

# SỰ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TÍNH CHẤT HUỖNH QUANG KHI TINH THỂ $\text{AgCl(I)}$ HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT CÁC HẠT NANO BẠC VÀ CÁC PHÂN TỬ CHẤT NHUỘM

Nguyễn Thị Kim Chung<sup>(1)</sup>, Huỳnh Xuân Đào<sup>(1)</sup>, Nguyễn Huyền Phương<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Trường Đại học Thủ Dầu Một

Ngày nhận 20/12/2016; Chấp nhận đăng 10/02/2017; Email: kimchungphys@gmail.com

## Tóm tắt

Khi bề mặt tinh thể  $\text{AgCl(I)}$  hấp phụ các phân tử - tổ hợp phân tử bạc hoặc các phân tử chất nhuộm thì tính chất huỳnh quang tinh thể bị thay đổi. Hấp phụ các hạt nano bạc trên bề mặt tinh thể bằng cách ngâm trong dung dịch  $\text{AgNO}_3$  hoặc chiếu sáng. Các  $\text{Ag}_n$  này có thể trở thành tâm huỳnh quang. Tinh thể được hấp phụ hạt nano bạc tăng cường độ huỳnh quang ở vùng có bước sóng dài, giảm ở bước sóng ngắn. Nguyên nhân sự thay đổi này có thể giải thích do cạnh tranh của các tâm huỳnh quang, cũng có thể trong khi hấp phụ chúng tạo thành các tâm tái hợp không phát xạ. Còn khi tinh thể hấp phụ các phân tử chất nhuộm thì cường độ giảm nhưng không làm thay đổi hình dạng phổ. Cường độ huỳnh quang giảm là do khi tinh thể bị kích thích bởi tia UV thì phân tử chất nhuộm có thể hấp thụ tia UV hoặc bức xạ huỳnh quang.

**Từ khóa:** huỳnh quang, hạt nano bạc, phân tử chất nhuộm

## Abstract

### **THE EFFECT OF FLUORESCENCE PROPERTIES WHEN THE $\text{AgCl(I)}$ CRYSTALS ARE ABSORBED ON THE SURFACE OF THE SILVER NANOPARTICLES AND DYE MOLECULES.**

When the surface of the  $\text{AgCl(I)}$  crystal adsorbs the molecules-a combination of silver molecules or dye molecules, the fluorescence of the crystals is altered. Absorb silver nanoparticles on the crystalline surface by immersion in  $\text{AgNO}_3$  or light. These  $\text{Ag}_n$  can become fluorescent centers. Crystals absorbed by silver nanoparticles enhance the fluorescence intensity at long wavelengths, decreasing at short wavelengths. The cause of this change may be explained by the competition of fluorescent centers, which may also, while absorbing them, form non-irradiated recombination centers. When being absorbed by the dye molecules, the intensity decreases without altering the spectral shape. Reduced fluorescence intensity is due to the fact that when the crystal is irradiated by UV light, the dye molecule can absorb UV or fluorescent radiation.

## 1. Giới thiệu

Với tiềm năng ứng dụng thực tế trong các thiết bị điện tử, ghi nhận thông tin và quang y sinh.. các vật liệu huỳnh quang đang nhận được sự quan tâm lớn [1]. Phát triển công nghệ vật liệu mới theo hai hướng là tìm ra hợp chất mới hoặc làm tăng hiệu suất dựa trên nền những hợp chất đã biết. Trong các chất bán dẫn có hiệu suất huỳnh quang cao phải kể đến bạc clorua. Khi ánh

sáng được hấp thụ bởi các tinh thể bạc clorua xảy ra hiệu ứng quang điện trong làm xuất hiện các electron tự do và lỗ trống. Xác suất tái tổ hợp trực tiếp của các electron đó về vùng hóa trị là rất nhỏ. Các điện tử khuếch tán trong tinh thể, được định vị tại các bẫy và trung tâm tái tổ hợp khác nhau. Sự tái tổ hợp của chúng có thể xảy ra với phát ra bức xạ ánh sáng hoặc không. Trong trường hợp phát ra bức xạ ta gọi là huỳnh quang. Các bẫy và trung tâm tái tổ hợp được tạo thành do các khuyết tật của chính tinh thể và pha tạp. Chúng tập trung nhiều ở bề mặt tinh thể. [2, 3]

Bạc clorua pha 5% iot ( $AgCl(I)$ ) khi được kích thích ánh sáng UV với bước sóng  $\lambda = 365nm$  thì phổ huỳnh quang gồm phổ cơ bản kéo dài từ 450 nm đến 550nm với đỉnh 520nm. Tâm huỳnh quang là các khuyết tật dương trong tinh thể. Khi tinh thể bị kích thích tại các khuyết tật dương chứa các lỗ trống dương, và bức xạ xảy ra là kết quả sự tái hợp các electron với các lỗ trống dương tại tâm phát xạ [2,4]. Ngoài phổ cơ bản,  $AgCl(I)$  còn quan sát được hai đỉnh ở bước sóng dài hơn 540nm và 630nm, được xác định bởi các hạt bạc dư. Trong trường hợp này, khi tinh thể bị kích thích tại các tâm này chiếm giữ các electron và bức xạ xảy ra do sự tái hợp của các lỗ trong dương với các electron này [2]. Ngoài tâm huỳnh quang, trong vùng cấm tinh thể còn có các mức năng lượng, là những bẫy bắt giữ các điện tử không cân bằng. Các bẫy này là tổ hợp các nguyên tử bạc [2, 5, 6]. Các mức năng lượng vùng cấm cũng thay đổi khi hấp thụ các phân tử chất nhuộm trên bề mặt tinh thể các chất bán dẫn ion-hóa trị vì các mức năng lượng của phân tử chất nhuộm cũng nằm trong giới hạn năng lượng vùng cấm tinh thể[3, 7]. Điều này dẫn đến sự ảnh hưởng tính chất huỳnh quang khi bề mặt hấp phụ các hạt nano kim loại và phân tử thuốc nhuộm.

Trong bài viết này chúng tôi khảo sát sự ảnh hưởng của các chất hấp phụ lên bề mặt tinh thể đến tính nhạy huỳnh quang của tinh thể  $AgCl(I)$  khi hấp thụ các phân tử chất nhuộm và hạt nano bạc.

## 2. Mẫu vật và phương pháp thực nghiệm

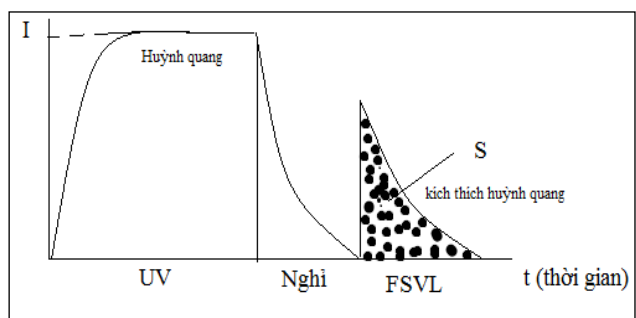
### 2.1. Mẫu vật

Tinh thể  $AgCl(I)$  được chế tạo theo phương pháp Bridzlena [2]. Rót từ từ hai dung dịch  $AgNO_3$  và (KCl và KI) khuấy đều ở nhiệt phòng. Sau đó rửa kết tủa bằng nước lọc và sấy khô.

Tiến hành xử lý bề mặt tinh thể hấp phụ các hạt nano bạc bằng cách ngâm  $AgCl(I)$  trong dung dịch  $AgNO_3$  với các nồng độ khác nhau  $10^{-4} - 10^{-8} mol/l$ . Sau đó rửa sạch bằng nước cất và sấy khô ở nhiệt độ phòng. Tương tự để tạo ra các hạt nano bạc trên bề mặt tinh thể bằng cách chiếu trực tiếp đèn 100W ở nhiệt độ phòng trong thời gian 100 giây, 1000 giây [8].

### 2.2. Phương pháp đo

Sử dụng các phương pháp khảo sát đo phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang, kích thích huỳnh quang. Phổ hấp thụ dung dịch thuốc nhuộm bằng máy V-770-JASCO. Phổ huỳnh quang, kích thích huỳnh quang, bằng hệ thiết bị đo huỳnh quang trong chân không ở 77 K, ghi tín hiệu qua máy phân tích phổ bằng cách đếm số photon với ống nhân quang FEU-79, và máy đơn sắc ISP-51.



Hình 1. Quy trình đo phổ PL và FSVL

Nguồn kích thích tử ngoại (UV), kích thích huỳnh quang bằng đèn thủy ngân DRK-120, đèn SI-200U và hệ thống kính lọc. Phương pháp đo được trình bày chi tiết trong [9,10] .

Qui trình đo được mô tả như hình 1. Đầu tiên tinh thể được kích thích UV với bước sóng  $\lambda = 365\text{nm}$ , sau khoảng 10s thì đo phổ huỳnh quang (PL). Sau khi tắt ánh sáng kích thích UV, diễn ra quá trình tắt dần huỳnh quang (10s). Tiếp tục kích thích các bước sóng lần lượt trong khoảng từ 0.6-2 eV để đo phổ kích thích huỳnh quang (FSVL). Phổ FSVL cho phép khảo sát mật độ các mức năng lượng vùng cấm.

### 3. Kết quả và thảo luận

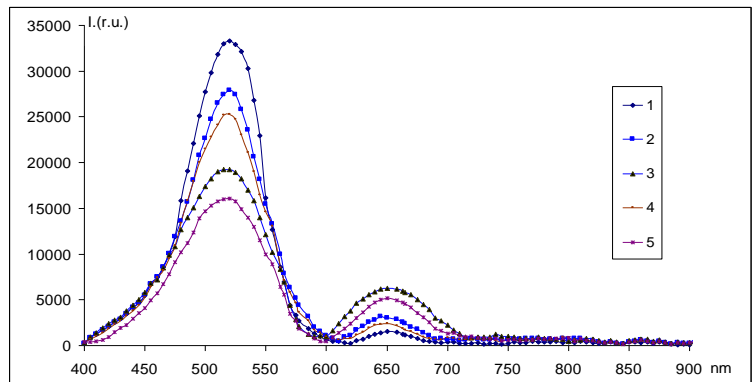
#### 3.1. Phổ PL và FSLV của AgCl(I) khi bề mặt hấp phụ các hạt nano bạc.

Phổ huỳnh quang AgCl(I) có vùng từ 480 đến 550nm đỉnh tại 520nm và vùng phổ bước sóng đỏ và gần hồng ngoại từ 600-800 nm tùy theo điều kiện điều chế và xử lí bề mặt. Đối với AgCl(I) chưa qua xử lí bề mặt đỉnh ở bước sóng ngắn cường độ lớn hơn nhiều so với đỉnh ở bước sóng dài.

Tiến hành xử lí bề mặt AgCl(I) trong dung dịch AgNO<sub>3</sub> với các nồng độ từ  $10^{-4} - 10^{-8} \text{ mol/l}$  trong 20 phút ta thấy đỉnh ở bước sóng dài cường độ tăng lên và ở bước sóng ngắn thì cường độ giảm đi. Khi nồng độ tăng  $10^{-5}$  đến  $10^{-4}$  thì cường độ huỳnh quang vùng bước sóng đỏ tăng lên đáng kể. Điều này tương tự khi ta chiếu đèn vào AgCl(I) ở nhiệt độ phòng với khoảng thời gian khác nhau (hình 2).

**Hình 2.** Phổ huỳnh quang của AgCl(I): 1- Mẫu ban đầu chưa qua xử lí, 2- ngâm trong dung dịch AgNO<sub>3</sub> nồng độ

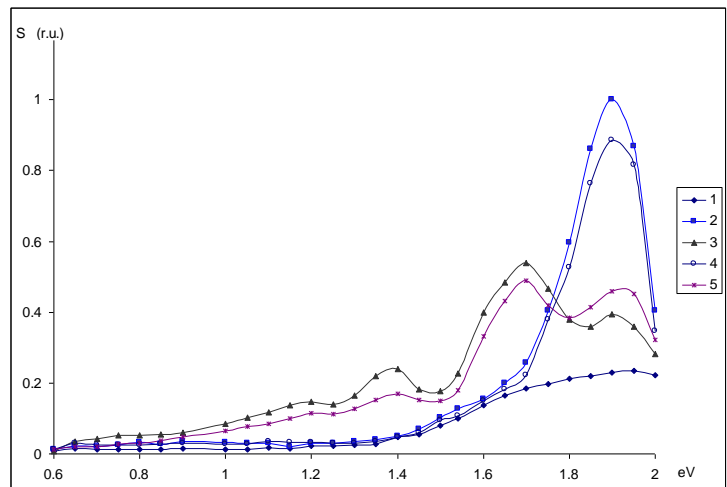
$10^{-7} \text{ mol/l}$ , 3 – AgNO<sub>3</sub> nồng độ  $10^{-4} \text{ mol/l}$ , 4, 5- chiếu đèn lên mẫu ở nhiệt độ phòng 100 giây, 1000 giây.



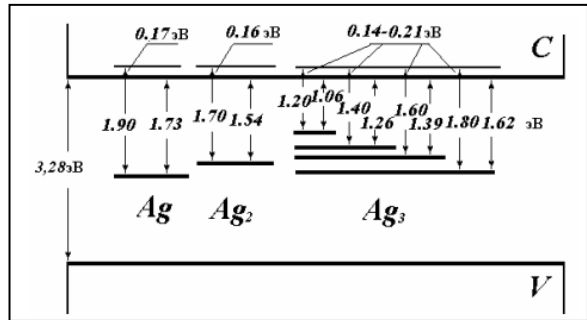
Khảo sát phổ FSVL ta thấy nồng độ AgNO<sub>3</sub> tăng thì phổ FSVL dịch chuyển về phía bước sóng dài (hình 3).

**Hình 3.** Phổ kích thích huỳnh quang AgCl(I): 1- Mẫu ban đầu chưa qua xử lí, 2- ngâm trong dung dịch AgNO<sub>3</sub> nồng độ

$10^{-7} \text{ mol/l}$ , 3 – AgNO<sub>3</sub> nồng độ  $10^{-4} \text{ mol/l}$ , 4, 5- chiếu đèn ở nhiệt độ phòng 100 giây, 1000 giây.



Tinh thể ngậm trong dung dịch  $AgNO_3$  có thể tạo thành trên bề mặt các hạt nano bạc  $Ag_n$  ( $n=1,2,\dots$ ). Khi nồng độ  $AgNO_3$  thấp  $10^{-6} - 10^{-8} mol/l$  cường độ phổ huỳnh quang ở bước sóng đỏ và hồng ngoại thay đổi không đáng kể do với nồng độ thấp thì chúng tạo thành phần lớn là các Ag. Khi nồng độ  $AgNO_3$  tăng lên các hạt bạc dịch chuyển và liên kết tạo thành các tổ hợp các hạt bạc với kích thước lớn hơn  $Ag_2, Ag_3, \dots$  [11]. Điều này được giải thích trong tự khi chiếu ánh sáng lên lên bề mặt tinh thể.



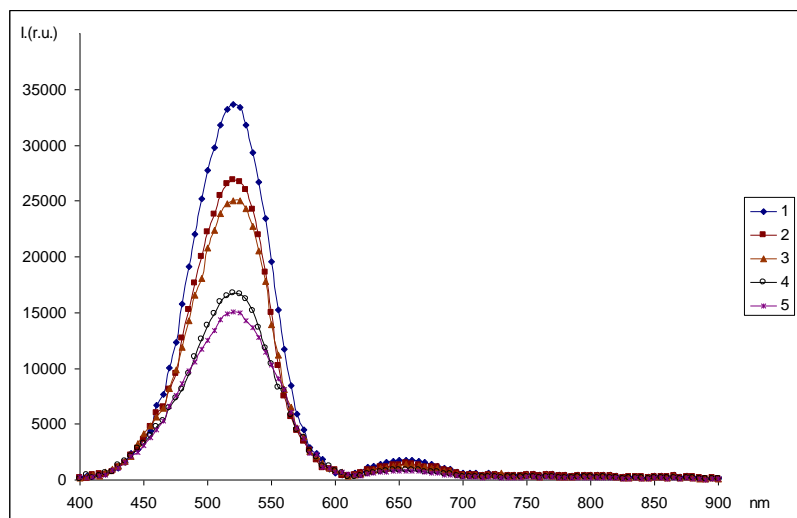
Hình 4. Mô hình mức năng lượng các nguyên tử-tổ hợp nguyên tử bạc hấp phụ trên bề mặt tinh thể AgCl [11].

Các hạt  $Ag_n$  nằm ở các mức năng lượng như hình 4 và có thể là các tâm phát xạ. Trong trường hợp này, bức xạ huỳnh quang ở vùng bước sóng dài xảy ra do sự tái hợp của các lỗ trống trong dương tự do với các electron chiếm giữ tại tâm này [2]. Sự tăng cường độ bước sóng dài và giảm ở bước sóng ngắn có thể giải thích do sự cạnh tranh tâm huỳnh quang, cũng có thể trong khi hấp phụ chúng tạo thành các tâm tái hợp không phát xạ.

3.2. Phổ huỳnh quang AgCl(I) khi bề mặt hấp phụ phân tử chất nhuộm

Tinh thể AgCl(I) hấp phụ các phân tử chất nhuộm với các nồng độ khác nhau cũng có huỳnh quang. Kết quả phân tích phổ huỳnh quang ta thấy hình dạng phổ không thay đổi (hình 5). Như vậy khi hấp phụ các phân tử thuốc nhuộm không làm thay đổi hình dạng phổ mà chỉ làm thay đổi về cường độ. Sự thay đổi cường độ rõ rệt khi nồng độ hấp phụ từ  $10^{-3} mol/l$ , tương tự như các tác giả A. A. Sadykova and P. V. Meiklar [12] đối với AgBr(I). Theo các tác giả [12] thì sự giảm này là do các phân tử chất nhuộm hấp phụ trên bề mặt đã chiếm giữ các lỗ trống dương với sự tái hợp không phát xạ. Rõ ràng với nồng độ thấp thì quá trình này không đáng kể so với quá trình tái hợp với electron ở tâm ion. Đồng thời theo các tác giả [13, 14] khi tinh thể bị kích thích bởi tia UV thì phân tử chất nhuộm có thể hấp thụ tia UV hoặc bức xạ huỳnh quang. Cho nên dễ dàng nhận thấy cường độ huỳnh quang giảm khi nồng độ hấp phụ các phân tử chất nhuộm tăng.

Hình 5. Phổ huỳnh quang AgCl(I) khi hấp phụ các phân tử chất nhuộm: 1- mẫu ban đầu; 2,3- hấp phụ trên bề mặt phân tử thuốc nhuộm kation và anion nồng độ  $10^{-5}$ ; 4, 5 - hấp phụ trên bề mặt phân tử thuốc nhuộm kation và anion nồng độ  $10^{-3}$



### 3. Kết luận

Khi bề mặt tinh thể AgCl(I) hấp phụ các phân tử-tổ hợp phân tử bạc làm tăng cường độ phổ ở vùng bước sóng dài và giảm ở vùng bước sóng ngắn. Nồng độ các hạt nano bạc hấp phụ trên tinh thể tăng lên chúng có thể liên kết lại với nhau và trở thành tâm huỳnh quang. Chúng ta có thể kiểm soát được nồng độ này dựa trên thời gian ngâm dung dịch hoặc chiếu sáng. Tương tự khi hấp phụ các phân tử thuốc nhuộm với các nồng độ khác nhau chúng làm giảm cường độ phổ. Sự biểu hiện rõ nhất khi nồng độ tăng. Như vậy có nhiều cách can thiệp khác nhau trên bề mặt tinh thể dù với nồng độ rất nhỏ cũng làm thay đổi cường độ và hình dạng phổ huỳnh quang tinh thể.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bộ Khoa học và Công nghệ (2010), *Nghiên cứu ứng dụng và phát triển công nghệ vật liệu mới*, MS: KC01/11-15, Hà Nội.
- [2] Meiklar P.V. (1972), *Physical processes in the formation of latent Photographic image*, Moscow: The science.
- [3] Shapiro B.I. (2000), *Theoretical principles of the photographic process*, Moscow: Editorial.
- [4] Y.V. Vostrikova, V.G. Klyuev (2008), *Iodine impurity influence on relaxation of photoexcited silver chloride. Physics and technology of semiconductors*, Semiconductor Journal, № 8– p.432-440.
- [5] Maklar P.V. (1998), *On the adsorption of silver ions on the surface Microcrystals of photographic emulsion at its maturation*, Journal of Scientific and Applied Photography, T. 43, №4. -P.8-11.
- [6] Galashin E.A. (1970), *To the formation mechanism of the hidden Photographic image*, Nature of photographic sensitivity: Collection material International Conference, The photo. Science. . -M., p. 163-166.
- [7] Akimov I.A. (1966), *Spectral sensitization of internal Photoelectric effect of dyes in inorganic semiconductors*, Elementary photoprocesses in molecules: Collection material International Conference -M.: The Science, p. 397 – 417 .
- [8] Latyshev A.N. (1999), *The thermal properties of silver atoms, adsorbed on microcrystals of silver chloride*, Journal of Scientific and Applied Photography, T. 44, № 6. - P. 22-25.
- [9] Latyshev A.N. (2001), *Photostimulated luminescence flare and luminescence mechanism in silver halides*, Journal of Scientific and Applied Photography, T. 46, No. 5. - p. 13-17.
- [10] 10 Nguyen Thi Kim Chung, A.N. Latyshev (2011), *Luminescent method for research of deep electronic state*, Vestnik VSU, №1. - p. 51-58.
- [11] A.N. Latyshev (2002), *The Ionization and Desorption Energies of Silver Adsorbed on Silver Chloride Crystals*, ICIS'02: Intern. Congr. of Imag. Sci. - Tokyo, p. 238-239.
- [12] Sadykova A.A. (1967), *Effect of dyes on luminescence Bromide-silver photographic layers*, Optics and spectroscopy, T. 23, № 2., p. 250-254.
- [13] Bepalov V.A. (1985), *The lifetime of photoexcited dye molecules adsorbed on the surface of a solid*, Report AN SSSR, T. AN SSSR.-1985.-T.282, №4.-p. 911-915.