

# NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC CẤU TRÚC NANO MỘT CHIỀU ZnS, ZnS/ZnO BẰNG PHƯƠNG PHÁP BỐC BAY NHIỆT KẾT HỢP VỚI OXI HÓA NHIỆT TRONG MÔI TRƯỜNG KHÍ OXI

Đỗ Quang Trung<sup>1,2\*</sup>, Nguyễn Tư<sup>1</sup>, Nguyễn Duy Hùng<sup>1</sup>, Phương Đình Tâm<sup>1</sup>, Phạm Thành Huy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST),  
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt – Hà Nội*

<sup>2</sup>*Khoa Khoa học cơ bản, Đại học Công nghiệp Quảng Ninh - Yên Thọ, Đông Triều, Quảng Ninh*

Đền Tòa soạn 12-02-2014

## Abstract

In this paper, we report on the controlled synthesis of one-dimensional ZnS and ZnS/ZnO nanostructures by thermal evaporation of ZnS powder combined with post oxidation in oxygen gas environment. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) measurements showed that the products on the Si/Au wafers were ZnS nanowires and nanobelts, while ZnS nanorods were seen on the Si/SiO<sub>2</sub> wafers. ZnS/ZnO nanoheterostructures were then obtained by oxidizing the corresponding ZnS nanostructures in pure oxygen gas environment at different temperatures. X-ray diffraction and photoluminescence (PL) measurement results indicate that the 1D ZnS nanostructures are hexagonal (Wurtzite) ZnS with rather good crystallinity and can emit strong light in the visible. A very strong and broad green emission band with peak at around 500 nm was observed from the 1D ZnS nanostructures under 325 nm excitation of a Xenon lamp, at room temperature. At low temperature (10 K), the PL spectrum presents three emission bands peaking at 334, 380 and 500 nm, respectively for near band edge emission (NBE) of ZnS (334 nm), NBE of ZnO (380 nm) and defect-related emission in ZnS (500 nm). Depending on the oxidation temperature, 1D ZnS nanostructure could convert partly to ZnS/ZnO or completely to ZnO while keeping the shape of the starting 1D ZnS nanostructure. The mechanism of formation of 1D ZnS nanostructures and the ZnS to ZnO phase transition process will also be discussed.

**Keywords:** ZnS/ZnO heterostructures, nanowires, nanobelts, nanorods, photoluminescence, one-dimensional nanostructures.

## 1. GIỚI THIỆU

Việc nghiên cứu chế tạo và điều khiển được cấu trúc vật liệu ở kích thước nanomet trong thời gian gần đây đã mở ra khả năng ứng dụng mới trong nhiều lĩnh vực khoa học và công nghệ khác nhau, cũng như trong công nghiệp. Các vật liệu nano chức năng với nhiều dạng thù hình khác nhau như hạt nano, ống nano, dây nano, màng mỏng, vật liệu có cấu trúc xốp... được chế tạo bằng cách tự sắp xếp các nguyên tử ở kích thước nanomet, với những tính chất ưu việt và chức năng độc đáo như diện tích bề mặt lớn, kích thước nanomet và hiệu ứng giam giữ lượng tử, cấu trúc xốp trật tự, khả năng hấp thụ và độ nhạy cao là những vật liệu lý tưởng cho chế tạo các chất hấp phụ, xúc tác, chế tạo cảm biến, quang điện tử, các hệ thống lưu trữ và pin năng lượng.

Các cấu trúc vật liệu nano một chiều (1D) bán dẫn và oxit kim loại bán dẫn là những đối tượng đã thu hút được sự nghiên cứu mạnh mẽ bởi các ứng

dụng tiềm năng rộng rãi của chúng, chẳng hạn như trong chế tạo pin mặt trời, các loại cảm biến khí, điốt phát quang tử ngoại và nhiều linh kiện, thiết bị quang điện tử khác [1, 2]. Cho đến nay nhiều các cấu trúc vật liệu nano một chiều đã được tổng hợp thành công, chủ yếu bao gồm ống nano, thanh nano, đai nano, dây nano,... Là một chất bán dẫn quan trọng thuộc nhóm II-VI, ZnS có vùng cấm rộng ~3,7 eV và năng lượng liên kết exciton tương đối lớn ~40 meV ở nhiệt độ phòng (RT), ZnS được xem như là một loại vật liệu huỳnh quang truyền thống và đã được sử dụng rộng rãi trong chế tạo các màn hình hiển thị phẳng, các thiết bị quang điện, cửa sổ hồng ngoại và laser [3]. ZnO cũng là một chất bán dẫn vùng cấm rộng, có nhiều tính chất vật lý tương đồng với ZnS. Với độ rộng vùng cấm ~3,3 eV và năng lượng liên kết exciton lớn ~60 meV, ZnO là vật liệu hấp dẫn cho các ứng dụng trong chế tạo điốt phát quang tử ngoại gần, trong chế tạo các màng dẫn điện trong suốt, cảm biến khí, vật liệu áp điện... [4-7].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu liên quan đến việc chế tạo các cấu trúc nano một chiều ZnS/ZnO như dây, đai, và thanh nano bằng phương pháp bốc bay nhiệt kết hợp với oxi hóa nhiệt trong môi trường khí oxi sau khi nuôi. Các kết quả đo nhiễu xạ tia X (XRD), ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) và phổ quang huỳnh quang (PL) của các cấu trúc vật liệu nhận được sẽ được thảo luận chi tiết.

## 2. THỰC NGHIỆM

Trong hai loại bán dẫn ZnS và ZnO thì vật liệu ZnO bền hơn và ít bị ảnh hưởng của môi trường hơn ZnS. Một số công trình nghiên cứu đã công bố [8, 9] khi chế tạo các cấu trúc nano một chiều như dây nano, đai nano hoặc thanh nano ZnS thì ngoài các đỉnh phát xạ đặc trưng của ZnS còn nhận được đỉnh phát xạ tại bước sóng 380 nm (đặc trưng cho chuyển mức phát xạ gần bờ vùng trong ZnO) [10-13]. Nguyên nhân của sự tồn tại pha ZnO trong chế tạo các vật liệu cấu trúc nano ZnS có thể là do oxi còn dư trong các hệ phản ứng (hệ chế tạo mẫu) hoặc do quá trình oxi hóa tự nhiên của ZnS tại RT trong môi trường không khí đã hình thành lên một lớp màng mỏng ZnO trên bề mặt của các cấu trúc nano ZnS.

Có nhiều phương pháp chế tạo các cấu trúc nano một chiều ZnS, ZnO bằng phương pháp hóa học hoặc phương pháp vật lý. Phương pháp hóa học có ưu điểm là nhiệt độ chế tạo mẫu thấp (khoảng 80-200 °C) và thiết bị chế tạo đơn giản tuy nhiên cấu trúc nano ZnS, ZnO nhận được có nhiều sai hỏng và khó tạo được pha tinh thể có chất lượng cao. Trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn phương pháp vật lý để chế tạo các cấu trúc nano một chiều ZnS, ZnO và cấu trúc nano dị thể ZnS/ZnO là phương pháp bốc bay nhiệt kết hợp với oxi hóa nhiệt trong môi trường không khí hoặc môi trường khí oxi sau khi nuôi (post-oxidation).

Để chế tạo các cấu trúc nano một chiều ZnS/ZnO bằng phương pháp bốc bay nhiệt có thể tiến hành theo hai cách tiếp cận khác nhau: i) Trước tiên chế tạo dây nano ZnO, sau đó tiến hành sunfat hóa dây nano ZnO để chuyển hóa một phần pha ZnO → ZnS (cấu trúc dây nano ZnO/ZnS trong đó ZnO là lõi và ZnS là vỏ); ii) Chế tạo dây nano ZnS trước, sau đó oxi hóa dây nano ZnS trong môi trường không khí hoặc trong môi trường khí oxi trong khi nuôi hoặc sau khi nuôi để tạo ra cấu trúc nano ZnS/ZnO (trong đó ZnS là lõi, ZnO là vỏ). Chúng tôi lựa chọn cách tiếp cận thứ hai là chế tạo dây nano ZnS trước sau đó tiến hành oxi hóa để tạo ra cấu trúc nano ZnS/ZnO. Ưu điểm của cách tiếp cận này là phương pháp chế tạo đơn giản, có độ lặp lại cao và

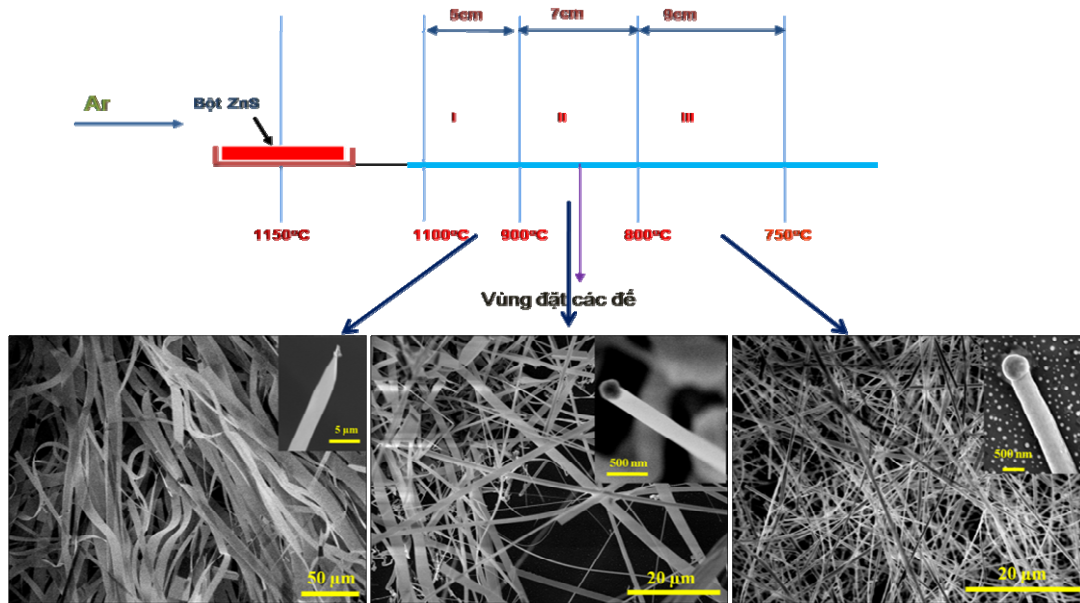
có khả năng điều khiển quá trình hình thành các cấu trúc nano một chiều ZnS, ZnO bằng việc điều chỉnh các điều kiện công nghệ như nhiệt độ đặt đế, lưu lượng khí mang và sử dụng các loại đế khác nhau. Ví dụ: các loại đế Si phủ kim loại xúc tác Au, Pt thì cho các cấu trúc như dây nano, đai nano theo cơ chế hơi – lỏng – rắn (VLS). Với đế Si/SiO<sub>2</sub> có thể cho các cấu trúc thanh nano dị thể ZnS/ZnO ngay sau khi nuôi theo cơ chế hơi – rắn (VS). Ngoài ra đây cũng là các tiếp cận thích hợp để nghiên cứu quá trình chuyển pha ZnS → ZnO bằng cách chế tạo các dây, thanh nano ZnS trước sau đó điều khiển quá trình oxi hóa bằng cách điều khiển các thông số như môi trường hoặc nhiệt độ oxi hoá.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

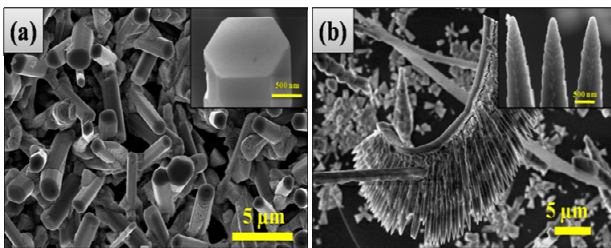
Hình 1 là ảnh FESEM của các cấu trúc nano một chiều ZnS nhận được sau khi bốc bay bột ZnS lên trên đế Si/Au tại nhiệt độ 1150 °C trong thời gian 45 phút. Tại vị trí gần nguồn vật liệu bốc bay nhất (vùng I - tương ứng với nhiệt độ đế 900-1100 °C), kết quả SEM hình 1 (I) cho thấy các đai nano có độ dày từ vài đến vài chục nano mét, bề rộng khoảng vài cho đến vài chục micro mét và chiều dài cỡ vài trăm micro mét hình thành trên đế Si/Au với mật độ cao.

Tại vùng III (750-800 °C) sản phẩm nhận được trên đế là các dây nano với kích thước dài cỡ vài chục micro mét và đường kính từ 50-300 nm. Sản phẩm nhận được trên đế trong vùng II (800-900 °C) là hỗn hợp của cả dây nano và đai nano ZnS với kích thước tương tự như vùng I và vùng III. Việc quan sát thấy các hạt kim loại xúc tác ở đầu mỗi dây/đai nano, khi quan sát ở độ phân giải cao hơn như trong các hình chèn trong hình 1, là bằng chứng thực nghiệm cho thấy các dây và đai nano được hình thành trên đế Si/Au theo cơ chế VLS.

Trên hình 2 là ảnh FESEM của các cấu trúc nano có hình thái khác nhau nhận được sau khi bốc bay bột ZnS lên đế Si/SiO<sub>2</sub> tại nhiệt độ 1150 °C trong cùng thời gian 45 phút. Khác với trường hợp khi nuôi trên đế Si/Au, ảnh FESEM hình 2(a) cho thấy trên đế hình thành các thanh nano có đường kính cỡ vài trăm nanomet và chiều dài từ vài đến vài chục micromet. Do trên đế không phủ kim loại xúc tác mà thay vào đó là một lớp màng mỏng SiO<sub>2</sub>, việc hình thành các thanh nano này do đó chỉ có thể được giải thích theo cơ chế hơi-rắn (VS). Hơn nữa, các nghiên cứu phổ XRD đối với thanh nano nhận được cũng cho thấy thành phần của thanh nano không chỉ thuần là pha ZnS mà còn có một phần nhỏ pha ZnO. Nói một cách khác, thanh nano nhận được là cấu trúc dị thể (lai) ZnS/ZnO thay vì thanh ZnS như chúng tôi dự kiến ban đầu. Ở đây, rõ ràng lớp SiO<sub>2</sub>

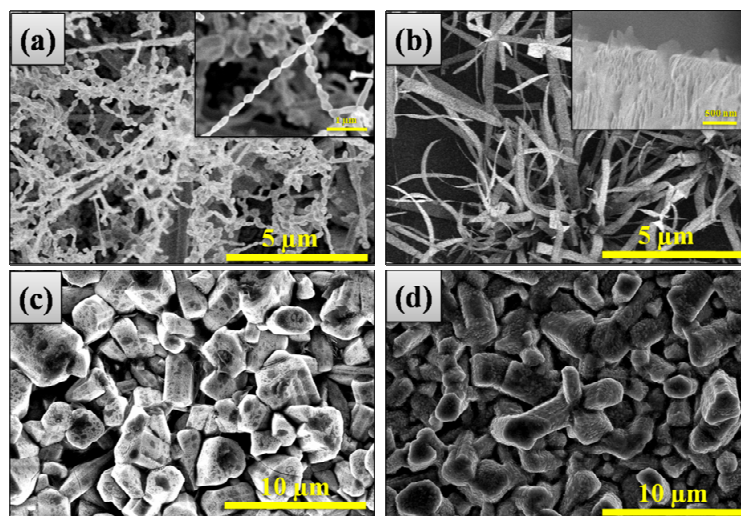


Hình 1: Ảnh FESEM của dây, đai nano ZnS nhận được sau khi nuôi tại các vùng nhiệt độ đặt để khác nhau



Hình 2: Ảnh FESEM của các cấu trúc nano một chiều ZnS/ZnO nhận được sau khi bốc bay bột ZnS tại nhiệt độ 1150 °C trên đế Si/SiO<sub>2</sub> theo cơ chế VS. Tùy thuộc vào nhiệt độ đế (vị trí đặt đế) các cấu trúc nano khác nhau như thanh nano (a) hoặc kim nano (b) có thể hình thành

oxi hoá nhiệt trên đế Si đã có một vai trò nhất định xúc tác cho sự hình thành các thanh nano ZnS/ZnO trên đế Si/SiO<sub>2</sub> và chính do sự có mặt của lớp màng SiO<sub>2</sub> này, chúng tôi có thể nhận được ngay các cấu trúc nano một chiều ZnS/ZnO thay vì ZnS mà không cần tiến hành bước oxi hoá tiếp theo. Sự hình thành các thanh nano ZnS/ZnO ngay sau khi nuôi có thể được giải thích là do trong quá trình bốc bay nhiệt hơi kim loại Zn lắng đọng xuống đế trước do khối lượng riêng lớn (Zn: 7,14 g/cm<sup>3</sup>, S: 2,07 g/cm<sup>3</sup>) và tương tác với các nguyên tử oxi trên bề mặt của đế Si/SiO<sub>2</sub> hình thành nên các mầm ZnO. Trong quá trình lắng đọng mầm ZnO này chính là chất xúc tác cho sự hình thành thanh nano ZnS/ZnO.



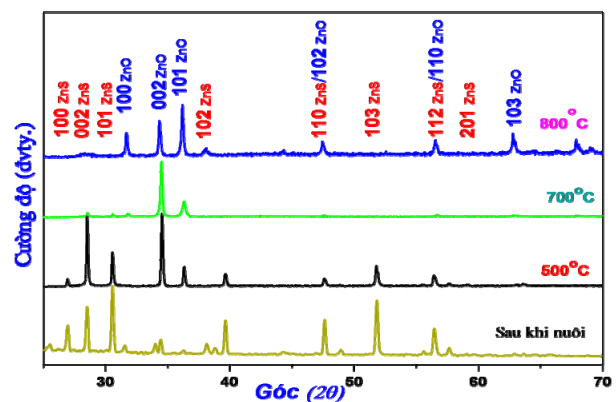
Hình 3: Ảnh FESEM của dây nano (a) và đai nano (b) ZnS nhận được sau khi oxi hóa tại nhiệt độ 800 °C trong thời gian 30 phút trong môi trường khí oxi; thanh nano nhận được sau khi oxi hóa thanh nano ZnS/ZnO tại nhiệt độ 600 °C (c) và 700 °C (d) trong thời gian 30 phút trong môi trường khí oxi

Hình 3 là kết quả khảo sát FESEM các dây, đai nano ZnS và thanh nano ZnS/ZnO sau khi oxi hóa tại các nhiệt độ khác nhau. Hình 3(a) là ảnh FESEM của dây nano ZnS nhận được sau khi oxi hóa tại nhiệt độ 800 °C trong thời gian 30 phút. Khi oxi hoá, trong mẫu đã xảy ra quá trình chuyển pha ZnS → ZnO và dây nano ZnS ban đầu với cấu trúc thẳng và mịn (như trên hình 1 (III)) đã chuyển thành dạng dây chuỗi hạt ZnS/ZnO. Sự thay đổi hình thái và cấu trúc của dây ZnS có thể được giải thích là do sự hình thành ứng suất lớn trong mạng tinh thể do sự sai lệch hằng số mạng (~16%) của hai pha ZnS và ZnO [3]. Hơn nữa, do bán kính ion của oxi nhỏ hơn bán kính ion của lưu huỳnh, nên khi S bị thay thế bằng O trong mạng, sẽ tạo ra một số khoảng trống trong cấu trúc tinh thể, và đây có thể chính là điều kiện tốt cho việc hình thành cấu trúc hạt như quan sát thấy trên hình 3(a).

Có thể nhận thấy mặc dù có sự thay đổi đáng kể về cấu trúc, nhưng dạng ban đầu của dây vẫn được giữ tại nhiệt độ và thời gian oxi hoá này. Khác với dây nano ZnS, kết quả oxi hoá đai nano hình 3(b) cho thấy, do kích thước lớn đến cỡ micro mét của đai nano, bề mặt đai nano sau oxi hoá trở nên rất xốp và như bị phân thành các lớp. Khi quan sát ở độ phân giải cao hơn (hình chèn trong hình 3(b)) có thể thấy xuất hiện một số các lớp màng rất mỏng trong suốt mọc ra trên bề mặt của đai nano. Theo nhận định của chúng tôi đây có thể là các cấu trúc thuần ZnO mọc ra trên bề mặt đai nano ZnS do oxi hoá. Hình 3(c) và (d) là ảnh FESEM của thanh nano ZnS/ZnO tương ứng sau khi oxi hoá ở nhiệt độ 500 và 700 °C trong cùng thời gian 30 phút. Trong hình 3(c) có thể nhận thấy trên bề mặt thanh nano ZnS/ZnO đã xuất hiện lớp màng xốp ZnO (độ tương phản ánh sáng trên ảnh FESEM hình 3(c) cho thấy lớp vỏ màu trắng được bao bọc quanh lớp lõi màu xám), trong khi có thể thấy trong hình 3(d) do nhiệt độ oxi hóa cao hơn trên bề mặt thanh nano đã bắt đầu xuất hiện các hạt nano tinh thể ZnO.

Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ tia X của thanh nano ZnS/ZnO ngay sau khi nuôi và sau khi tiến hành oxi hoá ở các nhiệt độ 500, 700 và 800 °C trong môi trường khí oxi. Đối với thanh nano ZnS/ZnO nhận được sau khi nuôi, thành phần pha chủ yếu của mẫu là tinh thể ZnS với đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh nhất tương ứng với mặt (002) của pha lục giác (Wurtzite). Tuy nhiên, trong mẫu cũng tồn tại pha ZnO mặc dù tỷ lệ của pha này là rất nhỏ. Sự hình thành của pha ZnO trong mẫu trước khi tiến hành oxi hoá như đã thảo luận ở trên là do ảnh hưởng của lớp SiO<sub>2</sub> trên bề mặt đế Si, ngoài ra sự tồn tại của oxi dư trong buồng nuôi, hoặc do quá trình oxi hoá bề mặt (do kích thước rất nhỏ của thanh nano nên bề mặt riêng lớn) của thanh nano ZnS ở nhiệt độ phòng khi

mẫu được lưu trong môi trường không khí cũng có thể là nguyên nhân hình thành nên pha ZnO trong mẫu. Sau khi được oxi hoá tại nhiệt độ 500 °C trong thời gian 30 phút, cường độ đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt (002) đặc trưng cho pha ZnO tăng mạnh và tương đương với cường độ của đỉnh (002) của pha ZnS, điều này cho thấy một phần đáng kể pha ZnS đã chuyển thành pha ZnO khi oxi hóa tại nhiệt độ này. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ oxi hóa lên 700, 800 °C, pha ZnS trong mẫu trở nên rất yếu và hầu như chuyển hoàn toàn sang pha ZnO tại nhiệt độ oxi hóa 800 °C. Như vậy, rõ ràng việc oxi hoá trong môi trường khí oxi có thể làm chuyển pha một phần hoặc hoàn toàn thanh nano ZnS thành thanh nano ZnO tùy thuộc vào nhiệt độ oxi hoá.

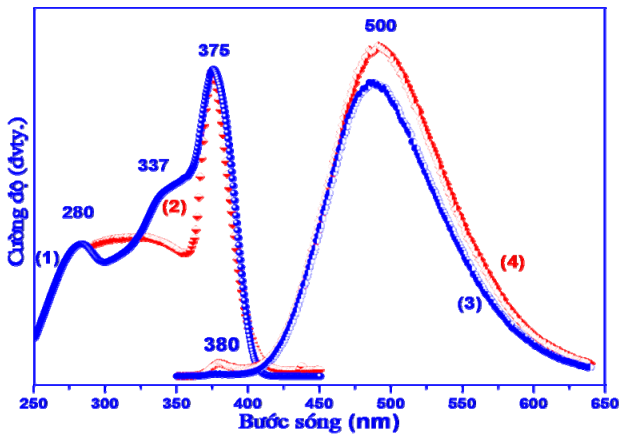


Hình 4: Phổ XRD của các thanh nano ZnS/ZnO nhận được sau khi nuôi và sau khi oxi hóa tại các nhiệt độ khác nhau trong môi trường khí oxi

Hình 5 là phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang của các thanh nano ZnS/ZnO nhận được trước và sau khi oxi hoá. Phổ PL của thanh nano ZnS/ZnO được đặc trưng bởi một dải phát ra rộng, có cường độ rất lớn và cực trị tại bước sóng ~ 500 nm (hình 5 (3)). Đây là đỉnh phát xạ thường quan sát được trong các mẫu cấu trúc một chiều ZnS và được giải thích là do do các sai hỏng liên quan đến các nút khuyết oxi hoặc do sai hỏng Zn-O-S gây nên trên bề mặt của dây ZnS [14-16]. Phổ PLE tương ứng của đỉnh 500 nm (hình 5 (1)) được đặc trưng bởi 3 đỉnh tại các bước sóng ~ 280, 337 và 375 nm. Đỉnh 280 và 337 nm là liên quan đến các hấp thụ gần bờ vùng của ZnS. Ở đây đã có một sự dịch chuyển xanh đáng kể về phía năng lượng cao so với bờ vùng của ZnS khối ở ~ 342 nm. Đỉnh kích thích tại 375 nm có thể được giải thích là do hấp thụ gần bờ vùng của ZnO. Như vậy, kết quả khảo sát phổ PLE một lần nữa khẳng định sự tồn tại của pha tinh thể ZnO trong các thanh ZnS ngay trước khi mẫu được oxi hoá. Sau khi oxi hoá ở nhiệt độ 700 °C, dạng phổ PLE thay đổi (hình 5 (2)) trở thành cấu trúc hai vùng rõ nét, một vùng



liên quan đến pha tinh thể ZnS trong vùng 290-350 nm (yếu hơn) và một vùng liên quan đến ZnO với cực trị tại  $\sim 375$  nm. Việc đỉnh kích thích đặc trưng cho ZnS tại 337 nm yếu đi ở mẫu oxi hoá ở 700 °C một lần nữa minh chứng cho quá trình chuyển pha ZnS – ZnO trong mẫu, và hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích phổ XRD ở phần trên.

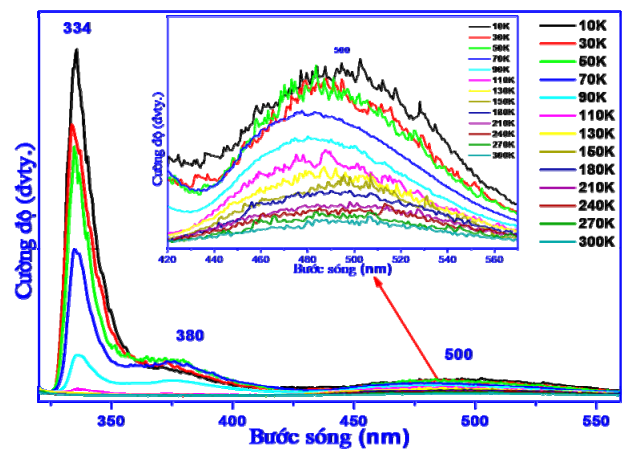


Hình 5: Phổ huỳnh quang (PL) và phổ kích thích huỳnh quang (PLE) tại RT: đường (1), (2) là phổ PLE đo tại đỉnh phát xạ 500 nm của thanh nano ZnS/ZnO nhận được sau khi nuôi và sau khi oxi hóa trong môi trường khí oxi tại nhiệt độ 700 °C trong thời gian 30 phút; đường (3), (4) là phổ PL của thanh nano ZnS/ZnO nhận được sau khi nuôi và sau khi oxi hóa tại nhiệt độ 700 °C

Một điểm cần lưu ý là trong phổ PL tại RT của cả thanh nano ZnS/ZnO trước và sau khi oxi hoá, phát xạ liên quan đến chuyển mức gần bờ vùng của ZnS và cả ZnO đều rất yếu so với phổ phát xạ liên quan đến sai hỏng. Có thể do ở kích thước nano, khi diện tích bề mặt mẫu tăng lên nhiều lần, tỷ lệ các sai hỏng bề mặt cũng tăng lên dẫn tới tạo nên các kênh tái hợp không bức xạ do các sai hỏng bề mặt và các kênh tái hợp này chiếm ưu thế so với tái hợp gần bờ vùng. Kết quả khảo sát chi tiết phổ PL cũng cho thấy, khi mẫu được oxi hóa ở nhiệt độ cao hơn 700 °C, ngoài đỉnh 500 nm trong phổ PL xuất hiện thêm một đỉnh phát xạ tại bước sóng 380 nm do chuyển mức gần bờ vùng của ZnO, hình 5(4). Sự xuất hiện của đỉnh này là minh chứng cho thấy khi được oxi hoá ở nhiệt độ cao, chất lượng tinh thể ZnO hình thành cũng tăng lên.

Hình 6 là phổ PL phụ thuộc vào nhiệt độ của thanh nano ZnS/ZnO. Ở nhiệt độ 10 K phổ PL của mẫu được đặc trưng bởi 3 đỉnh phát xạ tại các bước sóng 334, 380 và 500 nm. Đỉnh phát xạ 334 nm đặc trưng cho phát xạ gần bờ vùng của ZnS có cường độ phát xạ mạnh hơn nhiều lần so với đỉnh phát xạ tại 380 nm liên quan đến phát xạ gần bờ vùng của ZnO và đỉnh phát xạ do các sai hỏng tại bước sóng 500

nm (hình được chèn trong hình 6). Kết quả này một lần nữa cho thấy sau khi bốc bay nhiệt bột ZnS trên đế Si/SiO<sub>2</sub> trong mẫu tồn tại cả hai pha ZnS và ZnO (mặc dù chưa tiến hành oxi hóa mẫu). Đỉnh phát xạ mạnh (334 nm) của ZnS khi đo ở nhiệt độ thấp cũng cho thấy do được hình thành ở nhiệt độ cao chất lượng tinh thể pha lục giác của ZnS là khá tốt (phù hợp với kết quả khảo sát phổ XRD hình 4), dẫn tới khi đo ở nhiệt độ thấp 10 K, khi các kênh tái hợp không bức xạ liên quan đến các sai hỏng bề mặt bị đóng băng, chuyển mức gần bờ vùng của ZnS sẽ là kênh tái hợp chủ yếu trong mẫu. Các kết quả phân tích phổ huỳnh quang trên các dây nano và đai nano ZnS chế tạo được của chúng tôi cũng cho kết quả tương tự.



Hình 6: Phổ huỳnh quang phụ thuộc vào nhiệt độ của thanh nano ZnS nhận được trên đế Si/SiO<sub>2</sub> sau khi bốc bay bột ZnS ở nhiệt độ 1150 °C trong thời gian 45 phút

#### 4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp bốc bay nhiệt, chúng tôi đã thành công trong việc chế tạo ra các dây, đai nano ZnS và thanh nano ZnS/ZnO. Hình thái của các cấu trúc nano một chiều này phụ thuộc vào vùng nhiệt độ đặt đế và phụ thuộc vào các loại vật liệu làm đế khác nhau: i) Các đế Si/Au cho các dây, đai nano; ii) sử dụng các đế Si/SiO<sub>2</sub> cho các thanh nano ZnS/ZnO. Sau khi oxi hóa các mẫu ZnS nhận được trong môi trường khí oxi tại các nhiệt độ khác nhau, bề mặt của các cấu trúc nano nhận được không còn nhẵn như lúc đầu mà hình thành ở bên ngoài một lớp màng ZnO xốp. Khi nhiệt độ oxi hóa tăng, quá trình chuyển pha ZnS → ZnO xảy ra và tạo ra các hạt/màng nano ZnO trên bề mặt của các cấu trúc nano ZnS trong khi vẫn giữ hình dạng của các cấu trúc nano một chiều ZnS ban đầu. Kết quả khảo sát phổ huỳnh quang với việc quan sát được phổ phát xạ của cả hai pha ZnS và ZnO, đặc biệt phổ phát xạ gần bờ vùng của ZnS có

cường độ rất mạnh ở nhiệt độ thấp cho thấy các thanh nano ZnS/ZnO nhận được sau khi nuôi có chất lượng tinh thể tốt. Các kết quả nhận được ở trên cho thấy khả năng chủ động chế tạo và tiềm năng ứng dụng của vật liệu dị thể một chiều ZnS/ZnO trong các thiết bị quang điện tử (UVLED), cũng như khả năng ứng dụng trong chế tạo các cảm biến khí.

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) đề tài, mã số 103.02.102.2009.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Hui Zhang, Rongguo Xie, T. Sekiguchi, Xiangyang Ma, Deren Yang. *Cathodoluminescence and its mapping of flower-like ZnO, ZnO/ZnS core-shell and tube-like ZnS nanostructures*, Materials research bulletin, **42**, 1286-1292 (2007).
- J. Li, G. J. Fang, C. Li, L. Y. Yuan, L. Ai, N. S. Liu, D. S. Zhao, K. Ding, G. H. Li, Z. Z. Zhao. *Synthesis and photoluminescence, field emission properties of stalactite-like ZnS-ZnO composite nanostructures*, Appl. Phys. A, **90**, 759-763 (2008).
- Xuejuan Zhang, Shijie Xie, Yingcai Fan, Zhenhai Wang, Hongyu Zhang, Mingwen Zhao. *Structural and electronic properties of ZnS/ZnO heteronanotubes*, Physica E, **43**, 1522-1527 (2011).
- Changhyun Jin, Hyunsoo Kim, Kyungioon Baek, Chongmu Lee. *Effects of coating and thermal annealing on the photoluminescence properties of ZnS/ZnO one-dimensional radial heterostructures*, Materials Science and Engineering B, **170**, 143-148 (2010).
- N. K. Morozova, I. A. Karentnikov, K. V. Golub, N. D. Danilevic, V. M. Lisitsyn, and V. I. Oleshko. *The effect of oxygen on the ZnS electronic energy band structure*, Semiconductors, **39(5)**, 485-492 (2005).
- Yujie Li, Liping You, Ran Duan, Pengbo Shi, Guogang Qin. *Oxidation of a ZnS nanobelt into a ZnO nanotwin belt or double single-crystalline ZnO nanobelts*, Solid State Communications, **129**, 233-238 (2004).
- Jian Yan, Xiaosheng Fang, Lide Zhang, Yoshio Bando, Ujjal K. Gautam, Benjamin Dierre, Takashi Sekiguchi, Dmitri Golberg. *Structure and cathodoluminescence of individual ZnS/ZnO biaxial nanobelt heterostructures*, Nano Letters, **8(9)**, 2794 (2008).
- Xiaosheng Fang, Tianyou Zhai, Ujjal K. Gautam, Liang Li, Limin Wu, Yoshio Bando, Dmitri Golberg. *ZnS nanostructures: from synthesis to applications*, Progress in Materials Science **56**, 175-287 (2011).
- S. Biswas, T. Ghoshal, S. Kar, S. Chakrabarti, S. Chaudhuri. *ZnS nanowire arrays: Synthesis, optical and field emission properties*, Cryst Growth Des, **8**, 2171-2176 (2008).
- Lu HY, Chu SY, Chang CC. *Synthesis and optical properties of well-aligned ZnS nanowires on Si substrate*, J. Cryst. Growth, **280**, 173-178 (2005).
- S. Kar, S. Biswas, S. Chaudhuri. *Nanometre to micrometre wide ZnS nanoribbons*, Nanotechnology, **16**, 3074-3078 (2005).
- Limaye MV, Gokhale S, Acharya SA, Kulkarni SK. *Template-free ZnS nanorod synthesis by microwave irradiation*, Nanotechnology **19**, 415602 (2008).
- Kar S, Biswas S, Chaudhuri S. *Catalytic growth and photoluminescence properties of ZnS nanowires*, Nanotechnology, **16**, 737-740 (2005).
- Yue GH, Yan PX, Yan D, Fan XY, Wang MX, Qu DM, et al. *Hydrothermal synthesis of single-crystal ZnS nanowires*, Appl. Phys. A, **84**, 409-412 (2006).
- Xia Fan, Yan Kong, Ismathullakhan Shafiq, Shuit-Tong Lee, Fuqiang Li, Xiangmin Meng, Lei Jiang. *ZnO and ZnS composited tri-crystal nanorions*, Materials Letters, **65**, 1621-1624 (2011).
- Janwei Zhao, Lirong Qin, Lide Zhang. *Fabrication of ZnS/ZnO hierarchical nanostructures by two-step vapor phase method*, Materials Research Bulletin, **44**, 1003-1008 (2009).

Liên hệ: **Đỗ Quang Trung**

Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST)

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Email: trungdq81@gmail.com.