

# THÔNG TIN VỀ LUẬN ÁN TIẾN SĨ

1. Họ và tên nghiên cứu sinh: Nguyễn Duy Thiện
2. Giới tính: Nam
3. Ngày sinh: 30/03/1986
4. Nơi sinh: Bắc Giang
5. Quyết định công nhận nghiên cứu sinh: 4439/QĐ-ĐHKHTN ngày 26/11/2015 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
6. Các thay đổi trong quá trình đào tạo: Quyết định gia hạn số 4735/QĐ-ĐHKHTN ngày 28/12/2018 và số 569/QĐ-ĐHKHTN ngày 14/02/2020 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.
7. Tên đề tài luận án: **Nghiên cứu ảnh hưởng của plasmon bề mặt trên các hạt kim loại (Au, Ag) lên tính chất quang của vật liệu nền ZTO và opal SiO<sub>2</sub>**
8. Chuyên ngành: Vật lý chất rắn
9. Mã số: 9440130.02
10. Cán bộ hướng dẫn khoa học: Hướng dẫn chính: PGS.TS. Lê Văn Vũ  
Hướng dẫn phụ: PGS.TS. Nguyễn Ngọc Long
11. Tóm tắt các kết quả mới của luận án:

- Chế tạo thành công các tinh thể nano Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> (ZTO) và ZTO:Eu<sup>3+</sup> 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:Eu<sup>3+</sup> phát quang mạnh tại các vị trí 579, 593, 615, 651 và 695 nm, liên quan đến tâm phát quang Eu<sup>3+</sup>. Sự cạnh tranh giữa tâm phát quang Eu<sup>3+</sup> và các sai hỏng mạng trong mẫu ZTO:Eu<sup>3+</sup> 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:Eu<sup>3+</sup>@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 Eu<sup>3+</sup> 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 Eu<sup>3+</sup> 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:Eu<sup>3+</sup>. 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 SiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub> đã chế tạo thành công cấu trúc tuần hoàn opal SiO<sub>2</sub> bằng phương pháp tự sắp xếp. Hình thái bề mặt và tính chất quang học đặc trưng của opal SiO<sub>2</sub> đã được nghiên cứu chi tiết. Kết quả cho thấy vị trí đỉnh phổ phản xạ của các opal SiO<sub>2</sub> thay đổi theo kích thước các quả cầu SiO<sub>2</sub>. Dải phát quang rộng của opal SiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub>. Kết quả cho thấy, khi tăng hàm lượng hạt nano Ag trong cấu trúc opal SiO<sub>2</sub> 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/SiO<sub>2</sub> 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<sup>-1</sup>. Giới hạn phát hiện CBZ tinh khiết trong acetone của opal Ag/SiO<sub>2</sub> là 0,1 ppm. Kết quả này có thể ứng dụng để phân tích dư lượng CBZ trong thực phẩm và rau quả theo các tiêu chuẩn của Bộ y tế Việt Nam.

#### 12. Khả năng ứng dụng thực tiễn:

- Sản phẩm ZTO@Au và ZTO:Eu<sup>3+</sup>@Au có thể ứng dụng để chế tạo các pin mặt trời DSSC, làm các chất xúc tác quang, v.v...
- Sản phẩm để opal Ag/SiO<sub>2</sub> và các nghiên cứu về xác định CBZ có thể phát triển để ứng dụng phân tích dư lượng CBZ trong thực phẩm và rau quả theo các tiêu chuẩn của Bộ y tế Việt Nam.

13. Các hướng nghiên cứu tiếp theo: Nghiên cứu ảnh hưởng của plasmon trên hạt nano kim loại lên tính chất quang của các dây nano Si xoắn và ứng dụng trong phân tích dư lượng thuốc bảo vệ thực vật

#### 14. Các công trình công bố 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<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals”, *VNU Journal of*

*Science: Mathematics-Physics*, 31(1S), pp.66-72.

- [2] Nguyen Duy Thien, Nguyen Ngoc Tu, Ngo Nhu Viet, Nguyen Duy Phuong, Le Van Vu, Nguyen Ngoc Long (2015), “Hydrothermal Synthesis and optical properties of undoped and  $\text{Eu}^{3+}$ -doped zinc stannate nanocrystals”, *Communications in Physics*, 25(4), pp.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  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4: \text{Eu}^{3+}$ ”, *Kỷ yếu Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 10*, trang 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  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  nanocrystals”, *Optical Materials*, 78, pp.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  $\text{SiO}_2$  Opal Crystal Substrates”, *Journal of Electronic Materials*, 48, pp.8149-8155.
- [6] Nguyen Duy Thien, Luu Manh Quynh, Le Van Vu and Nguyen Ngoc Long (2019), “Phase transformation and photoluminescence of undoped and  $\text{Eu}^{3+}$ -doped zinc stannate ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) nanocrystals synthesized by hydrothermal method”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, pp.1813-1820.
- [7] Nguyen Duy Thien, Nguyen Ngoc Tu, Nguyen Quang Hoa, Sai Cong Doanh and Le Van Vu (2021), “Fabrication, characterization of  $\text{SiO}_2$  nanospheres and  $\text{SiO}_2$  opal photonic crystals”, *VNU Journal of Science: Mathematics-Physics*, 37(1). pp. 68-73.

Ngày      tháng 4   năm 2021

**Người hướng dẫn luận án**

**Nghiên cứu sinh**

**PGS.TS. Lê Văn Vũ**

**Nguyễn Duy Thiện**

## INFORMATION ON DOCTORAL THESIS

1. Full name: Nguyen Duy Thien
2. Sex: male
3. Date of birth: 30/03/1986
4. Place of birth: Bac Giang
5. Admission decision number: 4439/QĐ-DHKHTN
6. Changes in academic process: Extended time by decision No 4735/QĐ-DHKHTN dated on 28/12/2018 and 569/QĐ-DHKHTN dated on 14/02/2020, by Rector of Rector of VNU University of Science.
7. Official thesis title: **Study the effect of surface plasmon in metal nanoparticles (Au, Ag) on optical properties of some materials base on ZTO and SiO<sub>2</sub> opal**
8. Major: Solid State Physics
9. Code: 9440130.02
10. Supervisors:     The principal supervisor: Assoc.Prof. Dr. Le Van Vu  
                              The second supervisor: Assoc.Prof. Dr. Nguyen Ngoc Long
11. Summary of the new findings of the thesis
  - Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanocrystals (ZTO) and ZTO:Eu<sup>3+</sup> have been successfully synthesized by a hydrothermal approach. The influence of technological conditions on the formation and development of ZTO nanocrystals was systematically investigated. In particular, on the base of the observation of morphology, the analysis of the XRD patterns and the selected area energy-dispersive X-ray spectroscopy, the thesis author analyzed the formation mechanism of the crystalline phases in the process of manufacture of ZTO nanocrystals in a strict and detailed. Optimum technological conditions for synthesis of the ZTO nanocrystals were as follows: the molar ratio of Zn/Sn was 2/1.25, pH concentration was 12.2, and the reaction temperature and duration were 200 °C and 4-6 h, respectively. The results of studying the photoluminescence showed that the ZTO samples exhibited two broad emission bands centered at 596 and 662 nm, related to lattice defects. The samples of ZTO:Eu<sup>3+</sup> exhibited five emission peaks located at 579, 593, 615, 651 and 695 nm, related to optical centers Eu<sup>3+</sup>. The competition between luminescent centers Eu<sup>3+</sup> and lattice defects in the samples of ZTO:Eu<sup>3+</sup> was investigated.
  - The effect of surface plasmon in Au nanoparticles on photoluminescent spectra of ZTO:Eu<sup>3+</sup>@Au nanocrystals was studied. The results showed that under 361 nm excitation, the intensity of the lattice defect emission was decreased, on the contrary, the

intensity of the emission peaks of  $\text{Eu}^{3+}$  ion was increased with increasing of Au content in samples. Under excitation wavelength of 394 nm, the emission bands of the lattice defects did not appear; while the intensity of the emission peaks of  $\text{Eu}^{3+}$  ion was decreased with increasing of Au content. The reason of this phenomenon is the interaction between the plasmon of Au nanoparticles and the luminescent centers in the samples of  $\text{ZTO}:\text{Eu}^{3+}$ . A diagram of energy transitions was proposed to adequately explain above mentioned phenomenon.

- The  $\text{SiO}_2$  nanospheres with fairly uniformity have been successfully synthesized by Stober method. The effects of technological conditions on the formation and development of  $\text{SiO}_2$  nanospheres was systematically studied. From  $\text{SiO}_2$  spheres, the  $\text{SiO}_2$  opal periodic structure has been successfully fabricated by self-arranged method. The morphology and characteristic optical properties of  $\text{SiO}_2$  opal were studied in detail. The results showed that the peak position of the reflection spectra of the  $\text{SiO}_2$  opal changed with the size of the  $\text{SiO}_2$  spheres. The broad photoluminescence band of the  $\text{SiO}_2$  opal was a superposition of three spectral bands with the peaks at wavelengths 390, 440 and 480 nm.
- The effect of plasmon on Ag nanoparticles on the luminescence spectra of  $\text{SiO}_2$  opal was studied in detail. The results showed that when the Ag nanoparticle content increased, the luminescent bands at the short wavelength side were extinguished faster than the bands on the long wave side. The reason is that the luminescence band at short wave side coincides with the top of the surface plasmon resonance absorption band of Ag nanoparticles.
- The Ag/ $\text{SiO}_2$  opal substrates were used to detect CBZ by the SERS technique. The SERS spectra of CBZ showed strong scattering peaks at 628, 726, 1006, 1227, 1274, 1462, and  $1519\text{ cm}^{-1}$ . The detection limit for CBZ was found to be 0.1 ppm using these substrates. This result opens up the prospect of using SERS spectroscopy to quickly determine CBZ residue on food and vegetables according to the standards of the Ministry of Health of Vietnam.

## 12. Practical applicability, if any:

- $\text{ZTO}@\text{Au}$  and  $\text{ZTO}:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$  can be used to make dye-sensitized solar cell, photocatalytic materials etc.
- The Ag/ $\text{SiO}_2$  substrates can be used to quickly determine CBZ residue on food and vegetables according to the standards of the Ministry of Health of Vietnam.

13. Further research directions, if any

- Study the effect of surface plasmon in Au, Ag nanoparticles on optical properties of Si nanowires and applications.

14. Thesis-related publications:

- [1] Nguyen Duy Thien, Ngo Nhu Viet, Nguyen Ngoc Long, Le Van Vu (2015), “Synthesis and optical properties of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals”, *VNU Journal of Science: Mathematics-Physics*, 31(1S), pp.66-72.
- [2] Nguyen Duy Thien, Nguyen Ngoc Tú, Ngo Như Viet, Nguyen Duy Phuong, Le Van Vu, Nguyen Ngoc Long (2015), “Hydrothermal Synthesis and optical properties of undoped and  $\text{Eu}^{3+}$ -doped zinc stannate nanocrystals”, *Communications in Physics*, 25(4), pp.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  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ”, *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  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  nanocrystals”, *Optical Materials*, 78, pp.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  $\text{SiO}_2$  Opal Crystal Substrates”, *Journal of Electronic Materials*, 48, pp.8149-8155.
- [6] Nguyen Duy Thien, Luu Manh Quynh, Le Van Vu and Nguyen Ngoc Long (2019), “Phase transformation and photoluminescence of undoped and  $\text{Eu}^{3+}$ -doped zinc stannate ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) nanocrystals synthesized by hydrothermal method”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, pp.1813-1820.
- [7] Nguyen Duy Thien, Nguyen Ngoc Tu, Nguyen Quang Hoa, Sai Cong Doanh and Le Van Vu (2021), “Fabrication, characterization of  $\text{SiO}_2$  nanospheres and  $\text{SiO}_2$  opal photonic crystals”, *VNU Journal of Science: Mathematics-Physics*, 37(1). pp. 68-73.

Date:

**Supervisor**

**PhD Student**

**Assoc.Prof. Dr. Le Van Vu**

**Nguyen Duy Thien**