [a], Tran Minh Thi [b], Le Thi Thu Huyen[c]

[a] Laboratory Center, Quynhon University, Vietnam
[b] Faculty of Physics, Hanoi University of Education, Vietnam
[c] Faculty of Techical Physics and Chemistry, Military Techical Academy, Vietnam
E-mail: nmvuongk23@gmail.com

Abstract: The report presented on the productions of the ZnS:Mn^{2+}_12%_pH=3,6 powder sample annealed at temperatures of 80^0C, 150^0C, 250^0C, 350^0C; the ZnS:Mn^{2+}_9%_pH=5 powder sample annealed at temperatures of 80^0C, 200^0C, 300^0C, 400^0C and the ZnS:Mn_9% thin film sample with pH=5 annealed at temperatures of 80^0C, 200^0C, 300^0C, 400^0C.

From the X-ray spectra, we can canculate the average partical size about 2,5 nm to 5 nm. These results agree to the results of TEM. The photoluminescence spectra of samples was measured using the laser source with the wavelength of 325 nm. The results shown that the annealed temperature was effected to the photoluminescence spectra of samples. The analytical results shown that the ZnS:Mn^{2+} samples with 80^0C annealed temperature have best photoluminescence spectra. The band gap of the ZnS:Mn^{2+}_9% thin film decreased with enhancement of annealed temperature. Some of the explanation on this is propertier also given out.

Keyword: *ZnS:Mn^{2+} nano-powder, thinfilms annealed at hight temperature , PL and band gap.*

1. Mở đầu

ZnS là bán dẫn truyền thống và được nghiên cứu ứng dụng rộng rãi. Trong các vật liệu nano, ZnS là một trong những vật liệu được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm. Nó là hợp chất có vùng cấm thẳng, độ rộng vùng cấm lớn nhất trong các hợp chất $A^{II}B^{VI}$, có nhiệt độ nóng chảy cao (2103 K)**Error! Reference source not found.**. Người ta có thể điều khiển độ rộng vùng cấm của ZnS bằng cách pha thêm tạp chất, thay đổi nồng độ pha tạp và thay đổi điều kiện chế tạo mẫu. Vì vậy mà ZnS được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khoa học và đời sống.

Theo [2] cho thấy hàm lượng Mn ảnh hưởng tới phổ PL và thu được các mẫu bột nano ZnS pha tạp 9% Mn có phổ huỳnh quang khá mạnh. Trong bài báo này chúng tôi trình bày các nghiên cứu chế tạo các hệ mẫu bột ZnS:Mn^{2+}_12%_pH=3,6; ZnS:Mn^{2+}_9%_pH=5, mẫu màng ZnS:Mn^{2+}_9%_pH=5 và ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên phổ PL và khe năng lượng của các các hệ mẫu bột nano và màng mỏng ZnS pha tạp Mn^{2+} nói trên.

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo hệ mẫu ZnS:Mn^{2+}_12%_pH=3,6 nung ở các nhiệt độ 80^0C, 150^0C, 250^0C, 350^0C; và hệ mẫu ZnS:Mn^{2+}_9%_pH=5, nung ở 80^0C, 200^0C, 300^0C, 400^0C.

Các dung dịch hóa chất tinh khiết cao được sử dụng trong quá trình chế tạo: dung dịch I là $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ 0,1M, dung dịch II là $Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$ 0,1M, dung dịch III là $Na_2S.9H_2O$ 0,1M. Dung môi dùng cho dung dịch I và II là $CH_3OH:H_2O$ (tỉ lệ 1:1), còn dung môi dùng cho dung dịch III là H_2O. Đầu tiên pha dung dịch I và II với tỉ lệ thích hợp nhằm tạo ra các vật liệu ZnS:Mn_12% ; ZnS:Mn_9%. Các tính toán cho thấy rằng có thể chọn độ pH=3,6 và pH =5 để tạo kết tủa ZnS:Mn^{2+} nhưng không tạo thành kết tủa $Zn(OH)_2$. Độ pH đóng vai trò quan trọng trong sự tạo thành kết tủa ZnS:Mn^{2+}. Nhỏ từ từ từng giọt dung dịch III vào hỗn hợp dung dịch I và II. Thời gian để phản ứng hết dung dịch khoảng 30 phút. Các phản ứng xảy ra như sau:

$Zn(CH_3COO)_2+Na_2S = ZnS\downarrow+2CH_3COONa$

$Mn(CH_3COO)_2+Na_2S = MnS\downarrow+2CH_3COONa$

Các kết tủa được tách ra bằng máy quay li tâm và rửa bằng CH_3OH:H_2O (với tỉ lệ 1:1). Sau đó mẫu được làm khô ở áp suất thấp (200 mbar) ở nhiệt độ 50^0C trong 48 giờ. Sau các quy trình trên ,bột ZnS:Mn^{2+}_12%_pH=3,6 được nung ở các nhiệt độ 80^0C, 150^0C, 250^0C, 350^0C;và bột ZnS:Mn^{2+}_9%_pH=5 được nung ở các nhiệt độ 80^0C, 200^0C, 300^0C, 400^0C.

2.2. Chế tạo mẫu màng ZnS:Mn^{2+}_9%_pH=5

Theo [2], bột nano ZnS:Mn^{2+}với hàm lượng 9% Mn cho phổ PL mạnh nhất. Do vậy chúng tôi nghiên cứu chế tạo mẫu màng ZnS:Mn^{2+}_9%_pH=5. Các kết tủa *ZnS:Mn^{2+}* phân tán vào trong dung môi CH_3OH:H_2O (tỉ lệ 1:1). Màng được chế tạo bằng phương pháp quay phủ.

Các mẫu màng ZnS:Mn_9% với pH=5 được xử lý nhiệt 80^0C, 200^0C, 300^0C, 400^0C trong môi trường khí Nitơ bằng lò có điều khiển nhiệt nhiệt độ theo quy trình như sau: tăng nhiệt độ lên đến giá trị mong muốn với tốc độ 6 (độ/phút) giữ ở nhiệt độ này trong vòng 1h, sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng.

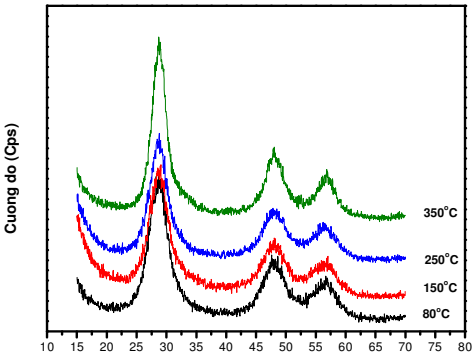
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Các mẫu bột

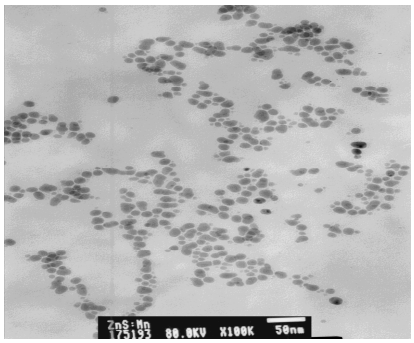
3.1.a. Hệ mẫu bột ZnS:Mn^{2+}_12%_pH=3,6

** Kết quả đo nhiễu xạ tia X (XRD)*

Giản đồ XRD của tinh thể nano ZnS:Mn_12% với pH=3,6 nung ở các nhiệt độ khác nhau được mô tả trên hình 1a.



Hình 1.a. Phổ tia X của mẫu ZnS:Mn_12%_pH=3,6 với nhiệt độ nung khác



Hình 1.b. Ảnh TEM của mẫu bột ZnS:Mn_12%, pH=3,6

Từ giản đồ X-ray cho thấy: tinh thể ZnS:Mn_12% với pH=3,6 là đơn pha, có 3 mặt phản xạ chính là (111) (220) và (311) ứng với các góc nhiễu xạ lần lượt là 2θ=28,80^0; 48,36^0 và 56,93^0. Mẫu có cấu trúc lập phương giả kẽm với hằng số mạng a=b=c=5,4A^0 tương ứng với nhóm không gian $T_d^2 - F_{43m}$ (216).

Tính kích thước trung bình của hạt tinh thể dựa vào công thức Scherrer:

$$D = \frac{0{,}9.\lambda}{\beta.\cos\theta_\beta} \qquad (1)$$

Trong đó: D là đường kính hạt tinh thể, β (rad) là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ, θ_β (độ) là góc nhiễu xạ ứng với vị trí đỉnh. Kết quả tính kích thước hạt dựa vào (1) được cho trong bảng 1:

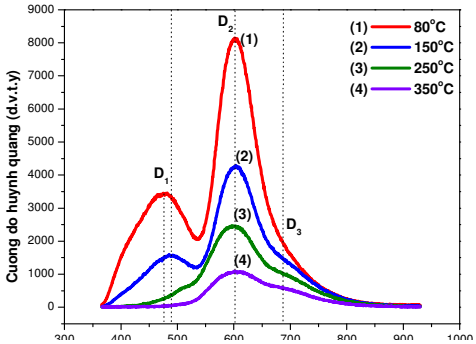
Bảng 1: Kích thước hạt tinh thể tính từ công thức (1) đối với mẫu ZnS:Mn_12%_pH=3,6

Nhiệt độ nung (^{o}C)	80	150	250	350
D_1 (nm)	~2,6	~2,7	~2,8	~3,4

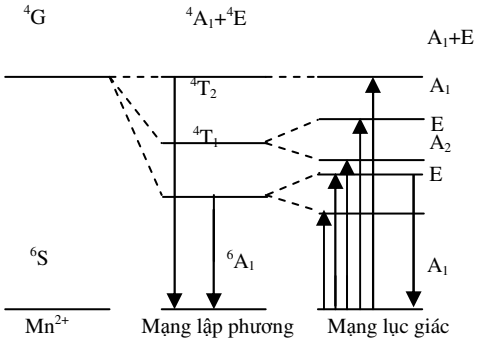
Rõ ràng ta thấy rằng khi nhiệt độ xử lý mẫu tăng lên thì kích thước hạt cũng tăng theo. Điều này được giải thích là do khi nhiệt độ xử lý mẫu tăng lên thì các hạt có xu hướng kết đám lại và hình thành nên hạt có kích thước lớn hơn. Kết quả đo kích thước hạt từ ảnh TEM (hình 1b)cũng phù hợp với các tính toán kích thước hạt trong bảng 1

**Kết quả khảo sát huỳnh quang*

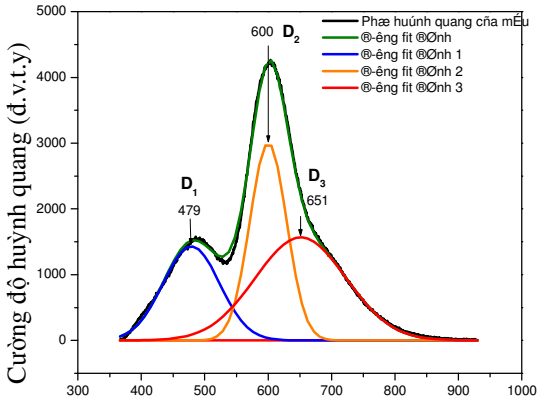
Hình 2 là phổ PL của mẫu bột nano ZnS:Mn_12% pH=3,6 xử lý ở các nhiệt độ khác nhau. Khi đo phổ PL chúng tôi cố gắng giữ cho khối lượng mẫu là xấp xỉ như nhau. Dựa vào đồ thị phổ PL ta thấy ở nhiệt độ nung



Hình 2. Phổ huỳnh quang của mẫu ZnS:Mn_12%_pH=3,6 với nhiệt độ nung khác nhau.



Hình 3. Sơ đồ các mức năng lượng của ion Mn^{2+} khi cô lập và khi ở trong trường tinh thể của mạng lập phương và mạng lục giác.



Hình 4. Đường fit đỉnh của mẫu mẫu ZnS:Mn_12%, pH=3,6 xử lý ở nhiệt độ 150^0C

thấp 80^0C, mẫu ZnS:Mn_12% phát quang mạnh trong vùng khả kiến và quan sát thấy có ba đỉnh huỳnh quang tại các đỉnh D_1, D_2, D_3 ứng với bức xạ màu xanh lam, bức xạ màu da cam và bức xạ màu đỏ.

Nguồn gốc của bức xạ xanh lam do sai hỏng của bán dẫn chủ ZnS, nguồn gốc của bức xạ màu da cam là do sự chuyển của điện tử từ mức $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$(trong trường tinh thể của mạng lập phương) hoặc $A_2 \rightarrow A_1$ (trong trường tinh thể của mạng lục giác) của ion Mn^{2+} 16.

Hình 3 là sơ đồ các mức năng lượng của ion Mn^{2+} khi cô lập và khi ở trong trường tinh thể của mạng lập phương và trong trường tinh thể của mạng lục giác 6.

Hình 4 là kết quả tách đỉnh huỳnh quang của mẫu ZnS:Mn_12% với pH=3,6 (xử lý ở 150^0C) bằng phương pháp Gaussian. Tương tự đối với mẫu nung ở các nhiệt độ 80^0C, 250^0C và 350^0C ta thu được bảng số liệu về cường độ đỉnh huỳnh quang như bảng 2.

Bảng 2: Bảng so sánh cường độ huỳnh quang của hệ mẫu ZnS:Mn_12%, pH=3,6 xử lý ở các nhiệt độ khác nhau

t ^{0}C	D_1(xanh)		D_2(Cam)		D_3(đỏ)		$\frac{I_x}{I_c}$
	λ (nm)	I	λ (nm)	I	λ (nm)	I	
80	469	3359	601	6729	656	2106	0,50
150	479	1432	600	3004	651	1567	0,48
250	500	135	597	1439	638	1165	0,09
350		0	598	686	662	590	0

Ta thấy khi nhiệt độ xử lý mẫu tăng lên, cường độ các đỉnh huỳnh quang giảm dần; đồng thời bức xạ xanh lam dịch chuyển về phía sóng dài và hầu như bị dập tắt ứng với nhiệt độ nung mẫu là 350^0C. Điều này chúng tôi dự đoán là do khi nhiệt độ tăng, dẫn tới kích thước hạt tăng, do đó độ rộng vùng cấm giảm và bức xạ huỳnh quang chủ yếu do sự tái hợp của các điện tử bị bẫy ở các mức donor định xứ nằm ngay dưới vùng dẫn với các mức năng lượng thấp hơn. Các mức bẫy donor này hình thành do các trạng thái khuyết tật, sai hỏng của mạng tinh thể.

3.1.b. Hệ mẫu bột ZnS:Mn^{2+}_9%_pH=5

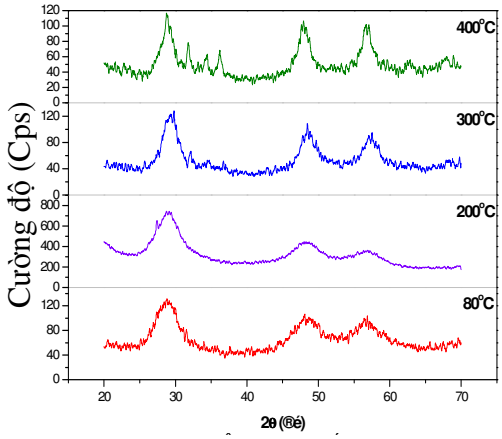
** Kết quả đo nhiễu xạ tia X*

Các kết quả trên cũng tương tự đối với mẫu ZnS:Mn^{2+}_9%_pH=5. Giản đồ nhiễu xạ tia X và kết quả tính toán kích thước hạt của loạt mẫu này được mô tả trong hình 5 và trong bảng 3.

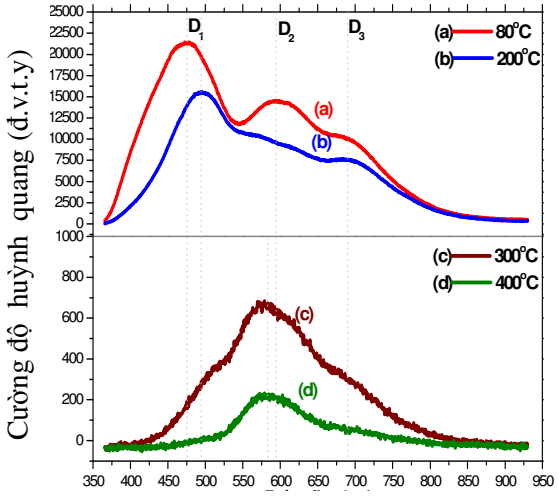
Bảng 3. Kích thước hạt tinh thể tính từ công thức (1) đối với mẫu ZnS:Mn_9%_pH=5 .

Nhiệt độ nung (^{o}C)	80	200	300	400
D_2 (nm)	~2,6	~2,7	~3,9	~4,9

Từ giản đồ X-ray ở hình 5 ta thấy: tinh thể ZnS:Mn_9% với pH=5 có cấu trúc lập phương giả kẽm với hằng số mạng a=b=c≅5,4 A^0; tương ứng với nhóm không gian $T_d^2 - F_{43m}$ (216).



Hình 5. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu ZnS:Mn_9%, pH=5 xử lý ở các nhiệt độ khác nhau



Hình 6. Phổ huỳnh quang của mẫu ZnS:Mn_9%, pH=5 xử lý ở các nhiệt độ khác nhau

Tuy nhiên khi nhiệt độ nung mẫu từ 300^0C trở lên, trên giản đồ nhiễu xạ ta thấy còn xuất hiện pha đặc trưng của ZnO với cấu trúc lục giác (Hexagonal). Điều này nhóm tác giả chúng tôi dự đoán có thể là do với độ pH cao hơn, sản phẩm tạo thành sau phản ứng có xuất hiện kẽm hydroxit $Zn(OH)_2$. Chính $Zn(OH)_2$ khi nung ở nhiệt độ cao tạo thành ZnO.

$$Zn(OH)_2 \xrightarrow{t^o} ZnO+H_2O$$

*****Kết quả khảo sát huỳnh quang*

Hình 6 là phổ huỳnh quang của mẫu bột tinh thể nano ZnS:Mn_9% với pH=5 xử lý nhiệt ở các nhiệt độ 80^0C, 200^0C, 300^0C, 400^0C khi kích thích mẫu bằng bước sóng 325 nm ở nhiệt độ phòng với thời gian lấy tín hiệu mẫu là 10ms. Dựa vào hình 6 ta thấy đối với mẫu nung mẫu ở 80^0C, ta cũng thấy mẫu ZnS:Mn phát quang mạnh trong vùng khả kiến và quan sát thấy có ba đỉnh huỳnh quang D_1 (xanh lam), D_2 (da cam-vàng) và D_3 (bức xạ đỏ).

Khi nhiệt độ xử lý mẫu tăng lên thì cường độ đỉnh huỳnh quang của các đỉnh cũng giảm dần, bức xạ D1 dịch về phía bước sóng dài và hầu như bị dập tắt khi nhiệt độ nung mẫu là 400^0C. Tuy

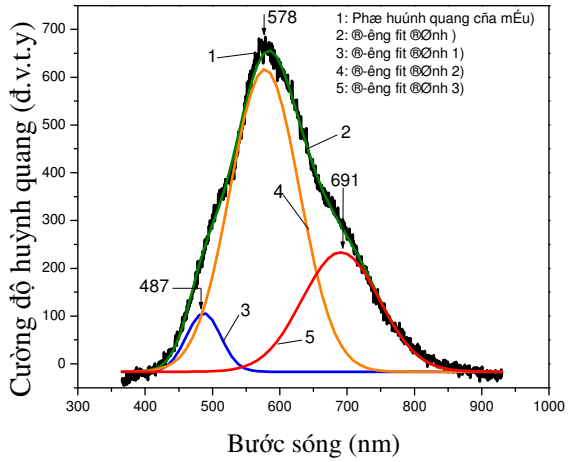
nhiên ta thấy đỉnh huỳnh quang D2 dịch về bước sóng ngắn khi nhiệt độ nung mẫu tăng.

Việc tách đỉnh huỳnh quang của hệ mẫu này bằng phương pháp Gaussian ta thu được số liệu về cường độ đỉnh huỳnh quang tương đối như trong bảng 4 .

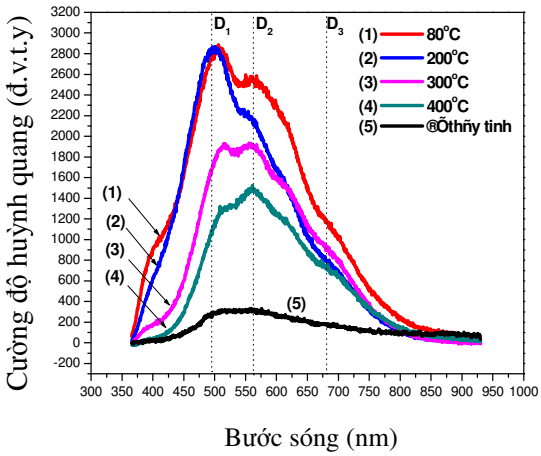
Bảng 4. Bảng so sánh cường độ huỳnh quang của hệ mẫu ZnS:Mn_9%, pH=5 xử lý ở các nhiệt độ khác nhau.

Nhiệt độ (^{0}C)	D_1(xanh)		D_2(Cam)		D_3(đỏ)		$\frac{I_x}{I_c}$
	λ (nm)	I	λ (nm)	I	λ (nm)	I	
80	470	20890	589	6651	660	10302	3,14
200	491	14620	585	5198	676	7241	2,81
300	492	171	572	436	646	363	0,39
400	486	18	582	193	658	92	0,09

Từ hình 6 và bảng 4 có thê thấy rằng: Khi nhiệt độ xử lý mẫu tăng lên thì cường độ đỉnh huỳnh quang của các đỉnh cũng giảm dần, bức xạ ứng với bước sóng xanh lam dịch về phía bước sóng dài và hầu như bị dập tắt khi nhiệt độ nung mẫu là 400^{0}C, bức xạ ứng với bước sóng da cam dịch về phía sóng ngắn. Điều này có thể dự đoán nguyên nhân là do khi nhiệt độ xử lý mẫu tăng lên, bên cạnh việc bề rộng vùng cấm hẹp lại, đồng thời trong nền bán dẫn chủ xuất hiện nhiều pha ZnO. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích Ronghen cho các mẫu nung ở nhiệt độ cao trên 300^{0}C.



Hình 7. Đường fit đỉnh của mẫu ZnS:Mn_9% với pH=5 xử lý ở 300^{0}C



Hình 8. Phổ huỳnh quang của mẫu màng ZnS:Mn_9% với pH=5 xử lý ở các nhiệt độ khác nhau với bước sóng kích thích 325 nm và thời gian lấy tín hiệu là 10 ms

Các phổ PL của các mẫu ủ 300^{0}C và 400^{0}C được làm khớp bằng phương pháp Gaussian như trong hình 7 thể hiện sự chồng chất của các vạch 487 nm, 578 nm và 691 nm.

3.2. Các mẫu màng ZnS:Mn_9% với pH=5

Bảng 5. Độ rộng vùng cấm của mẫu màng ZnS:Mn_9%, pH=5 nung ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ nung (^{o}C)	80	150	250	350
E_g(eV)	~3,79	~3,30	~2,89	~2,82

Hình 8 là phổ PL của mẫu màng tinh thể nano ZnS:Mn_9% với pH=5 chế tạo bằng phương pháp quay phủ. Kết quả cho thấy đối với mẫu xử lý ở nhiệt độ 80^{0}C, huỳnh quang của mẫu khá mạnh trong vùng ánh sáng nhìn thấy và xuất hiện ba đỉnh D_1, D_2, D_3. Giống với kết quả mẫu bột ở trên, đỉnh D_1 dịch chuyển về bước sóng dài còn đỉnh D_2 dịch chuyển về bước sóng ngắn hơn.

Hình 8 còn cho thấy có sự dịch nhỏ của các đỉnh về phía bước sóng ánh sáng đỏ. Cường độ tương đối của đỉnh D_3 (đỏ) cũng giảm khi nhiệt độ xử lý mẫu tăng lên. Chúng tôi dự đoán nguyên nhân xuất hiện đỉnh D_3 là do sự tương tác giữa các ion tạp chất với mạng tinh thể với nhau cũng như giữa các ion tạp chất, cùng với sự sai hỏng mạng, nút khuyết (do mạng không hoàn hảo) nên sẽ hình thành nên nhiều mức năng lượng nằm gần nhau trong vùng cấm. Khi nhiệt độ xử lý mẫu tăng lên, cấu trúc mạng tinh thể được dần ổn định và các mức năng lượng nằm trong dãi cấm mất dần, vì thế cường độ đỉnh huỳnh quang tương ứng (D_1, D_3) giảm dần và sẽ bị dập tắt khi nhiệt độ xử lý mẫu tương đối cao.

* *Kết quả khảo sát phổ hấp thụ*

Sự thay đổi của $(Ah\nu)^2$ vào năng lượng $(h\nu)$ đối với các màng mỏng ZnS:Mn_12% (pH=5) xử lý ở các nhiệt độ khác nhau được biểu diễn trên hình 9.

Các giá trị của bề rộng dải cấm thẳng được xác định bằng cách ngoại suy đường thẳng cắt trục năng lượng ($h\nu$)78. Các giá trị của bề rộng vùng cấm (E_g) đã tính từ đồ thị ngoại suy tuyến tính này được cho trong bảng 5:

Điều này cho thấy độ rộng vùng cấm giảm khi nhiệt độ xử lý mẫu tăng lên. Đối với mẫu màng xử lý nhiệt ở 80^0C, độ rộng vùng cấm là 3,79 (eV) giá trị này lớn hơn giá trị độ rộng vùng cấm của mẫu khối.

4. Kết luận

Bằng phương pháp hóa ướt, chúng tôi đã chế tạo thành công hệ mẫu bột *ZnS:Mn_12% (pH=3,6);* ZnS:Mn_9% (pH=5) và chế tạo mẫu màng ZnS:Mn_9% (pH=5) bằng phương pháp quay phủ. Hệ mẫu bột ZnS:Mn_12% (pH=3,6) và ZnS:Mn_9% (pH=5) có cấu trúc lập phương giả kẽm khi mẫu được xử lý nhiệt đến 350^0C và 400^0C. Tuy nhiên, đối với hệ mẫu bột ZnS:Mn_9%, pH=5, khi nhiệt độ ủ mẫu 300^0C trở lên có xuất hiện cấu trúc của kẽm oxit (ZnO). Kết quả cho thấy với pH thấp (pH=3,6) chất lượng mẫu chế tạo được tốt hơn, khi nhiệt độ xử lý mẫu tăng lên thì kích thước hạt tinh thể của mẫu tăng, kích thước hạt trung bình từ 2,5 đến 5 nm, đồng thời bề rộng vùng cấm giảm trong khoảng từ 3,8 đến 2,8 (eV). Phổ huỳnh quang đo ở nhiệt độ phòng cho thấy các mẫu ZnS:Mn có cường độ huỳnh quang mạnh trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Cường độ của các đỉnh huỳnh quang này giảm mạnh khi nhiệt độ xử lý mẫu tăng lên, đặc biệt là bức xạ xanh lam hoàn toàn bị dập tắt khi nhiệt độ ủ mẫu là 350-400^0C. Như vậy tùy vào mục đích sử dụng của vật liệu ZnS:Mn mà ta có thể chọn nhiệt độ xử lý mẫu cho phù hợp.

***Lời cảm ơn**: Bài báo này được hoàn thành với sự giúp đỡ về tài chính của đề tài cấp Bộ Khoa học và Công nghệ số 17TC-08-12*

Tài liệu tham khảo

1. Balram Tripathi, Y.K. Vijay, Sanjay Wate, F. Singh, D.K. Avasthy, *Solid-State Electronics* 51(2007) 81-84.
2. Benedikt Steitz, Yvonne Axmann, Heinrich Hofmann, Alke Petri-Fink, Journal of Luminescence 128 (2008) 92-98.
3. ChuanweiCheng , Guoyue Xu , Haiqian Zhang, Jieming Cao, Peipei Jiao, Xiaoxia Wang, MaterialsLetters 60 (2006) 3561–3564.
4. Jin Mu, Danying Gu, Zhinzhen Xu, Materials research Bulletin 40 (2005) 2198-2204.
5. Mustafa Öztas, Metin Bedir, A. Necmeddin Yazici, E. Vural Kafadar, Hüseyin Toktamis, Physica B 381 (2006) 40-46.
6. Nguyen Minh Thuy, Do Thi Sam, Tran Minh Thi and Nguyen The Khoi, Journal of Nonlinear Optical Physics & materials Vol.17, No. 2(2008) 1-8.
7. Poulomi Roy, Jyoti R. Ota, Suneel Kumar Srivastava, Thin solid Films 515 (2006) 1912-1917.
8. R.Maity, U.N. Maiti, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, Physica E33(2006)104–109.