

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ - ĐỊA CHẤT**



**BÁO CÁO HỌC THUẬT**  
**NĂM HỌC 2022 – 2023**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO ZnO PHỦ Ag**

**Người báo cáo: Trần Thị Hà**

**Đơn vị: Bộ môn Vật lý, Khoa Khoa học Cơ bản**

**Hà Nội, 12/ 2022**

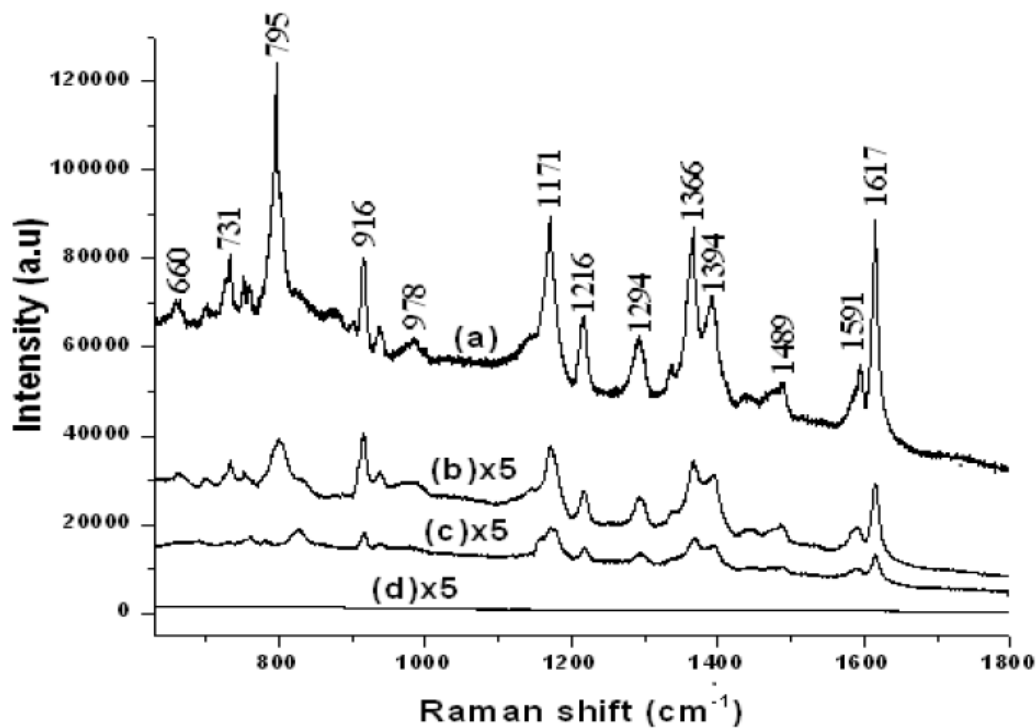
## MỤC LỤC

<b>1. Mở đầu .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Thực nghiệm.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Kỹ thuật phún xạ .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2. Các bước chế tạo.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2.1.1. Hạt nano Ag trên đế trước ủ.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2.1.2. Hạt nano Ag trên đế phẳng sau ủ.....</b>	<b>5</b>
<b>3. Nghiên cứu phủ kim loại lên các cấu trúc nano bán dẫn ZnO đã chế tạo</b>	<b>5</b>
<b>4. Kết luận:.....</b>	<b>7</b>
<b>Tài liệu tham khảo: .....</b>	<b>8</b>

## 1. Mở đầu

Gần đây, dây nano silicon đính các hạt nano kim loại như Ag, Au đã được phát triển làm các đế SERS hiệu suất cao với khả năng tái lặp lại tốt, do các hạt nano kim loại được đính chặt chẽ trên dây nano silicon, ngăn chặn sự kết hợp ngẫu nhiên của các hạt nano [1,2]. Do đó, các đế SERS dựa trên cấu trúc dây nano silicon đã được sử dụng cho các ứng dụng cảm biến trên phạm vi rộng. Gần đây các nghiên cứu tiếp tục chỉ ra rằng đế dựa trên cấu trúc các dây nano silicon rất thuận lợi trong việc tăng cường rõ rệt các tín hiệu SERS vì một lượng lớn các điểm tăng cường được tạo ra trên các đế SERS trên cơ sở dây nano như vậy.

Dựa vào kết quả được trình bày trong hình 1 có thể thấy rằng các tín hiệu SERS từ mẫu dây nano silicon được phủ hạt nano Ag mạnh hơn nhiều so với mẫu từ silicon xốp phủ hạt nano Ag (phổ (b)) hay mẫu silicon phẳng phủ Ag (phổ (c)). Với việc sử dụng đế dây nano silicon, mật độ hạt nano Ag được đính trên dây cao hơn nhiều so với trên một đơn vị diện tích của đế silicon xốp hay đế phẳng [3], do đó tín hiệu Raman được tăng lên nhiều lần. Thực tế cho thấy hạt nano Ag bám rất chặt vào dây nano silicon, chúng không rơi ra ngay cả khi bị rung siêu âm. Nhờ đó mà đế dây nano silicon được phủ hạt nano Ag rất bền theo thời gian, các đặc tính của đế không thay đổi ngay cả khi nó được tiếp xúc với không khí trong vài tháng. Nhờ những ưu điểm của cấu trúc dây nano 1D trong việc tăng cường tín hiệu Raman, tôi đã chế tạo đế dây nano ZnO phủ Ag làm đối tượng nghiên cứu trong báo cáo này.



**Hình 1.** Phổ Raman của Malachite green với các đế khác nhau: (a) dây nano silicon phủ hạt nano Ag, (b) silicon xốp phủ hạt nano Ag, (c) silicon phẳng phủ Ag, (d) dây nano silicon [2]

Cấu trúc ZnO/Ag dùng trong nghiên cứu là cấu trúc các thanh nano ZnO được phủ lên các đám hạt nano Ag bằng phương pháp phun xạ. Các thanh nano ZnO được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp hiệu ứng pin điện hóa Galvanic. Các đám hạt Ag được phủ lên thanh nano ZnO bằng kỹ thuật phun xạ với mục đích tạo nên nhiều điểm cộng hưởng plasmon bề mặt, bởi tỉ lệ diện tích bề mặt trên thể tích của các thanh nano lớn hơn nhiều của mặt phẳng nên số lượng điểm cộng hưởng sẽ nhiều hơn so với khi tạo các đám hạt trên mặt phẳng.

Định hướng nghiên cứu là chế tạo đế SERS có khả năng tái sử dụng, cấu trúc ZnO/Ag được phát triển hướng tới kết hợp tính chất ưu việt của hai vật liệu ZnO cùng với Ag: Ag với tính chất cộng hưởng plasmon khi ở dạng các đám hạt nano, ZnO với tính chất quang xúc tác để tẩy các chất hấp thụ giúp để tái sử dụng. Vật liệu tổng hợp ZnO/Ag được chế tạo thành để tăng cường Raman độ

nhạy cao cùng khả năng tái sử dụng. Hơn nữa, việc chuyển tiếp của bán dẫn – kim loại, ZnO/Ag, khiến nâng cao hiệu quả quá trình quang xúc tác. Tại vùng chuyển tiếp, điện tử trong ZnO từ vùng hóa trị được kích thích lên vùng dẫn, một phần dịch chuyển sang kim loại Ag. Sự chuyển dịch này làm giảm tỉ lệ tái hợp điện tử - lỗ trống trong chất bán dẫn, khiến thời gian sống của lỗ trống cũng như điện tử lớn hơn, làm tăng khả năng phản ứng, tạo ra các nhóm OH<sup>-</sup>, quá trình quang xúc tác trở nên hiệu quả hơn. Cấu trúc ZnO/Ag ngoài là một đế SERS tốt còn có khả năng tái sử dụng hiệu quả.

## Thực nghiệm

### 1.1. Kỹ thuật phún xạ

Phún xạ là một trong những phương pháp lắng đọng hơi vật lý, dùng để chế tạo màng mỏng. Các chùm nguyên tử, phân tử khí được tạo ra bằng sự bắn phá của chùm ion phân tử khí lên bề mặt bia vật liệu lắng đọng trên mặt đế. Các ion phân tử khí được gia tốc trong điện trường cao va chạm với các phân tử khí và ion hóa các nguyên tử khí tạo thành plasma. Trong khóa luận này, thiết bị được sử dụng là hệ phún xạ một chiều.



*Hình 2. Ảnh thiết bị phun xạ JEOL JFC – 1200, khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học Tự nhiên*

## 1.2. Các bước chế tạo

### 1.2.1.1. Hạt nano Ag trên đế trước ủ

Bước 1: Làm sạch đế bằng acetone (99%), cồn (99%), nước cất 2 lần.

Bước 2: Phun xạ Ag với các thời gian phun xạ khác nhau: 10 giây, 20 giây, 30 giây, 40 giây.

### 1.2.1.2. Hạt nano Ag trên đế phẳng sau ủ

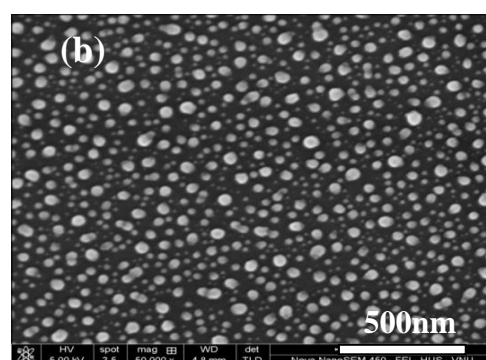
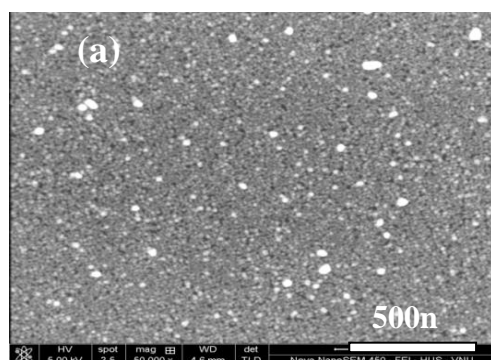
Bước 1: Làm sạch đế bằng acetone (99%), cồn (99%), nước cất 2 lần.

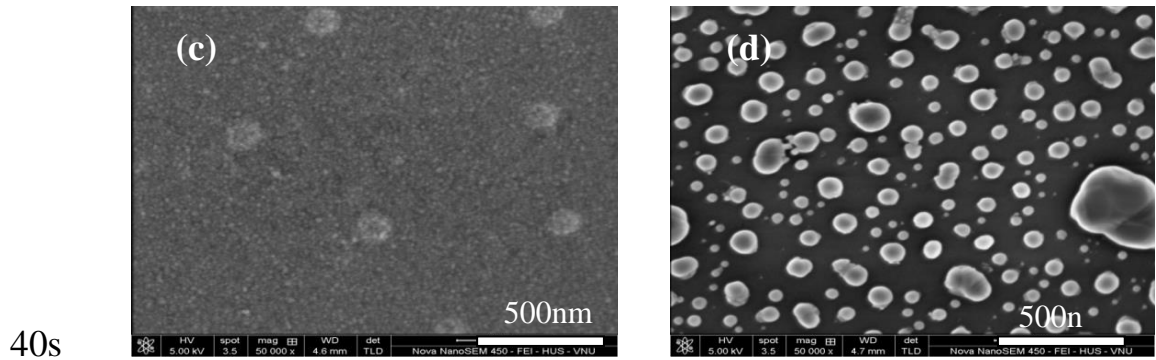
Bước 2: Phun xạ Ag với các thời gian phun khác nhau: 10 giây, 20 giây, 30 giây, 40 giây, dòng 30mA.

Bước 3: Nung đế ở 300<sup>0</sup>C và giữ trong 2 giờ.

## 2. Nghiên cứu phủ kim loại lên các cấu trúc nano bán dẫn ZnO đã chế tạo

10s



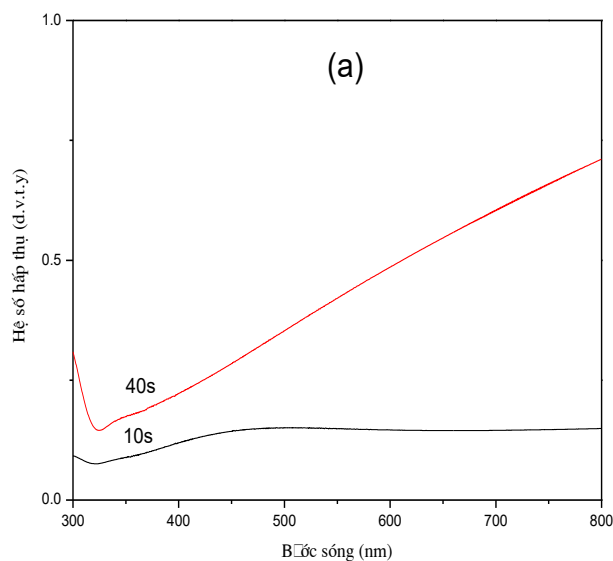


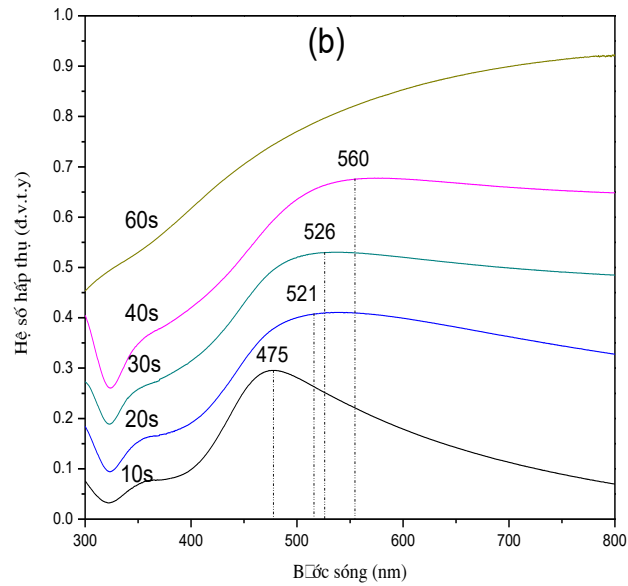
Đế phủ Ag

Đế phủ Ag, ủ  $300^{\circ}\text{C}$ , 2 giờ

**Hình 3.** Ảnh SEM đế phủ Ag: (a) 10s, (b) 40s và đế phủ Ag ủ  $300^{\circ}\text{C}$ , 2 giờ: (c) 10s, (d) 40s

Hình 3a, b là ảnh SEM khi phun xạ Ag lên đế với các thời gian phun khác nhau 10s, 40s. Ảnh SEM cho thấy bề mặt đế phẳng, mịn. Hình 3c, d là ảnh SEM của đế được phun xạ Ag ở 10s, 40s, sau đó ủ nhiệt ở  $300^{\circ}\text{C}$  trong 2 giờ. Hình ảnh thể hiện sự kết đám của lớp Ag tạo thành các hạt nano Ag có kích thước tương đối đồng đều nhau, với mật độ cao. Khi phun Ag với thời gian phun 10s kích thước hạt nano Ag nhỏ hơn, khoảng 60 – 70nm, mật độ dày đặc hơn khi phun trong thời gian 40s với kích thước hạt vào khoảng 90 – 130nm.





**Hình 4.** Phổ hấp thụ truyền qua của đế phún Ag: a) trước khi ủ b) sau khi ủ  $300^{\circ}\text{C}$ , 2 giờ

So sánh phổ hấp thụ truyền qua của đế phún Ag trước và sau khi ủ ta thấy sau khi ủ xuất hiện đỉnh plasmon của Ag, chứng tỏ có các hạt nano Ag trên bề mặt đế. Kết quả này phù hợp với ảnh SEM đã trình bày ở trên. Dựa vào ảnh SEM và kết quả UV-VIS nhận thấy đế phún Ag với thời gian phún 40s đem lại kết quả tốt nhất do bước sóng 560nm gần bước sóng kích thích (633nm) nhất xuất hiện hiện tượng cộng hưởng dẫn đến cộng hưởng Raman. Đây có thể coi là thời gian phún phù hợp nhất với mục đích chế tạo để tăng cường Raman.

#### 4. Kết luận:

Bằng cách kết hợp các quá trình lý hóa, tôi đã chế tạo được cấu trúc nano ZnO phủ kim loại Ag. Ảnh hưởng của một số điều kiện chế tạo lên tính chất của



sản phẩm đã được nghiên cứu để tìm ra điều kiện phù hợp nhằm thu được các cấu trúc có chất lượng tốt có thể ứng dụng vào các mục đích tiếp theo của học thuật.

**Tài liệu tham khảo:**

1. Chen J, Martensson T, Dick K A, Deppert K, Xu H Q, Samuelson L and Xu H (2008), “Surface-enhanced Raman scattering of rhodamine 6G on nanowire arrays decorated with gold nanoparticles”, *Nanotechnology*.
2. He Y, Su S, Xu T, Zhong Y, Zapfen J A, Li J, Fan C and Lee ST (2011), “Silicon-based reproducible and active surface-enhanced Raman scattering substrates for sensitive, specific, and multiplex DNA detection”, *Nano Today*.
3. Xiang-Bai C., (2011), “Assignment of the Raman Modes of VO<sub>2</sub> in the Monoclinic Insulating Phase”, *Korean Physical Society*, 58, 10.