

# Ảnh hưởng của hàm lượng SnO<sub>2</sub> lên cấu trúc và đặc tính phát quang của màng gốm thủy tinh SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> pha tạp Erbium

- **Trần Thị Ngọc Lam**

Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật, TPHCM

- **Lê Văn Hiếu**

- **Trần Cao Vinh**

- **Trần Thị Thanh Vân**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 18 tháng 08 năm 2014, nhận đăng ngày 16 tháng 01 năm 2015)

## TÓM TẮT

Trong công trình này, màng mỏng nanocomposite (100-x)SiO<sub>2</sub>-xSnO<sub>2</sub> với (x = 10, 20 và 30% mol) pha tạp với 1% mol Er<sup>3+</sup> được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Ảnh hưởng của hàm lượng SnO<sub>2</sub> lên cấu trúc của màng và sự phân bố của các ion trong cấu trúc màng được khảo sát bằng phổ FT-IR, XRD và AFM. Hạt nano tinh thể có

**Từ khóa:** Màng mỏng nanocomposite, phổ 3D, truyền năng lượng, hạt nano

kích thước 50 nm đã hình thành trong màng sau khi nung ở 1000 °C. Phổ quang phát quang và phổ 3D cho thấy có sự truyền năng lượng từ các tinh thể SnO<sub>2</sub> sang các ion erbium và các ion tồn tại trong cả hai môi trường: môi trường vô định hình và trong tinh thể của SnO<sub>2</sub>.

## GIỚI THIỆU

Việc pha tạp các ion đất hiếm như Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>... trong vật liệu thủy tinh đã và đang thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong và ngoài nước vì những ứng dụng của chúng trong lĩnh vực photonic như laser công suất cao, thiết bị khuếch đại quang học, bộ truyền dẫn thông tin [1,2],... Tuy nhiên, khi pha tạp các ion này vào trong thủy tinh, thường xảy ra hiện tượng dập tắt huỳnh quang do sự kết đám của các ion dư với hàm lượng pha tạp tương đối thấp. Vật liệu thủy tinh - gốm (glass-ceramic) có thể khắc phục được hạn chế này nhờ vào sự phân tán của các ion trong môi trường tinh thể. Trong nghiên cứu này, vật liệu thủy tinh gốm được chọn là SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> vì những tinh thể bán dẫn của SnO<sub>2</sub> dễ dàng được

kích thích vùng-vùng và truyền năng lượng cho các ion đất hiếm đồng thời hạn chế được hiện tượng kết đám của các ion, từ đó làm tăng hiệu suất phát quang của các ion [3,4]. Ở đây, chúng tôi đã chế tạo các màng dẫn sóng (100-x)SiO<sub>2</sub>-xSnO<sub>2</sub> (x = 10,20 và 30% mol) pha tạp 1% mol Er<sup>3+</sup> bằng phương pháp sol-gel và các ion này sẽ được kích hoạt bởi các hạt nano tinh thể SnO<sub>2</sub>.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Quy trình chế tạo

Màng xSnO<sub>2</sub>-(100-x)SiO<sub>2</sub> (với x = 10, 20 và 30% mol) pha tạp 1% mol Er<sup>3+</sup> được chế tạo bằng phương pháp sol-gel và kỹ thuật phủ nhúng (dip-coating). Để tổng hợp dung dịch sol, một lượng

muối  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99,9%, Sigma-Aldrich) được cho vào dung dịch chứa muối  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sau đó được hòa tan với dung dịch của TEOS và ethanol.

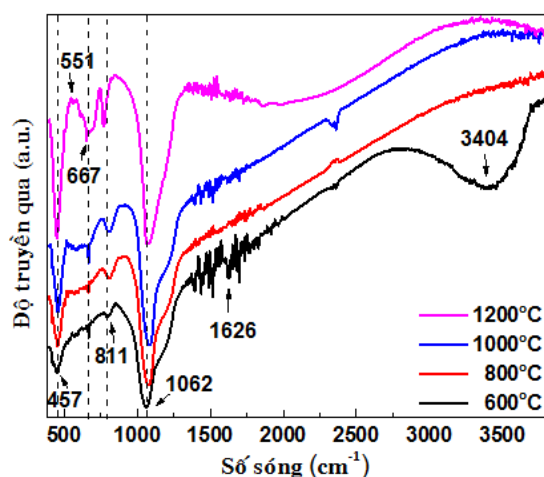
Để sử dụng cho các phương pháp phân tích khác nhau, màng được phủ trên lam thủy tinh và đế silic với tốc độ nhúng là 8 cm/phút. Mỗi lớp được sấy ở  $150^\circ\text{C}$  trước khi phủ lớp kế tiếp. Sau khi phủ 3 lớp màng được nung lần lượt ở các nhiệt độ  $500^\circ\text{C}$  (đối với màng phủ trên lam thủy tinh),  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  và  $1200^\circ\text{C}$ . Màng được ủ trong 1h ở các nhiệt độ nung này. Kết quả thu được màng trong suốt, không nứt.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Đặc tính cấu trúc của màng

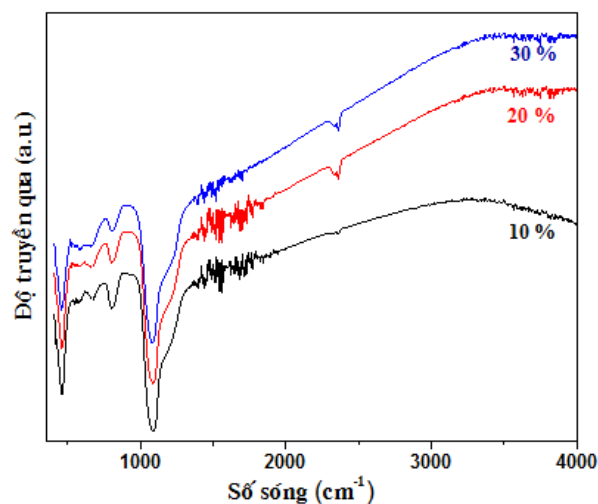
#### Phổ truyền qua hồng ngoại FT-IR

Phổ truyền qua hồng ngoại (FT-IR) được thực hiện trên phổ kế FTIR-EQUINOX 55. Hình 1 trình bày phổ FT-IR của màng 30%  $\text{SnO}_2$  pha tạp 1%  $\text{Er}^{3+}$  được nung ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả cho thấy phổ của màng sau khi nung ở  $600^\circ\text{C}$  xuất hiện các đỉnh phổ ở vị trí số sóng  $1630\text{cm}^{-1}$  và  $3404\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động biến dạng và dao động hóa trị của nhóm O-H của nước còn sót lại trong mẫu.



**Hình 1.** Phổ FT-IR của màng 70% $\text{SiO}_2$ -30% $\text{SnO}_2$  pha tạp 1% mol  $\text{Er}^{3+}$  nung ở các nhiệt độ khác nhau.

Các đỉnh ở vị trí số sóng  $453$  và  $811\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động biến dạng  $\delta$  (Si-O-Si) và dao động hóa trị đối xứng  $\nu$  (Si-O-Si) của silica. Ngoài ra, vùng phổ mạnh nhất ở  $1100\text{cm}^{-1}$  là của dao động hóa trị bất đối xứng của các liên kết  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  trong tứ diện  $\text{SiO}_4^-$  của  $\text{SiO}_2$ . Vùng này gồm hai thành phần: đỉnh mạnh nhất ở  $1062\text{cm}^{-1}$  là của mode quang ngang (TO) và bờ ở vị trí  $1231\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho mode quang dọc (LO) [5-7]. Khi màng được nung ở các nhiệt độ cao hơn (từ  $800^\circ\text{C}$ ), sự biến mất của các vùng phổ đặc trưng cho dao động của nhóm O-H chứng tỏ quá trình xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao sẽ giúp loại bỏ được nước [8,9]. Điều quan trọng là phổ của màng sau khi nung ở  $1000^\circ\text{C}$  xuất hiện các đỉnh ở  $550$  và  $667\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động thẳng O-Sn-O của tinh thể  $\text{SnO}_2$ . Khi hàm lượng của  $\text{SnO}_2$  tăng từ 10% lên 30% cường độ của các đỉnh này tăng chứng tỏ độ tinh thể hóa của màng tăng (Hình 2).

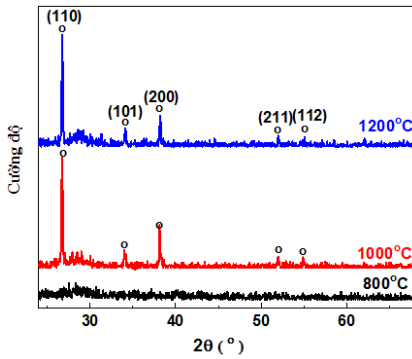


**Hình 2.** Phổ FT-IR của màng  $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{SnO}_2$  với  $x = 10, 20$  và  $30\%$  mol pha tạp 1% mol  $\text{Er}^{3+}$  được nung ở  $1000^\circ\text{C}$ .

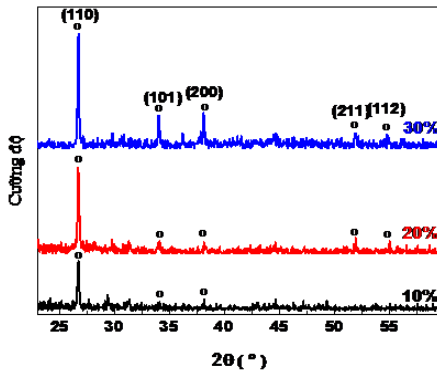
#### Nhiễu xạ tia X (XRD)

Kết quả đo nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi nhận từ nhiễu xạ kế D8 Advance X-ray diffraction. Giản đồ nhiễu xạ của màng 70%  $\text{SiO}_2$ -30% $\text{SnO}_2$  pha tạp 1% mol  $\text{Er}^{3+}$  trong Hình 3

cho thấy màng nung ở 800°C có cấu trúc vô định hình. Khi màng được nung ở 1000°C thì trên giản đồ XRD xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí  $2\theta = 26,9^\circ; 34,1^\circ; 38,2^\circ$  và  $52,0^\circ$  tương ứng với các mặt mạng (110), (101), (200), (211) và (112) của pha tinh thể rutil của  $\text{SnO}_2$  (JCPDS 41-1445). Điều này chứng tỏ các tinh thể  $\text{SnO}_2$  đã hình thành trong màng khi nung ở 1000°C. Ngoài các đỉnh đặc trưng cho pha tinh thể của  $\text{SnO}_2$  không có sự xuất hiện của các đỉnh lạ cho thấy, khi pha tạp 1% mol  $\text{Er}^{3+}$  vào màng không dẫn đến hình thành pha mới. Kết quả này phù hợp với dữ liệu quan sát được từ phổ FT-IR. Khi tăng nồng độ của  $\text{SnO}_2$  từ 10% đến 30% mol (Hình 4), cường độ của các đỉnh nhiễu xạ tăng chứng tỏ độ kết tinh của màng tăng và kích thước trung bình của tinh thể tăng từ 51nm đến 55nm (giá trị được tính từ phương trình Scherrer).



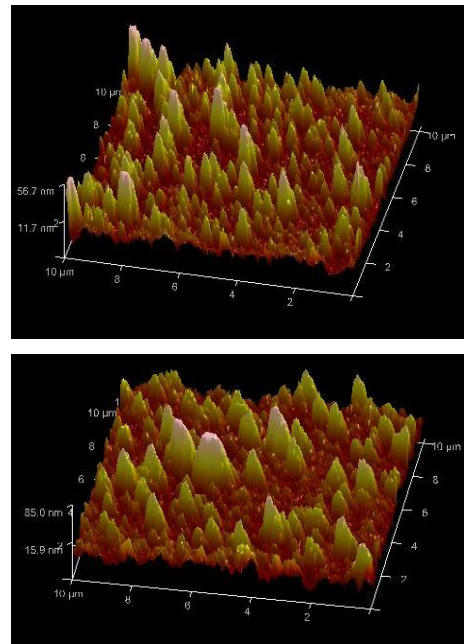
**Hình 3.** Giản đồ XRD của màng 70%SiO<sub>2</sub>-30%SnO<sub>2</sub> pha tạp 1% mol Er<sup>3+</sup> nung ở các nhiệt độ khác nhau.



**Hình 4.** Giản đồ XRD của màng (100-x)SiO<sub>2</sub>-xSnO<sub>2</sub> với x = 10, 20 và 30% mol pha tạp 1% mol Er<sup>3+</sup> nung ở 1200°C.

*Kính hiển vi lực nguyên tử (AFM)*

Ảnh AFM của hai màng với tỉ lệ  $\text{SnO}_2$  20% mol và 30% mol nung ở 1200°C được trình bày ở Hình 5. Ở nhiệt độ này các tinh thể hình thành dày đặc và phân bố đồng nhất ở bề mặt màng. Tuy nhiên, màng có hàm lượng  $\text{SnO}_2$  là 20% mol thì tinh thể có kích thước nhỏ hơn và giá trị độ gồ ghề bề mặt trung bình là:  $R_{\text{rms}} = 11,3 \text{ nm}$  so với màng có tỉ lệ  $\text{SnO}_2$  30% mol là  $R_{\text{rms}} = 18,1 \text{ nm}$ . Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu từ XRD.



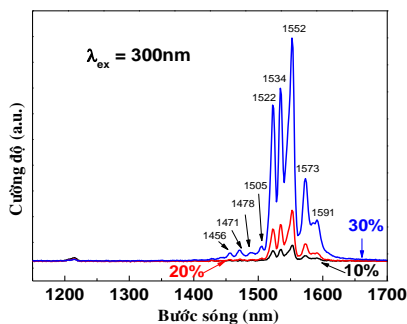
**Hình 5.** Ảnh AFM của màng với x khác nhau pha tạp 1% Er<sup>3+</sup> nung ở 1200°C a) x = 20; b) x = 30

**Đặc tính quang học của màng**

*Phổ quang phát quang (PL)*

Phổ quang phát quang của màng trong vùng hồng ngoại được sử dụng để nghiên cứu khả năng truyền năng lượng giữa các ion erbium và tinh thể  $\text{SnO}_2$ . Ở đây, chúng tôi kích thích màng bằng ánh sáng có bước sóng  $\lambda_{\text{ex}} = 300\text{nm}$  tương ứng

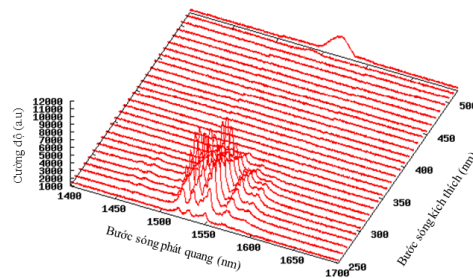
với quá trình kích thích các tinh thể SnO<sub>2</sub>. Hình 6 thể hiện phổ phát quang của các màng pha tạp 1% mol Er<sup>3+</sup> với các hàm lượng SnO<sub>2</sub> khác nhau (10% mol, 20%mol và 30%mol) và các màng đều được nung ở 1200°C. Sự xuất hiện của các vùng phổ hẹp ở 1456, 1471, 1478, 1505, 1522, 1534, 1552, 1573 và 1591 nm là do dịch chuyển Stark giữa hai mức năng lượng <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> and <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> của các ion erbium. Đây là dạng phổ đặc trưng của ion Er<sup>3+</sup> trong môi trường có tính đối xứng tinh thể. Khi các ion chiếm các site Sn<sup>4+</sup> trong cấu trúc của tinh thể SnO<sub>2</sub> thì trường tinh điện của môi trường xung quanh các ion sẽ làm mất tính suy biến của các mức J của ion tự do và làm các mức năng lượng này tách ra thành các mức Stark[10-12]. Hơn nữa, khi tăng nồng độ của SnO<sub>2</sub> từ 10% đến 30% thì cường độ phát quang của vùng 1550 nm tăng 10 lần. Kết quả này có thể được giải thích là do khi nồng độ SnO<sub>2</sub> tăng sẽ tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng kích thích của màng. Mặt khác, khi tăng nồng độ của SnO<sub>2</sub> thì thể tích tinh thể (số lượng hoặc kích thước tinh thể) sẽ tăng, điều này giúp cho quá trình phân tán của các ion vào tinh thể SnO<sub>2</sub> tăng do đó sẽ có nhiều ion nhận được năng lượng từ tinh thể SnO<sub>2</sub>. Quan sát này cho phép kết luận rằng đã có sự truyền năng lượng từ các tinh thể SnO<sub>2</sub> sang ion đất hiếm khi khoảng cách giữa chúng là vài nm theo cơ chế Forster [13,14].



**Hình 6.** Phổ quang phát quang của màng (100-x)SiO<sub>2</sub>-xSnO<sub>2</sub> với x = 10, 20 và 30% mol pha tạp 1% mol Er<sup>3+</sup> được nung ở 1200°C.

### Phổ 3D

Kết quả phổ 3D ở Hình 7 lần nữa chứng minh rằng có sự truyền năng lượng giữa các ion Er<sup>3+</sup> và tinh thể SnO<sub>2</sub> và các ion đất hiếm tồn tại trong môi trường tinh thể và vô định hình. Khi bước sóng kích thích nhỏ hơn 350nm, tương ứng với quá trình kích thích gián tiếp các ion thì phổ phát quang thu được có các đỉnh hẹp trong vùng 1500nm đặc trưng cho môi trường có trật tự xung quang các ion. Tuy nhiên, khi bước sóng kích thích ở 520nm, tương ứng cho quá trình kích thích trực tiếp các ion erbium, thì phổ phát quang có dạng đỉnh rộng ở vùng 1500nm và có cường độ yếu hơn chứng tỏ rằng phần lớn các ion tồn tại trong nền vô định hình.



**Hình 7.** Phổ 3D của màng 70%SiO<sub>2</sub>-30%SnO<sub>2</sub> pha tạp 1% mol Er<sup>3+</sup> nung ở 1200°C.

### KẾT LUẬN

Bằng phương pháp solgel chúng tôi đã chế tạo thành công màng SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> pha tạp Er<sup>3+</sup> với hàm lượng SnO<sub>2</sub> lên đến 30% mol. Màng chế tạo được có độ trong suốt cao, không nứt gãy, có độ bám dính tốt. Kết quả phân tích FTIR, và XRD cho thấy các hạt tinh thể SnO<sub>2</sub> đã hình thành trong màng sau khi nung ở 1000°C với kích thước trung bình khoảng 50nm và kích thước hạt tăng theo nồng độ của SnO<sub>2</sub>. Từ phổ quang phát quang và phổ 3D cho thấy các ion tồn tại trong môi trường vô định hình và thay thế các ion Sn<sup>4+</sup> của tinh thể SnO<sub>2</sub>. Mặt khác nhận thấy có sự truyền năng lượng từ các hạt tinh thể SnO<sub>2</sub> sang các ion Er<sup>3+</sup>.

**LỜI CẢM ƠN:** Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự tài trợ của Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ quốc gia cho đề tài mã số 103.06-2012.16.

# Influence of SnO<sub>2</sub> concentration on the structure and optical properties of Erbium doped SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> ceramic glass thinfilms

• **Tran Thi Ngoc Lam**

University of Tecnology and Education, HCMC

• **Le Van Hieu**

• **Tran Cao Vinh**

• **Tran Thi Thanh Van**

University of Science, VNU- HCM

## ABSTRACT

*In this work, (100-x)SiO<sub>2</sub>-xSnO<sub>2</sub> (with x = 10, 20 and 30% mol) doped with 1mol% Er<sup>3+</sup> nanocomposite thin films were prepared by sol-gel method. The effect of SnO<sub>2</sub> concentration in the structure and the distribution of erbium ions in ceramic-glass structure were investigated by FT-IR spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and*

*Atomic Force Microscopy (AFM). SnO<sub>2</sub> nanoparticles with size about 50nm were formed in films heat-treated at 1000°C. Photoluminescence and 3D spectroscopies show that there is the energy transfer from SnO<sub>2</sub> nanocrystal to erbium ions and the ions exist in amorphous environment and in the nanoparticles.*

**Key words:** nanocomposite thinfilms, 3D spectroscopy, energy transfer, nanoparticles

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. I. Jlassi, H. Elhouichet, M. Ferid, R. Chtourou, M. Oueslati, Study of photoluminescence quenching in Er<sup>3+</sup>-doped tellurite glasses, *Opt Mater*, 32, 743–747 (2010).
- [2]. R.A. Amarnath, B.S. Surendra, K. Pradeesh, C.J. Otton, P.G. Vijaya, Optical properties of highly Er<sup>3+</sup>-doped sodium–aluminium–phosphate glasses for broadband 1.5 μm emission, *J Alloy Compd*, 509, 4047–4052 (2011).
- [3]. P.G. Kik, A. Polman, Exciton–erbium energy transfer in Si nanocrystal-doped SiO<sub>2</sub>, *Mater Sci Eng B-Solid*, 81, 1-3 (2001).
- [4]. E.A. Morais, S.J.L. Ribeiro, L.V.A. Scalvi, C.V. Santilli, L.O. Ruggiero, S.H. Pulcinelli, Y. Messaddeq, Optical characteristics of Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> doped SnO<sub>2</sub> xerogels, *J Alloys Compounds*, 344, 217- 220 (2002)
- [5]. R.J. Bell, N.F. Bird, P. Dean, Vibrational modes of AB<sub>2</sub> glasses, *J. Phys. C (PROC. PHYS. SOC.)*, 1, 299 (1968).
- [6]. G.E.A. Swann, S.V. Patwardhan, Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for assessing biogenic silica sample purity in geochemical analyses and palaeoenvironmental research, *Clim. Past Discuss*, 6, 1629 (2010).
- [7]. Y.S. Feng, S. M. Zhou, Y. Li, C. C. Li, L. D. Zhang, Synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles dispersed in monolithic mesoporous silica, *Solid State Sci*, 5, 729 (2003).

- [8]. C. Duverger, M. Montagna, R. Rolli, S. Ronchin, L. Zampedri, M. Fossi, S. Pelli, G. C. Righini, A. Monteil, C. Armellini, M. Ferrari, Erbium-activated silica xerogels: spectroscopic and optical properties, *J. Non. Cryst. Solids*, 280, 261 (2001).
- [9]. C. Velásquez, F. Rojas, M. L. Ojeda, A. Ortiz, A. Campero, Structure and texture of self-assembled nanoporous SnO<sub>2</sub>, *Nanotechnology*, 16, 1278 (2005).
- [10]. R. Maâlej, M. Dammak, S. Kammoun, M. Kammoun, Theoretical investigation of a single erbium center in hexagonal gallium nitride, *J. Lumin*, 126, 695 (2007).
- [11]. X. Wang, X. Kong, Y. Yu, Y. Sun, H. Zhang, Effect of annealing on upconversion luminescence of ZnO:Er<sup>3+</sup> nanocrystals and high thermal sensitivity, *J. Phys. Chem. C*, 111, 15119 (2007).
- [12]. E.A. Morais, C.V Santilli, L.O. Ruggiero, S.H. Pulcinelli, Y. Messaddeq, Optical characteristics of Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> doped SnO<sub>2</sub> xerogels, *J. Alloy Compd*, 344, 217 (2002).
- [13]. M.J.A. de Dood, J. Knoester, A. Tip, A. Polman, Förster transfer and the local optical density of states in erbium-doped silica, *Physical Review B*, 71, 115102(1-5) (2005).
- [14]. S. Brovelli, N. Chiodini, F. Meinardi, A. Monguzzi, A. Lauria, R. Lorenzi, B. Vodopivec, M. C. Mozzati, A. Paleari, Confined diffusion of erbium excitations in SnO<sub>2</sub> nanoparticles embedded in silica: A time-resolved infrared luminescence study, *Physical Review B*, 79, 153108(1-4) (2009).