

# Khảo sát ảnh hưởng của HMTA và lớp màng ZnO lên cấu trúc hình thái của thanh Nano ZnO được chế tạo bằng phương pháp điện hóa

- Trần Hoàng Cao Sơn
- Lê Khắc Tốp
- Nguyễn Thị Đông Tri
- Hoàng Lương Cường
- Lưu Kiến Quốc
- Hà Thúc Chí Nhân
- Phan Bách Thắng
- Trần Tuấn
- Lâm Quang Vinh
- Lê Văn Hiếu

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 20 tháng 03 năm 2013, nhận đăng ngày 29 tháng 12 năm 2013) )

## TÓM TẮT

Trong bài báo này chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Hexamethylene tetramine (HMTA,  $C_6H_{12}N_4$ ) lên sự phát triển của thanh nano ZnO trên đế ITO và khảo sát sự ảnh hưởng của lớp màng ZnO đến độ định hướng thanh nano ZnO. Thanh nano ZnO được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa ổn dòng hai bước từ dung dịch muối

$Zn(NO_3)_2$  ở nhiệt độ  $90^\circ C$  cho kết quả cấu trúc lục giác xếp chặt và có tính định hướng tốt theo mặt mạng (002). Thay đổi cường độ dòng điện và thời gian điện phân có thể điều khiển được hình thái học và kích thước của thanh nano ZnO. Kết quả về hình thái học và độ tinh thể hóa của thanh nano ZnO được khảo sát bằng ảnh SEM và phổ XRD.

**Từ khóa:** Thanh nano ZnO, điện hóa.

## MỞ ĐẦU

Thanh nano ZnO là loại vật liệu bán dẫn có cấu trúc không gian một chiều (1D) [1, 2]. Với cấu trúc này, dòng điện tử tự do được sinh ra trong quá trình hấp thụ ánh sáng sẽ di chuyển một chiều theo chiều mở rộng của ZnO, và bị giới hạn bởi đường biên của hai chiều còn lại. Điều này làm cho hiệu suất lượng tử của vật liệu ZnO một chiều lớn hơn so với vật liệu ZnO hai hay ba chiều. Vì vậy, vật liệu cấu trúc 1D đã và đang được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như phát xạ trường [2], sensor [3], pin mặt trời

[4], LED [5], quang xúc tác [6]... Các nghiên cứu cho thấy nồng độ  $OH^-$  (được tạo ra từ phản ứng của HMTA) và lớp màng ảnh hưởng đến sự phát triển của thanh nano ZnO [7, 8]. Trong công trình này chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của HMTA và lớp màng ZnO lên cấu trúc hình thái học của thanh nano ZnO và điều khiển hình thái học cũng như kích thước thanh nano bằng cách tách dòng điện phân thành hai bước và thay đổi giá trị cường độ dòng điện cũng như thời gian điện phân.

**VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP**

Thanh nano ZnO được tổng hợp ở nhiệt độ ổn định 90°C, sử dụng dòng không đổi (thiết bị Gamry Intrusment Seris G 300TMPotentionstat /Galvanostat/ZRA-USA) với điện cực đối Pt. Dung dịch điện hóa gồm Zinc nitrate hexahydrate

ZnO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O nồng độ 0,005M và HMTA nồng độ thay đổi. Đế ITO có điện trở mặt 10 ohm/cm<sup>2</sup> (Photonik Company Singapore)

**Ảnh hưởng của nồng độ HMTA lên sự phát triển của thanh nano ZnO trên đế ITO**

**Bảng 1.** Các thông số thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ HMTA

Tên mẫu	Cường độ dòng điện phân (mA/cm <sup>2</sup> )		Thời gian điện phân (phút)		Nồng độ mol (M)	
	Bước 1	Bước 2	Bước 1	Bước 2	Zinc nitrate hexahydrate	HMTA
OM1	1	0,15	10	20	0,005	0,0
OM2						0,0015
OM3						0,0025
OM4						0,0050

Theo [7], trong quá trình điện hóa, HMTA đóng vai trò là chất xúc tác nhằm làm cho ZnO phát triển theo cấu trúc 1D bằng cách hạn chế sự phát triển của các mặt mạng (101), (100) nhờ vào khả năng tạo ra các ion OH<sup>-</sup> trong dung dịch. Do đó, nồng độ HMTA có nhiều ảnh hưởng đến sự hình thành thanh nano ZnO.

**Sự phát triển của thanh nano ZnO trên đế ITO đã được phủ màng ZnO theo cường độ dòng điện và thời gian điện phân**

Trong công trình [9], chúng tôi đã điều khiển hình thái học của thanh nano ZnO bằng cách tách dòng điện phân thành hai bước và thay đổi các giá trị cường độ dòng điện phân cũng như thời gian điện phân ở bước hai. Tuy nhiên, chúng tôi nhận thấy một hạn chế là chiều dài, đường kính, cũng như sự định hướng của các thanh nano ZnO trên đế ITO là chưa đạt yêu cầu như mong muốn. Điều này có thể một phần là do sự hợp mạng chưa tốt giữa phần thanh nano ZnO được hình thành với đế ITO, hoặc là do thiếu sự định hướng của các hạt ZnO đóng vai trò là lớp mầm cho sự phát triển của thanh nano ZnO. Các kết quả [9,

12] cũng cho thấy thanh nano dễ phát triển thành dạng chùm hay hoa nano nếu như chỉ điện phân một bước hoặc điện phân không có lớp mầm.

Công trình [8] cho thấy rằng màng ZnO có thể được dùng làm lớp mầm cho sự phát triển của thanh nano ZnO. Nếu để có một lớp mầm (màng ZnO) có định hướng (002) tốt thì việc hình thành thanh nano ZnO lên trên sẽ được định hướng từ các mầm ban đầu này. Ngoài việc có thể giúp cho sự định hướng của các thanh nano ZnO trên đế được tốt hơn, trong trường hợp này, việc có mặt của lớp mầm còn làm cho đường kính của các thanh nano thu được gần như giảm một nửa so với trên đế ITO. Trên cơ sở đó, chúng tôi tiến hành nghiên cứu việc chế tạo thanh nano ZnO trên đế ITO được phủ màng ZnO đóng vai trò là lớp mầm. Có nhiều phương pháp để tạo màng ZnO. Ở đây chúng tôi chọn phương pháp sol - gel, và tiến hành phủ màng bằng phương pháp phủ nhúng. Màng ZnO có bề dày khoảng 50 nm, kích thước các hạt nano ZnO khoảng 30-50 nm.

**Xác định cường độ dòng điện thích hợp ở bước 1 cho quá trình điện phân**

**Bảng 2.** Các thông số thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của lớp màng

Tên mẫu	Cường độ dòng điện phân (mA/cm <sup>2</sup> )		Thời gian điện phân (phút)		Nồng độ mol (M)	
	Bước 1	Bước 2	Bước 1	Bước 2	Zinc nitrate hexahydrate	HMTA
OZI1	1	1	10	5	0,005	0,005
OZI2	0,8					
OZI3	0,5					
OZI4	0,3					

**Xác định thời gian điện phân thích hợp với cường độ dòng điện ở bước 2**

**Bảng 3.** Các thông số thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của lớp màng

Tên mẫu	Cường độ dòng điện phân (mA/cm <sup>2</sup> )		Thời gian điện phân (phút)		Nồng độ mol (M)	
	Bước 1	Bước 2	Bước 1	Bước 2	Zinc nitrate hexahydrate	HMTA
OZT1	0,3	0,05	10	10	0,005	0,005
OZT2				15		
OZT3				20		
OZT4				25		

Kết quả thí nghiệm cho thấy mẫu OZI4 cho kết quả tốt nhất. Vì vậy, ở thí nghiệm tiếp theo này, chúng tôi sử dụng thông số thực nghiệm Bước 1 như ở Mẫu OZI4 và thay đổi thông số thực nghiệm ở Bước 2.

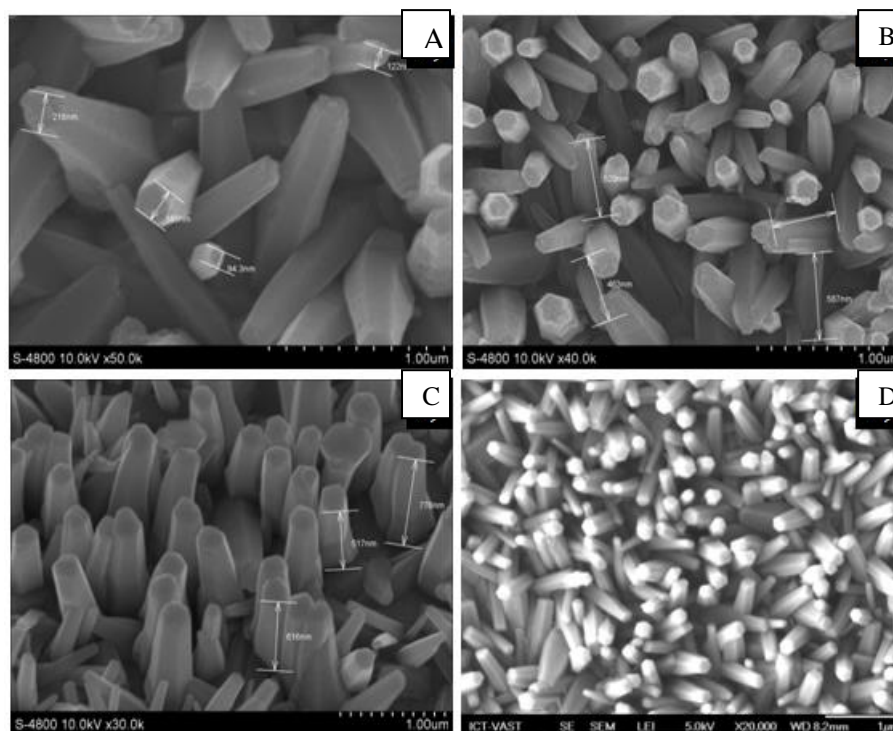
Theo dự đoán, đối với phương pháp điện hóa thực hiện 2 bước như trên, Bước 1 sẽ đóng vai trò điều khiển ion tới cathod để hình thành nên nguồn vật chất đầu tiên. Sau đó Bước 2 đóng vai trò hoàn chỉnh dần cấu trúc của vật chất đó [9].

**KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**Ảnh hưởng của nồng độ HMTA lên sự phát triển của thanh nano ZnO trên ITO**

Hình 1 là ảnh SEM của các thanh nano ZnO được thực nghiệm theo các thông số Bảng 1, cho thấy ảnh hưởng của nồng độ HMTA lên sự phát triển của thanh ZnO.

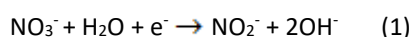
Kết quả (Hình 1) cho thấy các thanh có cấu trúc lục lăng và định hướng tốt, chiều dài các thanh nano thay đổi đáng kể (trong khoảng 500 nm – 1000 nm). Trong khi đường kính các thanh không thay đổi nhiều (trong khoảng 150 nm-200 nm). Điều này có thể được giải thích là do ảnh hưởng của sự tăng nồng độ OH<sup>-</sup> trong dung dịch điện phân. Theo Jagriti Gupta [10] và công trình [9] của chúng tôi, sự hình thành và định hướng của thanh nano dọc theo trục c được ưu tiên hơn khi nồng độ ion OH<sup>-</sup> trong dung dịch cao.



**Hình 1.** Ảnh SEM của thanh nano ZnO trên đế ITO: Mẫu OM1 (A), Mẫu OM2 (B), Mẫu OM3 (C), Mẫu OM4 (D)

Như đã biết, ZnO với cấu trúc wurtzite có thể xem như được tạo nên từ sự xếp chồng nhau của các mặt  $O^{2-}$  và  $Zn^{2+}$  dọc theo trục c. Mặt tinh thể (0001) được giới hạn bởi các ion của Zn, trong khi mặt  $(000\bar{1})$  được giới hạn bởi các ion của O, dẫn đến sự phân cực do các mặt tích điện trái dấu. Khi nồng độ  $OH^-$  trong dung dịch cao sẽ làm tăng sự phân cực giữa các mặt trong tinh thể, sự phát triển theo mặt (0001) bị hạn chế, và do đó có sự ưu tiên phát triển theo mặt  $(000\bar{1})$  tức theo hướng hình thành thanh nano. Vì vậy, trong trường hợp này chiều dài thanh nano tăng, đường kính gần như không thay đổi nhiều. Tuy nhiên, một câu hỏi đặt ra là tại sao khi nồng độ HTMA có giá trị bằng 0, thì vẫn có sự hình thành thanh nano ZnO? Như vậy phải chăng HTMA là nguồn cung cấp  $OH^-$  duy nhất cho hệ điện hóa để duy trì sự hình thành thanh nano ZnO. Đây là điểm đặc biệt ở phương pháp điện hóa so với phương pháp

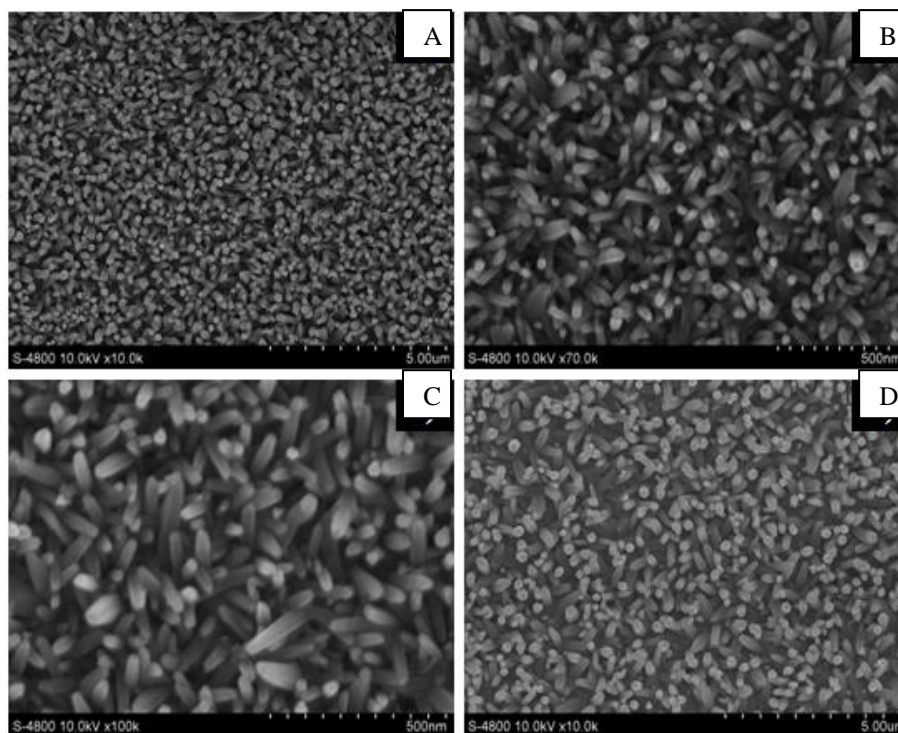
thủy nhiệt. Trong quá trình điện hóa, có một quá trình xảy ra cũng tạo ra  $OH^-$  [9]



Do đó, ngay cả không có mặt của HTMA, vẫn có nguồn  $OH^-$  cung cấp đủ cho sự hình thành thanh nano ZnO. Tuy nhiên, kết quả của các thí nghiệm cho thấy, khi có sự cân bằng giữa nồng độ kẽm nitrat và HTMA, tính định hướng của các thanh nano ZnO sẽ tốt hơn và khắc phục được sự hình thành các thanh có dạng đầu nhỏ - gốc to.

**Chế tạo thanh nano ZnO trên đế ITO đã được phủ màng ZnO theo các thông số cường độ dòng điện và thời gian điện phân**

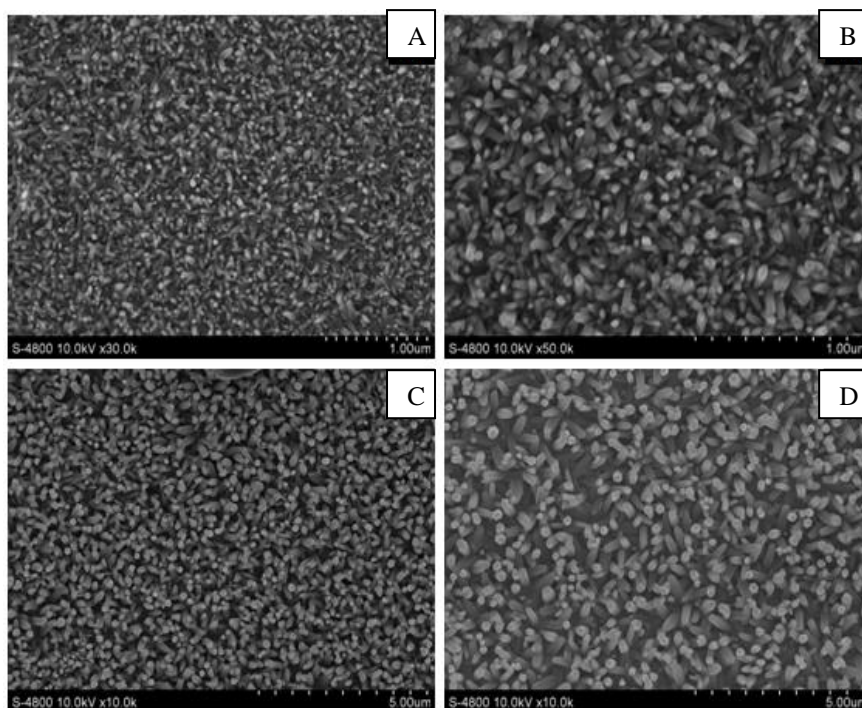
Hình 2 là ảnh SEM của các thanh nano ZnO được thực nghiệm theo các thông số Bảng 2, cho thấy ảnh hưởng của cường độ dòng điện Bước 1 đến sự phát triển của thanh nano ZnO.



**Hình 2.** Ảnh SEM của thanh nano ZnO trên đế ITO đã được phủ màng ZnO:Mẫu OZI1(A), Mẫu OZI2(B), Mẫu OZI3(C), Mẫu OZI4 (D)

Hình 2 cho thấy, các thanh nano ZnO phát triển đồng đều, chiều dài các thanh đã giảm so với kết quả từ Hình 1, còn khoảng 130 nm, đường kính 30 nm – 50 nm. Cấu trúc lục lăng khá rõ, tuy nhiên kích thước các thanh còn chênh lệch khá nhiều và đầu thanh nano ZnO vẫn còn nhọn do các thanh được hình thành với cường độ dòng lớn trong thời gian ngắn. Để khắc phục hạn chế này chúng tôi tiếp tục thực hiện quy trình điện hóa theo sự thay đổi thời gian Bước 2 và thu được kết quả như Hình 3. Hình 3 là các thanh nano ZnO được thực nghiệm theo thông số Bảng 3, cho thấy ảnh hưởng của thời gian Bước 2 đến sự phát triển hình thái học của thanh nano ZnO.

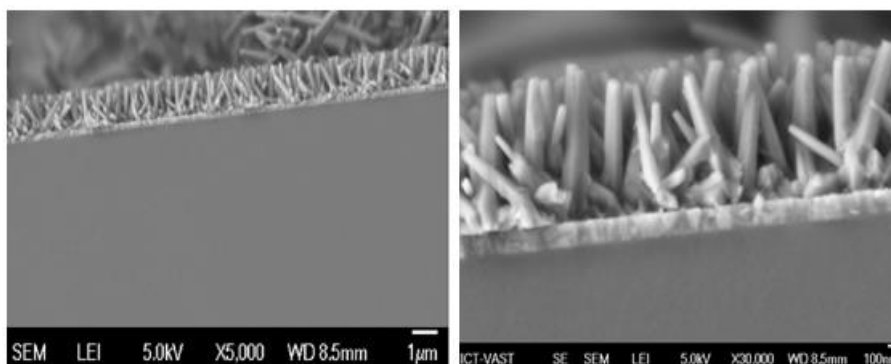
Hình 3 cho thấy, các thanh nano ZnO có độ đồng đều tốt, mọc trực giao với đế. Đường kính các thanh từ 30 nm – 50 nm, chiều dài 150 nm – 200 nm và thể hiện rõ cấu trúc lục lăng. Hình thái học của thanh nano được cải thiện rõ ràng khi thời gian điện phân Bước 2 tăng lên. Như vậy, cường độ dòng điện Bước 2 đóng vai trò hoàn chỉnh lại cấu trúc lục giác của thanh nano ZnO, điều này giúp chúng tôi điều khiển hình thái học của ZnO bằng cách tách dòng điện phân ra thành 2 bước. So với kết quả của Tae Gyoun Kim và cộng sự [11] cũng sử dụng điện phân hai bước, kết quả của chúng tôi có tính khả quan hơn về độ định hướng cũng như sự đồng đều và mật độ phát triển của thanh nano ZnO.



**Hình 3.** Ảnh SEM của thanh nano ZnO trên đế ITO đã được phủ màng ZnO: Mẫu OZT1(A), Mẫu OZT2 (B), Mẫu OZT3 (C), Mẫu OZT4 (D)

Để có cái nhìn rõ nét hơn về cấu trúc hình thái của thanh nano ZnO, chúng tôi tiến hành chụp mặt cắt ngang tại Phòng thí nghiệm hóa học, Viện Khoa học Công nghệ Tp HCM. Hình 4

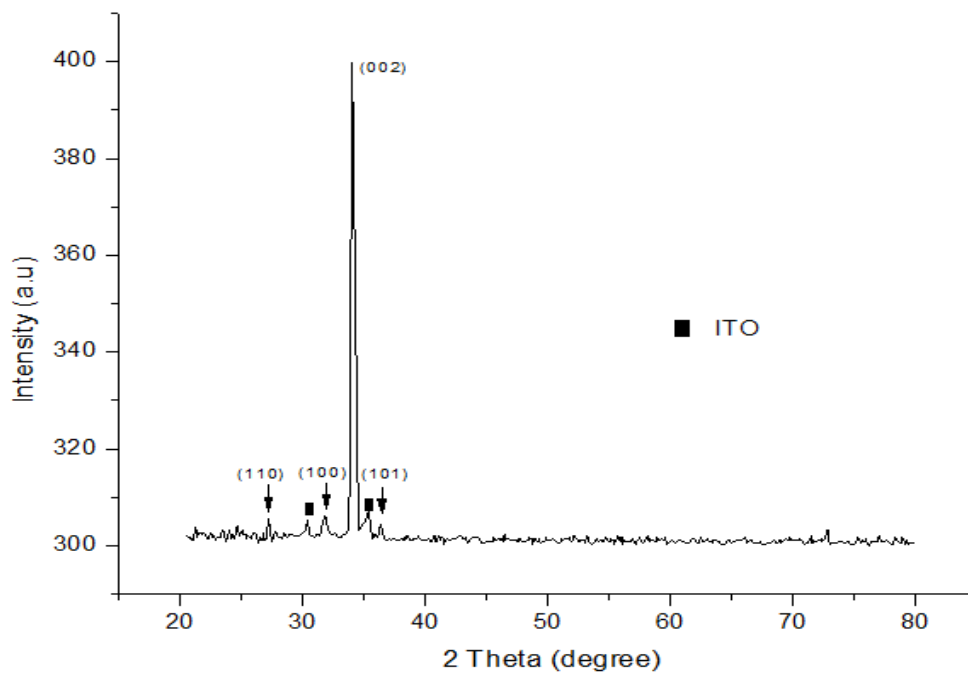
là kết quả chụp mặt cắt ngang của thanh nano ZnO. Hình 4 cho thấy rằng thanh nano phát triển đồng đều về độ dài, các thanh mọc trực giao với đế.



**Hình 4** Hình chụp mặt cắt ngang của thanh nano ZnO.

Hình 5 là phổ nhiễu xạ tia X của mẫu OZT4. Phổ nhiễu xạ tia X trên Hình 5 cho thấy xuất hiện các đỉnh đặc trưng của ZnO là (100), (110), (101). Trong đó đỉnh (002) có cường độ lớn nhất

so với 3 đỉnh còn lại. Như vậy, thanh nano ZnO có cấu trúc đơn tinh thể và phát triển ưu tiên theo mặt mạng (002), đây cũng chính là hướng phát triển của thanh nano ZnO.



Hình 5. Phổ nhiễu xạ tia X của thanh nano ZnO

## KẾT LUẬN

Từ các kết quả trên, cho thấy rằng thanh nano ZnO có cấu trúc lục lăng rõ rệt, định hướng theo trục c trục giao với đế, mật độ phân bố các thanh nano khá đồng đều. Có thể so sánh kết quả chế tạo thanh nano ZnO với các công trình khác như công trình [11-14], kết quả của chúng tôi khắc phục được hiện tượng thanh nano phát triển thành chùm (hay hoa nano). Ngoài ra khi so sánh với công trình [15-17], cho thấy thanh nano ZnO

được chế tạo bằng phương pháp điện hóa của chúng tôi cho kết quả tốt, mở ra triển vọng ứng dụng như pin mặt trời, sensor khí..., đặc biệt có thể điều khiển được hình thái của thanh nano bằng cách tách dòng điện phân thành 2 bước.

*LỜI CẢM ƠN:* Công trình này được sự tài trợ bởi Đại học Quốc gia Tp HCM trong đề tài trọng điểm số B2011-18-3TD.

# Study on the effect of HMTA and ZnO seed layer on the morphology of ZnO nanorods synthesized by electrochemical method

- Hoang Cao Son Tran
- Khac Top Le
- Thi Dong Tri Nguyen
- Luong Cuong Hoang
- Kien Quoc Luu
- Thuc Chi Nhan Ha
- Bach Thang Phan
- Tuan Tran
- Quang Vinh Lam
- Van Hieu Le

University of Science, VNU-HCM

## ABSTRACT

*In this paper we investigated the effect of Hexamethylenetetramine (HMTA,  $C_6H_{12}N_4$ ) concentration on the growth of ZnO nanorods on ITO substrates and the influence of the ZnO seed layer on its orientation growth. ZnO nanorods were synthesized by the two-step method of stable flow electrochemical method of saline*

**Keywords:** ZnO nanorod, electrochemical.

*solution  $Zn(NO_3)_2$  at  $90^\circ C$ . As result, the high hexagonal crystalline ZnO nanorods were well oriented according to the (002) lattice network. The change of amperage and electrolysis time have show the effective control of morphology and size of ZnO nanorods which has been studied by XRD and SEM images.*

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. J. Liu, X. Huang, Y. Li, X. Ji, Z. Li, X. He, F. Sun, Vertically Aligned 1D ZnO Nanostructures on bulk alloy substrates: Direct solution synthesis, photoluminescence, and field emission, *Phys. Chem.*, 111, C, 4990-4997 (2007).
- [2]. F. Xu, Y. Lu, Y. Xie, Y. Liu, Seed layer-free electrodeposition and characterization of vertically aligned ZnO nanorod array film, *J. Solid State Electrochem.*, 14, 63-70 (2010).
- [3]. C.S. Rout, S.H. Krishna, S.R.C. Vivekchand, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, Hydrogen and ethanol sensors based on ZnO nanorods, nanowires and nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 418, 586-590 (2006).
- [4]. Y. Hames, Z. Alpaslan, A.Kosemen, S.E. San, Y. Yerli, Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications, *Solar Energy*, 84, 426-431 (2010).



- [5]. Q. Zhanga, H. Guo, Z. Feng, L. Lin, J. Zhou, Z. Lin, n-ZnO nanorods/p-CuSCN heterojunction light-emitting diodes fabricated by electrochemical method, *Electrochimica Acta*, 55, 4889–4894 (2010).
- [6]. H.E. Ruda, J.C. Polanyi, J. Yang, Z. Wu, U. Philipose, T. Xu, S. Yang, K.L. Kavanagh, J.Q. Liu, L. Yang, Y. Wang, K. Robbie, J. Yang, K. Kaminska, D.G. Cooke, F.A. Hegmann, A.J. Budz, H.K. Haugen, Developing 1D nanostructure arrays for future nanophotonics, *Nanoscale Res Lett.*, 1, 99–119 (2006).
- [7]. Y. Hames, Z. Alpaslan, A. Kosemen, S.E. San, Y. Yerli, Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications, *Solar Energy*, 84, 426-431 (2010).
- [8]. Y. Tao, M. Fu, A. Zhao, D. He, Y. Wang, The effect of seed layer on morphology of ZnO nanorod arrays grown by hydrothermal method, *Journal of Alloys and Compounds*, 489, 99–102 (2010).
- [9]. T.H.C. Son, L.K. Top, N.T.D. Tri, H.T.C. Nhan, L.Q. Vinh, B.T. Phan, S.S. Kim, L.V. Hieu, Control of morphology and orientation of electrochemically grown ZnO nanorods, *Metals and Materials International*, (2013).
- [10]. J. Gupta, K.C. Barick1, D. Bahadur, Defect mediated photocatalytic activity in shape controlled ZnO nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 6725–6730 (2011).
- [11]. T.G. Kim, J.T. Jang, H. Ryu, W.J. Lee, Impact of first-step potential and time on the vertical growth of ZnO nanorods on ITO substrate by two-step electrochemical deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 558–563 (2013).
- [12]. Y.M. Yeh, H. Chen, Fabrication and characterization of ZnO nanorods on polished titanium substrate using electrochemical–hydrothermal methods, *Thin Solid Films*, 544, 521–525 (2013).
- [13]. M. Sima, E. Vasile, M. Sima, ZnO films and nanorod/shell arrays electrodeposited on PET-ITO electrodes, *Materials Research Bulletin*, 48, 1581–1586 (2013).
- [14]. M. Simaa, E. Vasile, M. Sima, Preparation of nanostructured ZnO nanorods in a hydrothermal–electrochemical process, *Thin Solid Films*, 520, 4632–4636 (2012).
- [15]. L. Campo, C.J. Pereyra, L. Amy, F. Elhordoy, R.E. Marotti, F. Martín, J.R. Barrado, E.A. Dalchiele, Electrochemically grown ZnO nanorod arrays decorated with CdS quantum dots by using a spin-coating assisted successive-ionic-layer-adsorption and reaction method for solar cell applications, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2, 9, Q151-Q158 (2013).
- [16]. N. Orhan, M.C. Baykul, Characterization of size-controlled ZnO nanorods produced by electrochemical deposition technique, *Solid-State Electronics*, 78, 147–150 (2012).
- [17]. J.H. Kim, K.W. Kim, K.S. Ryu, K.K. Cho, Fabrication of ZnO nanorods by electrochemical deposition process and its photovoltaic properties, London, United Kingdom, 27 (1) 18-20 (2012).