

Nghiên cứu chế tạo vật liệu ZnO nanorods bằng phương pháp điện hóa

Đinh Thị Thanh Tâm¹, Bạch Long Giang¹, Vũ Thị Hạnh Thu²

¹Viện Kỹ thuật Công nghệ cao NTT, Đại học Nguyễn Tất Thành

²Khoa Vật lý – Vật lý Kỹ thuật, Đại học Khoa học Tự nhiên Tp.HCM

dtttam@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Vật liệu ZnO nanorods được nghiên cứu chế tạo bằng phương pháp điện hóa. Tính chất đặc trưng được nghiên cứu bằng các phương pháp SEM, XRD, PL. Kết quả từ hình SEM cho thấy cấu trúc ZnO nanorods có mật độ đồng đều cao, đường kính 50nm – 60nm, chiều dài 1.2μm - 1.3μm. Ngoài ra, qua giản đồ XRD và phổ PL cho thấy vật liệu có cấu trúc tinh thể hexagonal wurtzite, phát quang ở bước sóng 380nm đại diện cho chuyển mức vùng - vùng trong cấu trúc ZnO và dải bước sóng 500-650nm có nguồn gốc từ một số sai hỏng bề mặt của vật liệu này.

Nhận 05.05.2018
Được duyệt 22.05.2018
Công bố 09.06.2018

Từ khóa
ZnO, ZnO nanorods,
điện hóa

© 2018 Journal of Science and Technology - NTTU

1. Giới thiệu

Vật liệu có cấu trúc và kích thước nano đã và đang nhận được sự quan tâm nghiên cứu rộng rãi, đặc biệt là những thành tựu rất lớn của vật liệu nano ứng dụng trong công nghệ bán dẫn [1, 2, 3]. Vật liệu ở kích thước nano có những tính chất dị hướng đáng chú ý về độ bền, độ cứng, độ dẫn nhiệt, dẫn điện cung nhu độ truyền qua,... mà ở vật liệu khối (3 chiều) không có được. Vật liệu nano có thể được phân loại theo chiều thành các nhóm hóm: vật liệu 0 chiều (hạt các nano), vật liệu 1 chiều (sợi nano, ống nano), vật liệu 2 chiều (màng mỏng). Mỗi loại vật liệu nêu trên đều có cấu trúc, tính chất khác nhau và phù hợp với những ứng dụng riêng đặc thù.

Trong các nghiên cứu về vật liệu nano hiện nay, các nghiên cứu về nano bán dẫn đã và đang chiếm ưu thế ví dụ như ZnO, GaAs, SnO₂, TiO₂, Trong đó, vật liệu ZnO với nhiều tính chất đặc biệt như có hiệu suất lượng tử khá cao, bởi độ rộng vùng cấm thẳng và khá rộng ($E_g = 3.4$ eV), năng lượng liên kết exciton lớn (60meV). Bên cạnh đó chúng còn có rất nhiều trong tự nhiên, giá thành rẻ và ít độc hại, đặc biệt là sự đa dạng về hình thái học của chúng, từ cấu trúc 0 chiều (hạt nano), trong đó cấu trúc nano 1 chiều của ZnO rất đa dạng từ rod (thanh), dạng wire (sợi), pencil (chóp nhọn) tetra-pod (tứ cạnh)... hoặc các cấu trúc lai 1 chiều và 2 chiều như dạng sheet (lá), màng mỏng ... đã và đang được các nhà khoa học tập trung nghiên cứu do các tính chất đặc biệt của chúng.

ZnO nanorods có thể được tổng hợp bằng nhiều phương pháp như: phương pháp nhũ tương hóa, tổng hợp pha dung dịch (Solution-phase synthesis) [4], CVD, lắng đọng xung laser (pulsed-laser deposition) (8), phương pháp EBL (electron-beam lithography) [7] kết hợp với CVD [5, 6] hay phương pháp dung dịch [3], phun xạ [9], Tuy nhiên với điều kiện ở nước ta, phương pháp dung dịch là có thể khả thi khi triển khai nghiên cứu chế tạo ZnO nanorods vì có chi phí thấp, an toàn, dễ dàng mở rộng quy mô ứng dụng [10], chế tạo vật liệu ở nhiệt độ thấp, tương thích với nhiều loại đế, không cần sử dụng chất xúc tác [11], và đặc biệt dễ dàng điều khiển các thông số để kiểm soát hình thái và tính chất của sản phẩm cuối cùng [12].

Nghiên cứu này đã chế tạo thành công cấu trúc ZnO nanorods bằng phương pháp điện hóa. Trong phương pháp chế tạo này cường độ dòng điện và thời gian chế tạo ảnh hưởng trực tiếp đến sự phát triển của cấu trúc ZnO nanorods. Vật liệu ZnO nanorods được chế tạo có cấu trúc tinh thể hexagonal wurtzite với độ định hướng tốt, mật độ đồng đều cao và độ định hướng trực giao với bề mặt đế tốt.

2. Thục nghiệm

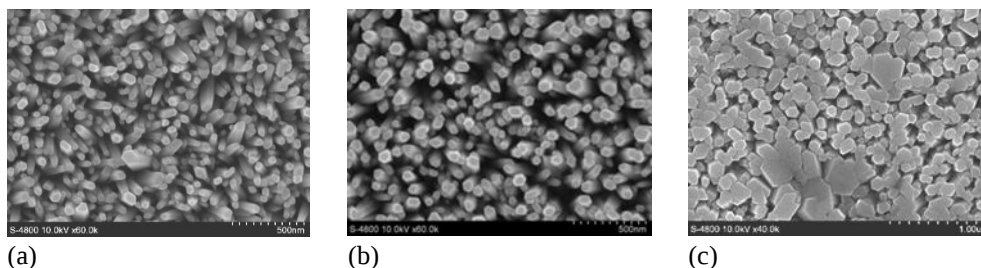
Các hóa chất dùng cho thí nghiệm bao gồm các muối Zinc nitrate hexahydrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%), muối hexamethylenetriamin ($C_6H_{12}N_4$, 99%), dung dịch axeton,

ethanol, HCl (99%), bột methylenblue (MB) có xuất xứ Trung Quốc. Nước cất (DI, 2 lần).

Màng mỏng AZO (ZnO pha tạp 2% Al) được dùng làm điện cực âm và làm lớp mầm để định hướng phát triển vật liệu ZnO nanorods, Pt được sử dụng làm điện cực dương trong phương pháp chế tạo điện hóa. Khoảng cách giữa hai điện cực là 5 cm. Trước khi sử dụng để AZO được rửa lần lượt bằng các dung dịch acetone, ethanol và nước cất. Hỗn hợp dung dịch tiền chất $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ có nồng độ là 0.005mol/l được giữ ở nhiệt độ 80°C. Cường độ dòng điện được khảo sát từ 0.5 – 1.2mA, thời gian chế tạo từ 10 – 40ph. Kết thúc quá trình điện hóa, các mẫu được lấy ra và làm sạch dung dịch thừa trên bề mặt trong dòng xoáy nước cất trong 2 phút và sấy khô ở nhiệt độ 90°C trong 30 phút.

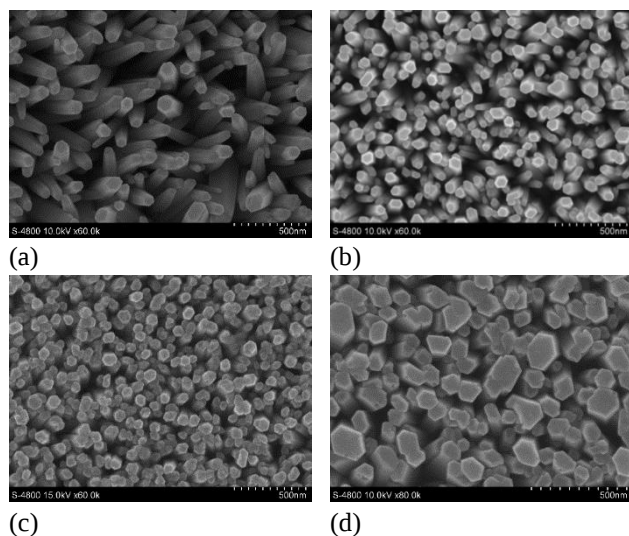
Các đặc trưng của vật liệu ZnO nanorods được nghiên cứu bằng các phương pháp như sau: hình thái bề mặt và chiều dài được nghiên cứu qua hình ảnh SEM (scanning electron microscopy); cấu trúc tinh thể bằng phương pháp XRD (X-ray diffraction); tính phát quang bằng phương pháp PL (Photoluminescence).

3. Kết quả và bàn luận



Hình 1. Ảnh SEM bề mặt của nanorods ZnO được chế tạo ở các cường độ dòng điện khác nhau: (a) $I=0.5\text{mA}$; (b) $I=1\text{mA}$; (c) $I=1.2\text{mA}$.

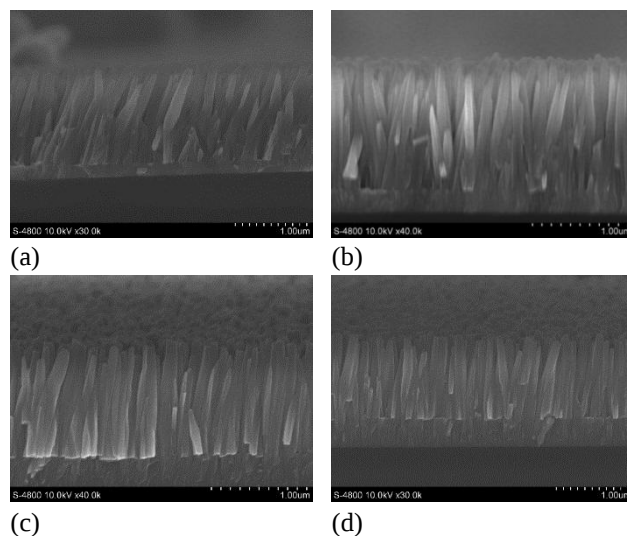
3.2 Khảo sát sự ảnh hưởng thời gian chế tạo đến sự phát triển của ZnO nanorods.



Hình 2. Hình SEM bề mặt của ZnO nanorods được chế tạo với thời gian khác nhau: (a) 40ph; (b) 30ph; (c) 20ph; (d) 10ph

3.1 Khảo sát chế tạo ZnO nanorods với các cường độ dòng điện khác nhau

Sự phát triển của cấu trúc ZnO nanorods bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố trong đó cường độ dòng điện là một trong những yếu tố chính. Cường độ dòng điện (I) được thay đổi từ 0.5 – 1.2mA để khảo sát ảnh hưởng đến sự phát triển của ZnO nanorods, với thời gian chế tạo là 30ph. Hình 1 thể hiện hình SEM bề mặt của ZnO nanorods chế tạo ở cường độ dòng điện khác nhau. Kết quả cho thấy, các thanh rod có cấu trúc lục lăng khá rõ, mật độ, đường kính các thanh rod tăng khi cường độ dòng điện tăng. Cụ thể, Mẫu chế tạo ở cường độ dòng điện phân $I = 0.5\text{mA}$, các thanh rod có đường kính khoảng từ 20nm – 50nm với mật độ các thanh có kích thước nhỏ nhiều hơn. Mẫu được chế tạo ở $I = 1\text{mA}$ cho độ định hướng tương tốt nhất so với mẫu chế tạo ở các cường độ dòng điện phân còn lại và thanh rod có đường kính thay đổi khoảng từ 50nm – 60nm với mật độ khá đồng đều. Còn ở mẫu chế tạo ở cường độ dòng điện phân 1.2mA các thanh rod có đường kính lớn cỡ 50nm – 150nm, với mật độ dày đặc. Như vậy, cường độ dòng điện 1mA là thông số tối ưu để chế tạo.



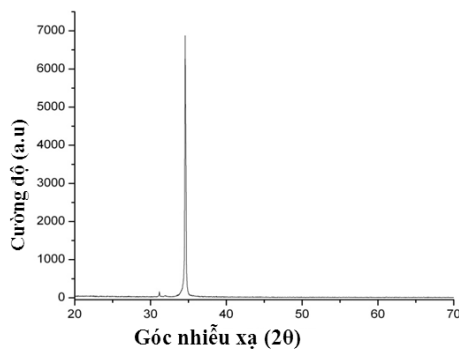
Hình 3. Hình SEM cấu trúc cắt ngang ZnO nanorods được chế tạo với thời gian khác nhau: 40 ph; (b) 30ph; (c) 20ph; (d) 10ph

Hình 2, 3 hình SEM thể hiện hình thái bề mặt và cấu trúc cắt ngang của ZnO nanorods được chế tạo bằng phương pháp điện hóa với thời gian chế tạo khác nhau: 10ph, 20ph, 30ph, 40ph. Các kết quả cho thấy, các mẫu ZnO nanorods phát triển tốt có hình dạng lục lăng (Hình 2). Với cấu trúc cắt ngang (Hình 3) cho thấy độ bám dính và độ định hướng trực giao khá tốt của ZnO nanorods trên đế AZO. Các thông số và đặc điểm về hình thái của ZnO nanorods được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Các thông số cấu trúc của ZnO nanorods

Cường độ dòng điện (mA)	Thời gian (ph)	Chiều dài thanh rod (μm)	Đường kính thanh rod (nm)	Mật độ và độ định hướng
1	40	1.4 - 1.5	30 - 70	Mật độ không đều - độ định hướng kém.
1	30	1.2 - 1.3	50 - 60	Mật độ đều - độ định hướng tốt.
1	20	1.0 - 1.1	60 - 80	Mật độ đều, khá dày - độ định hướng tốt.
1	10	0.8 - 0.9	120 - 160	Mật độ dày đặc - độ định hướng tốt.

Kết quả này thể hiện các thanh rod của vật liệu ZnO nanorods có mật độ giảm, đường kính giảm và chiều dài tăng khi thời gian chế tạo tăng. Cụ thể, mẫu được chế tạo với thời gian 40ph, các thanh rod có chiều dài khoảng $1.4\mu\text{m}$ - $1.5\mu\text{m}$, đường kính thay đổi từ 30nm - 70nm, mật độ phân bố không đồng đều, và độ định hướng chưa tốt. Điều này được giải thích bởi khi thời gian chế tạo dài cấu trúc rod hình thành và dần bị ảnh hưởng bởi hiệu ứng mũi nhọn các thanh rod có góc to và phần ngọn nhỏ dần, kích thước không đồng đều, độ định hướng thẳng đứng kém. Mặt khác, các mẫu được chế tạo với thời gian lần lượt là 30ph, 20ph, 10ph cho thấy các



Hình 4. Giản đồ XRD của ZnO nanorods

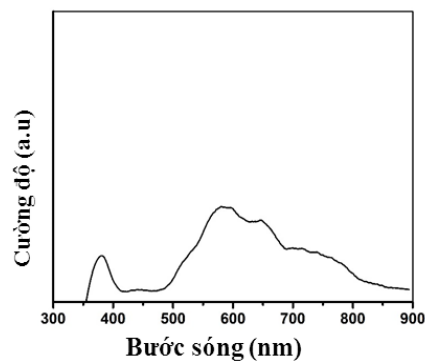
Vật liệu ZnO nanorods phát quang ở bước sóng 380 nm (Hình 5), tương ứng với bước sóng vùng tử ngoại gần (đỉnh UV) tương đương với bước sóng xác định từ độ rộng vùng cấm của ZnO ($E_g \sim 3.37\text{eV}$), và xuất hiện thêm đỉnh trong vùng bước sóng khả kiến khoảng 450nm – 700nm. Đỉnh phát xạ này được giải thích là do phát xạ từ những sai hỏng

thanh rod phát triển định hướng trực giao với bề mặt đế khá tốt. Điều đó thể hiện rằng, khi thời gian chế tạo ngắn, các thanh rod hình thành trên đế và giữ được sự định hướng trực giao với bề mặt đế. Đối với mẫu chế tạo ở 30 ph và 20 ph có mật độ phân bố các thanh rod khá đồng đều, nhưng mẫu 30 ph có mật độ thanh rod thưa và dài hơn. Trong khi đó, mẫu chế tạo ở 10 ph thì các thanh rod có mật độ phân bố dày đặc, đường kính lớn thay đổi 120nm - 160nm và chiều dài thay đổi từ $0.8\mu\text{m}$ - $0.9\mu\text{m}$ là ngắn hơn các mẫu khác. Nguyên nhân của sự thay đổi đường kính và chiều dài của mẫu này là do khi thời gian chế tạo ngắn cấu trúc rod mới hình thành chưa bị tác động bởi hiệu ứng mũi nhọn nên có kích thước lớn và nhìn trực quan từ mặt cắt ngang cũng cho thấy phần gốc và ngọn thanh rod gần như bằng nhau.

Như vậy, thời gian chế tạo ảnh hưởng trực tiếp đến sự phát triển của các thanh rod về mật độ, đường kính và chiều dài. Khi thời gian chế tạo càng dài cấu trúc rod sẽ bị ảnh hưởng bởi hiệu ứng mũi nhọn làm cho các thanh rod phát triển có xu hướng to ở phần gốc nhỏ dần về phần ngọn, làm cho mật độ và độ đồng đều của cấu trúc giảm dần.

3.3 Đánh giá chất đặc trưng của vật liệu ZnO nanorods như: cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt, tính phát quang

Mẫu chế tạo ở thời gian 30 ph và cường độ dòng điện 1mA có các thông số về hình thái tốt nhất tiếp tục được nghiên cứu tính chất tinh thể và tính phát quang. Từ giản đồ XRD (Hình 4) cho thấy ZnO nanorods có độ kết tinh khá tốt, xuất hiện đỉnh phổ đặc trưng thể hiện độ đơn tinh thể cao và hướng phát triển ưu tiên theo mặt mạng ZnO (002) tại góc nhiễu xạ $2\theta = 34.5^\circ$. Điều này cho thấy sử dụng phương pháp điện hóa để chế tạo vật liệu ZnO nanorods tạo ra cấu trúc có cấu trúc tinh thể khá tốt mà không cần sử dụng thêm biện pháp nào để tăng cường cấu trúc tinh thể.



Hình 5. Phổ PL của ZnO nanorods

bề mặt, trạng thái bề mặt đóng một vai trò quan trọng trong việc phát xạ ánh sáng vùng khả kiến của vật liệu nano. Đỉnh phát xạ vùng ánh sáng khả kiến có nguồn gốc từ sự tái hợp của lỗ trống và electron quang sinh xảy ra tại những vị trí khuyết oxy.

4. Kết luận

Tóm lại, phương pháp điện hóa là phương pháp phù hợp để chế tạo vật liệu ZnO nanorods. Cường độ dòng điện và thời gian chế tạo ảnh hưởng trực tiếp đến sự phát triển của các thanh rod về mật độ, đường kính và chiều dài. Như vậy, tùy vào mục đích sử dụng của rod thì có thể lựa chọn điều kiện chế tạo thích hợp. Trong công trình này cấu trúc ZnO nanorods được chế tạo bằng phương pháp điện hóa các điều

kiện chế tạo là cường độ dòng điện phân $I = 1\text{mA}$, nhiệt độ 80°C , thời gian chế tạo 30 phút, nồng độ dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.005M, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 0.005M, các thanh rod có đường kính 50nm – 60nm, chiều dài 1.2 μm – 1.3 μm , có mật độ đồng đều cao, định hướng trục giao với bề mặt đế tốt. Cấu trúc thu được này có thể được ứng dụng tốt trong nghiên cứu chế tạo màng quang xúc tác hoặc pin mặt trời hữu cơ.

Tài liệu tham khảo

1. Ozgur, U.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoc, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* 2005, 98, 041301.
2. Weintraub, B.; Wei, Y. G.; Wang, Z. L. Optical fiber/ nanowire hybrid structures for efficient three-dimensional dye-sensitized solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 8981–8985.
3. Wang, Z. L. Towards self-powered nanosystems: From nanogenerators to nanopiezotronics. *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 3553–3567.
4. Laudise, R. A.; Ballman, A. A. Hydrothermal synthesis of zinc oxide and zinc sulfide. *J. Phys. Chem.* 1960, 64, 688–691.
5. Yao, B. D.; Chan, Y. F.; Wang, N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 757–759.
6. Park, W. I.; Yi, G. C.; Kim, M. Y.; Pennycook, S. J. ZnO Nanoneedles grown vertically on Si substrates by non-catalytic vapor-phase epitaxy. *Adv. Mater.* 2002, 14, 1841–1843.
7. Heo, Y. W.; Varadarajan, V.; Kaufman, M.; Kim, K.; Norton, D. P.; Ren, F.; Fleming, P. H. Site-specific growth of ZnO nanorods using catalysis-driven molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 3046–3048.
8. Sun, Y.; Fuge, G. M.; Ashfold, M. N. R. Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 396, 21–26.
9. Chiou, W. T.; Wu, W. Y.; Ting, J. M. Growth of single crystal ZnO nanowires using sputter deposition. *Diam. Relat. Mater.* 2003, 12, 1841–1844.
10. Zhang, H.; Yang, D. R.; Ma, X. Y.; Du, N.; Wu, J. B.; Que, D. L. Straight and thin ZnO nanorods: Hectogram-scale synthesis at low temperature and cathodoluminescence. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 827–830.
11. Xu, S.; Wei, Y.; Kirkham, M.; Liu, J.; Mai, W.; Davidovic, D.; Snyder, R. L.; Wang, Z. L. Patterned growth of vertically aligned ZnO nanowire arrays on inorganic substrates at low temperature without catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 14958–14959.
12. Govender, K.; Boyle, D. S.; Kenway, P. B.; O'Brien, P. Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution. *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 2575–2591.

Fabrication of ZnO nanorods by electrochemical deposition process

Dinh Thị Thanh Tam¹, Long Giang Bach, Thi Hanh Thu Vu²

¹NTT Institute of High Technology, Nguyen Tat Thanh University

²Faculty of Physics and Engineering Physics, University of Science, Vietnam National University in HCM City
dttam@ntt.edu.vn

Abstract In this article, ZnO nanorods were studied by electrochemical deposition process and characterized by SEM, XRD, PL. The results from the SEM show that ZnO nanorods have uniform density with an average diameter of 50-60 nm and the average length of 1.2-1.3 μm . In addition, the XRD and PL spectrum showed the hexagonal wurtzite crystal of ZnO nanorods. Moreover, PL spectrum exhibited emitting of ZnO nanorods at 380 nm contributed by the band-to-band transition and 500-650 nm, also derived from surface defects.

Keywords ZnO, ZnO nanorods, electrochemical

