

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

Nguyễn Duy Thiện

**NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA PLASMON BỀ MẶT
TRÊN CÁC HẠT KIM LOẠI LÊN TÍNH CHẤT
HUYỀN QUANG CỦA MỘT SỐ VẬT LIỆU BÁN DẪN**

Chuyên ngành: Vật lí chất rắn
Mã số: 9440130.02

(DỰ THẢO) TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ HỌC

Hà Nội - 2020

Công trình được hoàn thành tại: Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học: 1. PGS.TS. Lê Văn Vũ
2. PGS.TS. Nguyễn Ngọc Long

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp ĐHQG chấm luận án tiến sĩ
hợp tại: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

Vào hồi giờ ngày tháng năm 2021

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam;
- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Trong những năm gần đây, khi khoa học ngày càng phát triển người ta quay trở lại nghiên cứu sâu hơn hiện tượng cộng hưởng plasmon trên các kim loại quý (Au, Ag). Hiện tượng này đã nhanh chóng được phát triển cho nhiều nghiên cứu thú vị như: tăng cường tính chất quang điện trong một số cấu trúc pin mặt trời thế hệ mới, tăng cường tính chất điện phát quang cho diot phát quang (LED), các nghiên cứu về hiệu ứng nhiệt plasmon cho ứng dụng tiêu diệt tế bào ung thư... Đặc biệt, hai hướng nghiên cứu nổi bật về plasmon là các nghiên cứu về ảnh hưởng làm tăng cường tính chất Raman (SERS) cho các vật liệu hữu cơ và nghiên cứu ảnh hưởng lên tính chất phát quang của vật liệu.

Đối tượng vật liệu trong các nghiên cứu về ảnh hưởng của plasmon lên tính chất phát quang khá phong phú, bao gồm cả lý thuyết và thực nghiệm, từ các oxit bán dẫn đến các LED, các bán dẫn loại $A_{II}B_{IV}$, $A_{II}B_{VI}$, v.v... Các nghiên cứu được triển khai đã góp phần giúp hiểu sâu hơn về vai trò của plasmon của các hạt kim loại quý, có ý nghĩa lớn trong lĩnh vực điện tử, năng lượng, xử lý môi trường và y sinh. Tuy nhiên, các nghiên cứu trên mới là các nghiên cứu bước đầu, đặt nền móng, vẫn còn cần được triển khai mạnh mẽ hơn nữa bằng nhiều phương pháp với nhiều đối tượng, nhất là nghiên cứu về ảnh hưởng lên các vật liệu oxit ba thành phần pha tạp gần như chưa được nghiên cứu.

Các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm đã chứng minh trong hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) tín hiệu Raman của các chất hữu cơ có khả năng tăng cường có thể lên tới 10^{10} lần. Do vậy, SERS nhanh chóng trở thành một công cụ quan trọng trong các phòng thí nghiệm phân tích hóa học, khoa học vật liệu, y dược, sinh học, môi trường. Các nghiên cứu SERS trên các

chất màu công nghiệp thường được chú trọng, ngược lại, các nghiên cứu SERS trên thuốc bảo vệ thực vật (BVTV) lại được thực hiện rất ít, nhất là các nghiên cứu trên carbendazim (CBZ)-một loại thuốc BVTV phổ biến trong nông nghiệp.

Trên cơ sở các phân tích đánh giá nêu trên, chúng tôi lựa chọn đề tài luận án **Nghiên cứu ảnh hưởng của plasmon bề mặt trên các hạt kim loại lên tính chất huỳnh quang của một số vật liệu bán dẫn.**

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Nghiên cứu ảnh hưởng của plasmon bề mặt trên các hạt nano Au lên tính chất quang của vật liệu kẽm stanat (ZTO) và ZTO:Eu³⁺

Nghiên cứu ảnh hưởng của plasmon bề mặt trên các hạt nano Ag lên tính chất quang của cấu trúc opal silic đioxit (opal SiO₂) và ứng dụng cấu trúc này để khảo sát phổ tán xạ Raman của thuốc BVTV carbendazim.

3. Nội dung nghiên cứu

Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất quang của vật liệu ZTO và ZTO:Eu³⁺.

Nghiên cứu ảnh hưởng của plasmon bề mặt trên các hạt nano Au lên tính chất quang của vật liệu ZTO và ZTO:Eu³⁺

Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất quang của vật liệu opal SiO₂. Nghiên cứu ảnh hưởng plasmon trên các hạt nano Ag lên tính chất quang của cấu trúc opal silic đioxit (opal SiO₂)

Ứng dụng cấu trúc opal Ag/SiO₂ để khảo sát phổ tán xạ Raman của thuốc BVTV CBZ nhằm nhận biết loại thuốc độc này.

4. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu của luận án là phương pháp thực nghiệm. Các phép đo được sử dụng trong nghiên cứu là hiển vi điện tử quét (SEM), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hấp thụ quang học vùng tử ngoại khả kiến (UV-vis), phổ phản xạ khuếch

tán, phổ tán xạ Raman và phổ phát quang.

5. Những đóng góp mới của luận án

Chế tạo thành công các tinh thể nano ZTO và ZTO:Eu³⁺ bằng phương pháp thủy nhiệt. Khảo sát một cách hệ thống ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ lên sự hình thành và phát triển tinh thể ZTO, qua đó giúp rút ngắn thời gian chế tạo xuống còn 4-6 giờ. Đưa ra được cơ chế hình thành tinh thể ZTO.

Khảo sát chi tiết các tính chất quang của tinh thể ZTO và ZTO:Eu³⁺. Quan sát được sự cạnh tranh phát quang của các tâm phát quang do các sai hỏng và do các ion Eu³⁺ trong mạng ZTO. Thông qua cấu trúc composit nano ZTO:Eu³⁺@Au, lần đầu tiên nghiên cứu ảnh hưởng của plasmon bề mặt trên các hạt nano Au lên phổ hấp thụ và phổ phát quang của các tinh thể nano ZTO:Eu³⁺. Đã đề xuất sơ đồ chuyển dời mức năng lượng để giải thích thỏa đáng các hiện tượng.

Nghiên cứu chế tạo thành công các quả cầu nano SiO₂ với độ đồng đều cao bằng phương pháp Stober. Từ các quả cầu SiO₂ đã chế tạo thành công cấu trúc tuần hoàn opal SiO₂ bằng phương pháp tự sắp xếp. Khảo sát các tính chất quang của các đế opal SiO₂ và nghiên cứu chi tiết ảnh hưởng của plasmon trên hạt nano Ag lên tính chất quang của opal SiO₂.

Ứng dụng thành công cấu trúc opal Ag/SiO₂ để phát hiện thuốc bảo vệ thực vật CBZ bằng kỹ thuật SERS. Giới hạn phát hiện CBZ trong dung môi acetone của opal Ag/SiO₂ là 0,1 ppm. Kết quả này có thể cho phép ứng dụng phân tích dư lượng CBZ trong thực phẩm và rau quả theo các tiêu chuẩn của Bộ y tế Việt Nam.

6. Bố cục của luận án

Luận án gồm 4 chương

Chương 1: Trình bày tổng quan các vấn đề nghiên cứu

Chương 2: Trình bày các phương pháp thực nghiệm

Chương 3: Trình bày ảnh hưởng của plasmon bề mặt trên các

hạt nano Au lên tính chất quang của vật liệu ZTO và ZTO:Eu³⁺

Chương 4: Trình bày ảnh hưởng của plasmon bề mặt trên các hạt nano Ag lên tính chất quang của cấu trúc opal SiO₂ và ứng dụng.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN CÁC VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

Chương 1 trình bày tổng quan các vấn đề liên quan trực tiếp đến các nội dung nghiên cứu. Cụ thể là: hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt trên hạt kim loại; ảnh hưởng của plasmon bề mặt lên tính chất phát quang của các vật liệu; ảnh hưởng của plasmon lên tính chất tán xạ Raman của vật liệu hữu cơ (SERS); tính chất vật liệu ZTO và ZTO:Eu³⁺; tính chất của SiO₂ và opal SiO₂.

CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Trong chương này, tác giả trình bày các phương pháp thực nghiệm được thực hiện trong luận án. Cụ thể là: các phương pháp chế tạo vật liệu ZTO và ZTO:ZTO:Eu³⁺; phương pháp chế tạo vật liệu composit ZTO@Au và ZTO:Eu³⁺@Au; phương pháp chế tạo quả cầu nano SiO₂ và opal SiO₂; các phương pháp phân tích tính chất của vật liệu.

2.1. Các quy trình thực nghiệm

Các vật liệu nano ZTO và ZTO:Eu³⁺ được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt, quy trình được tóm lược như trong hình 2.1, 2.2 và 2.3



Hình 2.1. Quy trình chế tạo vật liệu ZTO không sử dụng siêu âm

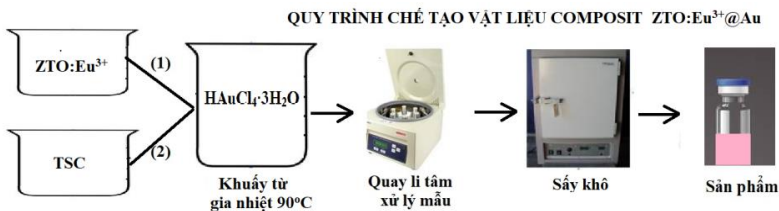


Hình 2.2. Quy trình chế tạo vật liệu ZTO sử dụng siêu âm



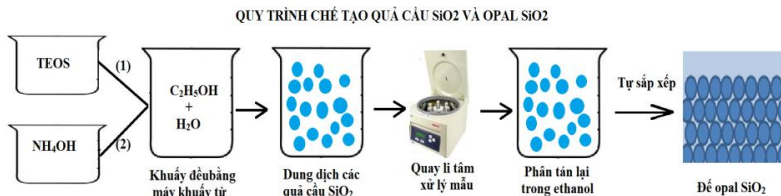
Hình 2.3. Quy trình chế tạo vật liệu ZTO:Eu³⁺ sử dụng siêu âm

Các vật liệu nano ZTO@Au và ZTO:Eu³⁺@Au được chế tạo bằng phương pháp hóa khử, quy trình được tóm lược như trong hình 2.4



Hình 2.4. Quy trình chế tạo vật liệu ZTO@Au và ZTO:Eu³⁺@Au

Quy trình chế tạo các quả cầu nano SiO₂ và opal SiO₂ được tóm lược như trong hình 2.5.



Hình 2.5. Quy trình chế tạo các quả cầu SiO₂ và opal SiO₂

2.2. Các phương pháp phân tích kết quả

Các phương pháp được thực hiện để nghiên cứu tính chất của vật liệu chế tạo được bao gồm: phân tích cấu trúc tinh thể các mẫu bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD); xác định hình thái bề mặt của các mẫu bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM); xác định các mode dao động đặc trưng của vật liệu bằng phổ tán xạ Raman; phân tích tính chất quang bằng phổ huỳnh quang (PL), phổ hấp thụ UV- vis và hệ phản xạ khuếch tán.

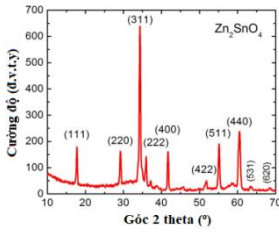
CHƯƠNG 3: ẢNH HƯỞNG CỦA PLASMON BỀ MẶT TRÊN CÁC HẠT NANO Au LÊN TÍNH CHẤT QUANG CỦA NANO ZTO VÀ ZTO:Eu³⁺

Chương này, luận án trình bày các kết quả về: nghiên cứu chế tạo các vật liệu nano ZTO và ZTO:Eu³⁺, khảo sát ảnh hưởng của điều kiện công nghệ lên sự hình thành tinh thể ZTO, đề xuất cơ chế hình thành và phát triển tinh thể ZTO; nghiên cứu các tính chất đặc trưng của tinh thể ZTO và ZTO:Eu³⁺; nghiên cứu ảnh hưởng của plasmon bề mặt trên các hạt nano Au lên các tính chất quang của các tinh thể nano ZTO:Eu³⁺.

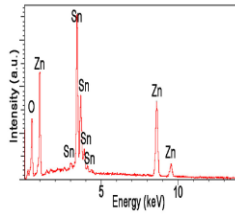
3.1. CẤU TRÚC TINH THỂ, HÌNH THÁI HỌC VÀ QUÁ TRÌNH CHUYỂN PHA CỦA NANO ZTO VÀ ZTO:Eu³⁺

3.1.1. Cấu trúc và hình thái học của ZTO

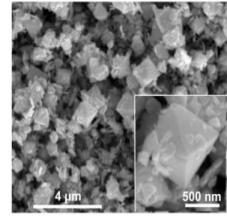
Hình 3.1, 3.2 và 3.3 lần lượt là phổ nhiễu xạ XRD, phổ tán sắc năng lượng EDS và ảnh SEM của mẫu ZTO được chế tạo với điều kiện công nghệ như sau: tỷ lệ mol Zn/Sn =2/1,25; nồng độ NaOH là 1 M (pH =12,2); nhiệt độ độ thủy nhiệt 200 °C, thời gian thủy nhiệt 20 giờ. Kết quả cho thấy tinh thể ZTO có cấu trúc lập phương tâm mặt với các đỉnh nhiễu xạ (111), (220), (311), (222), (400), (442), (511), (440) và (531) tương ứng tại các góc nhiễu xạ 2 theta là 17,8°; 29,2°; 34,4°; 35,9°; 41,7°; 51,6°; 55,1°; 60,4° và 63,4°. Hằng số mạng của mẫu ZTO tính được là 8,647 Å, mẫu sạch và kích thước tinh thể vào cỡ 500 nm.



Hình 3.1. Giản đồ XRD của ZTO



Hình 3.2. Phổ EDS của ZTO



Hình 3.3. Ảnh SEM của ZTO

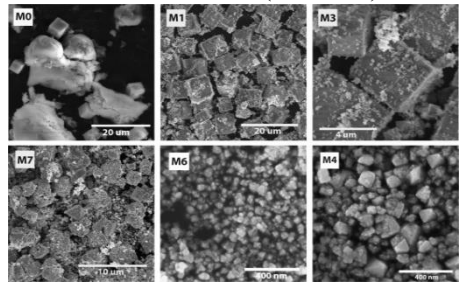
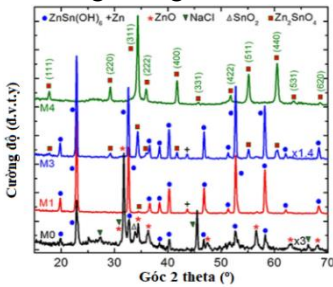
3.1.2. Ảnh hưởng của điều kiện công nghệ lên quá trình hình thành và phát triển của tinh thể ZTO

Trong luận án, tác giả đã khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ như tỷ lệ mol tiền chất Zn/Sn, nồng độ NaOH, thời gian thủy nhiệt, nhiệt độ thủy nhiệt và chất bao bọc lên sự hình thành phát triển tinh thể nano ZTO, kết quả cho thấy điều kiện tối ưu để tạo ra ZTO là tỷ lệ mol Zn/Sn = 2/1,25; nồng độ NaOH là 1 M (pH = 12,2); nhiệt độ thủy nhiệt 200 °C, thời gian thủy nhiệt 20 giờ. Tuy nhiên, các tinh thể ZTO được tạo ra có kích thước vẫn lớn, vì vậy, luận án sử dụng phương pháp thủy nhiệt nhưng có sự hỗ trợ của sóng siêu âm vào giai đoạn chuẩn bị dung dịch thủy nhiệt, đồng thời giảm nồng độ các tiền chất để giảm mật độ vật chất, kết quả cho thấy thời gian thủy nhiệt tối ưu tạo tinh thể ZTO đã giảm xuống còn 4-6 giờ và quan sát được sự hình thành và phát triển tinh thể ZTO một cách chi tiết.

Kết quả hình 3.10 cho thấy, ban đầu trong mẫu tồn tại các pha tinh thể $ZnSn(OH)_6$, ZnO, NaCl, và SnO_2 (mẫu M0), khi tăng thời gian thủy nhiệt thì pha ZTO bắt đầu hình thành, và khi thời gian thủy nhiệt là 180 phút thì sản phẩm chỉ còn duy nhất pha ZTO.

Hình 3.11 là ảnh SEM của các mẫu chế tạo với thời gian thủy nhiệt thay đổi, kết quả cho thấy, sản phẩm trong mẫu M0, M1

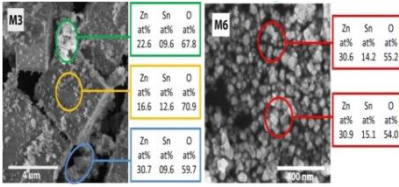
là các tinh thể $ZnSn(OH)_6$ hình lập phương có kích thước lớn; mẫu M3 có các vùng xốp nằm trên các khối lập phương $ZnSn(OH)_6$, vùng xốp này được dự đoán là ZnO, mẫu M3 cũng bắt đầu hình thành các tinh thể ZTO hình bát diện; mẫu M4 các tinh thể lập phương $ZnSn(OH)_6$ biến mất và chỉ còn duy nhất tinh thể ZTO, chúng đang bắt đầu phân tách thành các hạt nhỏ, thời gian thủy nhiệt tăng lên thì tinh thể ZTO bị vỡ nhỏ (mẫu M6), thời gian tiếp tục tăng chúng lại kết vào nhau tạo tinh thể to hơn (mẫu M7).



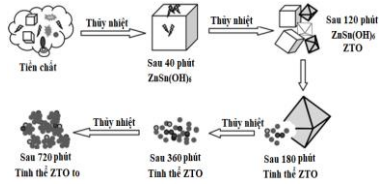
Hình 3.10. Giảm độ nhiễu xạ XRD của các mẫu M0 (ban đầu), và M1 (40 phút), M3 (120 phút), M4 (180 phút),

Hình 3.11. Ảnh SEM của các mẫu với thời gian thủy nhiệt thay đổi, mẫu M0, M1 (40 phút), M3 (120 phút), M4 (180 phút), M6 (360 phút), M7 (720 phút).

Hình 3.13 là phân tích EDS cho từng khu vực trên mẫu M3, kết quả cho, thấy vùng bông xốp có tỷ lệ Zn:Sn:O=22,6:9,6:67,8=2,3:1:7,1 gần đúng với tỷ lệ 2:1:7 cho pha hỗn hợp $ZnSn(OH)_6 + ZnO$. Vùng các tinh thể lập phương có tỷ lệ Zn:Sn:O=16,6:12,6:70,9=1,3:1:5,6 gần đúng với tỷ lệ 1:1:6 cho pha $ZnSn(OH)_6$. Vùng tinh thể bát diện có tỷ lệ Zn:Sn:O=30,7:9,6:59,7=3,2:1:6,2 gần đúng với tỷ lệ 3:1:5 cho pha hỗn $ZTO + ZnO$. Trên mẫu M6 tỷ lệ Zn:Sn:O ở tất cả các vùng đều gần đúng với tỷ lệ 2:1:4 cho pha ZTO. Trên cơ sở kết hợp các phân tích XRD, SEM và EDS cho từng vùng đã lựa chọn, chúng tôi đề xuất sơ đồ hình thành ZTO như hình 3.14.

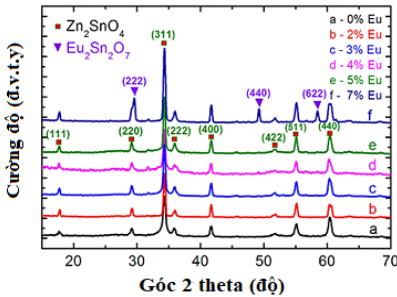


Hình 3.13. Thành phần các nguyên tố tại một số vị trí khác nhau trên mẫu M3 và M6

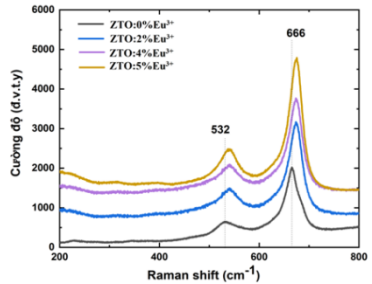


Hình 3.14. Cơ chế hình thành và phát triển tinh thể ZTO

Hình 3.15 là giản đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu ZTO và ZTO pha tạp Eu^{3+} với nồng độ Eu^{3+} thay đổi, kết quả cho thấy, ở nồng độ Eu^{3+} thấp hơn 6 %mol, ion Eu^{3+} thâm nhập vào mạng tinh thể ZTO như một tạp chất thay thế ion Zn^{2+} mà không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của pha ZTO và không xuất hiện pha liên quan đến Eu. Nhưng khi nồng độ Eu^{3+} được tăng thêm (≥ 6 %mol), pha $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ sẽ xuất hiện ở vị trí 2θ là $29,5^\circ$, $49,2^\circ$ và $58,5^\circ$, tương ứng với các mặt phẳng nhiễu xạ (222), (440) và (622).



Hình 3.15. Giản đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu ZTO:Eu³⁺ với nồng độ Eu³⁺ khác nhau



Hình 3.16. Phổ Raman của vật liệu ZTO và ZTO:Eu³⁺ với nồng độ Eu³⁺ khác nhau

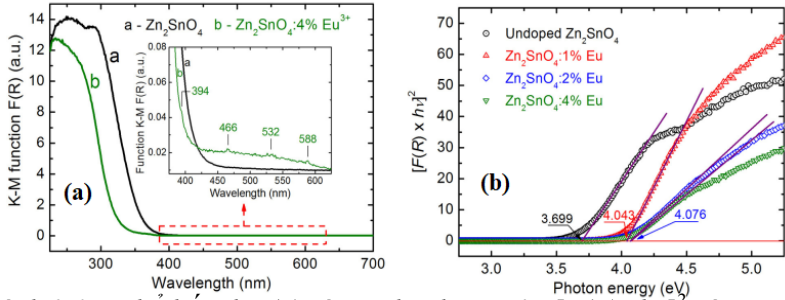
3.2. TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU ZTO VÀ ZTO:Eu³⁺

3.2.1. Phổ tán xạ Raman của ZTO VÀ ZTO:Eu³⁺

Hình 3.16 là phổ tán xạ Raman của các mẫu ZTO và ZTO pha tạp Eu^{3+} với nồng độ Eu^{3+} thay đổi, kết quả cho thấy, các đỉnh tán xạ của ZTO quan sát được tại vị trí 532 cm^{-1} và 666 cm^{-1} đặc

trung cho các dao động Sn-O và Zn-O trong mạng tinh thể ZTO. Khi nồng độ Eu^{3+} tăng lên thì đỉnh phổ tán xạ tại hai vị trí này có sự dịch chuyển, điều này góp phần khẳng định thêm rằng, các ion Eu^{3+} đã thay thế các tinh thể Zn^{2+} trong mạng ZTO.

3.2.2. Phổ hấp thụ của ZTO và ZTO:Eu³⁺



Hình 3.17. Phổ hấp thụ (a) và sự phụ thuộc của $[F(R) \times hv]^2$ vào năng lượng photon hv của ZTO và ZTO:Eu³⁺ (b)

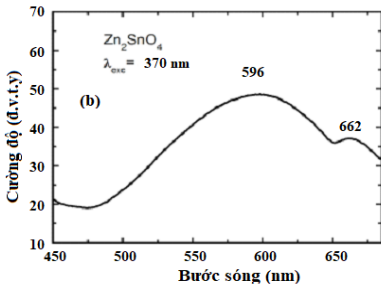
Khảo sát phổ hấp thụ của các mẫu ZTO và ZTO pha tạp Eu^{3+} với nồng độ Eu^{3+} thay đổi được chỉ ra trong hình 3.17. Kết quả cho thấy, các bờ hấp thụ của mẫu được quan sát khá rõ ràng và có sự dịch chuyển, trong phổ của ZTO:4% Eu^{3+} quan sát thấy bốn cực đại hấp thụ yếu xuất hiện trong vùng phổ từ 350 đến 600 nm, có thể liên quan đến sự chuyển đổi quang học trong các ion Eu^{3+} . Hình 3.17b cho thấy độ rộng vùng cấm của các tinh thể nano ZTO và ZTO được pha tạp với nồng độ 1, 2 và 4 % Eu^{3+} lần lượt là 3,699; 4,043; 4,076 và 4,076 eV. Do đó, với việc tăng hàm lượng Eu^{3+} từ 0 đến 4 %, độ rộng vùng cấm quang được tăng dần từ 3,699 đến 4,076 eV, hiện tượng này được giải thích là do hiệu ứng Burstein-Moss.

3.2.3. Phổ phát quang của vật liệu ZTO và ZTO:Eu³⁺

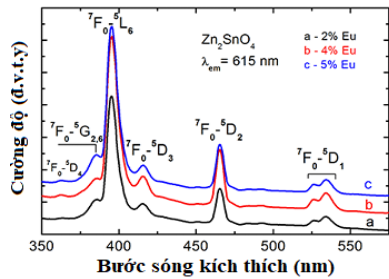
Hình 3.18b là phổ phát quang của ZTO kích thích tại bước sóng 370 nm, kết quả cho thấy quang phổ bao gồm hai dải phát xạ rộng với trung tâm ở bước sóng 596 và 662 nm, nguồn gốc hai dải

này được cho là do các sai hỏng trong tinh thể ZTO.

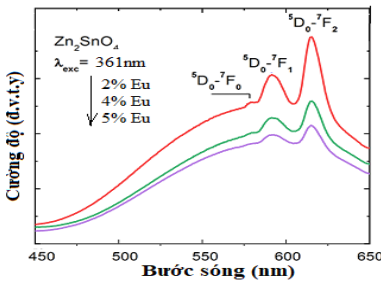
Hình 3.19 là phổ kích thích phát quang ở bước sóng 615 nm của các mẫu ZTO:Eu³⁺ với nồng độ pha tạp Eu³⁺ khác nhau, kết quả cho thấy, quang phổ bao gồm bốn đỉnh kích thích phát quang có cường độ mạnh lần lượt tại 394 nm, 415 nm, 464 nm và 528 nm ứng với chuyển mức năng lượng từ ⁷F₀ lên các mức ⁵L₆, ⁵D₃, ⁵D₂ và ⁵D₁. Ngoài ra, phổ xuất hiện một gờ tại 385 nm, ứng với chuyển vùng từ ⁷F₀ tới ⁵G_{2,6} và đỉnh ở 361 nm tương ứng với chuyển dời từ ⁷F₀ lên ⁵D₄.



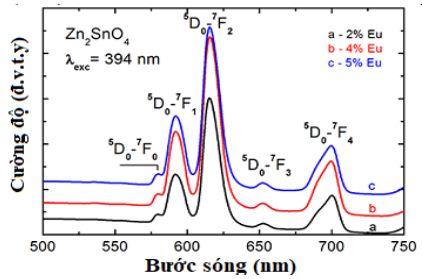
Hình 3.18. Phổ phát quang của ZTO kích thích tại 370 nm



Hình 3.19. Phổ kích thích phát quang của ZTO:Eu³⁺



Hình 3.21. Phổ phát quang của ZTO:Eu³⁺ kích thích tại 361 nm



Hình 3.22. Phổ phát quang của ZTO:Eu³⁺ kích thích tại 394 nm

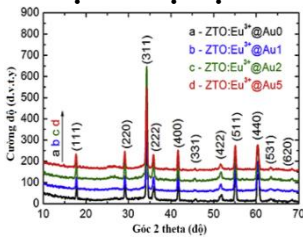
Hình 3.21 là phổ phát quang được đo ở bước sóng kích thích 361 nm của các mẫu ZTO:Eu³⁺ với nồng độ pha tạp Eu³⁺ khác nhau, kết quả cho thấy các đặc trưng phát quang của Eu³⁺ được quan sát thấy cùng một dải phát quang rộng đặc trưng cho các sai

hồng trong mạng ZTO, các đỉnh phát quang liên quan tới Eu^{3+} ghi nhận được tại bước sóng 579, 592 và 615 nm được quy cho sự chuyển đổi bức xạ từ trạng thái kích thích ${}^5\text{D}_0$ xuống ${}^7\text{F}_0, {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_2$. Cường độ phát quang do Eu^{3+} gây ra thấp hơn nhiều so với cường độ dải phát quang rộng của các sai hỏng trong ZTO, dải phát quang rộng của ZTO có xu hướng giảm cường độ khi nồng độ tạp Eu^{3+} tăng lên

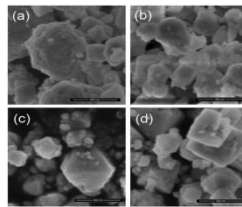
Phổ phát quang đo tại bước sóng 394 nm của các mẫu ZTO: Eu^{3+} với nồng độ pha tạp Eu^{3+} khác nhau được chỉ ra trong hình 3.22. Kết quả cho thấy, quang phổ có các đỉnh phát xạ mạnh tại các vị trí 579 nm, 593 nm, 615 nm, 651 nm và 702 nm, tương ứng sự chuyển đổi bức xạ từ trạng thái kích thích ${}^5\text{D}_0$ xuống trạng thái ${}^7\text{F}_0, {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_2, {}^7\text{F}_3$ và ${}^7\text{F}_4$ tương ứng.

3.3. ẢNH HƯỞNG CỦA PLASMON TRÊN CÁC HẠT NANO Au LÊN TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU ZTO VÀ ZTO: Eu^{3+}

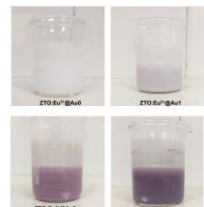
3.3.1. Ảnh hưởng của hạt nano Au lên cấu trúc tinh thể và hình thái học của vật liệu ZTO: Eu^{3+}



Hình 3.23. Giải đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu ZTO: Eu^{3+} @Au



Hình 3.24. Ảnh SEM của các mẫu ZTO: Eu^{3+} @Au



Hình 3.25. Ảnh chụp của các mẫu ZTO: Eu^{3+} @Au

Giải đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu ZTO: Eu^{3+} @Au với nồng độ Au thay đổi được chỉ ra trong hình 3.23. Các đỉnh nhiễu xạ của ZTO xuất hiện tại các vị trí có góc nhiễu xạ 2θ bằng $17,8^\circ$;

29,2°; 34,4°; 35,9°; 41,7°; 45,6°; 51,6°; 55,1°; 60,4°; 63,4° và 68,4° tương ứng với các mặt mạng tinh thể (111), (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (531) và (620). Kết quả cho thấy, các hạt nano Au không làm xuất hiện pha tinh thể mới.

Hình 3.24 là ảnh SEM của các mẫu ZTO:Eu@Au với nồng độ Au khác nhau. Kết quả cho thấy, mẫu có kích thước hạt dao động trong khoảng 50 nm-500 nm, có các hạt kích thước 100-200 nm chiếm tỷ lệ lớn trong mẫu. Quan sát hình 3.25 chúng ta có thể thấy rõ sự khác biệt về màu sắc của vật liệu, khi tăng lượng nano Au trong mẫu thì màu của mẫu chuyển dần từ trắng đục sang màu đỏ tím đặc trưng của nano Au.

Phân tích EDS của các mẫu ZTO:Eu@Au với nồng độ Au khác nhau được chỉ ra trong bảng 3.2. Kết quả cho thấy, hàm lượng Au tăng dần trong các mẫu khi lượng Au tiền chất tăng lên.

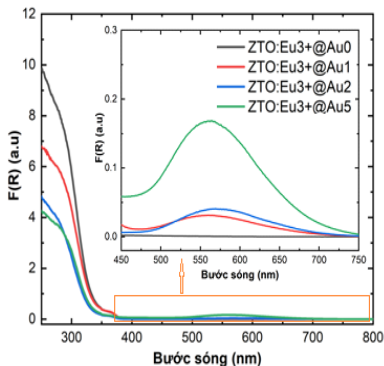
Bảng 3.2: Thành phần các nguyên tố trong mẫu.

Nguyên tố	ZTO:Eu ³⁺ @Au0	ZTO:Eu ³⁺ @Au1	ZTO:Eu ³⁺ @Au2	ZTO:Eu ³⁺ @Au5
Zn	28,67	28,15	28,21	28,35
Sn	13,79	14,79	14,40	13,25
Eu	0,48	0,53	0,52	0,50
O	57,06	56,45	56,72	56,68
Au	0,00	0,08	0,15	0,22

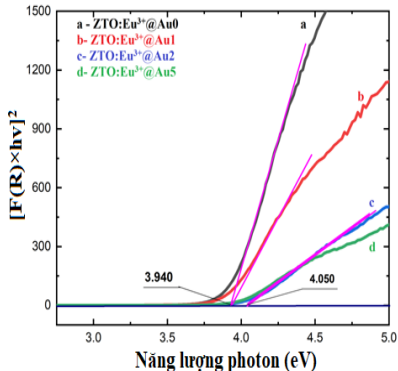
3.3.2 Ảnh hưởng của plasmon trên hạt nano Au lên phổ hấp thụ của ZTO:Eu³⁺

Hình 3.27 là phổ hấp thụ của các mẫu ZTO:Eu@Au với nồng độ Au được chuyển đổi từ phổ phản xạ bằng việc sử dụng hàm hàm Kubelka-Munk (K-M) F(R), kết cho thấy, bờ hấp thụ của mẫu dịch chuyển khi nồng độ Au trong mẫu tăng lên. Đặc biệt, trong dải bước sóng 400-700 nm của phổ hấp thụ, quan sát rõ đỉnh hấp thụ cộng hưởng plasmon của các hạt nano Au tại bước sóng 560 nm. cường độ hấp thụ tăng khi nồng độ Au trong mẫu tăng lên.

Kết quả trong hình 3.28 cho thấy, độ rộng vùng cấm quang của các tinh thể nano $ZTO:Eu^{3+}@Au$ tăng từ 3,940 tới 4,050 eV khi nồng độ hạt Au trong các mẫu tăng dần, hiện tượng này được giải thích trên cơ sở hiệu ứng Burstein-Moss.



Hình 3.27. Phổ hấp thụ của các mẫu $ZTO:Eu$ với nồng độ Au tăng dần

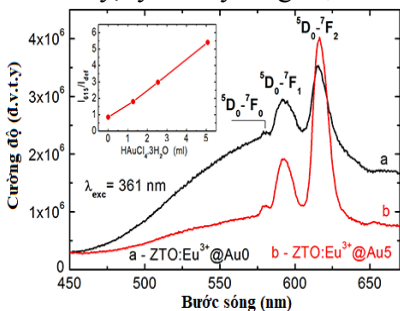


Hình 3.28. Sự phụ thuộc của $[F(R) \times hv]^2$ vào năng lượng photon của $ZTO:Eu^{3+}@Au$

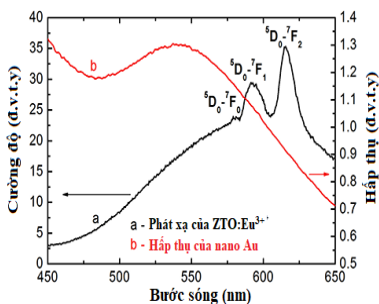
3.3.3. Ảnh hưởng của plasmon trên các hạt nano Au lên phổ phát quang của vật liệu ZTO và $ZTO:Eu^{3+}$

Hình 3.29 là phổ phát quang của các mẫu $ZTO:Eu^{3+}@Au0$ và $ZTO:Eu^{3+}@Au5$ được kích thích ở bước sóng 361nm. Kết quả cho thấy, khi nồng độ Au trong mẫu tăng lên thì cường độ phát quang gây ra bởi các khuyết tật mạng ZTO đã giảm mạnh, nồng độ hạt nano Au càng tăng thì cường độ phát quang của các khuyết tật này càng giảm, đồng thời, cường độ các đỉnh phát quang đặc trưng của Eu^{3+} được tăng cường. Chúng tôi đã phân tích Gauss cho tất cả các mẫu $ZTO:Eu^{3+}@Au$ với nồng độ Au thay đổi để thấy rõ cường độ của từng đỉnh phát quang trong mẫu, từ đó tính tỷ số cường độ phát quang của đỉnh 615 nm gây bởi Eu^{3+} /cường độ đỉnh phát quang gây bởi khuyết tật mạng, sự phụ thuộc của tỷ số này vào nồng độ Au được chỉ ra trong hình nhỏ trong hình 3.29, kết quả

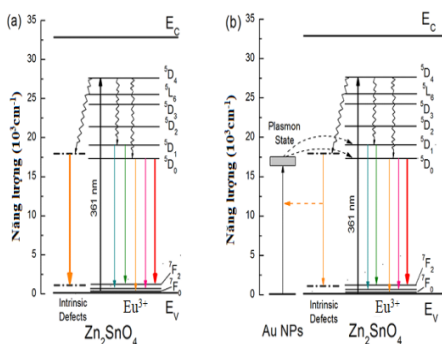
cho thấy, tỷ số này tăng mạnh theo nồng độ Au trong mẫu.



Hình 3.29. Phổ phát quang của $ZTO:Eu^{3+}@Au_0$, $ZTO:Eu^{3+}@Au_5$



Hình 3.33. Phổ phát quang của $ZTO:Eu^{3+}$ (a), phổ hấp thụ của hạt nano Au (b)

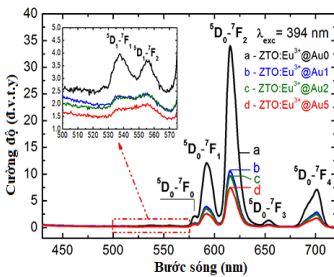


Hình 3.35. Biểu đồ mức năng lượng và các chuyển dời quan sát được trong các mẫu $ZTO:Eu^{3+}$ và $ZTO:Eu^{3+}@Au$ dưới kích thích ở bước sóng 361 nm.

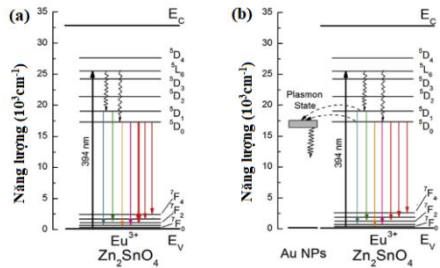
Giải thích cho sự tăng cường và dập tắt phát quang nêu trên như sau: từ hình 3.33 có thể thấy rằng, dải hấp thụ cộng hưởng plasmon bề mặt của hạt nano Au (phổ b) được trùng phủ lên phổ phát quang của mẫu $ZTO:Eu^{3+}$ (phổ a). Do sự chùng chéo quang phổ nêu trên, nên các hạt nano Au đã hấp thụ quang phổ do các sai hỏng nội tại trong mạng tinh thể ZTO phát ra làm cho cường độ dải phát quang của các sai hỏng giảm xuống. Sau khi hấp thụ cường độ phát quang của sai hỏng, trạng thái plasmon được kích thích và chúng có thể truyền năng lượng hấp thụ được sang trạng thái 5D_0 làm cho cường độ phát quang của Eu^{3+} do sự chuyển mức từ trạng

thái 5D_0 xuống các trạng thái ${}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2$ được tăng lên, hình 3.35 là sơ đồ chuyển dời các mức năng lượng để giải thích thỏa đáng hiện tượng nêu trên.

Hình 3.36 là phổ phát quang của các mẫu ZTO:Eu $^{3+}$ @Au với các nồng độ Au khác nhau kích tại bước sóng 394 nm, kết quả cho thấy, dải phát quang do sai hỏng mạng không xuất hiện, cường độ các đỉnh phát quang của ion Eu $^{3+}$ giảm dần khi tăng hàm lượng Au. Nguồn gốc sự suy giảm và dập tắt phát quang này cũng từ sự trùng phủ của dải hấp thụ plasmon trên các hạt nano Au với các đặc trưng phát quang của Eu $^{3+}$ trong mẫu, các hạt nano Au đã hấp thụ dải phát quang này làm cho cường độ phát quang của Eu $^{3+}$ giảm dần khi tăng nồng độ Au, sự giảm cường độ này có tính chọn lọc, ở những đỉnh phát quang gần với đỉnh hấp thụ cộng hưởng của Au hơn thì tốc độ suy giảm nhanh hơn (hình nhỏ trong hình 3.36). Hình 3.37 là sơ đồ chuyển dời mức năng lượng để giải thích thỏa đáng hiện tượng nêu trên



Hình 3.36. Phổ phát quang của các mẫu ZTO:Eu $^{3+}$ @Au kích thích ở bước sóng 394 nm,



Hình 3.37. Biểu đồ mức năng lượng và các chuyển dời các mẫu ZTO:Eu $^{3+}$ và ZTO:Eu $^{3+}$ @Au dưới kích thích ở bước sóng 361 nm.

Ngoài ra, luận án cũng nghiên cứu ảnh hưởng của các hạt nano Au lên tính chất tán xạ Raman của các tinh thể ZTO:Eu $^{3+}$, kết

quả cho thấy các hạt nano Au ít ảnh hưởng lên tính chất Raman của ZTO:Eu³⁺

CHƯƠNG IV: ẢNH HƯỞNG CỦA PLASMON TRÊN CÁC HẠT NANO BẠC LÊN TÍNH CHẤT QUANG CỦA ĐẾ OPAL SiO₂ VÀ ỨNG DỤNG

Chương này, luận án trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu nano SiO₂ và opal SiO₂; các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng plasmon bề mặt trên hạt nano Ag lên tính chất quang của opal SiO₂ thông qua cấu trúc opal Ag/SiO₂; các kết quả ứng dụng cấu trúc opal Ag/SiO₂ để nhận biết định tính và bán định lượng hàm lượng thuốc BVTV CBZ.

4.1. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CÁC QUẢ CẦU NANO SiO₂

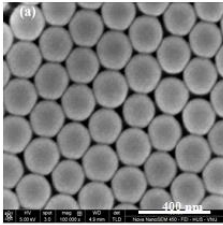
Luận án đã khảo sát hình thái các hạt nano SiO₂, kết quả cho thấy, các quả cầu tạo ra có hình cầu với kích thước khá đồng đều, các quả cầu có cấu trúc vô định hình, phân tích EDS cho thấy thành phần các quả cầu chỉ có Si và O. Khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ lên hình thái kích thước các quả cầu SiO₂ cho thấy, khi nồng độ TEOS tăng từ 2 ml đến 5 ml, kích thước trung bình của các quả cầu nano SiO₂ cũng tăng từ 170 nm lên 290 nm tương ứng. Khi tăng nồng độ NH₄OH từ 2,5 ml lên 7,5 ml thì kích thước của các quả cầu nano SiO₂ giảm từ khoảng 300 nm đến 180 nm. Nhờ các khảo sát mà luận án làm chủ được điều khiển kích thước các quả cầu, tạo ra các quả cầu có kích thước mong muốn từ 170 nm đến 300 nm.

4.2. CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CẤU TRÚC OPAL SiO₂

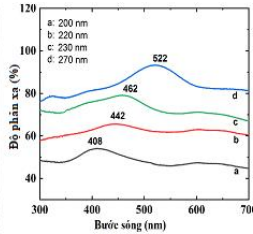
4.2.1. Hình thái cấu trúc opal SiO₂

Hình 4.5 là ảnh SEM bề mặt của các opal SiO₂, kết quả cho thấy, các quả cầu SiO₂ tuần tự liên kết với nhau tạo thành cấu trúc xếp chặt, bởi vì kích thước các quả cầu không hoàn toàn đồng đều 100 %, do đó, vùng tuần hoàn của opal SiO₂ thường nhỏ, kích

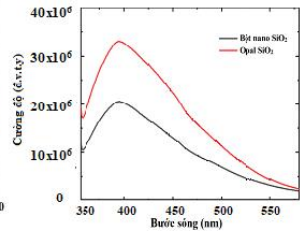
thước mỗi chiều thường từ 2-3 μm , vì vậy, các đứt gãy trên bề mặt của opal SiO_2 là không tránh khỏi.



Hình 4.5. Ảnh SEM bề mặt của cấu trúc opal SiO_2



Hình 4.6. Phổ phản xạ của các đế opal với đường kính các quả cầu SiO_2 khác nhau



Hình 4.7. Phổ phát quang của nano SiO_2 và opal SiO_2 kích thích ở 325 nm

4.2.2. Phổ phản xạ của opal SiO_2

Hình 4.6 là phổ phản xạ của bốn mẫu opal được tạo nên bằng 4 loại quả cầu SiO_2 với kích thước khác nhau từ 200 đến 270 nm. Kết quả cho thấy, đỉnh phản xạ của các mẫu opal tăng khi kích thước các quả cầu SiO_2 tăng lên, hiện tượng được giải thích bằng định luật Bragg.

4.2.3. Phổ phát quang của opal SiO_2

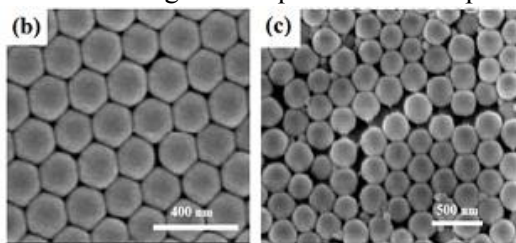
Hình 4.7 là phổ phát quang của nano SiO_2 và opal SiO_2 kích thích ở bước sóng 325 nm. Kết quả cho thấy cả mẫu bột và mẫu opal SiO_2 đều có phổ phát quang khá rộng và bất đối xứng, với đỉnh mạnh ở vị trí 390-400 nm, quan sát phổ chúng tôi còn nhận thấy có hai vai nhỏ ở vị trí 450 và 480 nm, chính sự tương tác giữa ba vùng này tạo nên hình dạng phổ bất đối xứng. Nguồn gốc đỉnh phát quang là do sai hỏng trong cấu trúc vô định hình của SiO_2

4.3. ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC HẠT NANO Ag LÊN TÍNH CHẤT CỦA OPAL SiO_2

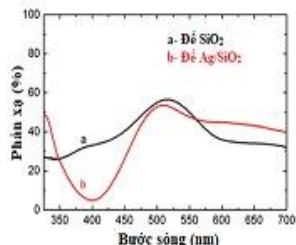
4.3.1. Ảnh hưởng của các hạt nano Ag lên hình thái của opal

SiO₂

Hình ảnh SEM nhìn từ trên xuống của opal SiO₂ được chỉ ra trong hình 4.9b,c, có thể nhận thấy sau khi được phân tán các hạt nano bạc, các quả cầu xếp xít nhau hơn tạo nên cấu trúc xếp chặt, Từ hình 9c có thể quan sát thấy các hạt nano bạc đã phân tán nằm vào các kẽ hở giữa các quả cầu của đế opal SiO₂.



Hình 4.9. Ảnh SEM đế
opal Ag/SiO₂



Hình 4.10. Phổ phản xạ
của đế đế Ag/SiO₂

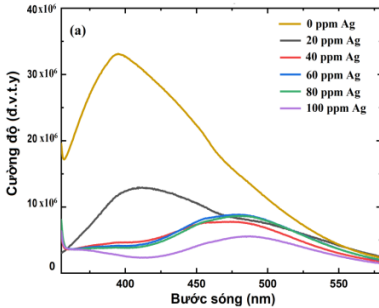
4.3.2. Ảnh hưởng của plasmon trên các hạt nano Ag lên phổ phản xạ và phổ hấp thụ của opal SiO₂

Phổ phản xạ của các opal SiO₂ bao gồm một dải phản xạ rộng có tâm ở 515 nm. Khi các opal SiO₂ được phân tán các hạt nano Ag, phổ phản xạ của chúng thể hiện dải lõm xuống ở 400nm. Sử dụng hàm Kubelka-Munk (K-M) F(R) chúng tôi đã chuyển phổ phản xạ của opal Ag/SiO₂ sang phổ hấp thụ, kết quả cho thấy dải lõm xuống chính là dải hấp thụ cộng hưởng plasmon bề mặt của các hạt nano Ag.

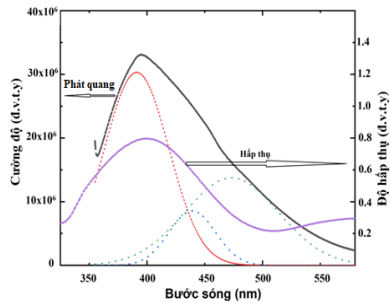
4.3.3. Ảnh hưởng của plasmon trên các hạt nano Ag lên phổ phát quang của opal SiO₂

Hình 4.13 là phổ phát quang của các opal SiO₂ khi không có các hạt nano bạc và khi có các hạt nano Ag phân tán vào. Kết quả cho thấy, khi tăng hàm lượng hạt nano Ag trong opal SiO₂ thì các dải phổ phát quang ở phía bước sóng ngắn (390 nm) bị dập tắt nhanh hơn các dải ở phía sóng dài (440 nm và 480 nm). Nguyên

nhân là do dải phát quang ở bước sóng ngắn trùng phủ với đỉnh dải hấp thụ cộng hưởng plasmon bề mặt của hạt nano Ag nhiều hơn dải phát quang ở bước sóng dài (hình 4.15) nên dải phát quang ở bước sóng ngắn bị các hạt nano Ag hấp thụ, do đó, làm giảm cường độ.



Hình 4.13. Phổ phát quang của opal SiO₂ khi phân tán các hạt nano Ag vào với các nồng độ khác nhau.

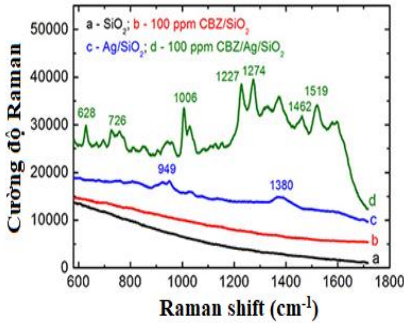


Hình 4.15. Phổ phát quang của opal SiO₂ trùng phủ với phổ hấp thụ của nano Ag

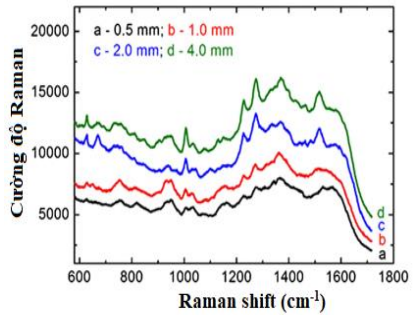
4.4. ỨNG DỤNG CỦA CẤU TRÚC OPAL SiO₂

4.4.1. Khả năng tăng cường tán xạ Raman cho CBZ

Luận án đã ứng dụng cấu trúc opal Ag/SiO₂ để nhận biết thuốc bảo vệ thực vật carbendazim (CBZ) bằng kỹ thuật tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS), kết quả chỉ ra trên hình 4.16. Có thể thấy, các đế không chứa các hạt nano Ag (phổ a và b) không thể hiện bất kỳ đỉnh Raman nào. Phổ Raman của opal Ag/SiO₂ (phổ c) hiển thị hai đỉnh ở 949 và 1380 cm⁻¹ thuộc về dư lượng xitrat từ quá trình sản xuất các hạt Ag. Phổ SERS của CBZ hấp phụ trên đế Ag/SiO₂ (phổ d) thể hiện các đỉnh tán xạ mạnh ở 628 cm⁻¹, 726 cm⁻¹, 1006 cm⁻¹, 1227 cm⁻¹, 1274 cm⁻¹, 1462 cm⁻¹ và 1519 cm⁻¹.



Hình.4.16. Phổ SERS của đế opal SiO_2 , CBZ/SiO_2 , Ag/SiO_2 , CBZ/Ag/SiO_2

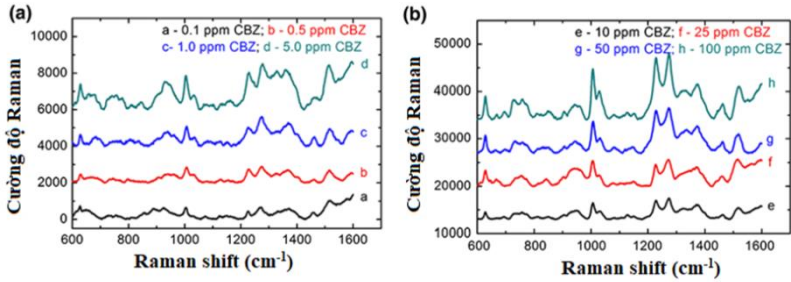


Hình 4.18. Phổ SERS của CBZ trên các đế opal Ag/SiO_2 có chiều dày khác nhau

4.4.2. Ảnh hưởng của độ dày opal Ag/SiO_2 lên tín hiệu Raman của CBZ

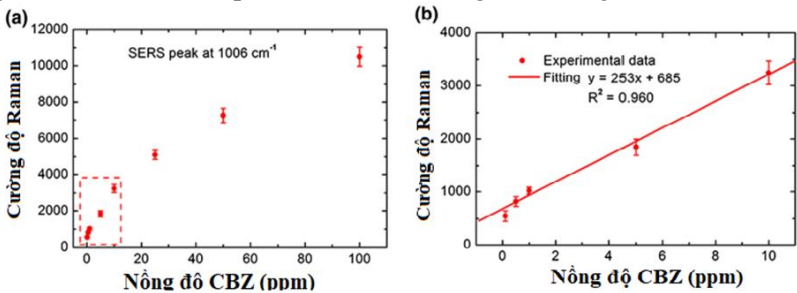
Hình 4.18 trình bày phổ SERS của CBZ được hấp phụ trên opal Ag/SiO_2 có độ dày từ 0,5 mm đến 4,0 mm. Kết quả cho thấy, cường độ SERS tăng theo độ dày của opal Ag/SiO_2 , độ dày 4 mm hiển thị cường độ SERS lớn nhất, cường độ SERS của CBZ được hấp phụ trên opal Ag/SiO_2 có độ dày 2 và 4 mm là gần như nhau và có giá trị bão hòa. Do đó, opal Ag/SiO_2 dày hơn 4 mm không được khảo sát. Sự gia tăng cường độ SERS khi tăng độ dày opal Ag/SiO_2 có thể được giải thích như sau: Khi đế CBZ/Ag/SiO_2 được chiếu sáng bằng laser 632,8 nm, do đế opal SiO_2 được coi như là trong suốt với ánh sáng khả kiến, nên laser có sự tương tác với không chỉ lớp bề mặt mà còn tương tác được với nhiều lớp bên dưới. Đế Ag/SiO_2 dày hơn thì tia laser xuyên thấu hơn. Do đó, tia laser tương tác với nhiều phân tử CBZ trên đế dày hơn và do đó, cường độ SERS mạnh hơn.

4.4.3. Giới hạn phát hiện CBZ của opal Ag/SiO_2



Hình 4.21. Phổ SERS của CBZ ở các nồng độ khác nhau trên opal Ag/SiO₂

Để xác định giới hạn phát hiện CBZ của các opal Ag/SiO₂, chúng tôi đã đo phổ SERS của CBZ trên đế Ag/SiO₂ dày 4 mm ở các nồng độ CBZ là 100 ppm, 50 ppm, 25 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 1 ppm, 0,5 ppm và 0,1 ppm. Các kết quả được hiển thị trong hình 4.21. Kết quả cho thấy rằng, các đỉnh đặc trưng của CBZ trong phổ SERS vẫn có thể được nhìn thấy ở nồng độ rất thấp 0,1 ppm (phổ a). Điều này chứng tỏ rằng dư lượng CBZ ở nồng độ thấp tới 0,1 ppm vẫn có thể được phát hiện khi sử dụng các đế Ag/SiO₂



Hình 4.22. (a) Sự phụ thuộc của cường độ của đỉnh SERS ở đỉnh 1006 cm⁻¹ vào nồng độ CBZ, (b) Khoảng tuyến tính được tìm thấy là 0,1–10 ppm.

Để làm cơ sở cho việc định lượng, chúng tôi đã xác định đường cong chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ SERS tại đỉnh 1006 cm⁻¹ vào nồng độ CBZ. Để xây dựng đường cong chuẩn,

mỗi phép đo được chúng tôi lặp lại ba lần. Các kết quả được hiển thị trong hình 4.22. Có thể thấy từ hình 4.22b rằng, trong khoảng từ 0,1 ppm đến 10 ppm, sự phụ thuộc của cường độ SERS vào nồng độ CBZ là khá tuyến tính (phương trình hồi quy là $y = 253x + 685$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,960$).

Bảng 4.4 liệt kê kết quả của chúng tôi và kết quả của các tác giả khác về các thông số xác định CBZ. Từ bảng 4.4 có thể thấy rằng phạm vi tuyến tính thu được trong nghiên cứu của chúng tôi rộng hơn so với thông báo của một số tác giả khác. Ngoài ra, hệ số tương quan R^2 cũng cùng bậc độ lớn như trong các công trình khác. Giới hạn phát hiện của chúng tôi hoàn toàn có thể cho phép ứng dụng để Ag/SiO₂ để xác định được dư lượng CBZ trên thực phẩm và rau quả theo tiêu chuẩn của Bộ y tế Việt Nam.

Bảng 4.4: So sánh đặc trưng SERS của CBZ của một số nghiên cứu.

Loại đế SERS	Khoảng tuyến tính (ppm)	R^2	Giới hạn phát hiện (ppm)	Tài liệu tham khảo
Ag/SiO ₂	0,1-10,0	0,960	0,1	Của luận án
Au nanorods	2,0-20,0	0,885	2,0	[94]
Au colloid	0,5-8,0	0,955	0,1	[96]
Ag colloid	0,02 – 0,2	0,960	0,02	[95]

KẾT LUẬN CHUNG

Luận án đã đạt được các kết quả chính sau:

- Chế tạo thành công các tinh thể nano Zn₂SnO₄ (ZTO) và ZTO:Eu³⁺ bằng phương pháp thủy nhiệt. Khảo sát một cách hệ thống ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ lên sự hình thành và phát triển tinh thể ZTO. Đặc biệt, trên cơ sở quan sát hình thái học, phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ tán sắc năng lượng tại các vị trí chọn lọc, tác giả luận án đã phân tích cơ chế hình thành các

pha tinh thể trong quá trình chế tạo hạt nano ZTO một cách chặt chẽ, chi tiết; tìm ra quy trình tối ưu để chế tạo vật liệu ZTO là tỷ lệ mol Zn/Sn=2/1,25; pH = 12,2, nhiệt độ phản ứng là 200 °C và thời gian chế tạo là 4-6 giờ. Kết quả khảo sát tính chất phát quang cho thấy: các mẫu ZTO thể hiện hai dải phát quang rộng, đỉnh nằm tại các bước sóng 596 và 662 nm, liên quan đến các sai hỏng mạng; các mẫu ZTO:Eu³⁺ phát quang mạnh tại các vị trí 579, 593, 615, 651 và 695 nm, liên quan đến tâm phát quang Eu³⁺. Sự cạnh tranh giữa tâm phát quang Eu³⁺ và các sai hỏng mạng trong mẫu ZTO:Eu³⁺ đã được khảo sát.

- Nghiên cứu ảnh hưởng của plasmon bề mặt trên hạt nano Au lên phổ phát quang của các tinh thể nano ZTO:Eu³⁺@Au. Kết quả cho thấy: khi mẫu được kích thích ở bước sóng 361 nm, cường độ dải phát quang do sai hỏng mạng giảm dần, ngược lại, cường độ các đỉnh phát quang của ion Eu³⁺ tăng dần cùng với sự tăng của hàm lượng Au trong mẫu. Khi mẫu được kích thích ở bước sóng 394 nm, dải phát quang do sai hỏng mạng không xuất hiện, cường độ các đỉnh phát quang của ion Eu³⁺ giảm dần khi tăng hàm lượng Au. Nguyên nhân của hiện tượng này là do sự tương tác giữa plasmon bề mặt trên hạt nano Au và các tâm phát quang trong ZTO:Eu³⁺. Đã đề xuất sơ đồ chuyển dời mức năng lượng giải thích thỏa đáng hiện tượng nêu trên.

- Nghiên cứu chế tạo thành công các quả cầu nano SiO₂ với độ đồng đều cao bằng phương pháp Stober, đã khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ lên kích thước các quả cầu. Từ các quả cầu SiO₂ đã chế tạo thành công cấu trúc tuần hoàn opal SiO₂ bằng phương pháp tự sắp xếp. Hình thái bề mặt và tính chất quang học đặc trưng của opal SiO₂ đã được nghiên cứu chi tiết. Kết quả cho thấy vị trí đỉnh phổ phản xạ của các opal SiO₂ thay đổi theo kích thước các quả cầu SiO₂. Dải phát quang rộng của opal SiO₂ là

chồng chập của ba dải phổ có đỉnh tại các bước sóng 390, 440 và 480 nm.

- Nghiên cứu chi tiết ảnh hưởng của plasmon trên hạt nano Ag lên phổ phát quang của opal SiO₂. Kết quả cho thấy, khi tăng hàm lượng hạt nano Ag trong cấu trúc opal SiO₂ thì các dải phổ phát quang ở phía bước sóng ngắn bị dập tắt nhanh hơn các dải ở phía sóng dài. Nguyên nhân là do dải phát quang sóng ngắn trùng phủ với đỉnh dải hấp thụ cộng hưởng plasmon bề mặt của hạt nano Ag.

- Ứng dụng thành công cấu trúc opal Ag/SiO₂ để phát hiện thuốc bảo vệ thực vật carbendazim (CBZ) bằng kỹ thuật SERS. Kết quả cho thấy, phổ SERS của CBZ cho các đỉnh tán xạ Raman mạnh ở các số sóng 628, 726, 1006, 1227, 1274, 1462 và 1519 cm⁻¹. Giới hạn phát hiện CBZ tinh khiết trong acetone của opal Ag/SiO₂ là 0,1 ppm. Kết quả này có thể cho phép ứng dụng để phân tích dư lượng CBZ trong thực phẩm và rau quả theo các tiêu chuẩn của Bộ y tế Việt Nam.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Nguyen Duy Thien, Ngo Nhu Viet, Nguyen Ngoc Long, Le Van Vu (2015), “Synthesis and optical properties of $Zn_2SnO_4:Eu^{3+}$ nanocrystals”, *VNU Journal of Science: Mathematics-Physics* 31(1S), 66-72.
2. Nguyen Duy Thien, Nguyen Ngọc Tú, Ngo Như Viet, Nguyen Duy Phuong, Le Van Vu, Nguyen Ngoc Long (2015), “Hydrothermal Synthesis and optical properties of undoped and Eu^{3+} -doped zinc stannate nanocrystals”, *Communications in Physics* 25(4), 327-339.
3. Nguyễn Duy Thiện, Nguyễn Ngọc Long, Lê Văn Vũ (2017), “Ảnh hưởng của hạt nano vàng lên tính chất huỳnh quang của vật liệu $Zn_2SnO_4: Eu^{3+}$ ”, *Kỷ yếu Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 10*, 208-211.
4. Nguyen Duy Thien, Le Van Vu, Nguyen Ngoc Long (2018), “The effect of interaction between surface plasmons of gold nanoparticles and optical active centers on luminescence of Eu^{3+} -doped Zn_2SnO_4 nanocrystals”, *Optical Materials* 78, 319-324.
5. Nguyen Duy Thien, Nguyen Ngoc Tu, Nguyen Quang Hoa, Sai Cong Doanh, Nguyen Ngoc Long, Le Van Vu (2019), ”Detection of Carbendazim by SERS Technique Using Silver Nanoparticles Decorated SiO_2 Opal Crystal Substrates”, *Journal of Electronic Materials* 48, 8149-8155.
6. Nguyen Duy Thien, Luu Manh Quynh, Le Van Vu and Nguyen Ngoc Long (2019), “Phase transformation and photoluminescence of undoped and Eu^{3+} -doped zinc stannate (Zn_2SnO_4) nanocrystals synthesized by hydrothermal method”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30, 1813-1820.
7. Nguyen Duy Thien, Nguyen Ngoc Tu, Nguyen Quang Hoa, Sai Cong Doanh and Le Van Vu (2020), “Fabrication, characterization of SiO_2 nanospheres and SiO_2 opal photonic crystals”, *VNU Journal of Science: Mathematics-Physics*, xx(xx). xx-xx (chấp nhận đăng)