



I H C Q U C G I A – H C H Í M I N H
T R Ñ G I H C K H O A H C T N H I Ê N
S 227 ñg Nguy ñ V ñ C Q.5, Tp. HCM
Tel: 38 353 193 – Fax: 38 350 096

www.mientayvn.com

B Á O C Á O M Ô N Q U A N G P H Ñ G D Ñ G

H V C H : T R Ñ T H M H Ñ H

C H U Y Ê N N G À N H : Q u a n g h c

N H Ó M 3

PH N I

Tên c a t p chí : C u trúc v t li u nano (NanoStructured Materials)

S th t (Volume) : 11

S trang : 603 – 609

N m ng bài : 1999

Nhóm tác gi :

- **T.R.Ravindran, Akhilesh K.Arora.** Nhóm khoa h c v t li u, trung tâm nghiên c u nguyên t Indira Gandhi, Kalpakkam 603102, n .
- **B.Balamurugan and B.R.Mehta.** Phòng thí nghi m màng m ng, Khoa v t lý, vi n công ngh n , New Delhi 110016, n .

Tên bài báo :

INHOMOGENEOUS BROADENING IN THE PHOTOLUMINESCENCE SPECTRUM OF CdS NANOPARTICLES

(S m r ng không ng nh t trong ph phát quang c a h t nano CdS)

M c ích chính c a nghiên c u này :

Nguyên nhân gây ra s dãn r ng không ng nh t c a h t nano CdS có ph i là do nh h ng c a s phân b kích th c h t hay không.

Ph ng pháp t o m u : ph ng pháp ph hóa h c (chemical capping)

- Cách t o nh sau :

- Dung d ch (a): 2.67 g cadmium acetate trong 80 ml methanol và 20 ml acetonitrile
- Dung d ch (b): 0.8 g sodium sulphide trong 50 ml methanol và 50 ml n c.
- Dung d ch (c): 1.1 ml thiophenol trong 100 ml acetonitrile
- Dung d ch (a) và dung d ch (c) c thêm vào ch m r i c khu y nh trong 30 phút.

- Sau ó dung d ch (b) c thêm vào ch m trong h n h p trên hoà tr n , v n tí p t c khu y nh .
- K t qu s thu c m t dung d ch màu tr ng vàng, *ch ng t có h t nano CdS*.
- L c tách h t nano :
 - H t nano c *phân tán* trong chloroform và c *tách r i b* ng máy ly tâm.
 - Nh ng m u nano sau ó c *r a l i* trong methanol lo i b ph n th a không ph n ng và *s y khô*.
 - Kích th c c a h t nano c i u khi n b ng cách ph lên b m t c a h t thiophenol và *t s c a sulphur và thiophenol* trong dung d ch quy t nh kích th c c a các h t.
 - Acetonitrile là làm t ng s tán x c a các h t nano trong m t môi tr ng phân c c dimethyl formaldehyde (DMF).

BI N LU N K T QU

Các k t qu :

1. ng vi n v ch ph c a màng a tinh th CdS phân b theo hàm Gauss.
2. S dẫn r ng không ng nh t c a ph có liên quan n s phân b kích th c h t. Ph PL c a h t nano đ ch chuy n và đ ch chuy n v phía xanh so v i dạng bulk.
3. Tính ch t t ng quát c a ph ng trình (8) .

$$E(R) = 2.43 + \frac{2.446}{R^2} - \frac{0.3031}{R} \quad (8)$$

1. ng vi n v ch ph c a màng a tinh th CdS phân b theo hàm Gauss.

C s :

Xét s phát quang gây ra do s tái h p c a các h t t i i vùng biên trong kh i bán d n đ ch chuy n tr c tí p v i r ng vùng c m E_0 thì ng vi n v ch ph có th trình bày theo đ ng phân b Gauss :

$$g_b(E) = \frac{A}{\sqrt{2}} \exp \left[-\frac{(E-E_0)^2}{2 \sigma^2} \right] \quad (1)$$

Th c nghi m :

o ph quang phát quang c a màng a tinh th CdS thu c nh figure 3 (ng ph c xây d ng là t p h p các ch m ch m).

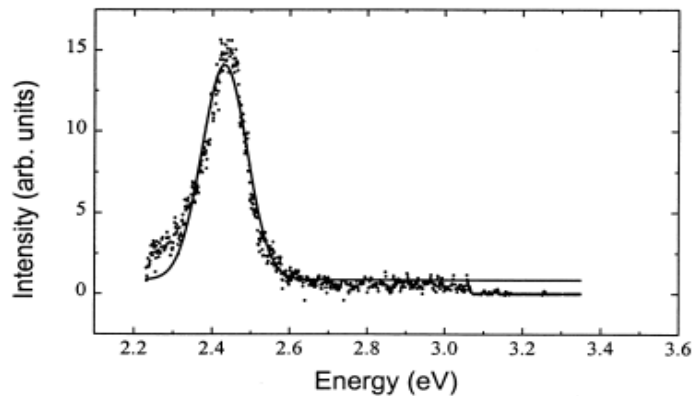
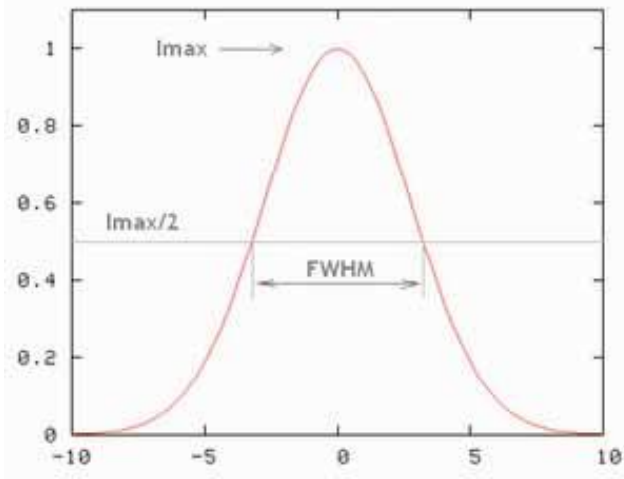


Figure 3. Photoluminescence spectrum of a polycrystalline CdS film. Full curve is the fitted spectrum using Eq. (1).

Nhận xét :

Kết quả phân quang phát quang của màng tinh thể thu được thể nghiệm có fit phù hợp với hàm gauss (1) trên.

Phân quang phát quang có nhớt η 2,43 eV và có r ng v ch ph (FWHM) 0,1eV.



r ng v ch ph (FWHM) c hi u nh hình v .

2. S dẫn r ng không ng nh t c a ph có liên quan n s phân b kích th c h t. Ph PL c a h t nano đ ch chuy n và đ ch chuy n v phía xanh so v i dạng bulk

Th c nghi m :

o ph quang phát quang c a các h t nano CdS các kích th c khác nhau thu c nh figure 1

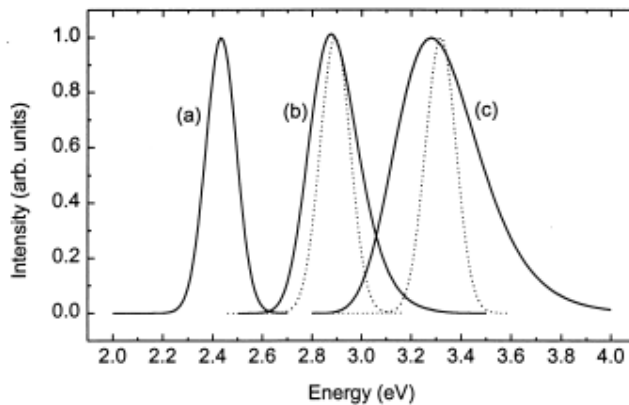


Figure 1. Calculated photoluminescence spectra of bulk CdS (a), CdS nanoparticles of radius 2.0 nm (b) and 1.5 nm (c). Full curves: 14% polydisperse, dotted curves: monodisperse. The peaks exhibit blue shifts of 0.46 and 0.89 eV for nanoparticles of radii 2.0 and 1.5 nm respectively. Polydispersity leads to asymmetric broadening and a marginal shift of peak position.

Nhận xét :

- Hình (a) nh ph là 2,43 eV là ph c a CdS d ng kh i (c ch n làm chu n)
- Hình (b) nh ph là 2,9 eV là ph c a h t nano CdS có bán kính 2nm. N ng l ng c a CdS d ng h t nano d ch chuy n so v i d ng bulk kho ng là $2,9 - 2,43 = 0,46$ eV.
- Hình (c) nh ph là 3,3 eV là ph c a h t nano CdS có bán kính 1.5nm. N ng l ng c a CdS d ng h t nano d ch chuy n so v i d ng bulk kho ng là $3,3 - 2,43 = 0,89$ eV.

⇒ V y CdS khi d ng h t nano có ph PL d ch chuy n và d ch chuy n v phía xanh (vì $E = \frac{h.c}{\lambda}$ khi E t ng thì λ gi m) so v i d ng bulk.

Tuy nhiên t hình 1 ta c ng có nh n xét nh tính nh sau :

- r ng ph c a h t nano CdS hình (b) ng v i bán kính 2nm h p h n so v i hình (c) ng v i bán kính 1.5nm ⇒ bán kính càng nh thì ph càng r ng.
- S m r ng không ng u, không i x ng hình (b) và (c) ⇒ s m r ng này không u và ph thu c vào s phân b kích th c h t.

Ph quang phát quang c a m u h t nano CdS

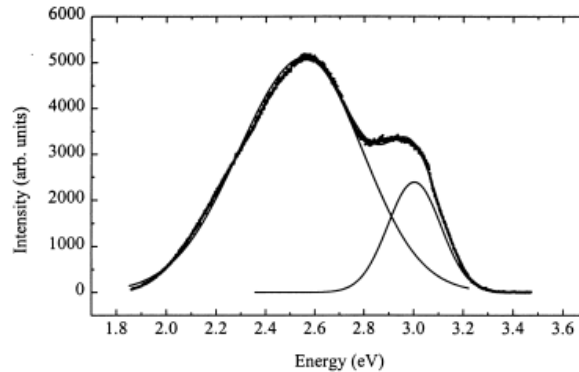


Figure 2. Photoluminescence spectrum of the CdS nanoparticle sample. The 2.56 eV band arises due to recombination at defects while 3.00 eV band corresponds to the band-edge PL. The full curve is the fitted spectrum using Eq. (5) for the 3.00 eV band and using a Gaussian profile for the 2.56 eV band. The two components are also shown as dashed curves.

Ph t hình 2 cho th y hai d ãy ph m r ng có nh t i 2,56 eV và 3,00 eV.

- Ph d ng cong u có nh 2,56 eV nét nh là ph do s tái h p c a các khu y t t t có r ng v ch ph là 0,56 eV.
- Ph d ng cong u có nh 3,00 eV nét nh là ph PL c a h t nano CdS có r ng v ch ph là 0,25 eV.
- C hai d ãy này xu t hi n v i n ng l ng cao h n n ng l ng c a vùng c m c a kh i CdS (2,43eV).
- ng ph cong, dày và m nét là t ng h p c a hai ph nêu trên.
- Ph có nh nh n 2,34eV, t v trí nh này (hình 3) so v i (hình 2) c a ph PL ta th y ph b d ch chuy n $3,00 - 2,34 = 0,57$ eV v phía xanh và r ng ph PL c a

hạt nano CdS (0,25eV) dẫn r ng ra so v i r ng nguyên th y c a CdS d ng kh i (0,1 eV).

⇒ **Nh v y ta th y có s gi n r ng c a v ch ph và s gi n r ng này là không u và ph thu c vào s phân b kích th c h t. Ngoài ra ph còn b d ch chuy n v phía xanh so v i d ng bulk.**

i u này là hoàn toàn phù h p vì theo hình 4 h t nano CdS h p th quang h c kho ng 0.53

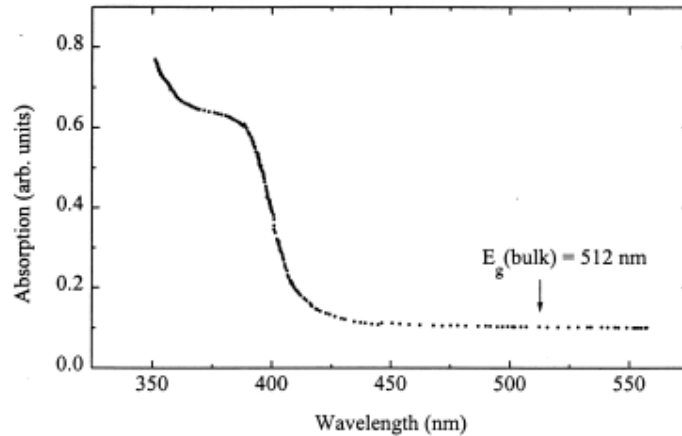


Figure 4. Optical absorption spectrum of the CdS nanoparticle sample dispersed in DMF.

3. Tính ch t t ng quát c a ph ng trình (8) .

C s tính toán :

- Wu ã tính ph h p th c a h th ng bán d n l ng t d ng ch m v i s phân b kích th c h u h n., x p x m i ch m l ng t là m t gi ng th v i rào ch n không xác nh t i biên gi i, và b qua r ng v ch nguyên th y (ko có s m r ng) c a chuy n d i gi a các m c trong dãy ph b t ngu n t liên k t dao ng.

- i u này d n n ph h p thu hàm delta cho nh ng ch m l ng t tán s c n. C ng có m t vài th nghi m làm cho ph h p thu c tính toán v a kh p v i d li u th c nghi m. làm c i u ó c n nhi u tham s (kho ng 12 trong tr ng h p CdS), l y t s tính toán c u trúc b ng t n ho c t h th c kinh nghi m, ch là x p x , làm cho s phân b ã ánh giá ko ánh tìn c y.

- D a vào l p lu n, tính toán ban u **b qua s phân b kích th c h t thì k t qu ch a c kh quan l m. Sau ó xét n s phân b kích th c h t.**

- **N u kích th c h t không ng u nh ng có s phân b nh t nh, ph c a h th ng ch m l ng t quan sát c có th c xem nh s x p ch ng lên nhau c a t ng h t m t vì m i h t s bi u th i m cao nh t t i v trí ch ra trong ng kính c a nó.**

i u này d n n s m r ng ph PL không ng nh t.

ng v ch ph có th c tính d a trên hàm phân b kích th c PL

$$G(E) = \int P(R) \cdot g_{qd}(E, R) dR \quad (5)$$

tính toán nghiệm, PL xác minh theo phân bố Gauss với giá trị trung bình R_0 và lệch tiêu chuẩn σ_R

$$V \text{ i } P(R) = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma_R} \exp \left[-\frac{(R - R_0)^2}{2\sigma_R^2} \right] \quad (6)$$

$$V \text{ à } E(R) = 2.43 + \frac{2.446}{R^2} - \frac{0.4547}{R} \quad (7)$$

Khi phân tích nhúng PL theo phương trình (5) thì phù hợp (fit) với dãy có nhúng 3,00 eV hình 2 (khi khảo sát các tham số bán kính trung bình R_0 và lệch tiêu chuẩn σ_R của phân bố), kết quả thu được rất chính xác khi bán kính $R_0 = 1,8 \text{ nm}$ và $\sigma_R = 0,1 \text{ nm}$ với sai số tán xạ tổng cộng 6% \Rightarrow Kết quả tính toán phù hợp thực nghiệm.

\Rightarrow Kết quả này chứng tỏ rằng kết quả phân bố kích thước hạt nano CdS là do phân bố kích thước hạt.

Mặt khác, có thể so sánh với kết quả tính toán bằng phương pháp xác minh bằng nhiễu xạ tia X (XRD) là 4,2 nm so với thực nghiệm và tính toán là 3,6 nm.

Đây có thể sai lệch là do khi tính toán dùng gần đúng khi tính hiệu ứng giam giữ lượng tử (khi tính toán dùng gần đúng khi tính hiệu ứng giam giữ lượng tử thì kết quả kém chính xác (less accurate)).

- Năng lượng dịch chuyển từ tiếp giáp các bán dẫn trong hệ thống cấu trúc màng mỏng tính theo hình cầu bán kính là R_0 xác minh bởi Brus là

$$E(R_0) = E_0 + \frac{h^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \frac{1}{R_0^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{1}{R_0} \right)^{2n} \quad (2)$$

m_e là khối lượng electron

m_h là khối lượng lỗ trống

e là điện tích e

ϵ_2 là hằng số điện môi của môi trường

α_n là hàm Bessel của môi trường

S là khoảng cách giữa các điện tích

Số hạng đầu tiên trong biểu thức (2) biểu thị năng lượng của điện tử và lỗ trống.

Số hạng thứ ba biểu thị năng lượng Coulomb

Số hạng tiếp theo biểu thị năng lượng phân cực

- Nhấn mạnh rằng các tính toán về năng lượng của các mức năng lượng dịch chuyển so với các mức năng lượng của điện tử và điện tử chuyển về phía xanh

$$E(R_0) = E(R_0) - E_0 \quad (3)$$

- Ph PL c a ch m l ng t bán kính R_0 có th c a ra b i

$$g_{qd}(E, R_0) = \frac{A}{\sqrt{2}} \exp \left[-\frac{(E - E(R_0))^2}{2 \sigma^2} \right] \quad (4)$$

tính nh h ng c a phân b kích th c h t lên ph PL c a các h t nano CdS, $E(R)$ u tiên c xác nh v i $E_0 = 2,43$ eV, $m_e = 0,19$ và $m_h = 0,8$ và $\epsilon_2 = 5,7$
 Tính toán c a s h ng phân c c cu i cùng trong PT thì không c tính th ng. B qua giá tr c a s h ng cu i cùng chúng ta có th vi t PT (2) nh sau

$$E(R) = 2.43 + \frac{2.446}{R^2} - \frac{0.4547}{R} \quad (7)$$

Trong th c t tính toán s h ng phân c c c xác nh b ng phép x p x .
 T k t qu c a các bài báo tr c ó nh n th y r ng các h t nano CdS có bán kính t 1 n 4 nm s h ng phân c c c kho ng 1/3 s h ng coulomb v i d u ng c l i.

Vì v y chính xác hóa khi xét n s h ng phân c c ta ph i thay i h s c a s h ng coulomb. Sau khi thay i PT $E(R)$ là :

$$E(R) = 2.43 + \frac{2.446}{R^2} - \frac{0.3031}{R} \quad (8)$$

Ph PL ch m l ng t c tính toán t PT (4) b ng cách thay $E(R_0)$ t PT (8).

Tính toán này c ti n hành i v i kích c h t trung bình khác nhau R_0 và chi u r ng khác nhau σ_R . r ng n i t i σ c l y t ph PL c a m t màng CdS d ng khi (FWHM = 0,1 eV)

T c s lý thuy t trên hoàn toàn phù h p v i th c nghi m thu c nên ph ng trình (8) c th a nh n và xem nh t ng quát.

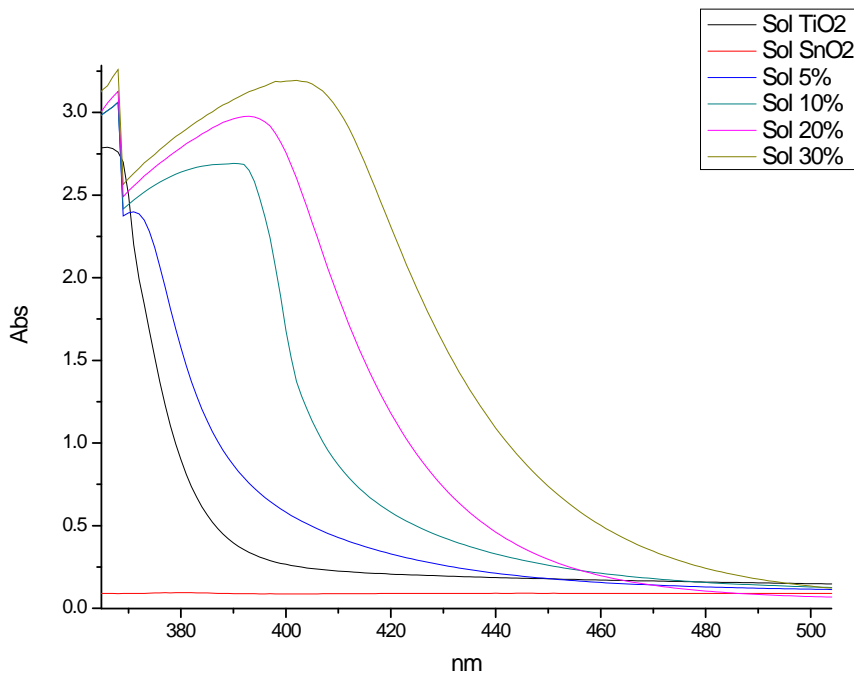
K t qu chính nhóm tác gi t c :

- Kh ng nh s m r ng không ng nh t c a ph quang phát quang mà nguyên nhân chính là do nh h ng c a s phân b kích th c h t.
- Ph PL c a h t nano d ch chuy n và d ch chuy n v phía xanh so v i dang bulk.
- tin c y c a s lý u tính toán là phù h p mà ch a có nghi n c u nào tr c ây làm c.

PHẦN II

Vật liệu TiO_2 có hiệu ứng quang xúc tác rất cao trong vùng tử ngoại (UV) nhằm giảm ô nhiễm trong hệ thống môi trường. Tuy nhiên có hiệu ứng quang xúc tác mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến thì hiện nay có rất nhiều nghiên cứu pha tạp SnO_2 vào TiO_2 . Trong thí nghiệm thu được dung dịch, màng $\text{SnO}_2:\text{TiO}_2$ (5%, 10%, 20%) và phôi PL ở môi trường VL D. Bài luận.

1. Bài luận phân tích đặc tính màng $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$



Phổ UV-VIS của màng lắng đọng ở các nồng độ

Đặc tính pha tạp:

- Màng TiO_2 (violet) có tính hấp thụ mạnh trong vùng có bước sóng nhỏ hơn 380 nm nên TiO_2 hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại.

- **Màng SnO₂** có độ dày nhỏ hơn so với màng TiO₂ (không có nhũ) nên nó **không hấp thụ trong miền tử ngoại và khả kiến** hay có thể hiểu là môi trường trong suốt.

Khi pha tạp :

- Bình thường TiO₂ hoạt động mạnh nhất trong vùng tử ngoại nên khi pha tạp SnO₂ vào thì ta thấy có sự dịch chuyển các vị trí nhũ về phía bước sóng trong vùng khả kiến.

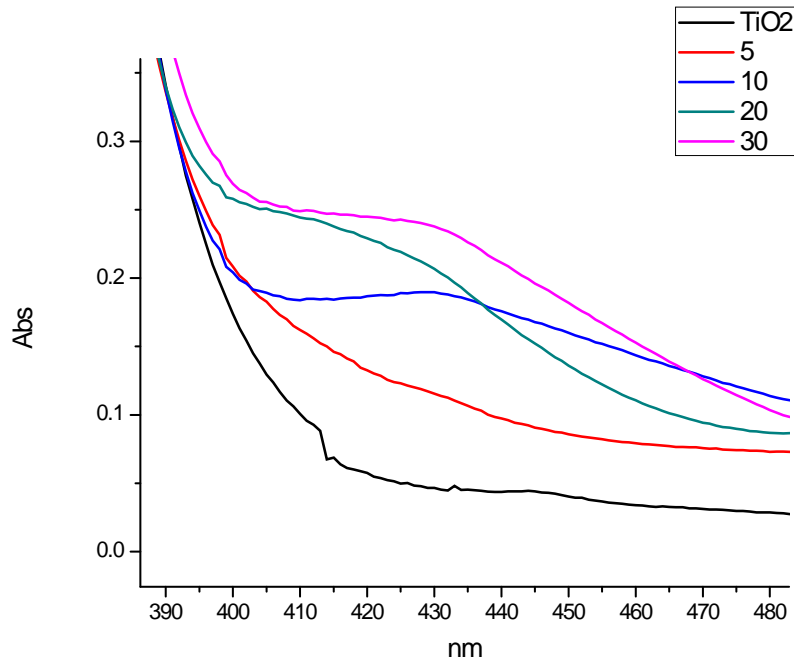
- Theo thực nghiệm, ta thấy nồng độ pha tạp càng tăng (5%, 10%, 20%, 30%) thì nhũ càng dịch chuyển về phía bước sóng trong vùng khả kiến. Tuy nhiên nó vẫn có hiệu ứng quang xúc tác trong vùng tử ngoại vì ngoài nhũ còn dịch chuyển về phía bước sóng trong vùng khả kiến còn có nhũ trong vùng tử ngoại.

- Một cách gần đúng ta thấy vị trí các nhũ như sau

Nồng độ (%)	Bước sóng (nm)
0	370
5	380
10	390
20	400
30	410

Như vậy: khi nồng độ pha tạp tăng thì nhũ UV-VIS dịch càng nhiều về phía ánh sáng khả kiến.

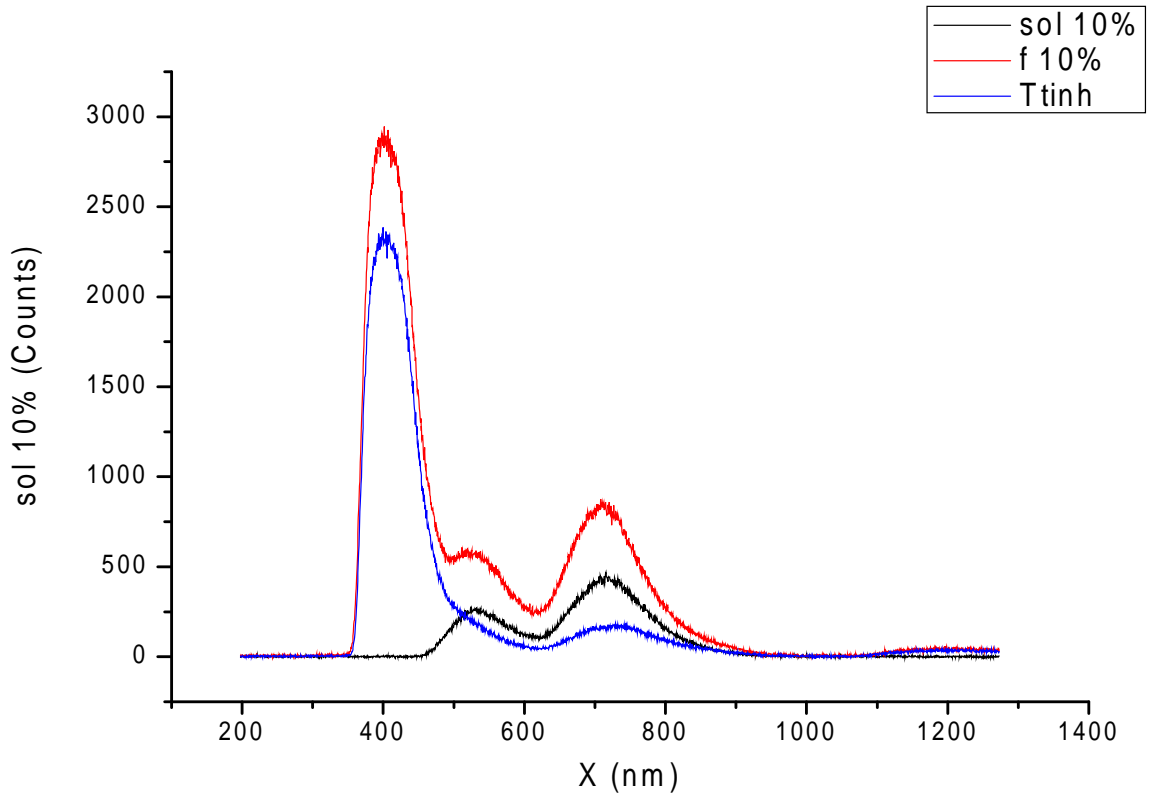
Ngoài ra ta thấy cường độ hấp thụ thay đổi khi có sự pha tạp, và sự thay đổi là không đồng đều và khi nồng độ pha tạp tăng thì cường độ hấp thụ tăng.



Ph h p thu c a các màng TiO_2-SnO_2 pha t p v i các n ng khác nh u t i 500^0C

- nhi t cao 500^0C c ng phát quang gi m m nh trong vùng kh ki n c ng nh h n 0,3 Abs.
- Các ng ph không u và ít có s sai khác v nh ph nên s pha t p SnO_2 vào TiO_2 không còn tác d ng thay i hi u ng quang xúc tác c a TiO_2 .

2. Bi n lu n ph quang phát quang c a TiO₂ pha t p SnO₂ 10%



So sánh ph quang phát quang c a TiO₂ pha t p SnO₂ 10% d ng màng và d ng dung d ch :

- ng màu xanh : bi u di n ph PL c a th y tinh.
- ng màu : bi u di n ph PL c a TiO₂ /SnO₂ d ng màng phát quang b c sóng kho ng 520 nm và 710 nm.
- ng màu en : bi u di n ph PL c a TiO₂ /SnO₂ d ng dung d ch phát quang b c sóng kho ng 520 nm và 710 nm.

- C hai u phát quang m nh b c sóng kho ng 710nm trong vùng kh ki n, và phát quang y u h n b c sóng 510nm, không có s thay i d ng màng hay d ng dung d ch.

- C ng phát quang d ng màng l n h n d ng dung d ch do b nh h ng b i th y tinh.

Khi tỉ lệ hành o các n ng khác nh 5%, 20% ta c ng thu c m t k t qu t ng t nh trên

