



STUDY ON FABRICATION OF NANO ZnO AND CARBON DOPED ZnO MATERIALS (ZnO-C)

Nguyen Huu Cuong^{1*}, Pham Vu Loc¹, Nguyen Duc Dung¹, Ta Quoc Tuan¹

¹Advanced Institute of Science and Technology (AIST), Vietnam

*Email address: cuongnh1@vnuf.edu.vn

<https://doi.org/10.51453/2354-1431/2021/506>

Article info

Received:

2/4/2021

Accepted:

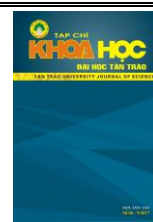
3/5/2021

Keywords:

C-doped ZnO, sol-gel,
nanoparticle...

Abstract:

ZnO and ZnO doped C (ZnO-C) polycrystalline nanomaterials are fabricated by the sol-gel method combined with multi-layer spin-coating and annealing. In this study, we have fabricated and tested ZnO samples under conditions 450°C for 5 hours in Ar annealing environment. We examined structural morphology by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and the content of elements by Energy Dispersion X-ray (EDX). The fabricated material is a monocrystalline wurtzite hexagonal structure, homogeneous with spherical monocrystalline particles of size 80 nm for ZnO and 30 – 120 nm for ZnO-C. The content of C element in ZnO-C is very large (~77%), but there is no singlecrystal phases of C in the sample.



NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO ZnO PHA TẠP CÁC BON VÀ SỰ XUẤT HIỆN TÍNH SẮT TỪ

Nguyễn Hữu Cương^{1,*}, Phạm Vũ Lộc¹, Nguyễn Đức Dũng¹, Tạ Quốc Tuấn¹

¹Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Việt Nam

*Địa chỉ email: cuongnh1@vnu.edu.vn

<https://doi.org/10.51453/2354-1431/2021/506>

Thông tin bài viết

Ngày nhận bài:

2/4/2021

Ngày duyệt đăng:

3/5/2021

Từ khóa:

ZnO pha tạp C, sol-gel, hạt nano...

Tóm tắt

Vật liệu nano ZnO và ZnO pha tạp Các bon (ZnO:C) được chế tạo bằng phương pháp sol-gel kết hợp ủ nhiệt nhiệt độ ủ 450⁰C và môi trường ủ Argon trong 5 giờ. Cả hai vật liệu được chế tạo đều có cấu trúc tinh thể đơn pha lục giác wurtzite. Phép đo phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) trên mẫu ZnO:C và kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) lần ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) chứng tỏ nguyên tố C nằm phân bố đều trong mẫu, ở dạng vô định hình và có thể điền kẽ hoặc thay thế vào mạng tinh thể ZnO. Cả hai hệ đều xuất hiện tính chất sắt từ, trong đó từ độ bão hòa của vật liệu ZnO:C cao hơn cỡ 6 lần so với hệ ZnO. Cả hai hệ vật liệu đều là các bán dẫn từ pha loãng (DMS), hứa hẹn các ứng dụng cho các linh kiện đa chức năng.

GIỚI THIỆU

ZnO là một chất bán dẫn vùng cấm thẳng, có khe năng lượng vùng cấm lớn (3,37 eV ở nhiệt độ phòng) vì vậy vật liệu ZnO có rất nhiều ứng dụng trong thực tế như điốt phát quang, cảm biến khí, bột dẫn điện trong suốt, máy dò UV, mỹ phẩm và vật liệu sinh học [1,2,3]. Mặt khác, chất pha tạp vào ZnO cũng đã làm thay đổi tính chất của nó trong các các thiết bị [4]. Các tính chất của ZnO phụ thuộc vào quá trình pha tạp cũng như chất được pha tạp và ZnO. Nhóm của S.Thota và cộng sự đã pha tạp các kim loại chuyển tiếp như Ni, Co và Mn vào ZnO, kết quả chỉ ra rằng tính chất phụ thuộc vào nguyên tố được pha tạp và nồng độ pha tạp vào ZnO [5]. Nhóm của Z.B. Bahsi và cộng sự pha tạp Cu vào ZnO đã thay đổi cấu trúc vi mô và tính chất quang của hợp chất ZnO [6]. Như vậy, vật liệu ZnO khi được pha tạp các nguyên tố kim loại phi sắt từ có thể thay đổi tính chất dẫn, tính chất phát quang,

còn khi được pha tạp các nguyên tố kim loại có từ tính mạnh (Fe, Co, Ni, Mn) thì có thể trở thành vật liệu bán dẫn từ pha loãng. Những vật liệu loại này hứa hẹn là những vật liệu đa chức năng, hướng tới ứng dụng chế tạo các linh kiện đa chức năng. Để chế tạo vật liệu ZnO pha tạp các nguyên tố, các phương pháp được sử dụng để pha tạp các nguyên tố vào vật liệu ZnO, chẳng hạn như phương pháp sol-gel [7], thủy phân và nhiệt phân [8-11], và xử lý cơ học hóa học [12]. Tuy nhiên, trong số các kỹ thuật này, phương pháp sol-gel là phương pháp đơn giản và hiệu quả về chi phí.

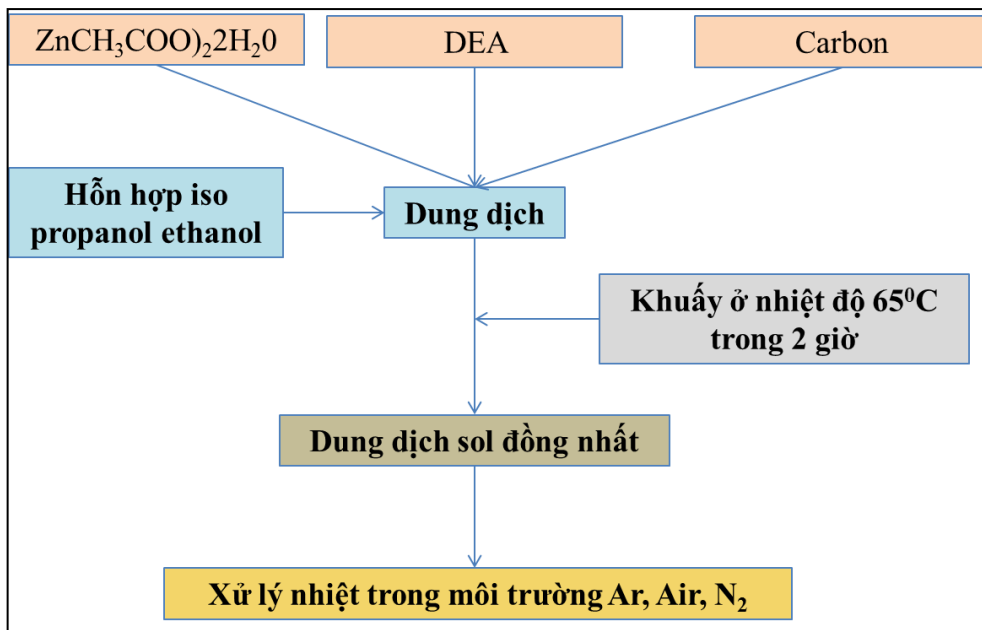
Việc các vật liệu ZnO pha tạp các nguyên tố có tính sắt từ (Fe, Co, Ni, Mn) dẫn đến việc vật liệu này xuất hiện tính sắt từ là điều khá tự nhiên. Tuy nhiên, khi tạo ra rất nhiều sai hỏng trong ZnO [13] hay khi pha tạp nguyên tố phi kim (phi từ) như C

vào mạng ZnO [14] thì các hệ vật liệu này cũng xuất hiện tính sắt từ. Đây là một hiện tượng thú vị, quan trọng cho các nghiên cứu cơ chế từ tính lẫn nghiên cứu định hướng ứng dụng. Tuy nhiên, việc chế tạo để đưa được các nguyên tố phi kim như C thay thế hay điền kẽ vào mạng tinh thể ZnO không dễ dàng và cần nhiều nghiên cứu chế tạo với nhiều phương pháp khác nhau. Mặc dù có nhiều nghiên cứu đã được thực hiện trên hệ vật liệu ZnO pha tạp các nguyên tố, nhưng chủ yếu là pha tạp các kim loại. Nếu pha tạp các nguyên tố phi kim ví dụ như Các bon C vào được mạng ZnO có thể vừa thay đổi được tính chất phát quang của vật liệu, vừa có thể làm hệ vật liệu xuất hiện các tính chất mới như tính sắt từ tương tự [1,8]. Ví dụ như nếu C thay cho nút khuyết oxi (O) trong mạng tinh thể ZnO sẽ làm giảm đi các sai hỏng trong mạng tinh thể, dẫn tới sẽ giảm được đi vùng phát quang do các mức sai hỏng, ngoài

ra vì số điện tử lớp vỏ của C và O khác nhau, nên liên kết Zn-C sẽ khác Zn-O dẫn tới trong mẫu có thể xuất hiện tính sắt từ [15]. Công trình này tập trung nghiên cứu chế tạo vật liệu nano ZnO và ZnO:C cùng với các phép phân tích cấu trúc, hình thái để làm rõ được vấn đề về việc Các bon C tham gia hoặc pha tạp trong mẫu, từ đó hướng tới các nghiên cứu tính chất sắt từ trên các hệ này.

THỰC NGHIỆM

Trong nghiên này chúng tôi dùng phương pháp sol-gel để tạo vật liệu bột ZnO, thí nghiệm được thực hiện tại Viện Tiên tiến Khoa học Công nghệ (AIST), trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Đây là phương pháp hữu hiệu để chế tạo nhiều bột nano, với thành phần và cấu trúc mong muốn, để điều khiển kích thước hạt, độ mịn và độ đồng đều của hạt cao. Hệ vật liệu bột ZnO:C được chúng tôi được chế tạo bằng phương pháp sol-gel, được mô tả bởi hình 1.



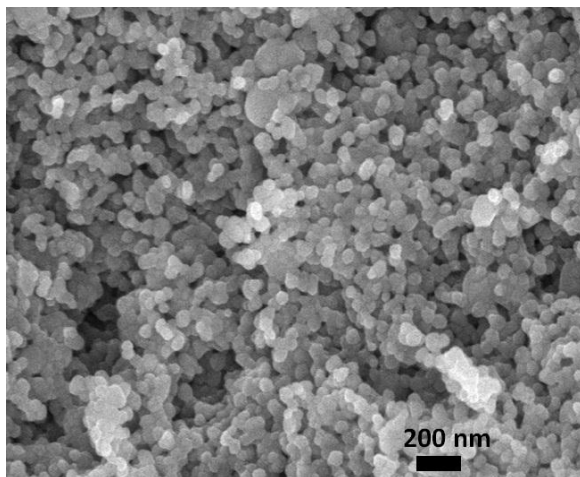
Hình 1. Sơ đồ chế tạo bột ZnO pha tạp C

Vật liệu bột ZnO:C được chế tạo bằng phương pháp hóa từ dung sol-gel. Diethanolamine (DEA) và kẽm acetate (ZnCH₃COO)₂.2H₂O tỉ lệ 1:1 được hòa tan trong dung môi là isopropanol. Sau đó bổ sung Các bon nghiền mịn ở kích cỡ μm được cho thêm vào dung dịch thu được ở trên. Sau đó cả dung dịch được rung siêu âm để C khuếch tán đều trong dung dịch. Dung dịch sau đó được khuấy từ rồi làm nóng ở nhiệt độ trong khoảng 65-70°C trong 3 giờ. Sau khi làm nóng, các sol được để nguội xuống nhiệt độ phòng. Sau đó, khuấy thêm trong 20

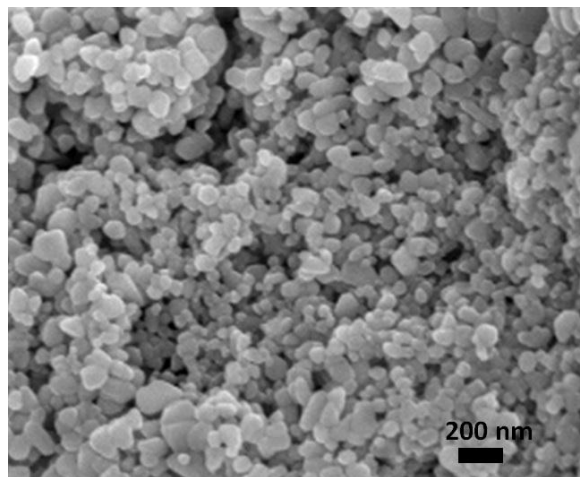
giờ để ổn định sol cho phản ứng thủy phân nhiệt xảy ra. Cuối cùng đưa mẫu vào lò nung ở nhiệt độ và môi trường thích hợp. Các môi trường khí được chọn để ủ nhiệt là Ar, sau đó mẫu được ủ tại nhiệt độ 450°C trong 5 giờ.

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 từ của các hệ vật liệu được nghiên cứu đo trên hệ từ kế mẫu rung (VSM) model MicroSence EZ9.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



a) ZnO không pha tạp C



b) ZnO pha tạp C

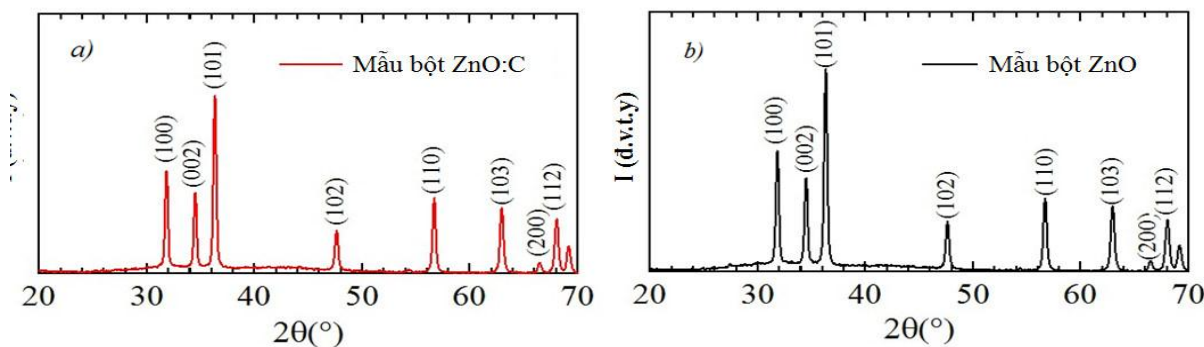
Hình 3. Ảnh SEM của vật liệu nano (a) ZnO và (b) ZnO pha tạp Các bon ZnO:C.

Từ các mẫu bột ZnO và ZnO:C do được chúng tôi chế tạo, kết quả khảo sát cho các mẫu khác nhau thấy rằng, nhiệt độ thích hợp để mẫu có chất lượng tốt nhất là 450°C và được ủ trong môi trường Argon với thời gian 5 giờ.

Sau khi chế tạo được các mẫu, ta tiến hành chụp ảnh hiển vi điện tử quét SEM để nghiên cứu hình thái của mẫu tạo thành như tại hình 3. Hình 3a là ảnh SEM của mẫu bột ZnO không pha tạp Các bon và hình 3b là ảnh SEM của bột ZnO pha tạp Các bon ZnO:C. Như ta thấy, mẫu bột ZnO phân bố đồng đều với các hạt là đơn tinh thể ZnO với hình dạng liên hệ với cấu trúc tinh thể lục giác, kích thước các hạt ~ 80 nm khá đồng nhất. Với vật liệu ZnO:C như hình 3b, có thể thấy mẫu ít đồng nhất hơn về đường kính hạt, nằm trong hai khoảng 30-50nm và 100-150nm. Như vậy, khi cho C vào tiền chất trong quá trình chế tạo, có thể do sự tồn tại của C trong mẫu đã phần nào ảnh hưởng tới quá trình kết tinh của các hạt ZnO. Bột C ban đầu được đưa vào là từ nguồn than đá được nghiền mịn bằng hệ

máy nghiền hành tinh (Graphite), tuy nhiên điều đặc biệt ở đây là không quan sát được trên ảnh SEM các vùng có Các bon riêng biệt liên quan đến các pha tinh thể của Các bon. Vấn đề này sẽ được làm rõ hơn từ kết quả phép phân tích tán sắc năng lượng tia X (EDX).

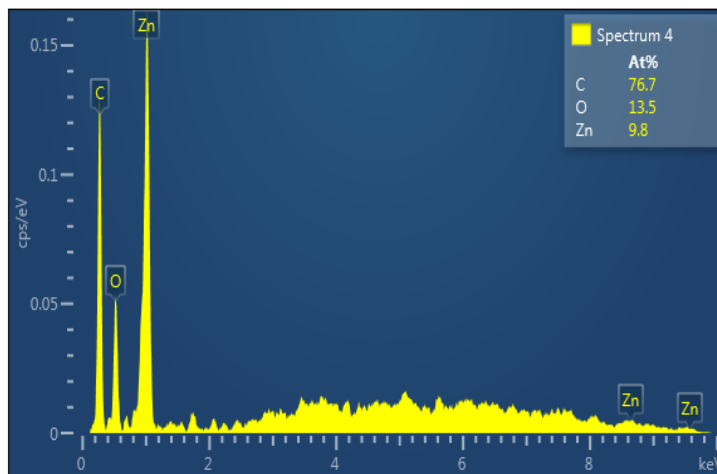
Để làm rõ cấu trúc tinh thể của các hạt được chụp trên ảnh SEM, phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) được tiến hành. Hình 4 là phổ XRD của mẫu bột ZnO:C và không pha tạp Các bon. Kết quả đo XRD cho thấy cả hai loại mẫu đều có cấu trúc đơn pha wurtzite của ZnO tương ứng với các đỉnh nhiễu xạ đã được phân tích chi tiết và chỉ rõ các chỉ số (hkl). Không phát hiện đỉnh nhiễu xạ của các pha tinh thể Các bon từ phổ XRD cũng như không tồn tại một đỉnh nhiễu xạ lạ nào khác ứng với các pha tinh thể khác. Như vậy, nếu trong vật liệu ZnO:C có tồn tại nguyên tố C, thì chỉ có thể có các khả năng sau: (i) C ở dưới dạng vô định hình nằm đều trong mẫu và (ii) C đã điền kẽ hoặc thay thế vào các vị trí của mạng tinh thể ZnO.



Hình 4. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu (a) ZnO pha tạp C và (b) ZnO không pha tạp.

Phép đo EDX được tiến hành để xác định thành phần các nguyên tố có trong mẫu bột ZnO và ZnO:C. Kết quả đo thấy rằng (hình 5), có sự tồn tại của 3 nguyên tố: O (13,5%), nguyên tố Zn (9,8%) và nguyên tố C (76,7%). Như vậy, trong mẫu có một tỉ lệ rất lớn là các nguyên tố C (chiếm tới hơn

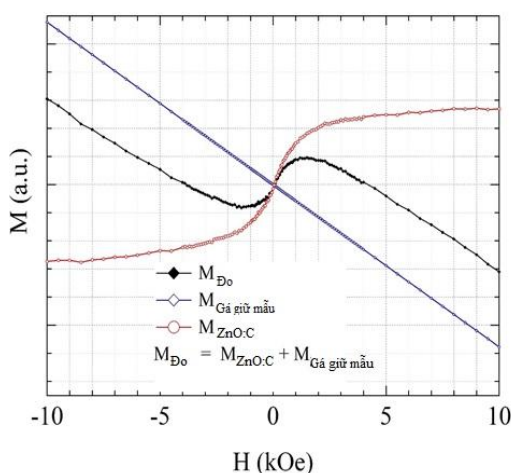
2/3 các nguyên tố có trong mẫu). Cùng với các kết quả ở trên, có thể thấy là các nguyên tố C một phần là ở dạng vô định hình nằm phân bố đều khắp mọi nơi trong mẫu và có thể một phần đã điền kẽ hoặc thay thế vào các vị trí nút mạng của mạng tinh thể ZnO, nhất là các vị trí của O.



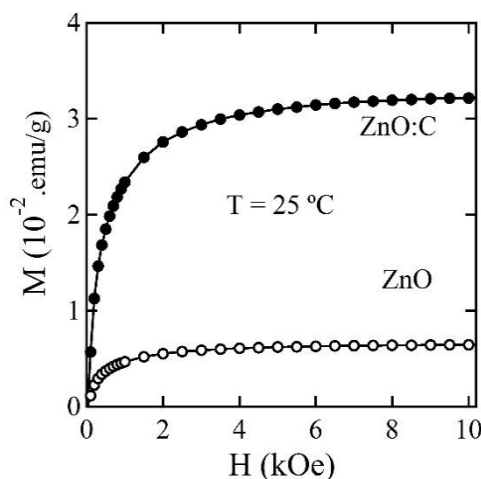
Hình 5. Phổ EDX của mẫu bột ZnO pha tạp C.

Các mẫu sau khi chế tạo được nghiên cứu tính chất từ bằng các phép đo trên hệ từ kế mẫu rung. Lượng mẫu là khá nhỏ, hơn nữa nếu các mẫu xuất hiện tính sắt từ thì vật liệu cũng sẽ là sắt từ pha loãng với từ độ nhỏ. Hệ từ kế mẫu rung MicroSence EZ9 có độ nhạy (phân giải) tới 10^{-6} emu, với lượng mẫu nhỏ, kết quả đo từ độ của mẫu ZnO:C cho giá trị từ độ cỡ 10^{-6} emu (lớn hơn độ nhạy cỡ 1 đến 2 cấp) đủ để phát hiện được tính sắt từ với độ tin cậy cao (hình 6a). Tuy nhiên, kết quả đo từ tính là tổng của từ độ nghịch từ của giá giữ mẫu và từ độ của mẫu. Từ độ của giá giữ mẫu có đặc tính là nghịch từ, đường cong từ hóa cơ bản là

đường thẳng có độ dốc âm. Khi lấy từ độ đo được của cả hệ (giá giữ mẫu + mẫu) trừ đi đường cong nghịch từ của giá giữ mẫu sẽ thu được đường cong từ hóa cơ bản của vật liệu ZnO:C như trình bày cụ thể trên hình 6a. Hình 6b là đường cong từ hóa cơ bản của cả hai mẫu ZnO và ZnO:C. Cả hai đường cong từ hóa của hai mẫu đều có đặc trưng của tính sắt từ, cụ thể các đường cong từ hóa đều gồm hai giai đoạn từ hóa là (i) quay mô-men từ và (ii) bão hòa từ. Từ độ của hai hệ đều đạt bão hòa khi từ trường lớn hơn cỡ 3 kOe. Ngoài ra, từ độ bão hòa của mẫu ZnO:C lớn hơn so với của ZnO cỡ 6 lần.



(a)



(b)

Hình 6. Từ độ của hệ mẫu và giá giữ mẫu thực hiện bằng phép đo từ trên hệ từ kế mẫu rung (a) và đường cong từ hóa cơ bản của ZnO và ZnO pha tạp Các bon (b).

Việc chế tạo được vật liệu nano ZnO và ZnO:C như nói trên có nhiều ý nghĩa quan trọng, nhất là khi nghiên cứu các tính chất phát quang hay từ tính của hệ vật liệu. Như các kết quả nói trên, chúng ta chưa có bằng chứng trực tiếp cuối cùng cho việc C thay hẳn vào các nút mạng của mạng tinh thể ZnO (bản thân nghiên cứu này rất khó, đòi hỏi các phép đo và phân tích rất sâu sắc, hiện đại). Tuy nhiên, hoàn toàn có thể nghiên cứu tính chất phát quang và từ tính của hai hệ vật liệu, đồng thời có thể đối chứng, so sánh các tính chất vật lý giữa hai hệ với nhau. Ví dụ nếu vật liệu ZnO:C có vùng phát quang do sai hỏng giảm hẳn đi so với vật liệu ZnO hay vật liệu ZnO:C xuất hiện tính sắt từ, thì đây có thể coi là một bằng chứng gián tiếp. Như ở trên, vật liệu ZnO:C xuất hiện tính sắt từ pha loãng cho thấy khả năng là C đã thay vào nút khuyết O của ZnO, tạo ra liên kết Zn-C từ đó xuất hiện cơ chế của tính sắt từ [8]. Việc hệ mẫu ZnO ở đây cũng xuất hiện tính sắt từ pha loãng (dù từ độ bão hòa nhỏ hơn nhiều lần so với ZnO:C) là khá thú vị. Nguyên nhân có thể do trong vật liệu ZnO này có nhiều sai hỏng dẫn đến cơ chế như được thảo luận tại tài liệu [7], cũng có thể bản thân trong hệ ZnO này cũng đã tồn tại một phần các nguyên tố C thay thế vào nút khuyết O của ZnO do ban đầu tiền chất trong quá trình chế tạo là các hợp chất hữu cơ có chứa C. Những tính chất mới này khi xuất hiện trong hệ vật liệu ZnO:C sẽ hứa hẹn chế tạo được một hệ vật liệu đa chức năng (tính bán dẫn, tính phát quang, tính sắt từ) bằng phương pháp khá đơn giản và tiết kiệm (sol-gel kết hợp xử lý nhiệt). Các nghiên cứu này đã và đang được nhóm nghiên cứu tiếp tục thực hiện sâu hơn.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã chế tạo được vật liệu nano ZnO và ZnO:C bằng phương pháp sol-gel kết hợp với ủ nhiệt (Ar/450°C/5giờ). Vật liệu ZnO là đồng nhất với các hạt có dạng hình cầu với đường kính ~ 80nm, trong khi vật liệu ZnO:C ít đồng nhất hơn về đường kính hạt, nằm trong hai khoảng 30-50nm và 100-150nm. Kết quả nghiên cứu cho thấy một lượng rất lớn đến ~ 77% số nguyên tử trong mẫu là Các bon đối với mẫu ZnO:C, tuy nhiên không

thấy dấu vết của các pha tinh thể C hay hình thái các pha tinh thể C. Điều này chứng tỏ nguyên tố C nằm phân bố đều trong mẫu, ở dạng vô định hình và có thể điền kẽ hoặc thay thế vào mạng tinh thể ZnO. Cả hai hệ đều xuất hiện tính chất sắt từ, trong đó từ độ bão hòa của vật liệu ZnO:C cao hơn cỡ 6 lần so với hệ ZnO. Cả hai hệ vật liệu đều là các bán dẫn từ pha loãng (DMS), hứa hẹn các ứng dụng cho các linh kiện đa chức năng.

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.

REFERENCES

- [1] Gao, D., Zhang, Z., Fu, J., Xu, Y., Qi, J., Xue, D. (2009). "Room temperature ferromagnetism of pure ZnO nanoparticle", *J. Appl. Phys.* 105, 113928.
- [2] Kumar, S., Kim, Y.J., Koo, B.H., Gautam, S., Chae, K.H., Lee, C.G., Kumar, R. (2009). "Structural and magnetic properties of chemically synthesized Fe doped ZnO", *Journal of Applied Physics* 105, 07C520.
- [3] Bhargava, R., Sharma, P.K., Kumar, S., Pandey, A.C., Kumar, N. (2010). "Effect of Calcination on Properties of Cobalt Doped ZnO Nanoparticles", *J. Solid State Chem.* 183, 1400.
- [4] Ashokkumar, M., Muthukumar, S. (2014). "Microstructure and band gap tailoring of ZnO_{96-x}Cu_{0.04}Co_xO (0 ≤ x ≤ 0.04) nanoparticles prepared by co-precipitation method", *J. Alloys Compd.* 587, 606.
- [5] Thota, S., Dutta, T., Kumar, J. (2006). "On the Sol-Gel Synthesis and Thermal, Structural, and Magnetic Studies of Transition Metal (Ni, Co, Mn) Containing ZnO Powders", *J. Phys.: Condens. Matter* 18, 2473.
- [6] Bahsi, Z.B., Yavuz Oral, A. (2007). "Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and

optical properties of sol gel derived ZnO thin films”, *Opt. Mater.* 29, 672.

[7] Yang, J., Fei, L., Liu, H., Liu, Y., Gao, M., Zhang, Y., Yang, L. (2011). “A study of structural, optical and magnetic properties of $Zn_{0.97-x}Cu_xCr_{0.03}O$ diluted magnetic semiconductors”, *J. Alloys Compd.* 509, 3672.

[8] Ogi, T., Hidayat, D., Iskandar, F., Purwanto, A., Okuyama, K. (2009). “Direct synthesis of highly crystalline transparent conducting oxide nanoparticles by low pressure spray pyrolysis”, *Adv. Powder Technol.* 20, 203.

[9] Du, S., Tian, Y., Liu, H., Liu, J., Chen, Y. (2006). *Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review*, *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 2440.

[10] Chen, X., He, Y., Zhang, Q., Li, L., Hu, D., Yin, T. (2010). “Fabrication of sandwich-structured ZnO/reduced graphite oxide composite and its photocatalytic properties”, *J. Mater. Sci.* 45, 953.

[11] Zhang, H., Yang, D., Li, S., Ma, X., Ji, Y., Xu, J., Que, D. (2005). “Controllable growth of ZnO

nanostructures by citric acid assisted hydrothermal process”, *Mater. Lett.* 59, 1696.

[12] Dodd, A., McKinley, A., Saunders, M., Tsuzuki, T. (2006). “Mechanochemical synthesis of nanocrystalline SnO_2 -ZnO photocatalysts”, *Nanotechnology* 17, 692.

[13] Zhang, X., Cheng, Y.H., Li, L.Y., Hui, L., Zuo, X., Wen, G.H., Li, L., Zheng, R.K., Ringe, S.P. (2009). “Evidence for high- T_c ferromagnetism in $Zn_x(ZnO)_{1-x}$ granular films mediated by native point defects”, *Physical Review B.* 80, 174427.

[14] Pan, H., Yi, J.B., Shen, L., Wu, R.Q., Yang, J.H., Lin, J.Y., Feng, Y.P., Ding, J., Van, L.H., Yin, J.H. (2007). “Room-Temperature Ferromagnetism in C-doped ZnO”, *Phys. Rev. Lett.* 99, 127201.

[15] The, N.D., Cuong, L.T., Cuong, N.H., Son, C.T., Huy, P.T., Dung, N.D. (2017). “Local Structure and Chemistry of Cdoped ZnO@C Core-Shell Nanostructures with Room-Temperature Ferromagnetism”, *Advanced Functional Materials*, 1704567: 1-6, Vietnam.