

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CÁC LINH KIỆN QUANG TỬ KÍCH THƯỚC MICRO VÀ NANO MÉT

NGUYỄN VĂN HIỆU, PHẠM VĂN HỘI

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Bài báo trình bày tổng quan các kết quả nghiên cứu và chế tạo linh kiện quang tử kích thước micro và nano mét trong khuôn khổ Chương trình nghiên cứu khoa học và công nghệ (KH&CN) nano tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam. Ngoài phần tổng quan mở đầu, phần một của bài báo trình bày kết quả thiết kế và chế tạo cấu trúc tinh thể quang tử một chiều (1D) trên cơ sở màng silic xốp đa lớp chế tạo bằng phương pháp điện hóa và các ứng dụng của chúng trong linh kiện quang tử như bộ lọc quang, buồng cộng hưởng kích thước micro mét và đặc biệt là linh kiện cảm biến quang tử để đo nồng độ thuốc bảo vệ thực vật atrazine với nồng độ dưới một phần tỷ (ppb) trong môi trường nước. Phần hai trình bày các kết quả phát triển phương pháp chế tạo và nghiên cứu các đặc trưng phát xạ của laser vi cộng hưởng trên cơ sở thủy tinh silica pha tạp erbium cho vùng ánh sáng hồng ngoại và nhìn thấy. Kết quả mới về phát xạ laser tại bước sóng 537 nm và hiệu ứng tăng cường phát xạ quang của ion erbium do cộng hưởng giữa photon và sóng plasmon bề mặt trong buồng cộng hưởng có phủ lớp platin có ý nghĩa cả về khoa học cơ bản và công nghệ ứng dụng. Phần cuối của bài báo trình bày kết quả thiết kế và chế tạo màng tổ hợp nano xốp TiO_2 và ZnO : nano-CdS dùng cho điện cực nhạy quang của các linh kiện chuyển đổi quang - điện và phản ứng quang - điện - hóa.

Từ khóa: cấu trúc micro và nano quang tử, linh kiện quang tử.

RESEARCH ON MANUFACTURE OF MICRO AND NANO - PHOTONIC DEVICES

Summary

In this paper, the authors review the research results on the micro and nano-photonic devices in the visible and near infrared spectral region that have been done in the framework of Nanoscience and Nanotechnology Program of Institute of Materials Science, VAST. In the first part, the authors report the design and fabrication of 1D photonic structure based on porous silicon layers fabricated by electrochemical etching method and some their potential applications such as optical filters, microcavity and optical sensors for distinguishing the part-per-billion (ppb) organic content such as atrazine in the water. In the second part, the authors demonstrate a development of fabrication method and the research results of microcavity lasers based on erbium-doped silica for the visible and near infrared zone. The observation of emission of single-mode green light at the wavelength of 537 nm and effect of emission enhancement by surface plasmonic resonance of platinum-coated thinfilm from erbium ions in the microcavity are interesting for the study of atom-photon interaction phenomenon. At last, the authors will show some new results of design and fabrication of nanocomposite electrodes based on nano-porous TiO_2 and/or ZnO thin films and semiconductor nanoparticles, which are oriented to the fabrication of the energy conversion and photo-reactor devices.

Keywords: micro and nanophotonic structure, photonic devices.

Mở đầu

Công nghệ micro và nano đã tạo ra một lĩnh vực hoàn toàn mới trong kỹ nghệ quang học, đó là các môi trường truyền dẫn và phát quang có điều khiển với kích thước nhỏ hơn hoặc bằng bước sóng ánh sáng. Hiện nay, rất nhiều vấn đề đang được quan tâm trong vật liệu và linh kiện quang tử kích thước micro và nano mét, đặc biệt là vùng cấm quang (photonic band gap) hình thành trong các tinh thể trong suốt có thay đổi chiết suất tuần hoàn kích thước nano mét. Rất nhiều ứng dụng KH&CN của chúng đã được đề xuất và thực hiện như điều khiển bức

xạ tự phát, chế tạo laser ngưỡng bằng không (zero-threshold laser), linh kiện bẻ cong ánh sáng trong môi trường kích thước cỡ bước sóng, linh kiện giam giữ photon với thời gian rất dài để làm bộ trễ quang trong thông tin... đang được nghiên cứu dựa trên hiệu ứng cấm quang. Các trạng thái khuyết tật (defect) nhân tạo cho phép chế tạo các bộ phát quang, dẫn sóng quang, dập tắt phát xạ quang trong dải sóng thiết kế... với các tính chất khác hẳn với các môi trường quang truyền thống. Tinh thể quang tử 1 chiều (1D) đã được sử dụng trong các bộ lọc quang học kiểu cách tử Bragg đơn hoặc trong các hốc vi cộng hưởng kiểu cách tử Bragg phân bố kẹp giữa lớp khuyết tật có độ dài quang học bằng nửa (hoặc nguyên lần) bước sóng (cấu trúc được gọi là phản hồi phân bố - distributed feedback DFB) [1]. Tinh thể quang tử 2 chiều (2D) có thể điều khiển tính chất dẫn sóng, hội tụ ánh sáng trên bề mặt 2 chiều và các sợi dẫn quang có cấu trúc thay đổi chiết suất lớn trong tiết diện của sợi (được gọi là sợi cấu trúc tinh thể quang tử - photonic crystal fiber) có khả năng dẫn truyền năng lượng quang lớn và không có tán sắc. Ứng dụng của tinh thể quang tử 2D cho laser đơn một với công suất ra cao đã được Birks và cộng sự đề xuất trong năm 1997 [2] với hiệu ứng phản hồi phân bố theo hướng trong cấu trúc mạng tinh thể quang tử 2D. Tinh thể quang tử 3 chiều (3D) có thể điều khiển dẫn sóng trong không gian 3 chiều, do đó chúng có khả năng ứng dụng trong các mạch quang tích hợp (integrated optics) kích thước nhỏ và trong laser ngưỡng cực thấp. Tinh thể quang tử 3D đầu tiên được Yablonovich chế tạo vào năm 1991 dựa trên các hạt nano kim cương phân bố trong thủy tinh hữu cơ [3] và đã mở đầu cho hướng nghiên cứu mới về sử dụng hiệu ứng giam giữ photon mạnh trong các khuyết tật hoặc trong các hạt kích thước từ micro mét đến nano mét (ví dụ, các laser hốc cộng hưởng vi cầu, các chấm lượng tử bán dẫn pha tạp trong các nền vật liệu quang học khác nhau...).

Các hiệu ứng plasmon bề mặt của màng và chấm lượng tử kim loại hiện nay đang được nghiên cứu rất mạnh trên thế giới do chúng có khả năng điều khiển các tính chất truyền dẫn, phát xạ, hấp thụ và khuếch đại ánh sáng [4, 5]. Tính chất tăng cường phát xạ ánh sáng khi có tương tác với sóng plasmon bề mặt đã được ứng dụng rộng rãi, trong đó hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường đã được quan tâm đặc biệt trong thời gian qua [6]. Sự kết hợp giữa cấu trúc dẫn sóng do thay đổi chiết suất và hiệu ứng plasmon trên bề mặt kim loại đã cho phép chế tạo các linh kiện dẫn sóng có kích thước nhỏ hơn bước sóng với hệ số mất mát quang rất thấp [7]. Hiện nay các nghiên cứu về

hiệu ứng plasmon bề mặt (2D và định xứ) tương tác với ánh sáng đã được mở rộng sang các linh kiện phát quang với ngưỡng kích thích thấp, linh kiện quang - hóa và quang - điện - hóa hiệu suất cao [8-12], trong đó các linh kiện và thiết bị quang tử trên cơ sở vật liệu nano dùng trong chuyển đổi quang - điện và xử lý môi trường đang được quan tâm đặc biệt.

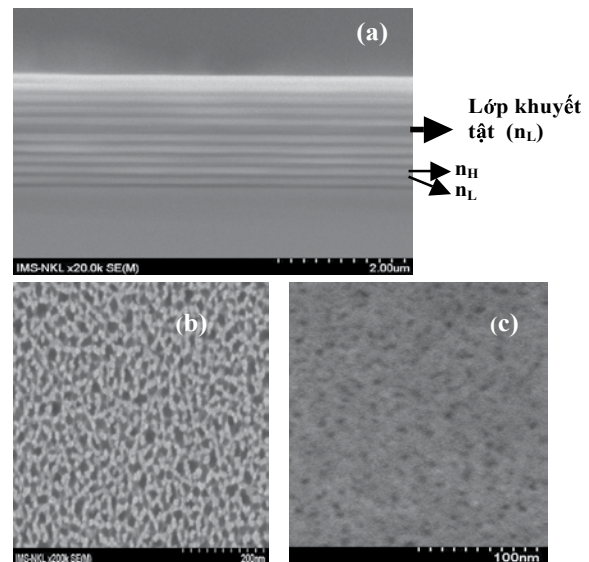
Lĩnh vực quang tử và quang - điện tử đã được giới KH&CN của Việt Nam quan tâm nghiên cứu từ những năm 70 của thế kỷ trước và đã có nhiều kết quả đạt trình độ cao trong khu vực và thế giới. Thời gian qua, các kết quả nghiên cứu cơ bản, chế tạo và ứng dụng laser, thu và xử lý tín hiệu quang điện có nhiều thành tích nổi bật nhất, trong đó có các công trình nghiên cứu về laser đã được ứng dụng trong các thiết bị y tế trị liệu (Viện Ứng dụng Công nghệ - Bộ KH&CN, Viện Vật lý và Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam), trong thông tin quang học (Viện Khoa học vật liệu và Viện Vật lý) và trong gia công cơ khí chính xác (Viện Ứng dụng Công nghệ). Kể từ thời điểm bắt đầu nghiên cứu KH&CN nano từ cuối thập kỷ 90 của thế kỷ XX, hướng nghiên cứu phát triển trong lĩnh vực quang tử và quang - điện tử được quan tâm nhất là nghiên cứu và chế tạo các vật liệu và cấu trúc vật liệu mới để sử dụng trong công nghệ chế tạo linh kiện quang tử kích thước micro và nano mét.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu trong lĩnh vực chế tạo và khảo sát các đặc trưng của một số linh kiện quang tử kích thước micro và nano mét; các linh kiện quang sử dụng cấu trúc tinh thể quang tử; các kết quả nghiên cứu về laser vi cộng hưởng và các phương pháp mới đề xuất để kiểm soát các môđun phát xạ của laser... Đây là những kết quả nghiên cứu trong thời gian qua tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam.

Nghiên cứu chế tạo và ứng dụng tinh thể quang tử trong cảm biến quang

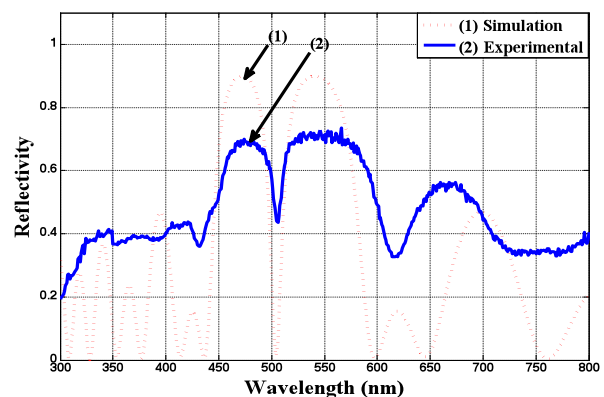
Tinh thể quang tử có cấu trúc tuần hoàn về chiết suất của các lớp vật liệu. Tinh thể quang tử 1D là cấu trúc vật liệu có chiết suất chỉ thay đổi tuần hoàn theo 1 chiều trong không gian (ví dụ cấu trúc có các lớp chiết suất khác nhau). Tương tự, tinh thể quang tử 2D và 3D có chiết suất thay đổi theo phân bố trên mặt hoặc trong khối. Một số cấu trúc của tinh thể quang tử có sẵn trong tự nhiên (đá opal, cánh bướm), tuy nhiên chúng rất khó ứng dụng trong các thiết bị. Vì vậy đa số các tinh thể quang tử ứng dụng trong thực tế là tinh thể nhân tạo. Chu kỳ tuần hoàn của chiết suất trong vật liệu quang tử tuân thủ định luật Bragg $\lambda/4 = n_H \cdot d_H =$

n_L, d_L , trong đó λ là bước sóng thiết kế nằm trong vùng cấm quang, n_H và n_L là chiết suất; d_H và d_L là độ dày của các vùng vật liệu có chiết suất cao (H) và chiết suất thấp (L) xen kẽ nhau. Từ biểu thức Bragg, chúng ta thấy độ dày của các vùng vật liệu có chiết suất khác nhau trong tinh thể quang tử hoạt động trong dải ánh sáng nhìn thấy (400-700 nm) có kích thước trong vùng micro và nano mét. Để chế tạo tinh thể quang tử cần phải có các hệ thiết bị có độ chính xác cao và đắt tiền, vì vậy chỉ có các phòng thí nghiệm lớn có kinh phí dồi dào mới có thể nghiên cứu chế tạo tinh thể quang tử. Trong điều kiện Việt Nam, chúng tôi chọn lựa phương pháp chế tạo tinh thể quang tử với giá thành thấp nhưng vẫn có thể đạt độ chính xác cao. Để bắt đầu nghiên cứu chế tạo tinh thể quang tử, chúng tôi chọn cấu trúc tinh thể quang tử 1 chiều trên cơ sở vật liệu silic xốp chế tạo bằng phương pháp ăn mòn điện hóa với kỹ thuật điều khiển dòng điện và thời gian ăn mòn với độ chính xác cao. Phương pháp ăn mòn điện hóa có ưu điểm là chế tạo được các màng mỏng trên bề mặt với độ dày nano mét với kinh phí thấp. Dựa trên nguyên lý ăn mòn điện hóa của vật liệu silic xốp là tự dừng trong nồng độ dung dịch axit fluohydric (HF): cồn tuyệt đối cố định, phương pháp ăn mòn điện hóa silic có thể điều khiển chính xác chiết suất của vật liệu bằng mật độ dòng điện và điều khiển chính xác độ dày của màng silic xốp bằng thời gian ăn mòn. Trong quá trình ăn mòn điện hóa, một phần vật liệu silic sẽ hòa tan trong dung dịch và trên bề mặt sẽ tạo nên lớp xốp dạng khung xương. Các hạt silic trong khung xương có kích thước từ 2 nm đến vài chục nano mét và được bao quanh bởi vật liệu SiO_x ($x < 2$) và không khí, do đó chiết suất của lớp silic xốp phụ thuộc vào độ xốp (kích thước hạt nano silic). Trong quá trình chế tạo màng silic xốp, chúng tôi chọn để silic là đơn tinh thể pha tạp loại p với nồng độ tạp cao (điện trở suất $0,01 \pm 0,1 \Omega \cdot \text{cm}$) nhằm điều khiển chiết suất của màng trong dải rộng. Dung dịch điện hóa được lựa chọn 10-30% HF: cồn tuyệt đối với tỷ lệ 1:2. Dòng điện và thời gian ăn mòn điện hóa được điều khiển bằng thiết bị điện hóa với độ chính xác micro amper và micro giây [13]. Các nghiên cứu mô phỏng cho cấu trúc tinh thể quang tử 1D sử dụng phương pháp ma trận truyền (transfer matrix method - TMM) đã cho kết quả rất hữu ích để thiết kế các linh kiện quang tử cho bộ lọc quang phổ và buồng cộng hưởng micro mét trên đế silic [14]. Hình 1 trình bày cấu hình của buồng cộng hưởng micro mét trên cơ sở nhiều lớp silic xốp có chiết suất khác nhau thay đổi tuần hoàn (hình 1a) kẹp giữa một lớp khuyết tật có độ dày $\lambda/2$ hoạt động tại vùng ánh sáng nhìn thấy (506 nm). Hình ảnh trình bày trong hình 1b,c cho phép đánh giá kích thước lỗ xốp trong màng chiết suất cao và chiết suất thấp nằm trong khoảng 20-25 nm.



Hình 1: hình ảnh cấu trúc tinh thể quang tử 1D trên cơ sở nhiều màng silic xốp với chiết suất thay đổi tuần hoàn chồng lên nhau (a), và tiết diện mặt của các màng silic xốp chiết suất cao (b) và chiết suất thấp (c) được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét FE-SEM S-4800

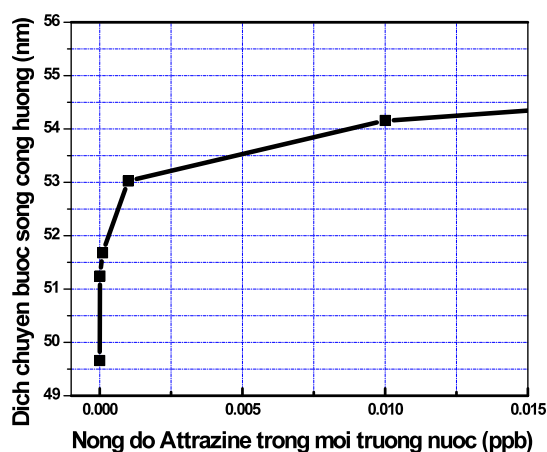
Hình 2 trình bày phổ phản xạ và truyền qua của buồng cộng hưởng dựa trên cấu trúc tinh thể quang tử 1D có so sánh với kết quả tính toán mô phỏng. Do bề mặt tiếp xúc giữa hai lớp silic xốp không được hoàn hảo, cho nên hệ số phản xạ của linh kiện quang tử thực tế nhỏ hơn so với kết quả tính toán mô phỏng.



Hình 2: phổ phản xạ và truyền qua của buồng cộng hưởng micro mét chế tạo bằng màng silic xốp đa lớp (đường 2) và kết quả mô phỏng phổ của cấu trúc tinh thể quang tử 1D (đường 1) [15]

Các nghiên cứu về phương pháp điện hóa để chế tạo linh kiện quang tử 1D trên cơ sở silic xốp đã được viết thành một chương sách quốc tế [16] và đã được giới học thuật trên thế giới tải về hơn 3.000 lần trong vòng 2 năm sau xuất bản [17].

Gần đây, hướng nghiên cứu linh kiện cảm biến quang tử nhằm mục tiêu đo đạc và kiểm soát các tác nhân vật lý, hóa học, sinh học gây hại với nồng độ nhỏ trong môi trường đã được quan tâm phát triển. Các linh kiện cảm biến điện tử không đáp ứng được các yêu cầu đo đạc trong một số môi trường đặc thù của sinh - hóa học (cũng là môi trường dẫn điện, ăn mòn) hoặc vật lý (do bị nhiễu bởi trường điện từ của môi trường đo), vì vậy các nhà nghiên cứu trên thế giới đã đề xuất hướng nghiên cứu phát triển cảm biến quang tử dựa trên sự thay đổi các thông số phát xạ, hấp thụ, phản xạ - truyền qua, phân cực chùm sáng... với ưu thế tuyệt đối trong các môi trường sinh - hóa và vật lý đặc thù. Hướng nghiên cứu mới về cảm biến quang tử ứng dụng để đo đạc các thông số vật lý và hóa học trong môi trường đặc biệt đã bắt đầu có kết quả khả quan [18, 19].



Hình 3: dịch chuyển bước sóng cộng hưởng của linh kiện cảm biến phụ thuộc nồng độ thuốc diệt cỏ Attrazine trong môi trường nước

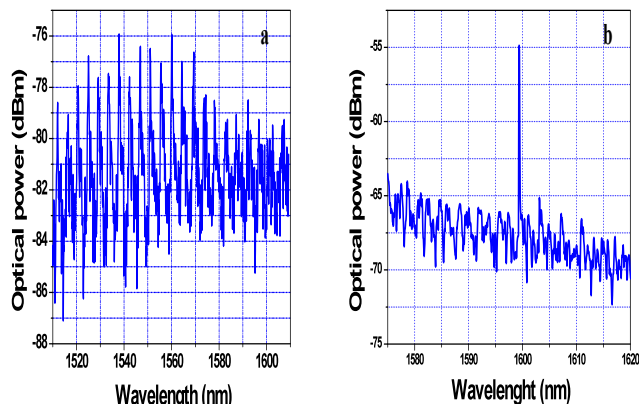
Sử dụng hiệu ứng dịch chuyển bước sóng cộng hưởng của buồng cộng hưởng micro mét nhúng trong dung dịch có thể xác định nồng độ thuốc bảo vệ thực vật (thuốc diệt cỏ) attrazine trong môi trường nước. Cảm biến quang tử có thể phát hiện thuốc diệt cỏ attrazine trong môi trường nước ở nồng độ cỡ dưới 1 phần tỷ (ppb) trong khi tiêu chuẩn môi trường nước an toàn chứa attrazine được phép là 3.10^{-9} M/l, tương đương khoảng 4 phần triệu (ppm). Đây là kết quả bước đầu rất quan trọng để phát triển linh kiện cảm biến siêu nhạy cho các chất bảo vệ thực vật hiện đang được sử dụng phổ biến và gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Hình 3 trình bày kết quả đo dịch chuyển bước sóng cộng hưởng của buồng cộng hưởng micro mét khi nhúng trong môi trường nước có chứa chất diệt

cỏ attrazine từ nồng độ 0,0 ppb đến 0,01 ppb trong phòng thí nghiệm. Công nghệ chế tạo linh kiện cảm biến quang tử để xác định nồng độ thuốc bảo vệ thực vật trong môi trường nước và đất đang được tiếp tục hoàn thiện để có thể ứng dụng thực tế.

Nghiên cứu chế tạo laser kích thước micro mét

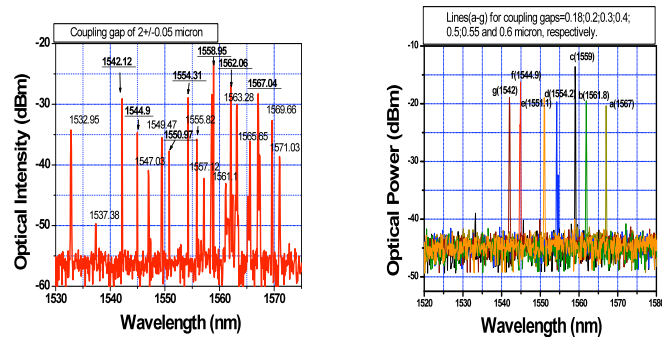
Các laser có buồng cộng hưởng kích thước micro mét với ngưỡng phát cực thấp và độ rộng phổ phát xạ cực hẹp cho phép nghiên cứu cơ bản rất sâu về vật lý tương tác photon - vật chất và chúng đang là đối tượng nghiên cứu cho thông tin lượng tử đơn photon [20]. Trong thập niên vừa qua các nghiên cứu phát triển laser vi cộng hưởng đã cho phép giảm dòng ngưỡng phát xuống bậc micro watt và độ phẩm chất buồng cộng hưởng Q đạt đến 10^{10} [21]. Tại Việt Nam, các laser vi cộng hưởng trên cơ sở vật liệu thủy tinh silica pha tạp đất hiếm cũng đã bắt đầu được nghiên cứu chế tạo từ những năm đầu tiên của thế kỷ XXI và đã có một số kết quả đạt trình độ quốc tế [22, 23]. Trong các nghiên cứu này, tập thể nghiên cứu đã chủ động chế tạo từ khâu vật liệu (thủy tinh silica pha tạp erbium), tạo cấu hình laser bơm bằng quang (khối cầu thủy tinh và các đầu bơm; thu góp quang kích thước micro mét), và nghiên cứu tính chất phát xạ của các một vòm hành lang (WGM: whispering-gallery-mode) có độ rộng phổ cực hẹp. Vật liệu thủy tinh silica pha tạp erbium chế tạo bằng phương pháp sol-gel có thành phần $90\text{SiO}_2 - 6\text{Al}_2\text{O}_3 : 4\text{Y}_2\text{O}_3 : x\text{Er}_2\text{O}_3$, trong đó $x = 0,065-0,3$ là tỷ phần molar của chất phát xạ quang Er_2O_3 . Sử dụng phương pháp nóng chảy nhiệt trong hồ quang, thủy tinh silica nóng chảy sẽ tạo thành khối cầu hoàn hảo do sức căng bề mặt của vật liệu. Kích thước của khối cầu có thể điều chỉnh bằng lượng thủy tinh nóng chảy. Trong thực nghiệm chúng tôi đã chế tạo các khối cầu có đường kính từ 40 đến 150 μm với độ hoàn hảo của bề mặt cầu đến cấp phân tử [23]. Các sợi quang để bơm và thu góp quang có đường kính đầu sợi trong khoảng 1-2 μm chế tạo từ các sợi dẫn quang thông tin tiêu chuẩn SMF được ăn mòn hóa học trong môi trường axit fluohydric (HF) có điều chỉnh nồng độ và thời gian ăn mòn. Nguồn bơm cho laser vi cầu là laser bán dẫn phát xạ đơn một tại bước sóng 976 nm với công suất quang được điều chỉnh từ 0 đến 170 mW (SDLO-2564-170). Kỹ thuật bơm và thu góp chùm laser phát xạ được phát triển riêng tại Việt Nam là sử dụng hai sợi quang “bán thắt” (half-taper) riêng biệt cho phép rất linh động trong điều chỉnh bơm và thu góp quang. Hình 4 trình bày phổ phát xạ từ laser vi cầu khi bơm dưới

nguồn (hình 4a) và tại ngưỡng phát laser (hình 4b). Tại ngưỡng phát laser, phổ phát xạ luôn luôn là đơn một cho tất cả các kích thước laser vi cầu. Đây cũng chính là thông số quan trọng để xác định ngưỡng phát của laser vi cầu. So sánh với kết quả của nhóm Kerry Vahala tại Đại học Tổng hợp California (Mỹ), ngưỡng phát xạ laser vi cầu do Việt Nam chế tạo vẫn còn cao hơn (khoảng 80 μW so với vài μW), nhưng các thông số độ rộng phổ và độ ổn định hoàn toàn tương đương. Các mode phát xạ vòng hành lang (WGM) từ laser vi cầu có tính chất “trường mờ” (trường evanescence) rất rõ ràng, do đó cường độ của trường suy giảm theo quy luật R^{-6} từ nguồn phát xạ (R là khoảng cách từ nguồn đến điểm quan sát). Vì vậy, kỹ thuật thu góp phát xạ từ laser vi cầu đóng vai trò rất quan trọng trong quy trình chế tạo laser có công suất lỗi ra cao.



Hình 4: phát xạ của laser vi cầu đường kính 90 μm pha tạp erbium với nồng độ 3.000 ppm trong thủy tinh silica khi bơm bằng bước sóng 976 nm. (a) phổ phát xạ siêu huỳnh quang khi bơm dưới ngưỡng và (b) phổ phát xạ laser đơn một tại ngưỡng phát [24]

Dựa vào kỹ thuật thu góp quang bằng sợi “bán thắt” phát triển riêng tại Việt Nam, chúng tôi đã thu được công suất quang lỗi ra của một mode WGM đạt giá trị rất lớn (xem [22]). Kỹ thuật thu góp quang bằng sợi “bán thắt” còn cho phép thu được riêng biệt từng mode WGM phát xạ từ vi cầu bằng điều chỉnh khoảng cách giữa sợi thu và bề mặt cầu từ 0,2 đến 0,6 μm trong khi giữ nguyên vị trí của sợi bơm để laser phát xạ ổn định. Hình 5 trình bày kết quả thu đơn một WGM phát xạ từ laser vi cầu đường kính 90 μm khi thay đổi khoảng cách giữa đầu thu quang và bề mặt cầu. Kết quả nghiên cứu này đã được đăng trên Tạp chí *Journal of Optics Society of America B* năm 2013 [25].

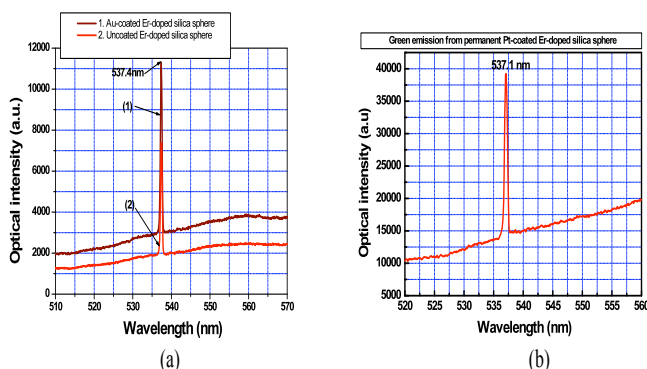


Hình 5: phổ phát xạ WGM từ laser vi cầu khi thay đổi khoảng cách giữa đầu thu quang và bề mặt vi cầu từ 2 μm (hình a) đến 0,2-0,6 μm (hình b). Khi khoảng cách nhỏ hơn 0,6 μm sẽ luôn thu được đơn một WGM [25]

Các nghiên cứu trên đang được tiến hành tiếp tục theo hướng xác định lực tương tác giữa trường mờ (evanescence) và phân cực điện cảm ứng tại đầu sợi kích thước micro mét để làm sáng tỏ mô hình thu góp quang từ các buồng cộng hưởng giam giữ ánh sáng mạnh và các hiệu ứng điện động lực lượng tử trong buồng cộng hưởng (cavity quantum electrodynamic CQED).

Laser vi cầu trên cơ sở thủy tinh silica pha tạp đất hiếm là linh kiện quang tử dễ dàng kết hợp với các cấu trúc quang tử khác (dẫn sóng quang tử, plasmonic bề mặt hoặc định xứ) để tạo thành các linh kiện quang tử tích hợp kích thước micro mét. Các nghiên cứu gần đây của tập thể nghiên cứu linh kiện quang tử micro và nano mét trong lĩnh vực tương tác photon - vật chất trong cấu trúc giam giữ photon đã thu được kết quả bước đầu rất khả quan, trong đó hiệu ứng phát xạ laser “bất bình thường” (abnormal emission) tại bước sóng 537 nm không trùng với các chuyển dời phát xạ 520 nm và 547 nm của ion erbium trong cấu trúc cộng hưởng đã gây được sự chú ý trong giới nghiên cứu quang tử [26]. Tương tác giữa sóng điện từ và plasmon bề mặt (hoặc định xứ) đã được tiến hành nghiên cứu tại Việt nam trong thời gian gần đây [27] do chúng có khả năng ứng dụng cao trong các linh kiện quang tử kích thước nhỏ hơn bước sóng. Các hiệu ứng tăng cường phát xạ của chấm lượng tử kim loại Ag, Au đã được nhiều tập thể nghiên cứu trong nước tiến hành trong thời gian qua, tuy nhiên mới chỉ dừng lại ở mô hình vật liệu. Một số nghiên cứu về linh kiện quang tử có kết hợp tương tác photon - plasmon bề mặt đang được tiến hành bước đầu có kết quả đạt trình độ quốc tế, đã được đăng trên Tạp chí *Optics Letters* năm 2014 [28]. Hình 6 trình bày phổ phát xạ vùng nhìn thấy 537 nm của laser vi cầu trên cơ sở thủy tinh silica pha tạp erbium được bơm bằng bước sóng hồng ngoại 976 nm khi mặt cầu được phủ lớp vàng Au (hình 6a) và platin Pt (hình 6b). Phát xạ laser

tại bước sóng 537 nm được tăng cường lên hàng chục lần khi tương tác cộng hưởng với sóng plasmon bề mặt của Pt, trong khi đó chỉ tăng không đáng kể (do phản xạ trên màng kim loại) khi phủ màng Au. Tính chất tăng cường phát xạ quang do hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt có tính chất phi tuyến rất rõ ràng, vì vậy có thể đây là một trong các thông số để nhận dạng hiệu ứng tăng cường plasmonic trong các cấu trúc quang tử.



Hình 6: (a) phổ phát xạ laser khả kiến tại bước sóng 537 nm của laser vi cầu khi không phủ và có phủ lớp vàng 50 nm khi bơm công suất 40 mW tại bước sóng 976 nm, (b) phủ lớp platin 700 nm khi bơm công suất 2 mW [28]

Chế tạo điện cực cho linh kiện quang - điện hóa sử dụng vật liệu nano tổ hợp

Vật liệu oxit titan TiO_2 và oxit kẽm ZnO đã được ứng dụng rất nhiều trong các linh kiện quang hóa và quang - điện hóa. Tuy nhiên, do độ rộng vùng cấm của các vật liệu nêu trên nằm trong vùng cận tử ngoại, cho nên hiệu suất chuyển đổi quang điện của chúng khá thấp khi ứng dụng trong các linh kiện chuyển đổi quang điện (pin mặt trời) hoặc linh kiện phản ứng quang - điện - hóa sử dụng ánh sáng mặt trời. Nhu cầu sử dụng năng lượng mặt trời thay thế các nguồn năng lượng hữu cơ hóa thạch hiện có ngày càng tăng không ngừng do nguồn cung ngày càng giảm, mà còn do nhiên liệu hóa thạch gây ô nhiễm môi trường trầm trọng. Trong các linh kiện quang - điện - hóa, vai trò của điện cực là các nguồn cung cấp hoặc chuyển tải điện tích có ý nghĩa đặc biệt quan trọng. Hiện nay các nghiên cứu về điện cực mới cho linh kiện quang - điện - hóa đang được giới nghiên cứu KH&CN quan tâm đặc biệt, trong đó các công trình nghiên cứu về điện cực sử dụng tổ hợp vật liệu nano để mở rộng vùng hấp thụ và tăng hiệu suất hấp thụ quang của điện cực quang - điện - hóa truyền thống TiO_2 và ZnO đang tăng lên rất nhanh. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả sử dụng vật liệu nano CdS/TiO_2 và CdS/ZnO làm điện cực nhạy sáng cho pin mặt

trời màng mỏng thế hệ IV. Đặc điểm đáng quan tâm nhất của các công trình này là quy trình công nghệ chế tạo điện cực tổ hợp nano là liên hoàn trong một buồng chân không thấp, dễ dàng chế tạo điện cực diện tích lớn với giá thành rẻ và có khả năng tương thích với dây chuyền sản xuất công nghiệp. Công nghệ chế tạo điện cực tổ hợp nano CdS/TiO_2 và CdS/ZnO dựa trên các bước sau:

- Để thủy tinh phủ màng ITO có độ dẫn thích hợp (30Ω vuông) được xử lý bằng rung siêu âm trong dung dịch cồn tuyệt đối, acetone và nước khử ion.

- Phủ màng Ti với độ dày 200-300 nm trên đế ITO bằng phương pháp bốc hơi chùm điện tử có năng lượng 6 keV trong chân không 10^{-5} torr, tốc độ phủ màng $0,15 \text{ nm.s}^{-1}$. Màng phủ Ti được ủ tại nhiệt độ $300-400^\circ\text{C}$ trong 8 giờ trong môi trường không khí để thu được màng nano xốp TiO_2 có cấu trúc anatase [29].

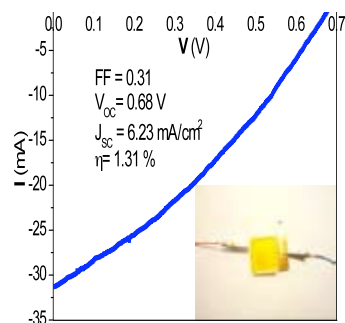
- Màng Zn có độ dày 100 nm được chế tạo bằng bốc hơi nhiệt trong chân không 10^{-2} torr với tốc độ phủ màng $1,5 \text{ nm.s}^{-1}$. Màng phủ Zn được ủ trong môi trường không khí ở nhiệt độ 450°C trong 7 giờ để nhận được màng nano xốp ZnO [30].

- Màng CdS với độ dày 40-300 nm được phủ trên màng TiO_2 hoặc ZnO/ITO bằng bốc hơi nhiệt với tốc độ phủ $0,2 \text{ nm.s}^{-1}$ sau đó được ủ nhiệt tại nhiệt độ 400°C trong 1 giờ trong môi trường không khí để nhận được các tinh thể nano CdS trên màng nano xốp. Độ dày tối ưu của màng CdS được đánh giá khoảng 70-80 nm trong các nghiên cứu của chúng tôi.

- Cấu trúc pin mặt trời gồm điện cực tổ hợp nano $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ hoặc $\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ (diện tích thử nghiệm đến 5 cm^2), điện cực đối bằng Pt và được phân ly bằng chất điện ly 1M KCl và 0,1M Na_2S . Pin mặt trời thử nghiệm được chiếu xạ bằng đèn halogen với cường độ năng lượng quang 20 mW.cm^{-2} trong vùng phổ 300-700 nm và bằng ánh sáng mặt trời giữa trưa (cường độ 100 mW.cm^{-2}). Pin mặt trời sử dụng điện cực tổ hợp nano CdS/ZnO cung cấp thế hở mạch 680 mV và mật độ dòng điện $1,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ khi chiếu đèn halogen và $6,23 \text{ mA.cm}^{-2}$ khi chiếu bằng ánh sáng mặt trời. Hệ số lấp đầy FF (filling factor) của pin mặt trời thử nghiệm đo được trong khoảng 0,31-0,33 và hệ số chuyển đổi quang - điện đạt 1,3-1,4% với cấu trúc đơn giản.

Hình 7 trình bày đặc trưng dòng - thế của pin mặt trời sử dụng điện cực tổ hợp nano $\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ khi chiếu xạ trực tiếp dưới ánh sáng mặt trời. Các công việc nghiên cứu tiếp theo là nâng cao hệ số lấp đầy FF từ 0,3 lên đến 0,8 và cải tiến điện cực nhạy quang để tăng mật độ dòng quang - điện thu được (tăng hấp thụ quang và hiệu suất chuyển dời hạt tải quang - điện).

Nếu hiệu suất chuyển đổi quang điện đạt đến 7% trên diện rộng, cấu trúc pin mặt trời này có thể đưa vào chế tạo hàng loạt.



Hình 7: đặc trưng dòng - thế của pin mặt trời CdS/ZnO/ITO: KCl-Na₂S: Pt chiếu xạ bằng ánh sáng mặt trời có hiệu suất chuyển đổi 1,31% trên diện tích 5 cm² [30]

Hiện nay các nghiên cứu về điện cực cho linh kiện quang - điện - hóa đang tập trung trong lĩnh vực sử dụng hiệu ứng tăng cường hấp thụ quang bằng các hạt nano kim loại quý, trong đó nano-Au đang được chú ý đặc biệt. Các cấu trúc có phân bố trật tự các hạt nano-Au nhằm kiểm soát đặc trưng hấp thụ - phát xạ của hệ nano kim loại có các hiệu ứng plasmonic định xứ đang là đối tượng nghiên cứu cả về lý thuyết và thực nghiệm rất quan trọng trên thế giới. Ngoài điện cực cho pin mặt trời thế hệ mới, các điện cực tổ hợp nano ứng dụng trong linh kiện phản ứng quang - điện - hóa để xử lý môi trường (đặc biệt là môi trường nước) và trong quy trình tách hydro từ nước đang là đối tượng nghiên cứu được chú ý đặc biệt trong lĩnh vực linh kiện quang tử hiện nay.

Kết luận

Lĩnh vực nghiên cứu công nghệ chế tạo linh kiện quang tử kích thước micro và nano mét đã bắt đầu được phát triển tại Việt Nam. Các nghiên cứu này có ý nghĩa quan trọng trong cả lĩnh vực khoa học cơ bản và phát triển công nghệ lõi cho nền công nghiệp bản địa. Các kết quả nghiên cứu thu được trong lĩnh vực linh kiện quang tử micro và nano mét đạt trình độ quốc tế là các gợi ý định hướng cho các nghiên cứu tiếp theo để có thể nhanh chóng đưa các kết quả từ phòng thí nghiệm ra công nghiệp, phục vụ phát triển kinh tế - xã hội trong giai đoạn tới ■

Tài liệu tham khảo

- [1] L.D. Haret, T. Tanabe, E. Kuramochi, M. Notomi, Opt. Express 17, No.23, p.21108 (10pp.) 2009.
- [2] T.A. Birks, J.C. Knight, P.St.J. Russell, Opt. Lett. 22, p.961, 1997.
- [3] E. Yablonovich, T.J. Gmitter, Phys. Rev. Lett. 67, p.2295, 1991.

- [4] B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye, D.W. Pohl, Phys. Rev.Lett.77, pp.1889-1892, 1996.
- [5] J. Pendry, Science 275, pp.1102-1106, 1999.
- [6] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, J.Phys. C 14, R597-624, 2002.
- [7] W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen, Nature 424, pp.824-830, 2003.
- [8] D.G. Grier, Nature 424, pp.810-816, 2003.
- [9] M. Toshimitsu, Y. Matsumura, T. Shoji, N. Kitamura, M. Katase, K. Murakoshi, H. Yamauchi, J. Phys.Chem.C 116, pp.14610-14618, 2012.
- [10] C.Y. Wu, C.T. Kuo, C.Y. Wang, C.L. He, M.H. Lin, H.Y. Ahn, S. Gwo, Nano Lett. 11, pp.4256-4260, 2011.
- [11] M.A. Noginov, G. Zhu, A.M. Belgrave, R. Bekker, V.M. Shalae, E.E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, U. Wiesner, Nature 460, pp. 1110-1112, 2009.
- [12] D.K. Gramotnev, S.I. Bozhemolnyi, Nat. Photonics 4, pp.83-91, 2010.
- [13] H. Bui, V.H. Pham, H.K. Phan, T.V. Nguyen, T.C. Do, Int. J. Nanotechnol. 8, No.3/4/5, pp.360- 370, 2011.
- [14] T.C. Do, H. Bui, T.V. Nguyen, T.A. Nguyen, T.H. Nguyen, V.H. Pham, Adv.Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2, 035001 (5pp), 2011.
- [15] V.H. Pham, H. Bui, T.V. Nguyen, T.A. Nguyen, T.S. Pham, T.H.C. Hoang, Q.M.Ngo, Adv.Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 4, 023001 (10pp), 2013.
- [16] Pham Van Hoi, Do Thuy Chi, Bui Huy, Nguyen Thuy Van, Chapter 2 in Book "Optoelectronics: materials and techniques" Edit. By Padmanabhan Predeep, Intech pub., pp. 27-54, 2011.
- [17] <http://www.intechopen.com/account/login> (Dec.1, 2013).
- [18] V.H. Pham, H. Bui, L.H. Hoang, T.V. Nguyen, T.A. Nguyen, T.S. Pham, Q.M. Ngo, J.Opt.Soc.Korea 17, No.5, pp.423-427, 2013.
- [19] T.A. Nguyen, T.S. Pham, T.V. Nguyen, T.H.C. Hoang, Q.M. Ngo, H. Bui, V.H. Pham, J. Comm. in Phys. 23, No.1, pp.75-81, 2013.
- [20] V.H. Nguyen, B.H. Nguyen, Adv.Nat.Sci:Nanosci. Nanotechnol. 1, 015001 (11pp), 2010.
- [21] K.J. Vahala, Nature 424, 839-846, 2003.
- [22] V.H. Pham, T.T.H. Chu, Q.H. Hoang, App. Phys. Letters 87, p.161110, 2005.
- [23] N.C. Le, T.T.H. Chu, T.T. Nguyen, T.N. Pham, V.H. Pham, V.T. Bui, Mat. Sci. Eng. B 131, 27-31, 2006.
- [24] V.H. Pham, H. Bui, T.V. Nguyen, T.A. Nguyen, T.S. Pham, T.H.C. Hoang, Q.M. Ngo, Adv.Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 4, 023001 (10pp), 2013.
- [25] V.H. Pham, H. Bui, T.S. Pham, T.A. Nguyen, T.V. Nguyen, H.T. Le, T.N. Bui, V.P. Nguyen, R. Coisson, J.Opt.Soc.Am.B 30, No.6, pp.1586-1589, 2013.
- [26] V.H. Pham, T.C. Do, H. Bui, T.A. Nguyen, T.V. Nguyen, Adv. Nat.Sci: Nanosci. Nanotechnol. 2, 015004 (4pp), 2011.
- [27] V.H. Nguyen, B.H. Nguyen, Adv.Nat.Sci:Nanosci. Nanotechnol. 3, 035009 (12pp), 2012.
- [28] V.H. Pham, T.A. Nguyen, Q.M. Ngo, R. Coisson, Opt.Lett. 39, pp.907-909, 2014.
- [29] T.C. Dang, D.L. Pham, H.C. Le, V.H. Pham, Adv. Nat.Sci.: Nanosci. Nanotechnol.1, 015002 (5pp), 2010.
- [30] T.C. Dang, D.L. Pham, H.L. Nguyen, V.H. Pham, Adv. Nat.Sci.: Nanosci. Nanotechnol.1, 035001 (6pp), 2010.