



ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ PHA TẠP VÀ NHIỆT ĐỘ LÊN TÍNH CHẤT QUANG CỦA NANOCOMPOSITE $\text{SiO}_2 - \text{ZnO}$ PHA TẠP VỚI ION Eu^{3+}

Lê Thị Thu Hiền^{1,2}, Phạm Sơn Tùng¹, Trần Ngọc Khiêm¹, Nguyễn Đức Chiến^{1,2}

¹ Viện Đào Tạo Quốc Tế Về Khoa Học Vật Liệu (ITIMS)
² Viện Vật lý kỹ thuật - Trường Đại Học Bách khoa Hà Nội

Ngày nhận: 26/1/2016

Ngày xét duyệt: 10/3/2016

Tóm tắt:

Màng nanocomposite $\text{SiO}_2 - \text{ZnO}$ pha tạp Eu^{3+} được chế tạo bằng phương pháp solgel và kỹ thuật quay phủ với lượng ZnO thay đổi từ 5 tới 25% mol. Cấu trúc và hình thái của màng được khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Từ phổ nhiễu xạ tia X và ảnh SEM ta có thể thấy được các nano tinh thể ZnO đã được tạo ra trong mạng SiO_2 với kích thước từ 3 - 5 nm. Tính chất quang của màng được phân tích bằng phổ huỳnh quang và phổ kích thích huỳnh quang. Từ phổ huỳnh quang có thể quan sát thấy một đỉnh phát xạ mạnh tại bước sóng 613 nm tương ứng với dịch chuyển $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ của Eu^{3+} , cường độ đỉnh này tăng lên khi hàm lượng ZnO trong mẫu tăng và đạt cực đại khi lượng ZnO trong mẫu đạt 15% mol. Từ phổ kích thích huỳnh quang có thể xác định một vùng phổ có đỉnh ở 268 nm, đỉnh này tương ứng với sự hấp thụ dịch chuyển vùng - vùng của nano ZnO, từ đó có thể xác định có sự truyền năng lượng từ các nano ZnO sang ion các Eu^{3+} làm cường độ phát xạ của các ion Eu^{3+} tăng lên.

Từ khóa: Cấu trúc, nanocomposite $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$, Eu^{3+} , phổ huỳnh quang, truyền năng lượng.

Giới thiệu

Trong những năm gần đây, vật liệu nanocomposite SiO_2 pha tạp với các nguyên tố đất hiếm đã được chứng tỏ là một vật liệu tiềm năng với hiệu suất huỳnh quang cao có thể ứng dụng trong nhiều loại thiết bị [1-3]. SiO_2 được xem như một mạng nền tốt cho các ion đất hiếm bởi sự trong suốt, sự đa dạng về cấu trúc và sự dễ dàng chế tạo của nó, đặc biệt là trong các thiết bị quang [4]. Tuy nhiên, do các dịch chuyển trong lớp 4f bị cấm nên các ion đất hiếm có tiết diện hấp thụ nhỏ trong mạng nền SiO_2 , điều này dẫn đến hiệu suất huỳnh quang thấp. Việc pha tạp các tinh thể bán dẫn với tiết diện hấp thụ lớn là một cách hiệu quả để làm tăng cường độ huỳnh quang của các ion đất hiếm.

ZnO là vật liệu bán dẫn II-VI vùng cấm thẳng ($E_g \sim 3.37$ eV) với năng lượng liên kết exciton lớn (khoảng 60 meV) được chú ý bởi tính chất quang, điện, từ thú vị của nó cộng với sự thân thiện với môi trường và giá thành rẻ [5]. Các tính chất quang của tinh thể nano ZnO pha tạp với các loại ion đất hiếm đã được nghiên cứu [6-9]; những nghiên cứu đó chỉ ra rằng sự truyền năng lượng từ ZnO sang các ion đất hiếm có thể xảy ra khi quá trình tổng hợp vật liệu được thiết kế và kiểm soát tốt.

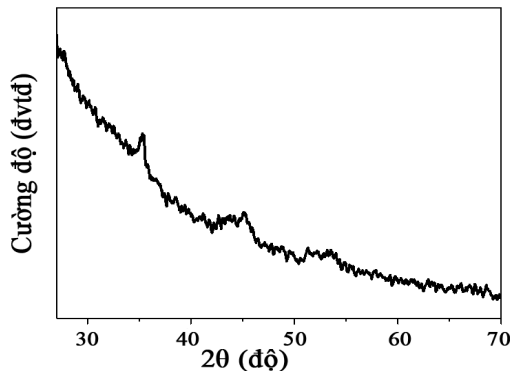
Trong báo cáo này, chúng tôi báo cáo về quy trình chế tạo màng nanocomposite $\text{SiO}_2 - \text{ZnO}$ pha tạp ion Eu^{3+} . Tính chất quang của các màng nanocomposite $\text{SiO}_2 - \text{ZnO}$ pha tạp ion Eu^{3+} được khảo sát theo sự thay đổi hàm lượng ZnO và nhiệt độ ủ. Sự truyền năng lượng từ ZnO sang các ion Eu^{3+} cũng đã được quan sát.

Thực nghiệm

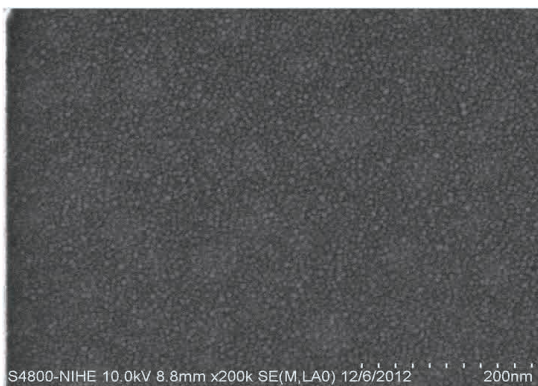
Màng nanocomposite $\text{SiO}_2 - \text{ZnO}$ pha tạp 0.5% Eu^{3+} với hàm lượng ZnO thay đổi từ 5% đến 25% đã được chế tạo bằng phương pháp sol-gel và quá trình quay phủ. Dung dịch ban đầu thu được bằng cách trộn tetraethylorthosilicate (TEOS), etanol (EtOH), nước khử ion hòa với axit clohidric (HCl) làm xúc tác. Tỷ lệ TEOS:EtOH:H₂O là 1:32:3. Để dung dịch thủy phân ở khoảng 70°C trong 1 giờ. Dung dịch được đưa về nhiệt độ phòng sau đó cho $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và tiếp tục quay trong khoảng 1 giờ sau đó cho $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ hòa với etanol vào hỗn hợp dung dịch. Tỷ lệ mol giữa SiO_2 và ZnO được thay đổi lần lượt là 95:5, 90:10, 85:15, 80:20 và 75:25, còn tỷ lệ mol $\text{Eu}^{3+}/[\text{xZnO} - (100 - \text{x})\text{SiO}_2]$ ($\text{x} = 5, 10, 15, 20, 25$) là 0.5%. Dung dịch cuối cùng được để khuấy ở nhiệt độ phòng trong 17 giờ. Sol thu được được quay phủ với tốc độ 2000 vòng/phút trong 30s. Mỗi lớp được xử lý nhiệt trong không khí tại 900°C trong vòng 1 phút trước khi quay lớp tiếp theo. Các màng khi đã được 50 lớp phủ được xử lý nhiệt lần cuối trong không khí cũng ở 900°C trong 1 giờ, ta thu được các màng có không nứt gãy và có độ đồng đều cao. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu chế tạo được đo bởi hệ XRD D8000 với nguồn phát xạ là Cu K_α tại khoa hóa trường đại học Khoa Học Tự Nhiên. Hình thái của các màng được nghiên cứu bằng kính hiển vi quét phát xạ trường (FE-SEM, Hitachi S-4800) tại viện Vệ Sinh Dịch Tễ Trung Ương. Phổ huỳnh quang (PL) và kích thích huỳnh quang (PLE) được đo ở nhiệt độ phòng bằng máy quang phổ Horiba NANO LOG.

Kết quả và thảo luận

Hình 1 là ảnh nhiễu xạ tia X của mẫu $85\text{SiO}_2\text{-}15\text{ZnO}$ pha tạp 0.5 % mol Eu^{3+} , từ Hình 1 ta có thể quan sát thấy các đỉnh tại 2θ bằng 35.3° và 45.24° tương ứng với các mặt (101) và (102) của tinh thể wurtzite ZnO. Hình vẽ cũng cho thấy các đỉnh nhiễu xạ tương đối rộng và có cường độ yếu từ đó có thể xác định các hạt nano ZnO xuất hiện trong mạng nền SiO_2 với kích thước rất nhỏ. Để có thêm thông tin về kích thước hạt và hình thái bề mặt của màng chúng tôi tiến hành chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Ảnh SEM của vật liệu màng nanocomposite $85\text{SiO}_2\text{-}15\text{ZnO}$ pha tạp 0.5% Eu^{3+} được trình bày trên Hình 2. Từ Hình 2 ta có thể quan sát thấy kích thước hạt ZnO trong màng rất đồng đều và có kích thước 3-5 nm. Từ kết quả đo phổ nhiễu xạ tia X và ảnh hiển vi điện tử quét có thể khẳng định đã chế tạo thành công màng nanocomposite $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ pha tạp Eu^{3+} trên đế SiO_2/Si với nền SiO_2 có chứa các nano tinh thể ZnO.



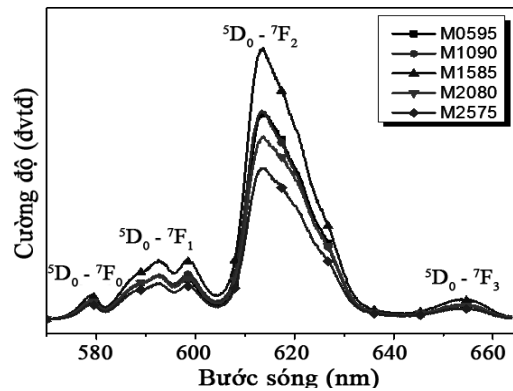
Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu $85\text{SiO}_2\text{-}15\text{ZnO}$ pha tạp 0.5 % mol Eu^{3+} được xử lý nhiệt ở 900°C trong 1 giờ



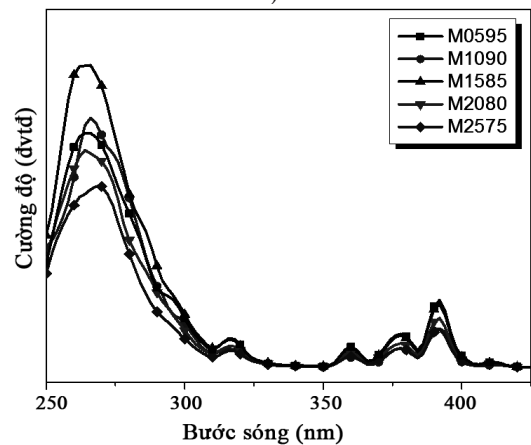
Hình 2. Ảnh FESEM của mẫu $85\text{SiO}_2\text{-}15\text{ZnO}$ pha tạp 0.5% mol Eu^{3+} được xử lý nhiệt ở 900°C trong 1 giờ

Để nghiên cứu sự ảnh hưởng của hàm lượng ZnO lên tính chất huỳnh quang của vật liệu chúng tôi tiến hành đo phổ huỳnh quang của các mẫu đã

được chế tạo. Trên Hình 3a là phổ phát xạ huỳnh quang của các mẫu được chế tạo với cùng điều kiện công nghệ, cùng pha tạp với 0.5% Eu^{3+} , được xử lý nhiệt ở 900°C nhưng hàm lượng ZnO thay đổi từ 5 tới 25% mol được kích thích ở bước sóng 268 nm. Từ phổ huỳnh quang trên Hình 3a ta thấy một đỉnh phát xạ mạnh ở bước sóng 613 nm đỉnh này đặc trưng cho chuyển mức từ trạng thái $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ của Eu^{3+} . Cường độ huỳnh quang của đỉnh này tăng lên khi hàm lượng ZnO trong mẫu tăng lên và đạt giá trị cực đại khi hàm lượng ZnO là 15 % mol. Ngoài ra ta còn quan sát thấy các đỉnh phát xạ khác đặc trưng của các ion Eu^{3+} do các dịch chuyển $4f - 4f$ từ trạng thái kích thích $^5\text{D}_0$ về $^7\text{F}_j$ ($J = 0, 1, 3$). Từ phổ huỳnh quang trên Hình 3a chúng ta cũng quan sát thấy vùng phổ đặc trưng cho chuyển mức $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ bị tách thành 3 đỉnh nhỏ lần lượt ở các vị trí 588, 593 và 598 nm. Chuyển mức $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ được cho là chuyển mức lưỡng cực từ và phụ thuộc nhiều vào trường tinh thể xung quanh các tâm phát huỳnh quang hay nói cách khác phụ thuộc rất nhiều vào vị trí các tâm phát quang trong mạng nền. Từ việc quan sát thấy sự mở rộng vạch phổ tạo thành 3 đỉnh riêng biệt có thể nhận xét các ion Eu^{3+} có thể nằm ở ít nhất 3 vị trí khác nhau trong mạng nền.



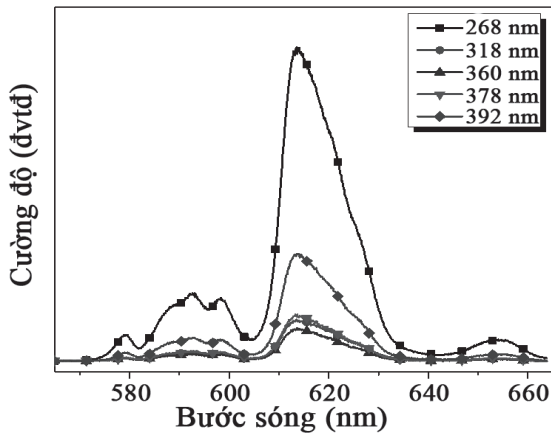
a)



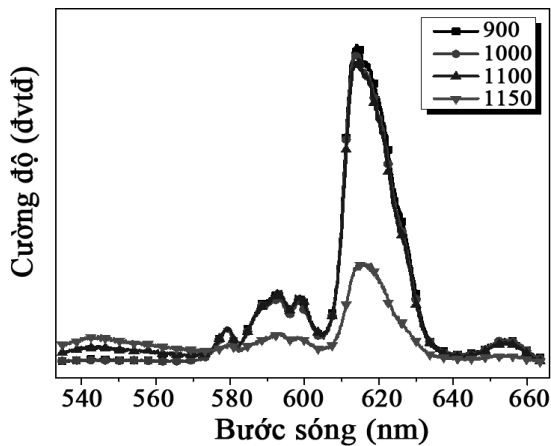
b)

Hình 3. a) Phổ huỳnh quang và b) kích thích huỳnh

quang của các màng nanocomposite ZnO – SiO₂: 0,5% mol Eu³⁺ với các hàm lượng ZnO khác nhau M0595 (5% ZnO), M1090(10% ZnO), M1585(15% ZnO), M2080(20% ZnO), M2575(25% ZnO)



Hình 4. Phổ huỳnh quang của mẫu 85SiO₂-15ZnO:0.5%Eu³⁺ được đo với các bước sóng kích thích khác nhau



Hình 5. Phổ huỳnh quang của các mẫu 85SiO₂-15ZnO:0.5% Eu³⁺ với các nhiệt độ ủ khác nhau

Để hiểu thêm về sự truyền năng lượng từ ZnO sang các ion Eu³⁺, phổ kích thích huỳnh quang của các mẫu màng nanocomposite SiO₂ – ZnO: Eu³⁺ phát xạ tại 613 nm (ứng với chuyển mức chiếm ưu thế ⁵D₀ – ⁷F₂ của các ion Eu³⁺) được đo với các bước sóng kích thích từ 250 tới 450 nm (Hình 3b). Từ phổ kích thích huỳnh quang của các mẫu ta có thể thấy được các đỉnh tại 318, 360, 378 và 392 nm, các đỉnh này lần lượt tương ứng với các dịch chuyển hấp thụ từ ⁷F₀ – ⁵H₄, ⁷F₀ – ⁵D₄, ⁷F₀ – ⁵G₄ và ⁷F₀ – ⁵L₆ từ trạng thái cơ bản lên các trạng thái kích thích tương ứng của ion Eu³⁺, và các đỉnh này gần như không đổi với các mẫu có hàm lượng ZnO khác nhau. Từ phổ kích thích huỳnh quang trên Hình 3b ta cũng quan sát thấy một vùng phổ rộng có cường độ mạnh có

đỉnh ở 268 nm đối với tất cả các mẫu, đỉnh phổ này hầu như không có sự dịch chuyển khi lượng ZnO thay đổi. Đặc biệt là vùng phổ này không tương ứng với dịch chuyển nào của ion Eu³⁺ nhưng nó trùng với sự hấp thụ dịch chuyển điện tử vùng-vùng trong nano ZnO, điều này hoàn toàn phù hợp với nghiên cứu của Lubomir Spanhel về phổ hấp thụ của các nanocolloids ZnO [10]. Từ kết quả thu được trên phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang có thể khẳng định có sự truyền năng lượng từ các nano tinh thể bán dẫn ZnO sang các ion Eu³⁺. Sự truyền năng lượng này làm cường độ phát xạ huỳnh quang của Eu³⁺ ở bước sóng 613 nm tăng lên rõ rệt, kết quả này hoàn toàn phù hợp với ý tưởng của chúng tôi khi đặt ra vấn đề nghiên cứu chế tạo vật liệu đồng pha tạp nano ZnO nhằm tăng cường hiệu suất phát quang cho các ion Eu³⁺. Hình 4 mô tả phổ huỳnh quang của mẫu 85SiO₂ – 15ZnO:0.5%Eu³⁺ khi kích thích ở các bước sóng khác nhau, ta có thể thấy được một cách rõ ràng hơn sự tăng cường huỳnh quang của các ion Eu³⁺ khi ta kích thích thông qua ZnO ở bước sóng 268nm.

Để nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ ủ lên tính chất huỳnh quang của vật liệu chúng tôi tiến hành đo phổ huỳnh quang của 4 mẫu được xử lý nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau từ 900 tới 1150°C. Từ phổ huỳnh quang trên Hình 5 chúng ta thấy khi nhiệt độ ủ thay đổi từ 900 tới 1100°C cường độ huỳnh quang ở bước sóng 613 nm hầu như không thay đổi, điều đó có nghĩa là khi chúng ta xử lý nhiệt ở 900 °C trong vòng 1 giờ thì cấu trúc của mẫu đã ổn định, không còn các sai hỏng và các nhóm OH như các mẫu xử lý ở nhiệt độ thấp. Nhưng khi nhiệt độ ủ tăng lên đến 1150°C thì cường độ huỳnh quang giảm đi một cách rõ rệt, đây là một kết quả tương đối khác biệt đối với vật liệu thủy tinh silica pha tạp Eu³⁺ thông thường. Trong trường hợp này chúng tôi cho rằng khi tăng nhiệt độ thì khoảng cách giữa các Eu-Eu và Eu-ZnO sẽ giảm dần, huỳnh quang của các ion Eu³⁺ chỉ tốt khi các ion Eu và ZnO cách nhau một khoảng cách nhất định nào đó, do đó khi khoảng cách của chúng gần nhau quá sẽ dẫn tới giảm hiệu suất truyền năng lượng từ các nano ZnO sang các ion Eu³⁺, sự tương tác Eu – Eu ở khoảng cách gần có thể gây ra hiện tượng dập tắt huỳnh quang.

Kết luận

Chế tạo thành công màng nanocomposite SiO₂-ZnO pha tạp Eu³⁺ bằng phương pháp solgel và kỹ thuật quay phủ, đã quan sát thấy các hạt nano ZnO phân bố đồng đều trong màng và có kích thước từ 3-5 nm. Cường độ huỳnh quang có cường độ mạnh tại bước sóng 613 nm tương ứng với dịch chuyển từ ⁵D₀ → ⁷F₂ thì quan sát được trên tất cả

các mẫu khảo sát. Cường độ huỳnh quang thay đổi khi hàm lượng ZnO trong mẫu thay đổi và mạnh nhất đối với mẫu chứa 15% mol ZnO được xử lý nhiệt ở 900°C trong 1 giờ. Từ phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang có thể khẳng định có sự truyền năng lượng từ các nano ZnO sang các ion Eu^{3+} , cường độ phát xạ của Eu^{3+} ở 613 nm được cải

thiện một cách đáng kể khi trong mẫu có nano ZnO. Cường độ huỳnh quang hầu như không thay đổi khi mẫu được xử lý nhiệt từ 900 tới 1100°C.

Lời cảm ơn. Công trình được hoàn thành với sự tài trợ của đề tài NCCB định hướng ứng dụng, mã số: ĐT.NCCB-ĐHƯĐ.2011-G/01.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Najjar A., Charrier J., Lorrain N., HajiM L., Oueslati, *Applied Physics Letters*, 91, 12 (2007).
- [2]. Li Pan-Lai, Yang Zhi-Ping, Wang Zhi-Jun, Guo Qing-Lin, *Chin. Phys. B*, 17, 3 (2008).
- [3]. Lourenco, M. A., R. M. GwilliamK. P. Homewood, *Applied Physics Letters*, 91, 14 (2007).
- [4]. Oton C. J., LohA W. H., Kenyon J., *Applied Physics Letters*, 89, 3 (2006).
- [5]. Chen Y., Tuan N. T., Segawa Y., Hong j. Ko, Hong T. Yao, *Applied Physics Letters*, 78, 11 (2001).
- [6]. Jia W., MongeF. Fernandez K., *Optical Materials*, 23, 1–2 (2003).
- [7]. Ishizumi, Kanemitsu A.Y., *Applied Physics Letters*, 86, 25 (2005).
- [8]. Gao S., Zhang H., Deng R., Wang X., SunG. Zheng D., *Applied Physics Letters*, 89, 12 (2006).
- [9]. Liu Y., Luo W., LiX R., Chen, *Optics Letters*, 32, 5 (2007).
- [10]. Spanhel L., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 39, 1 (2006).

INFLUENCE OF COMPOSITION, DOPING CONCENTRATION AND ANNEALING TEMPERATURES ON OPTICAL PROPERTIES OF Eu^{3+} -DOPED ZnO-SiO_2 NANOCOMPOSITES

Abstract:

We have studied structure and optical properties of ZnO - SiO₂ nanocomposites doped with Eu³⁺ ions with varied concentrations of ZnO and the annealing temperatures. The thin films containing ZnO - SiO₂ nanocomposites doped Eu³⁺ ions were prepared by sol – gel method and spin-coating process. The structures and morphologies of the thin films are studied by X - ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). SEM images and X - ray diffraction patterns indicate that ZnO nanocrystals were created in SiO₂ matrix with particle size of about 3 - 5 nm. In addition, the emission and excitation spectra were studied. From the analysis of the optical data, we are able to demonstrate that multiple Eu - related optical centers are present in the studied samples. The dominating of ⁵D₀ – ⁷F₂ transition of Eu³⁺ ions at about 613 nm suggests that Eu³⁺ ions mainly take a site with inversion antisymmetry in the ZnO host. Also, the energy transfer from ZnO nanocrystals to Eu³⁺ ions are observed in the excitation spectra with the excitation wavelengths ranging from 250 nm to 450 nm.

Keywords: ZnO-SiO₂ nanocomposite, Eu³⁺ ions, photoluminescence, energy transfer, thermal quenching.