

# NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO ZnO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEN KẾT HỢP QUAY PHỦ ĐA LỚP VÀ Ủ NHIỆT

Nguyễn Hữu Cương<sup>1</sup>, ✉, Phạm Vũ Lộc<sup>1</sup>,  
Nguyễn Đức Dũng<sup>1</sup>, Tạ Quốc Tuấn<sup>1</sup>

**Tóm tắt:** Vật liệu nano đa tinh thể ZnO được chế tạo bằng phương pháp sol-gen kết hợp quay phủ đa lớp và ủ nhiệt ủ nhiệt. Vật liệu được chế tạo là đơn pha tinh thể có cấu trúc lục giác wurtzite, đồng nhất với các hạt đơn tinh thể dạng cầu kích thước 20 – 30 nm. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thử nghiệm chế tạo các mẫu ZnO trong các điều kiện khác nhau (môi trường, nhiệt độ ủ, số lớp, thời gian ủ), khảo sát hình thái hạt và cấu trúc tinh thể thông qua XRD, SEM, tính chất quang được khảo sát thông qua phổ huỳnh quang. Kết quả điều kiện chế tạo tối ưu được đề xuất là ủ trong khí Argon ở 350°C trong 12h. Các mẫu được chế tạo ở điều kiện này giảm bớt nhiều vùng phát xạ huỳnh quang do sai hỏng.

**Từ khóa:** ZnO, sol-gel, SEM, PL, XRD.

## 1. MỞ ĐẦU

Kẽm oxit (ZnO) là chất bán dẫn loại n thuộc bán dẫn nhóm II – VI có bản chất ion nằm ở ranh giới giữa chất bán dẫn cộng hóa trị và ion, có độ rộng vùng cấm khoảng 3,4 eV. Nó có các đặc tính xúc tác điện, điện tử và quang học đầy hứa hẹn. ZnO đã được coi là vật liệu đầy hứa hẹn cho quang điện tử màng mỏng [1], áp điện (piezoelectronic) [2], thiết bị điện tử trong suốt [3], spintronic [4], cảm biến [5] và quang điện [6]. Vật liệu ZnO chế tạo ở kích thước nano xuất hiện nhiều tính chất đặc biệt, ví dụ như có thể thay đổi dạng phổ phát huỳnh quang, hay có thể xuất hiện tính sắt từ. Vì thế việc nghiên cứu và chế tạo vật liệu ZnO kích thước nano có ý nghĩa quan trọng để ứng dụng vật liệu này trong thực tế.

Vật liệu ZnO được chế tạo ở kích thước nano đã được nhiều nhóm quan tâm nghiên cứu và chế tạo theo nhiều phương pháp khác nhau như: quá trình cơ hóa với tiền chất là ZnCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl, ủ ở nhiệt độ 600<sup>0</sup>C trong thời gian 2h được các hạt ZnO có kích thước 21-25nm có cấu trúc hexagonal [7]; Phương tổng hợp dung môi nhiệt, thủy nhiệt và kỹ thuật vi sóng với tiền chất là Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH, thời gian phản ứng từ 10h-48h ở nhiệt độ 120–250 °C được các hạt tinh thể ZnO có cấu trúc

<sup>1</sup> Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

✉ Tác giả liên hệ. Email: nhcfuv@gmail.com

wurtzite kích thước 100nm-20 $\mu$ m [8]; phương pháp sol-gen với tiền chất là  $Zn(CH_3COO)_2$ , axit  $C_2H_2O_4$  và ethanol, điều kiện phản ứng ở 50°C trong 60phút, làm khô gel ở 80°C trong 20h; ủ trong không khí ở 650°C trong 4h được các hạt ZnO đồng nhất có cấu trúc wurtzite [9]; Năm 2018, nhóm nghiên cứu của Marco Laurenti và cộng sự chế tạo vật liệu ZnO bằng phương pháp lắng đọng pha hơi để tạo ra màng xốp ZnO [10]; Gần đây nhất, năm 2020 nhóm của Dominguez và cộng sự chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của màng ZnO bằng phương pháp nhiệt ở 200°C [11].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo vật liệu ZnO bằng phương pháp sol-gen kết hợp với quá trình ủ nhiệt trong các môi trường và nhiệt độ ủ khác nhau cho các mẫu sau khi được quay phủ nhiều lớp trên đế Si. Mục tiêu là tạo ra được các mẫu ZnO kết tinh tốt ít sai hỏng thông qua phép đo phát huỳnh quang của vùng phát do sai hỏng, ở đỉnh 550nm.

## 2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

### 2.1. Thực nghiệm

Hệ vật liệu ZnO được chế tạo bằng phương pháp sol-gen, các tiền chất là Zinc acetate và DEA. Trộn đều các thành phần hóa học theo các tỷ lệ đã chọn trong dung dịch bằng máy khuấy từ trong 5 phút, sau đó dung dịch được đun nóng đồng thời khuấy từ ở nhiệt độ từ 65-70°C trong 3 giờ, tiếp đó dung dịch sol được làm nguội xuống nhiệt độ phòng. Dung dịch được khuấy từ trong 20 giờ để ổn định sol cho phản ứng thủy phân nhiệt xảy ra. Dùng máy quay phủ để tạo ra màng mỏng rồi đưa vào lò nung ủ nhiệt ở nhiệt độ và môi trường ủ thích hợp. Các môi trường khí được chọn để ủ nhiệt là  $O_2$ , không khí và Ar. Nhiệt độ ủ mẫu được chọn từ 350 °C – 500 °C sao cho các chất hữu cơ có thể bị hủy hết. Thời gian ủ nhiệt được chọn trong khoảng từ 1h đến 12h. Bảng 1 tổng hợp các mẫu được chế tạo trong các điều kiện khác nhau. Số lớp quay phủ (tương ứng với độ dày màng) được chọn là 10, 15, 20, 30 lớp.

**Bảng 1:** Bảng tổng hợp các mẫu được chế tạo trong các điều kiện khác nhau

Mẫu	Lớp	Chế độ ủ	Môi trường
M1	10	500°C/1h	Ar
M2	15	500°C/1h	Ar
M3	20	500°C/1h	Ar
M4	15	500°C/1h	Air

M5	20	500°C/1h	Ar,Air
M6	20	500°C/1h	O <sub>2</sub>
M7	10	350°C/12h	Ar
M8	20	350°C/12h	Ar
M9	30	350°C/12h	Ar
M10	10	350°C/12h	O <sub>2</sub>
M11	20	350°C/12h	O <sub>2</sub>
M12	30	350°C/12h	O <sub>2</sub>

Cấu trúc tinh thể và hình thái của hệ vật liệu được nghiên cứu bằng nhiễu xạ tia X (XRD) trên hệ đo Bruker D8 Advance và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên hệ FESEM JEOL-JSM7600F. Tính chất phát quang của hệ được nghiên cứu thông qua phổ huỳnh quang (PL) đo trên hệ đo huỳnh quang phân giải cao HR320.

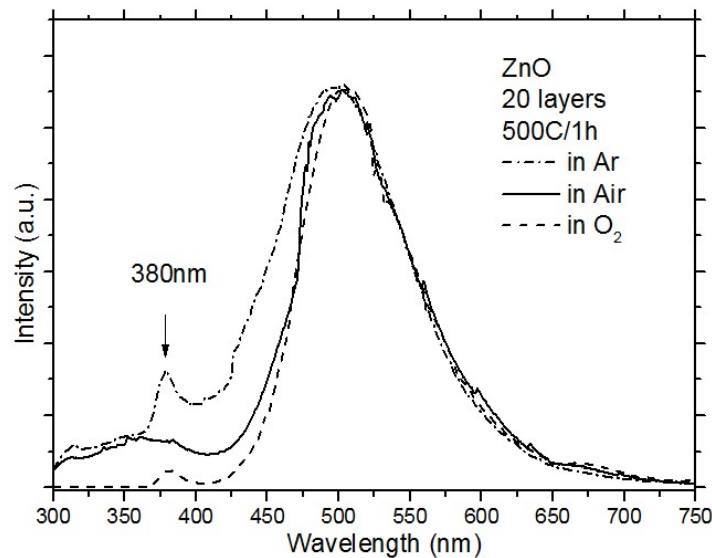
## 2.2. Kết quả và thảo luận

Để xác định được một vật liệu kết tinh tốt (ít sai hỏng trong mạng tinh thể) hay không là điều khá khó khăn. Với vật liệu ZnO dạng các hạt nano đa tinh thể, thông qua phép đo nhiễu xạ tia X, ảnh hiển vi điện tử quét chúng ta có thể thấy mẫu kết tinh đơn pha, hình thái đồng nhất. Tuy nhiên khi nghiên cứu tính chất phát quang, chúng ta có chỉ thu được vùng phổ phát huỳnh quang thuần túy do các chuyển mức liên quan tới các mức sai hỏng tới từ các loại sai hỏng trong ZnO (phổ biến là nút khuyết Oxi). Trong bài này, phép đo phổ huỳnh quang trước tiên được dùng như một chỉ dấu, một phép xác định gián tiếp để xem xét các mẫu đa tinh thể nano ZnO có ít hay nhiều sai hỏng theo chỉ thị quang phổ phát xạ sai hỏng. Các ảnh hưởng của môi trường xử lý nhiệt, nhiệt độ và thời gian ủ lần lượt được khảo sát chi tiết.

### a) Ảnh hưởng của môi trường ủ

Oxy, không khí và Argon là 3 môi trường ủ nhiệt khác nhau được dùng để ủ mẫu tạo ra tinh thể ZnO. Trong hình 1, sau khi vùng phát xạ xanh được chuẩn hóa, chỉ có phổ PL của mẫu ủ trong Argon có đỉnh phát xạ rõ nét ở bước sóng 380nm, đỉnh phát xạ do chuyển mức vùng - vùng. Vùng phát xạ từ bước sóng 450nm đến 650nm tới từ các chuyển mức liên quan tới các mức sai hỏng. Dường như sự kết tinh của ZnO trở nên tốt hơn hoặc các khuyết tật được giảm bớt trong môi trường ủ Argon. Điều này dẫn đến một kết luận rằng

ủ trong Argon tốt hơn so với hai môi trường Oxy và không khí. Ban đầu, mẫu được ủ trong môi trường Oxy hoặc không khí được cho rằng sẽ bớt đi các sai hỏng do nút khuyết Oxy. Tuy vậy kết quả như ở Hình 1 lại ngược với sự đoán nhận ban đầu. Có lẽ, khi có mặt của Oxy, các hợp chất hữu cơ sẽ bị cháy hoặc oxy hóa rất mạnh, dẫn tới ảnh hưởng không tốt tới quá trình kết tinh của ZnO. Do đó, các mẫu chế tạo tiếp theo nên được ủ trong môi trường khí trơ Argon.



**Hình 1:** Phổ PL của màng mỏng ZnO 20 lớp, được ủ trong môi trường khác nhau

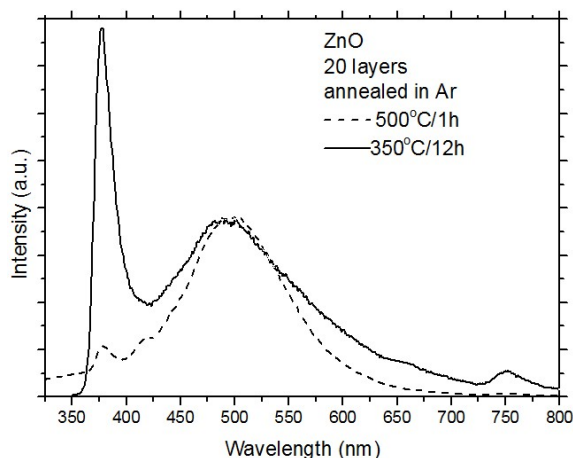
*b) Ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ ủ*

Đỉnh phát xạ màu xanh (500nm) trong các mẫu có số lớp ZnO khác nhau và các môi trường ủ khác nhau vẫn cao hơn đỉnh phát xạ UV (380nm) như trên Hình 1. Chính vì vậy, chúng tôi thử chuyển sang chế độ ủ khác có nhiệt độ thấp hơn ở 350°C với thời gian dài hơn (12 giờ thay vì 1 giờ), dự kiến sẽ ổn định mẫu. Vì ủ là quá loại bỏ các hợp chất hữu cơ và chỉ để lại cấu trúc ZnO rắn bền với nhiệt, nhiệt độ thấp hơn có thể tránh ứng suất nhiệt bất ngờ và để tinh thể ZnO hình thành chậm hơn và ổn định hơn trong một khoảng thời gian dài hơn.

Hình 2 trình bày phổ huỳnh quang của hai mẫu ZnO quay phủ 20 lớp ủ trong khí Ar với hai chế độ xử lý nhiệt khác nhau là 500°C/1h và 350°C/12h. Rõ ràng mẫu được ủ ở điều kiện 350°C/12h có đỉnh phát xạ vùng vùng (380nm) lớn hơn rất nhiều so với mẫu ủ ở điều kiện 500°C/1h. Với mẫu ủ ở điều kiện 350°C/1h, cường độ đỉnh phát xạ do chuyển mức vùng vùng (380nm) cũng lớn hơn nhiều lần so với cường độ lớn nhất của vùng phát

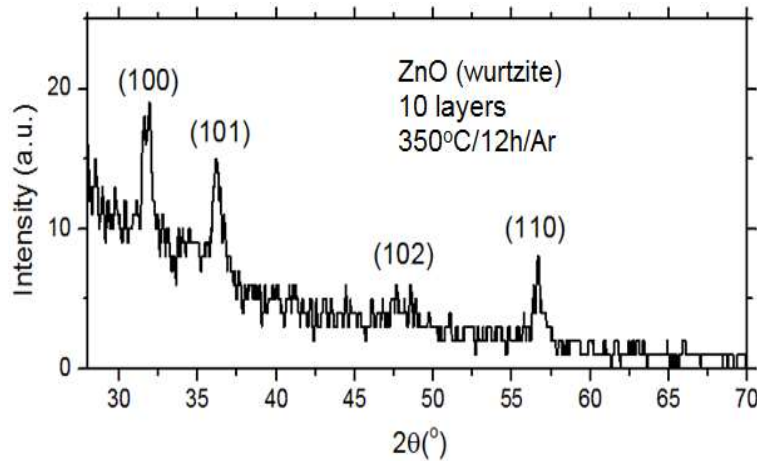
sai hỏng (quanh 500nm). Sự xuất hiện của đỉnh nhỏ ở bước sóng 760nm đối với mẫu ủ ở 350°C/12h cũng là bằng chứng về một mẫu phát quang tốt (ứng với việc kết tinh tốt) vì nó là bậc hai bậc hai của đỉnh 380nm, chỉ xảy ra khi đỉnh 380nm đủ lớn.

Sau khi ba thông số (môi trường ủ, nhiệt độ và thời gian ủ) được khảo sát thông qua quang phổ PL, một điều kiện ủ tối ưu được đề xuất là: ủ trong Argon ở 350°C thời gian 12h.



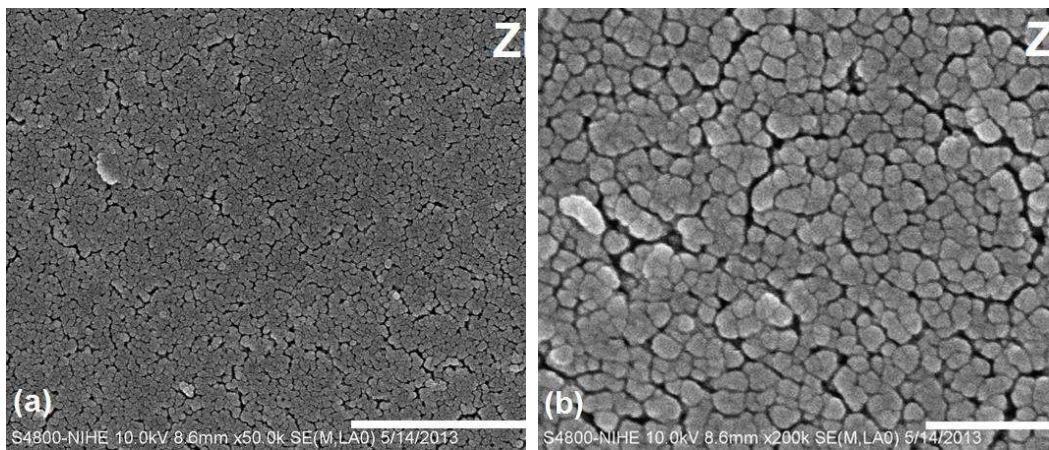
**Hình 2:** Phổ PL của phương pháp xử lý nhiệt khác nhau đối với màng mỏng ZnO được ủ trong Ar với vùng phát xạ xanh chuẩn hóa.

Mẫu được chế tạo ở điều kiện nói trên được khảo sát trực tiếp về hình thái cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X và phép đo hiển vi điện tử quét. Hình 3 thể hiện phổ XRD của màng mỏng ZnO 10 lớp. Kết quả phân tích chỉ ra rằng, chỉ có các đỉnh của cấu trúc wurtzite ZnO, trong khi không phát hiện thấy các đỉnh nhiễu xạ của các pha tinh thể khác. Kết quả này chứng tỏ mẫu là đơn pha tinh thể của ZnO lục giác wurtzite



**Hình 3:** XRD của màng mỏng ZnO 10 lớp

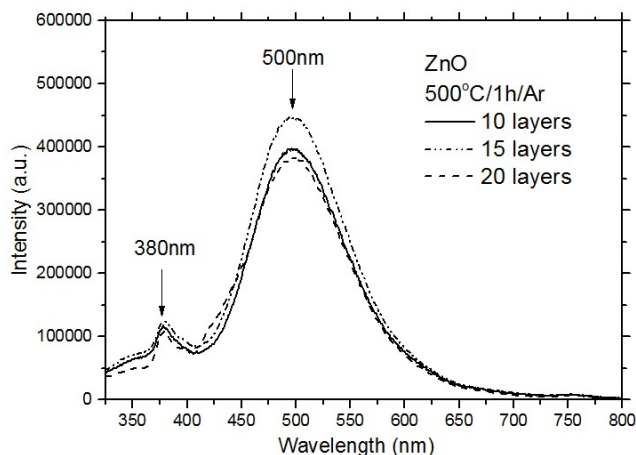
Hình 4 là ảnh SEM về hình thái bề mặt của vật liệu ZnO 10 lớp. Hình 4a chỉ ra rằng bề mặt mẫu đồng nhất trong một khoảng rộng, ở đó không có hình thái lạ nào xuất hiện, điều này phù hợp với phân tích XRD ở trên. Đối với độ phóng đại cao hơn ở Hình 4b, kích thước hạt trung bình chỉ khoảng 20 - 30 nm, mẫu khá đồng nhất về kích thước, hình dạng và độ tương phản giữa các hạt.



**Hình 4:** Ảnh SEM của màng mỏng ZnO ở các độ phân giải khác nhau

c) Ảnh hưởng của số lớp: Các mẫu màng mỏng ZnO không pha tạp đầu tiên được chế tạo bằng phương pháp gel-sol sau đó được ủ ở 500°C/1h trong Argon với số lớp ZnO khác nhau. Đầu tiên, các mẫu được khảo sát bằng phương pháp quang phổ phát quang, kích thích bằng bức xạ có bước sóng 296nm. Hình 5 so sánh trong phổ PL của màng mỏng ZnO với số lớp khác nhau (10 lớp, 20 lớp và 30 lớp). Nhìn chung, ba quang phổ

không khác nhau đáng kể, có hình dạng và cường độ phát quang giống nhau. Điều này có nghĩa là số lớp không ảnh hưởng nhiều đến phổ PL cũng như cấu trúc, hình thái và chất lượng kết tinh.



Hình 5: Phổ PL của màng mỏng ZnO nhiều lớp khác nhau được ủ trong Ar

### 3. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã chế tạo được vật liệu nano ZnO bằng phương pháp sol-gel kết hợp quay phủ đa lớp và xử lý ủ nhiệt. Các thông số chế tạo tối ưu sau khi nghiên cứu như sau: môi trường ủ Argon, nhiệt độ ủ là 350°C và thời gian ủ là 12h. Số lớp quay phủ tương ứng với bề dày màng không ảnh hưởng đến tính chất phát quang của mẫu. Mẫu sau khi được chế tạo là đơn pha lục giác ZnO wurtzite, đồng nhất với các hạt đơn tinh thể dạng cầu có đường kính từ 20 - 30 nm. Với điều kiện chế tạo như trên, mẫu phát huỳnh quang với cường độ đỉnh phát xạ do chuyển mức vùng vùng ứng với bước sóng 380nm là rất lớn, vùng phát xạ tới từ các chuyển mức liên quan tới các mức sai hỏng là giảm đi đáng kể. Điều này chứng tỏ số lượng sai hỏng trong mạng tinh thể giảm đi nhiều. Kết quả này có ý nghĩa quan trọng trong việc kiểm soát, thay đổi đặc trưng phổ phát quang của ZnO thông qua việc điều chỉnh tham số (môi trường, thời gian và nhiệt độ ủ) trong công nghệ chế tạo.

**Lời cảm ơn:** Các tác giả xin cảm ơn TS Ngô Ngọc Hà (ITIMS), ThS Cao Thái Sơn (AIST) đã đóng góp nhiều ý kiến quý báu trong quá trình thảo luận, trao đổi về các nội dung trong bài báo.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Leong, E.S.P.; Yu, S.F.; Chong, M.K.; Tan, O.K.; Pita, K, *Metal-oxide-SiO<sub>2</sub> composite ZnO lasers*, IEEE Photonics Technol, Lett. 2005, 17, 1815–1817.
2. Krishnamoorthy, S.; Iliadis, A.A, *Properties of High Sensitivity ZnO Surface Acoustic Wave Sensors on SiO<sub>2</sub>/(100) Si Substrates*, Solid-State Electron. 2008, 52, 1710–1716.
3. Subramanian, V.; Bakhishev, T.; Redinger, D.; Volkman, S.K, *Solution-Processed Zinc Oxide Transistors for Low-Cost Electronics Applications*, J. Disp. Technol. 2009, 5, 525-530.
4. Dietl, T.; Ohno, H.; Matsukura, F.; Cibert, J.; Ferrand, D. Zener, *Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors*, Science 2000, 287 1019.
5. Wang, H.T.; Kang, B.S.; Ren, F.; Tien, L.C.; Sadik, P.W.; Norton, D.P.; Pearton, S.J.; Lin, J, *Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods*, Appl. Phys. Lett. 2005, 86, 243503.
6. Han, J.; Fan, F.; Xu, C.; Lin, S.; Wei, M.; Duan, X.; Wang, Z.L, *ZnO nanotube-based dye-sensitized solar cell and its application in self-powered devices*, Nanotechnology 2010, 21, 405203 (2010).
7. Ao, W.; Li, J.; Yang, H.; Zeng, X.; Ma, X, *Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline*, *Powder Technol*, 168, 128–151 (2006).
8. Dem'Yanets, L.N.; Li, L.E.; Uvarova, T.G, *Zinc oxide: Hydrothermal growth of nano- and bulk crystals and their luminescent properties*, *J. Mater. Sci*, 41, 1439–1444 (2006).
9. Benhebal, H.; Chaib, M.; Salomon, T.; Geens, J.; Leonard, A.; Lambert, S.D.; Crine, M.; Heinrichs, B, *Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by sol-gel process*, *Alex. Eng. J*, 52, 517–523 (2013).
10. Marco Laurenti \* and Valentina Cauda, *Porous Zinc Oxide Thin Films: Synthesis Approaches and Applications*, MDPI journals Coatings, 8, 67 (2018).
11. Rafael Antonio Salinas Domínguez, Miguel Ángel Domínguez Jimenez, and Abdu' Orduña Díaz, *Antibody Immobilization in Zinc Oxide Thin Films as an Easy-Handle Strategy for Escherichia coli Detection*. ACS Omega 5, 32, 20473–20480 (2020).

Địa chỉ liên hệ: PTN BKEMMA, Viện AIST, Đại học Bách khoa Hà Nội, 40 Tạ Quang Bửu, HN.



**STUDY ON THE FABRICATION OF ZnO NANOMATERIALS BY THE SOL-GEN METHOD COMBINED WITH MULTI-LAYER SPIN COATING AND ANNEALING**

*Nguyen Huu Cuong, Pham Vu Loc,  
Nguyen Duc Dung, Ta Quoc Tuan*

**Abstract:** ZnO polycrystalline nanomaterials are fabricated by the sol-gel method combined with multi-layer spin-coating and annealing. The fabricated material is a monocrystalline wurtzite hexagonal structure, homogeneous with spherical monocrystalline particles of size 20-30 nm. In this study, we have fabricated and tested ZnO samples under different conditions (annealing environment, annealing temperature, number of layers, annealing time). We examined structural morphology by X-ray diffraction (XRD), SEM, the optical properties were investigated by fluorescence spectroscopy. As a result, the best fabrication parameters proposed are annealed in Argon gas at 3 500 ° C for 12 hours. These fabricated samples reduce the area of fluorescence emission due to defects.

**Keywords:** ZnO, sol-gel, SEM, PL, XRD.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 24-8-2022; ngày phản biện đánh giá: 26-8-2022;  
ngày chấp nhận đăng: 30-8-2022)