

FABRICATION OF MICROFLOWER-LIKE ZnO FOR DETECTING RHODAMINE B PIGMENT BY SURFACE-ENHANCED RAMAN SCATTERING

Phạm Thị Thu Hà

TNU - University of Sciences

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	30/7/2022	Detecting the persistent organic pigments in industrial wastewaters has attracted much attention of scientific community in recent years. However, making the chemical sensors based on facile nanomaterials remains a lot of challenges. In this study, microflower-like ZnO has been successfully fabricated through the hydrothermal method. Morphology and size of the as-obtained ZnO productions were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The optical properties of this material were obtained by absorption, fluorescence, Raman, and Fourier transform infrared (FTIR) techniques. The crystal structure and chemical composition of the sample were investigated by X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results showed that the microflower-like ZnO about 110 μm in size are composed of many flat plates about 200 nm in thickness. ZnO has the crystal structure of wurzite with bandgap energy of 2.94 eV and luminescence emission peak of 630.6 nm. ZnO-based SERS substrate could detect RhB at trace concentrations with a limit of detection (LOD) as low as 10^{-7} M.
Revised:	16/9/2022	
Published:	16/9/2022	
KEYWORDS		
Micro ZnO		
Surface - enhanced Raman scattering		
Rhodamine B		
Absorption spectra		
Fluorescence spectra		

CHẾ TẠO CÁC HOA MICRO ZnO NHẪM PHÁT HIỆN RHODAMINE B BẰNG TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT

Phạm Thị Thu Hà

Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	30/7/2022	Ngày nay việc tìm kiếm các vật liệu mới để chế tạo các cảm biến hoá học nhằm phát hiện các chất màu hữu cơ khó phân huỷ đang là vấn đề thách thức lớn và được thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới. Nghiên cứu này trình bày kết quả mới về chế tạo thành công vật liệu ZnO dạng hoa ở thang micromet bằng phương pháp thủy nhiệt. Hình thái, kích thước được khảo sát dưới kính hiển vi điện tử quét. Tính chất quang của vật liệu được nghiên cứu bởi phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang, phổ Raman và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier. Cấu trúc tinh thể và thành phần hoá học của mẫu được khảo sát bằng giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ tán sắc năng lượng. Kết quả cho thấy các hoa micro ZnO có kích thước khoảng 110 μm bao gồm các tấm phẳng bề dày 200 nm, cấu trúc tinh thể dạng wurzite, năng lượng vùng cấm 2,94 eV và phát xạ ở 630,6 nm. Vật liệu hoa micro ZnO được dùng làm đế SERS có độ nhạy cao trong phát hiện chất màu Rhodamine B ở nồng độ vết và có giới hạn phát hiện đến 10^{-7} M.
Ngày hoàn thiện:	16/9/2022	
Ngày đăng:	16/9/2022	
TỪ KHÓA		
Micro ZnO		
Tán xạ Raman tăng cường bề mặt		
Rhodamine B		
Hấp thụ		
Huỳnh quang		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6310>

Email: haptt@tnus.edu.vn

<http://jst.tnu.edu.vn>

1. Giới thiệu

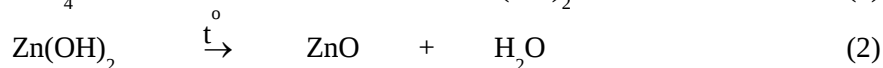
Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) là một phương pháp quang phổ rất hữu ích như không phá hủy mẫu trong việc phân tích các chất hữu cơ ở nồng độ vết (ppm) khi chúng được hấp phụ trên bề mặt của các vật liệu có cấu trúc thích hợp (gọi là các đế SERS) [1]. Tín hiệu Raman được tăng cường mạnh trên các đế micro/nano kim loại hoặc bán dẫn so với khi không dùng đế. Để phân tích và phát hiện các chất hữu cơ, thông thường dựa vào các dao động đặc trưng của phổ tán xạ Raman (dấu vân tay phân tử) có thể xác định được các chất định danh cần phân tích. Các vật liệu đang được quan tâm chủ yếu để làm các đế SERS thường là các kim loại quý như bạc, vàng, đồng [2], [3] bởi có hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR) sinh ra do dao động tập thể của các electron trên bề mặt kim loại tạo ra một trường điện từ cục bộ tăng cường (EM), gọi là các điểm nóng (hot spots). Nhờ đó mà tín hiệu SERS có thể tăng cường lên đến 10^{14} . Tuy nhiên, vật liệu bán dẫn như ZnO chưa được quan tâm nghiên cứu nhiều cho ứng dụng SERS. Với vật liệu ZnO có nhiều lợi thế có thể khai thác từ các cấu trúc micro/nano này như ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khác nhau dựa trên kích thước và hình dạng của chúng [4], [5]. So với các đế SERS làm từ kim loại, vật liệu bán dẫn ZnO bản thân chúng có các đặc tính quang học, hóa học, điện học và xúc tác vô cùng lý thú [6], [7]. Hơn nữa, các vật liệu bán dẫn ZnO cho thấy một số đặc tính có thể kiểm soát và điều khiển dễ dàng hơn một số kim loại như: độ rộng vùng cấm (E_g), sự phát quang, độ ổn định và ít suy giảm hơn khi chiếu xạ [8].

Do đó, trong bài báo này, tác giả trình bày vật liệu ZnO dạng hoa có kích thước micromet được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt đi từ tiền chất $ZnSO_4$ với sự có mặt của NaOH. Các tính chất của vật liệu sau khi chế tạo được khảo sát đầy đủ để bộc lộ rõ các tính chất quang, cấu trúc tinh thể và thành phần hóa học các nguyên tố. Cuối cùng vật liệu hoa micro ZnO được thử nghiệm phát hiện chất màu Rhodamine B (RhB) ở nồng độ thấp bằng phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt.

2. Phương pháp nghiên cứu

Cho từ từ 30mL NaOH 1,5M vào 50 mL dung dịch $ZnSO_4$ 0,5M đến khi pH = 8, khuấy 15 phút. Sau đó siêu âm (Elma S10, Đức) 30 phút với công suất siêu âm 550W. Tiếp tục xử lý thủy nhiệt ở 180°C trong 32h, thu được kết tủa trắng. Kết tủa được lọc rửa bằng nước cất và rượu etylic, sau đó được sấy khô ở 100°C thu được bột ZnO.

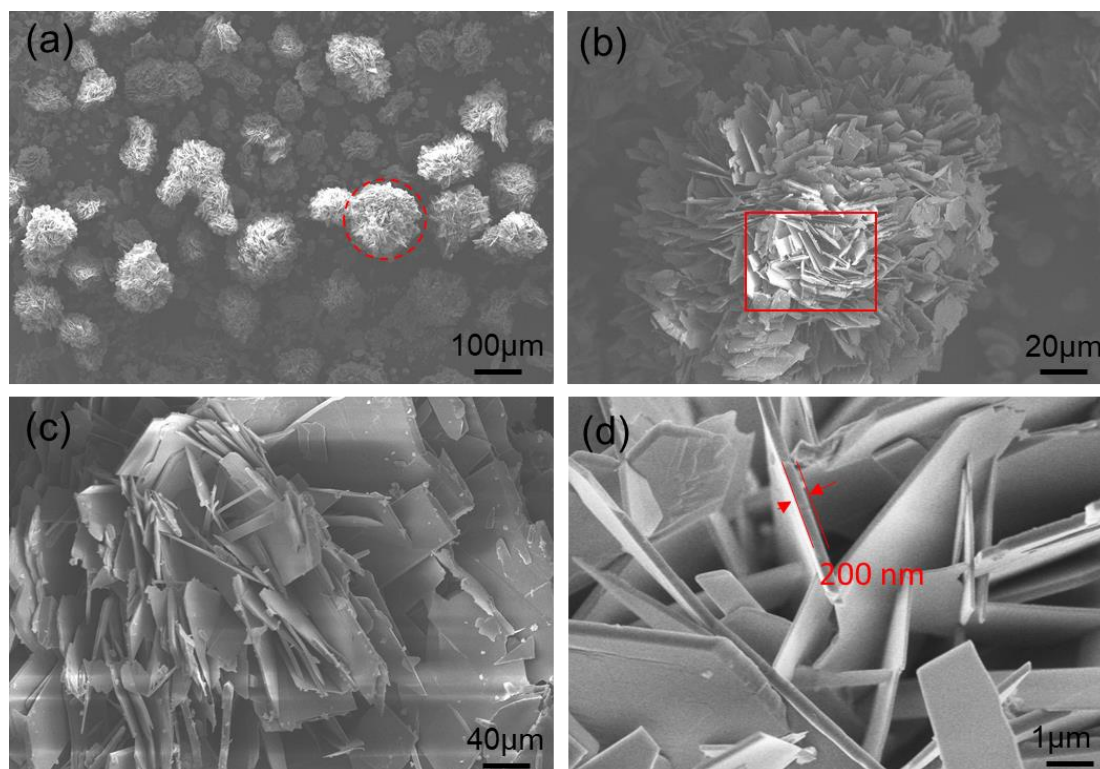
Phản ứng diễn ra trong quá trình tổng hợp vật liệu ZnO được thể hiện như dưới đây:



3. Kết quả và bàn luận

3.1. Hình thái và kích thước

Vật liệu ZnO sau khi chế tạo được quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM) để khảo sát hình thái bề mặt và kích thước của chúng. Hình 1 thể hiện ảnh SEM của các micro ZnO dạng hoa ở các độ phóng đại khác nhau. Dễ dàng quan sát thấy các micro hoa ZnO có kích thước khoảng $110\ \mu\text{m}$ (hình 1a,b), chúng gồm tập hợp những tấm ZnO phẳng ghép lại có bề dày khoảng 200 nm (hình 1d). Xen kẽ giữa các tấm phẳng ZnO là các khe trống hẹp và nhiều cạnh sắc nhọn, đây là điều kiện thuận lợi để các phân tử cần phân tích dễ dàng hấp phụ trên bề mặt vật liệu.



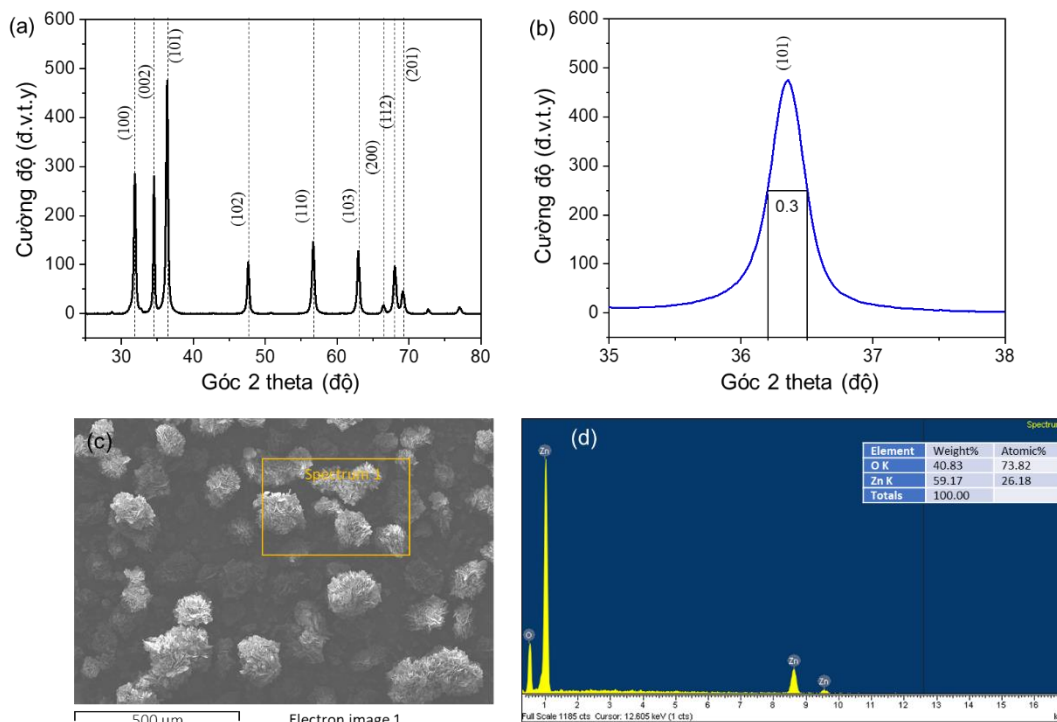
Hình 1. Ảnh SEM của vật liệu ZnO ở các độ phóng đại khác nhau (a) 15kV, (b) 10kV, (c) 8kV và (d) 5kV

3.2. Cấu trúc tinh thể và thành phần hoá học

Để nghiên cứu cấu trúc tinh thể của ZnO, phương pháp giản đồ nhiễu xạ tia X được lựa chọn là phù hợp. Hình 2a biểu diễn giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu ZnO sau khi chế tạo dạng bột. Kết quả phân tích chỉ ra rằng chúng có cấu trúc tinh thể dạng wurtzite lục giác với các thông số mạng được so sánh với thẻ PDF chuẩn (JCPDS, No. 790205 của ZnO) [9], và ở đó $a = b = 0,3242$ nm; $c = 0,5188$ nm; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$; thuộc nhóm không gian P6/3mc. 9 đỉnh chính xuất hiện ở các góc 2θ tương ứng; $2\theta = 31,6; 34,3; 36,3; 47,4; 56,4; 62,7; 66,3; 67,7; 69,1$ tương ứng các mặt tinh thể (100); (002); (101); (102); (110); (103); (200); (112) và (201). Các đỉnh tại các mặt tinh thể cho thấy có cường độ mạnh và sắc nét, hẹp chứng tỏ các vật liệu ZnO thu được có độ kết tinh cao, không có các đỉnh khác xuất hiện trong khoảng từ 30° đến 70° khẳng định rằng vật liệu thu được có độ sạch cao. Từ độ bán rộng của các đỉnh trong giản đồ XRD, kích thước tinh thể (D) được tính theo công thức Debye-Scherrer [10]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Với $k = 0,893$ là hằng số Scherrer, $\lambda = 0,154056$ nm là bước sóng của tia X, β là độ bán rộng của đỉnh phổ (hình 2b) và θ là góc nhiễu xạ của đỉnh tương ứng. Kết quả về các giá trị kích thước tinh thể theo các mặt (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) nhận được tương ứng lần lượt bằng 48,43; 48,96; 47,32; 43,64; 39,54; 37,89; 41,56; 36,21; 36,91 nm. Kết quả này khá phù hợp với một số công bố trước [10], [11]. Để thấy rõ hơn cấu trúc bán dẫn ZnO và thành phần hoá học, kỹ thuật phổ tán sắc năng lượng (EDX) đã được sử dụng. Hình 2d thể hiện phổ tán sắc năng lượng của micro ZnO dạng hoa tương ứng vùng chụp ảnh SEM trong hình 2c. Các nguyên tố Zn bộc lộ rõ ở hiệu điện thế 1 keV; 8,7 keV và 9,6 keV trong khi nguyên tố O có mặt ở 0,55 keV.



Hình 2. (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X, (b) Độ bán rộng phổ cực đại điển hình ở mặt tinh thể (101), (c,d) tương ứng ảnh SEM và phổ tán sắc năng lượng

3.3. Tính chất quang

Tính chất quang của vật liệu hoa micro ZnO được khảo sát bằng phổ hấp thụ UV-Vis, phổ huỳnh quang, phổ tán xạ Raman và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier. Năng lượng vùng cấm quang của mẫu ZnO được xác định từ kết quả đo UV-Vis. Độ hấp thụ của các hoa micro ZnO được đo trong khoảng từ 300 nm đến 600 nm hiển thị trong hình 3a. Từ hình 3a cho thấy độ hấp thụ giảm mạnh xung quanh bờ hấp thụ, năng lượng vùng cấm (E_g) được nội suy từ định luật Tau (biểu thức 3) cho thấy E_g nhận giá trị 2,94 eV [12]:

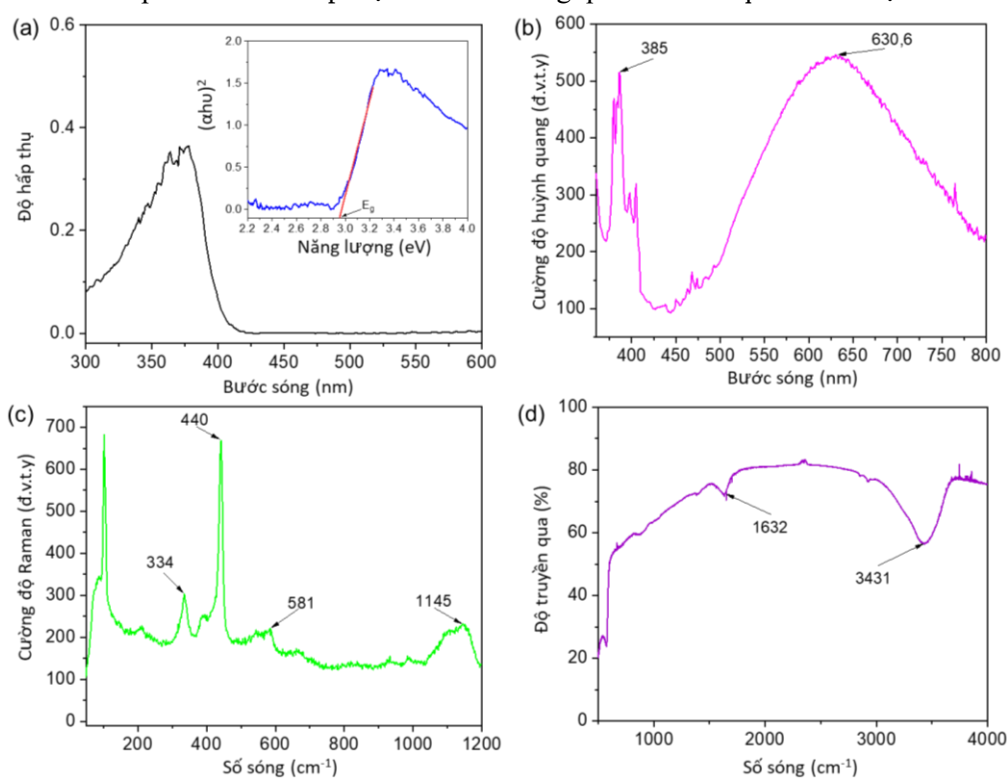
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

trong đó α là hằng số hấp thụ, h là hằng số Planck, ν là tần số của ánh sáng tới, $h\nu$ là năng lượng photon (eV), E_g là năng lượng vùng cấm, A là hằng số và n là chỉ số mũ phụ thuộc vào bán dẫn vùng cấm thẳng ($n = 2$) hoặc vùng cấm xiên ($n = 1/2$). Do đó, độ rộng vùng cấm trực tiếp của các cấu trúc ZnO có thể được ước tính từ các đồ thị của $(\alpha h\nu)^2$ so với $h\nu$ (hình được thêm vào trong hình 3a).

Hình 3b biểu diễn quang phổ phát xạ (PL) của hoa micro ZnO. Dễ dàng quan sát thấy một dải phát xạ hẹp nằm ở khoảng 385 nm có thể được gán cho sự phát xạ exciton, đó là kết quả của sự tái hợp của các hạt mang điện ở trạng thái bị bẫy mức thấp. Một dải phát xạ rộng ở 630 nm là do các trạng thái khuyết tật oxy của cấu trúc micro ZnO. Điều này phù hợp với công bố trước đây [13]. Trong công bố này, dải phát xạ của các hạt nano ZnO có tâm ở khoảng 530 nm ngắn hơn so với nghiên cứu của chúng tôi. Điều này chứng tỏ, khi vật liệu ZnO chuyển sang dạng hoa và có kích thước lớn hơn thì dải phát xạ đã dịch đỏ. Phổ phát xạ phụ thuộc nhiều vào kích thước của cấu trúc ZnO, và dịch về bước sóng dài vì kích thước của các hoa micro ZnO lớn hơn nhiều so với kích thước của các hạt nano ZnO (dạng cầu).

Để thấy rõ hơn về các dao động trong cấu trúc nguyên tử của vật liệu, phổ tán xạ Raman (hay tán xạ không đàn hồi) là một công cụ hữu hiệu để nghiên cứu và mô tả các mode dao động của

ZnO, được thể hiện trong hình 3c. Phổ Raman cho thấy các mode điển hình đặc trưng cho cấu trúc tinh thể wurtzite. Các mode dao động khác nhau tại điểm Γ của vùng Brillouin được dự đoán bởi lý thuyết nhóm là $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Các dao động phonon quang học được phân loại thành các nhánh chính: dao động mạng tinh thể bao gồm A_1 (các nguyên tử chuyển động song song với trục c), E_1 (các nguyên tử chuyển động vuông góc với trục c), mode dao động tần số thấp E_2 (dao động của mạng phụ Zn), mode tần số cao E_2 (dao động của mạng phụ oxy) [14]. Chế độ A_1 được tách thành các mode phonon quang học ngang (TO) và quang học dọc (LO). Mode E_1 có liên quan đến các khuyết tật như thiếu oxy, các khuyết tật phức tạp của kẽm [15]. Mode A_1 và E_1 là các mode phân cực và mode hoạt động Raman. Mode B_1 là mode Raman không hoạt động do các khuyết tật trong mạng chủ. Hình 3c biểu diễn phổ Raman của vật liệu ZnO, các mode dao động khác nhau tương ứng với ZnO được quan sát ở $\sim 95, 334, 440, 581$ và 1145 cm^{-1} . Hai mode Raman trung tâm hoạt động ở trạng thái không phân cực ở 95 và 581 cm^{-1} được mô tả bởi các quy tắc chọn lọc Raman cho cấu trúc wurtzite. Các cực đại yếu ở 334 cm^{-1} và 440 cm^{-1} tương ứng với mode ở tần số thấp và tần số cao E_2 của cấu trúc wurtzite tương ứng. Hình 3d thể hiện phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) tương ứng. Một dải rộng ở 3431 cm^{-1} và 1632 cm^{-1} được quy cho sự có mặt của nhóm OH⁻ do các phân tử nước hấp thụ từ hơi ẩm trong quá trình bảo quản và đo đạc.

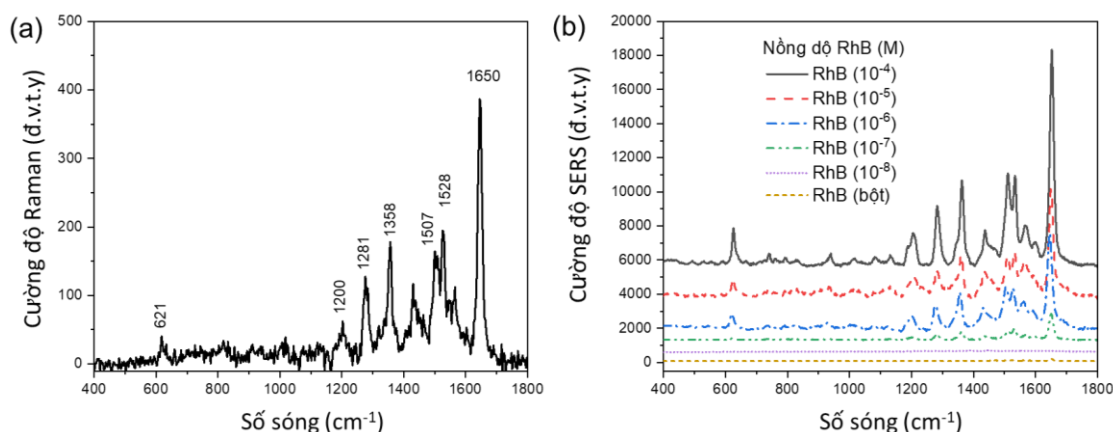


Hình 3. (a) Phổ hấp thụ UV-Vis, (b) Phổ huỳnh quang, (c) Phổ tán xạ Raman và (d) Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

3.4. Hoạt động SERS

Để đánh giá khả năng hoạt động tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) của hoa micro ZnO, một loạt các dung dịch Rhodamin B (RhB) có nồng độ từ 10^{-4} đến 10^{-8} M đã được chuẩn bị trước bằng cách pha loãng bằng nước cất. Phân tích SERS của các phân tử RhB được hấp phụ trên ZnO được thực hiện bằng cách sử dụng laser 532 nm (xanh lá) kích thích. Các phép đo SERS được thực hiện sau khi để SERS được làm khô hoàn toàn. Hình 4a cho thấy phổ Raman của RhB (dạng bột) trên đế Silic với các pic đặc trưng từ 621 cm^{-1} đến 1650 cm^{-1} . Có một đỉnh đáng kể trong phổ SERS ở độ dịch Raman 1650 cm^{-1} được gán cho chế độ kéo dài của liên kết C

= C. Các đỉnh yếu khác ở phổ Raman khoảng 1200, 1281, 1358, 1507 và 1528 cm^{-1} tương ứng thuộc các mode dao động tạo vòng xanthene, mode uốn cầu C - C, mode uốn C - H, mode uốn vòng thơm C - C và mode vòng thơm C - H [16]. Các pic đặc trưng (dấu vân tay phân tử) này cũng được tìm thấy trong trường hợp phân tử RhB hấp phụ trên bề mặt ZnO như trong hình 4b. Trong đó vạch ở 1650 cm^{-1} tán xạ mạnh nhất. Đây cũng là vạch thường được dùng để phát hiện RhB ở nồng độ vết. Điều thú vị là cường độ SERS của RhB trên bề mặt ZnO đã tăng rất mạnh so với riêng RhB trên Silic. Điều này chứng tỏ khả năng tăng cường tín hiệu Raman nhờ có quá trình truyền điện tích trong ZnO và phân tử chất màu RhB [17]. Hình 3b cũng cho thấy khi nồng độ của RhB đến 10^{-8}M thì các pic đặc trưng của tín hiệu Raman không còn quan sát được nữa, chúng tỏ rằng giới hạn phát hiện được RhB trong nghiên cứu này là 10^{-7}M .



Hình 4. (a) Phổ tán xạ Raman của bột RhB trên đế Silic, (b) Phổ SERS của RhB với các nồng độ khác nhau từ 10^{-4}M đến 10^{-8}M trên đế ZnO sau khi được chế tạo

4. Kết luận

Các hoa micro ZnO được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt có độ kết tinh cao, với năng lượng vùng cấm 2,94 eV và phát xạ quang ở 630,6 nm. Vật liệu ZnO tổng hợp có cấu trúc wurtzite và có độ nhạy cao trong ứng dụng phát hiện chất màu RhB. Giới hạn phát hiện phân tử RhB đạt đến nồng độ vết 10^{-7}M . Kết quả này cho thấy có thể sử dụng các hoa micro ZnO là các cảm biến hóa học nhằm phân tích và phát hiện chất màu RhB trong nước và tiến tới trong các môi trường (mẫu thực) về vệ sinh an toàn thực phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] H. Jia, W. Xu, J. An, D. Li, and B. Zhao, "A simple method to synthesize triangular silver nanoparticles by light irradiation," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 64, pp. 956–960, 2006.
- [2] M. R. Langille, M. L. Personick, and C. A. Mirkin, "Plasmon-mediated syntheses of metallic nanostructures," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 52, pp. 13910–13940, 2013.
- [3] K. Kim, K. L. Kim, and S. J. Lee, "Surface enrichment of Ag atoms in Au/Ag alloy nanoparticles revealed by surface enhanced Raman scattering spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 403, no. 1–3, pp. 77–82, 2005.
- [4] X. Liu, J. Iocozzia, Y. Wang, X. Cui, Y. Chen, S. Zhao, Z. Li, and Z. Lin, "Noble metal-metal oxide nanohybrids with tailored nanostructures for efficient solar energy conversion, photocatalysis and environmental remediation," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 402–434, 2017.
- [5] W. Song, W. Ji, S. Vantasin, I. Tanabe, B. Zhao, and Y. Ozaki, "Fabrication of a highly sensitive surface-enhanced Raman scattering substrate for monitoring the catalytic degradation of organic pollutants," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 25, pp. 13556–13562, 2015.
- [6] W. Ji, W. Song, I. Tanabe, Y. Wang, B. Zhao, and Y. Ozaki, "Semiconductor-enhanced Raman

- scattering for highly robust SERS sensing: The case of phosphate analysis,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 36, pp. 7641–7644, 2015.
- [7] N. J. Kim, J. Kim, J. B. Park, H. Kim, G. C. Yi, and S. Yoon, “Direct observation of quantum tunnelling charge transfers between molecules and semiconductors for SERS,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 1, pp. 45–49, 2019.
- [8] J. R. Lombardi and R. L. Birke, “Theory of surface-enhanced raman scattering in semiconductors,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 20, pp. 11120–11130, 2014.
- [9] P. M. Perillo, M. N. Atia, and D. F. Rodríguez, “Studies on the growth control of ZnO nanostructures synthesized by the chemical method,” *Rev. Mater.*, vol. 23, no. 2, 2018, doi: 10.1590/S1517-707620180002.0467.
- [10] K. Hedayati, “Fabrication and Optical Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Prepared via a Simple Sol-gel Method,” *Jns*, vol. 5, no. 4, pp. 395–401, 2015.
- [11] M. F. Khan, M. Hameedullah, A. H. Ansari, E. Ahmad, M. B. Lohani, R. H. Khan, M. M. Alam, W. Khan, F. M. Husain, and I. Ahmad, “Flower-shaped ZnO nanoparticles synthesized by a novel approach at near-room temperatures with antibacterial and antifungal properties,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 9, no. 1, pp. 853–864, 2014.
- [12] V. Kumar, H. Sharma, S. K. Singh, S. Kumar, and A. Vij, “Enhanced near-band edge emission in pulsed laser deposited ZnO/c-sapphire nanocrystalline thin films,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 125, no. 3, 2019, Art. no. 212.
- [13] T. Bora, K. K. Lakshman, S. Sarkar, A. Makhal, S. Sardar, S. K. Pal, and J. Dutta, “Modulation of defect-mediated energy transfer from ZnO nanoparticles for the photocatalytic degradation of bilirubin,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 1, pp. 714–725, 2013.
- [14] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Tekeb, M. A. Reshchikov, S. Doğanc, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, 2005.
- [15] P. Li, X. Wang, X. Zhang, L. Zhang, X. Yang, and B. Zhao, “Investigation of the charge-transfer between Ga-doped ZnO nanoparticles and molecules using surface-enhanced raman scattering: Doping induced band-gap shrinkage,” *Front. Chem.*, vol. 7, pp. 1–9, 2019.
- [16] T. T. H. Pham, N. D. Dien, and X. H. Vu, “Facile synthesis of silver/gold alloy nanoparticles for ultra-sensitive rhodamine B detection,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 35, pp. 21475–21488, 2021.
- [17] T. T. H. Pham, X. H. Vu, T. T. Tran, X. C. Nguyen, D. D. Nguyen, V. H. Pham, T. H. L. Nghiem, T. N. Nguyen, and T. K. C. Tran, “Enhance Raman scattering for probe methylene blue molecules adsorbed on ZnO microstructures due to charge transfer processes,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 120, August 2021, Art. no. 111460.