

# CHẾ TẠO DÂY NANO $\text{In}_2\text{O}_3$ TRÊN ĐỂ $\text{InP}(100)$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP HƠI LỎNG RẮN SỬ DỤNG XÚC TÁC HẠT NANO Au

GROWTH OF  $\text{In}_2\text{O}_3$  NANOWIRE ON  $\text{InP}(100)$  SUBSTRATE  
USING Au NANOPARTICLE CATALYST VIA THE VAPOR LIQUID SOLID METHOD

Trần Hữu Toàn<sup>1</sup>, Nguyễn Tiến Đại<sup>2,3,\*</sup>

DOI: <http://doi.org/10.57001/huiv5804.2024.094>

## TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả tổng hợp thành công dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{InP}(100)$  bằng phương pháp hơi lỏng rắn (VLS), sử dụng hạt xúc tác Au chiều dày 22nm. Tại nhiệt độ biến tính 500°C, dây nano mọc thẳng đứng trên đế  $\text{InP}$  có đường kính thay đổi từ 30 - 70nm và chiều dài của dây từ vài chục nano đến vài trăm  $\mu\text{m}$ . Hình thái học của dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  phụ thuộc chủ yếu vào kích thước của hạt xúc tác nano Au ban đầu, áp suất chân không, nhiệt độ và thời gian biến tính. Kết quả nghiên cứu hướng đến một sự đa dạng nguồn In khác nhau, để nuôi dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  hiệu năng cao phục vụ chế tạo linh kiện quang điện - điện tử nano trong tương lai.

**Từ khóa:** Dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{InP}(100)$ , phương pháp hơi lỏng rắn, xúc tác Au.

## ABSTRACT

In this work, we present the synthesis of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanowire on  $\text{InP}(100)$  substrate, a novel indium source, using a 22nm-thick Au layer as a catalyst by the vapor-liquid-solid approach. Vertically-standing  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanowires are grown along (100) direction and indicate crystallinity and lengths from several tens of nm to several hundreds of  $\mu\text{m}$ , at a temperature of 500°C. Their diameters are about 30 - 70nm and their length is several tens of nanometers to a few hundred micrometers. The morphology of the nanowire was manipulated by various Au nanoparticle sizes, the working pressure (P), annealing time, and temperature. Using the  $\text{InP}$  substrate paves a compatible technological advantage in the growth of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanowires that is more controlled In source and it allows the growth of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanowires at a temperature of 500°C by the VLS method

**Keywords:**  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanowire,  $\text{InP}(100)$ , VLS method, Au catalyst.

<sup>1</sup>Trung tâm Đào tạo Sau đại học, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng, Trường Đại học Duy Tân

<sup>3</sup>Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Duy Tân

\*Email: [nguyentienai@duytan.edu.vn](mailto:nguyentienai@duytan.edu.vn)

Ngày nhận bài: 01/12/2023

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 25/02/2024

Ngày chấp nhận đăng: 25/3/2024

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm qua, vật liệu ôxít indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) được nghiên cứu ứng dụng nhiều trong lĩnh vực quang điện - điện tử [1-7], cảm biến [8-9], siêu tụ [11, 12], quang điện hóa tách nước [13-15] và quang xúc tác [4, 16-19] dựa trên các tính

chất lý hóa lý thú vị như độ rộng khe năng lượng vùng cấm lớn ( $\sim 3,75\text{eV}$ ) [20, 21], độ linh động điện tử lớn ( $> 240\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) [22], bền nhiệt và hóa học cao [12, 19, 23, 24], vật liệu ôxít truyền qua [11], thân thiện với môi trường. Các vật liệu  $\text{In}_2\text{O}_3$  có cấu trúc nano đang thu hút nhiều nhà nghiên cứu dựa vào tính chất đặc biệt của hệ thấp chiều như hiệu ứng giam giữ lượng tử, điều chỉnh độ rộng khe năng lượng vùng cấm theo kích thước, điều chỉnh được độ dẫn, tăng cường tán xạ bề mặt cho điện tử và photon, tăng cường năng lượng liên kết exciton [20, 23, 25-28]. Trong đó, dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  được quan tâm nghiên cứu nhiều hơn bởi phương pháp tổng hợp đơn giản, đa dạng, kết hợp được với các vật liệu thấp chiều khác và dễ dàng chế tạo linh kiện điện - điện tử ở kích thước nano. Bên cạnh đó, gần đây đã có nhiều nỗ lực trong tìm kiếm nguồn indium khác nhau để tổng hợp dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  hiệu năng cao. Đến nay đã có nhiều phương pháp tổng hợp thành công dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  đã được công bố như: hơi lỏng rắn (VLS) [2, 29-31], thủy nhiệt [18, 27], phún xạ [32], lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) [12], epitaxy chùm phân tử (MBE) [33], biến tính nhiệt [30], lắng đọng bằng xung tia lazer (PLD) [11]. Trong các phương pháp trên thì VLS được ưu tiên lựa chọn hơn bởi tính ưu việt của phương pháp như: đơn giản, phổ biến, nhiệt độ tổng hợp không cao (dưới 600°C), chi phí thấp, đặc biệt sử dụng được nhiều nguồn In và dễ dàng thay đổi chất xúc tác. Tuy nhiên cấu trúc, hình thái học, tính chất vật lý hóa của dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  tổng hợp bằng phương pháp VLS còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố công nghệ như áp suất, nhiệt độ biến tính, kích thước, quá trình khuếch tán hạt xúc tác Au và hướng tinh thể của đế. Các yếu tố trên đến nay vẫn chưa được hiểu và giải thích một cách tường minh.

Trong bài báo này, chúng tôi tiếp tục sử dụng phương pháp VLS để tổng hợp dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  sử dụng lớp màng mỏng xúc tác Au. Đặc biệt, để bán dẫn  $\text{InP}(100)$  được sử dụng như là một nguồn cung cấp In ban đầu để tổng hợp dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  trong cơ chế hơi lỏng rắn. Quá trình hình thành dây nano được khảo sát thông qua hai chu trình gia nhiệt ( $T_1$  và  $T_2$ ) trong điều kiện chân không ( $P$ )  $\sim 10^{-3}$  Torr. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian biến tính tới cấu trúc, hình thái học của dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  cũng được nghiên cứu và thảo luận.

2. THỰC NGHIỆM

Phiến đế bán dẫn InP(100) không pha tạp (độ dày 500 ± 5µm, đường kính 2 inches, điện trở suất (ρ) ~1×10<sup>7</sup>Ωcm được cung cấp bởi hãng AXT, Mỹ. Trước tiên phiến InP được loại bỏ các chất trên bề mặt bởi quy trình chuẩn [2, 34, 35]: rửa siêu âm phiến đế trong các dung dịch và thời gian như sau (acetone 10 phút, methanol 10 phút, nước khử ion (DI) 15 phút/3 - 5 lần); phiến đế được sấy khô bằng khí ni tơ tại nhiệt độ phòng (RT). Lớp màng mỏng kim loại Au có độ dày khoảng 22nm được lắng đọng lên đế InP bằng phương pháp phun xạ magnetron nguồn một chiều (DC), điều kiện: công suất phun xạ 10W; áp suất làm việc (P) ~3×10<sup>-3</sup> Torr; khoảng cách từ bia Au đến đế InP là 8,0 cm; thời gian phun xạ 30 giây, nhiệt độ (T) đế 28°C. Đế Au/InP(100) được cắt nhỏ theo kích thước 0,5 × 0,5cm phục vụ nghiên cứu quá trình hình thành dây nano In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hình 1a). Sau khi cắt nhỏ, phiến Au/InP được đưa vào lò ủ chân không (áp suất ~10<sup>-3</sup> Torr) theo hai chu trình khác nhau (hình 1b): (1) tăng nhiệt từ nhiệt độ phòng tới nhiệt độ (T<sub>1</sub>) 300°C và giữ tại đó 20 phút, tại đây màng mỏng Au được xé nhỏ ra hình thành các hạt nano/ hoặc đảo nano trên bề mặt đế InP, kích thước của các hạt nano Au ban đầu sẽ quyết định đến đường kính của dây nano sau này; (2) tăng nhiệt từ T<sub>1</sub> đến nhiệt độ T<sub>2</sub>, xung quanh điểm nhiệt độ cùng tinh của hợp chất Au-In (T<sub>e</sub> ~ 510°C) [36], tại đây dây nano In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có thể được hình thành theo cơ chế VLS. Tại nhiệt độ T<sub>2</sub>, chiều dài của dây nano được điều khiển thông qua thời gian t<sub>2</sub>. Để khảo sát quá trình hình thành dây nano, trong tất cả các thí nghiệm nhiệt độ biến tính T<sub>1</sub>, thời gian biến tính (t<sub>1</sub> và t<sub>2</sub>), tốc độ gia nhiệt 3°C/ phút, áp suất làm việc (P ~ 3,0 × 10<sup>-3</sup> Torr) được giữ cố định và chỉ thay đổi nhiệt độ biến tính T<sub>2</sub> (bảng 1).

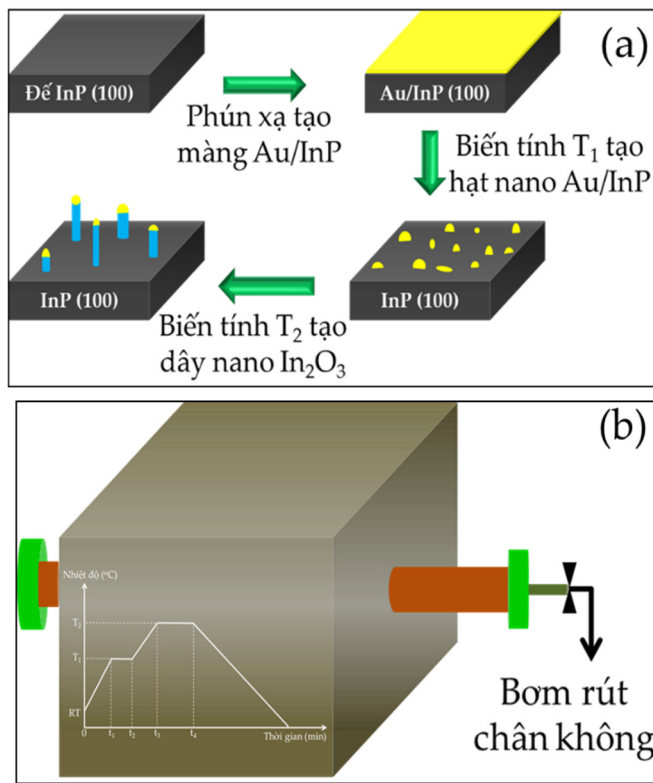
Bảng 1. Các tham số tổng hợp vật liệu và khảo sát các đặc trưng vật liệu dây nano In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Mẫu	Tốc độ gia nhiệt (°C/phút)	Tham số tổng hợp vật liệu				Khảo sát tính chất của vật liệu				
		Nhiệt độ biến tính (°C)		Thời gian biến tính (phút)		Ảnh hiển vi SEM	Phổ nhiễu xạ XRD	Phổ tán xạ Raman	Phổ hấp thụ	
		T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>					
ID01	3	340		20	—	~10 <sup>-3</sup>	X	—	—	—
ID02	3	340	460	20	30	~10 <sup>-3</sup>	X	—	—	—
ID03	3	340	500	20	30	~10 <sup>-3</sup>	X	—	—	—
ID04	3	340	540	20	30	~10 <sup>-3</sup>	X	—	—	—
ID05	3	340	500	20	60	~10 <sup>-3</sup>	X	X	X	X

X Khảo sát, - Không khảo sát

Sau khi biến tính mẫu được làm lạnh tự nhiên xuống nhiệt độ phòng trong khi vẫn giữ chân không. Mẫu được lấy ra và tiến hành khảo sát hình thái học, cấu trúc bằng phương pháp hiển vi điện tử (FE-SEM, Nhật Bản, S4800), nhiễu xạ điện tử tia X (XRD, Rigaku, nguồn bức xạ Cu-K<sub>α</sub>, λ = 1,54Å) và phổ kế Raman (mirco ANDOR, Anh, bước sóng kích thích

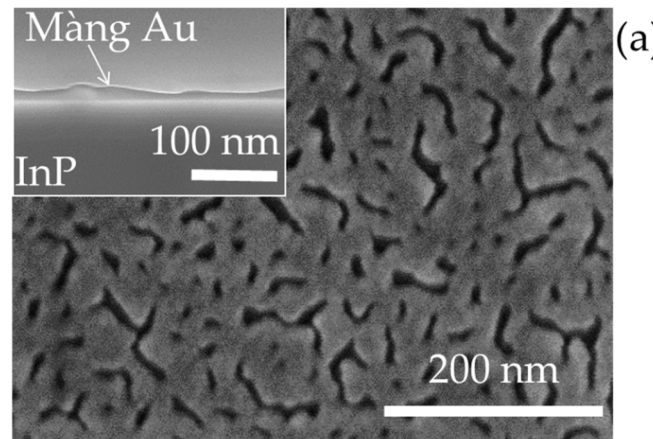
532nm). Tính chất quang của vật liệu được khảo sát thông qua phổ hấp thụ năng lượng, sử dụng phổ kế UV-Vis, 2600 (ThermoFisher, Mỹ). Các điều kiện ảnh hưởng đến quá trình hình thành dây nano cũng được thảo luận.

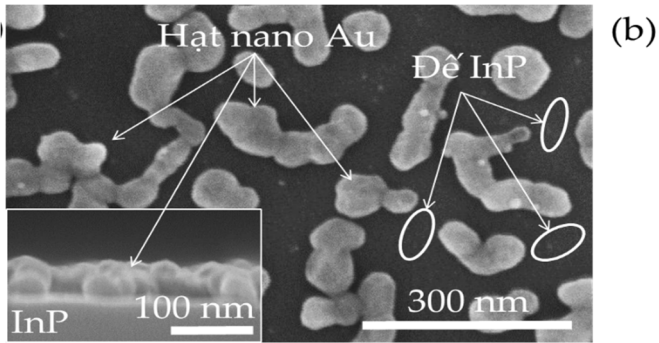


Hình 1. (a) Quy trình lắng đọng màng mỏng Au trên đế InP(100) bằng phương pháp phun xạ magnetron nguồn một chiều (DC) và (b) Hình ảnh mô tả lò ủ chân không với hai chu trình gia nhiệt để tổng hợp dây nano In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2a trình bày ảnh hiển vi điện tử quét phân giải cao (FE-SEM) chụp bề mặt của đế Au/InP trước và sau khi biến tính nhiệt tại nhiệt độ T<sub>1</sub> = 340°C thời gian 20 phút. Từ ảnh hiển vi ta thấy khi chưa biến tính nhiệt, bề mặt của Au/InP không xuất hiện các hạt nano Au. Màng mỏng Au không đồng nhất xuất hiện các vết rạn nứt và độ dày không đồng đều, hình mặt cắt ngang tại góc phải của hình 2a. Những vết rạn nứt ban đầu sẽ là cơ sở để màng mỏng Au được tiếp tục chia nhỏ thành các hạt nano Au trong điều kiện biến tính T<sub>1</sub>.



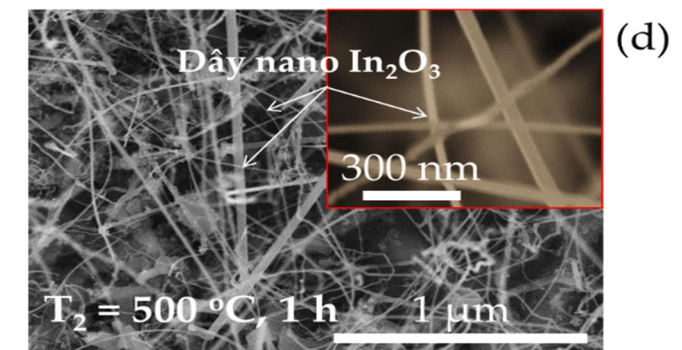
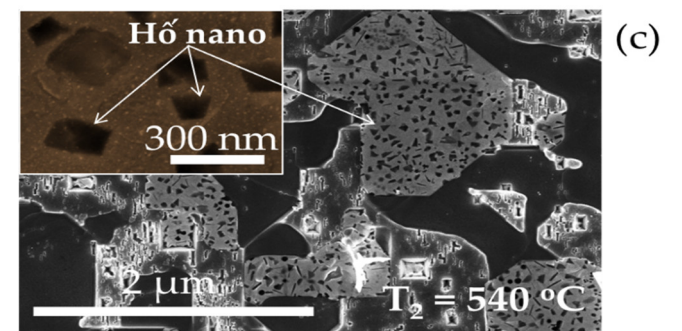
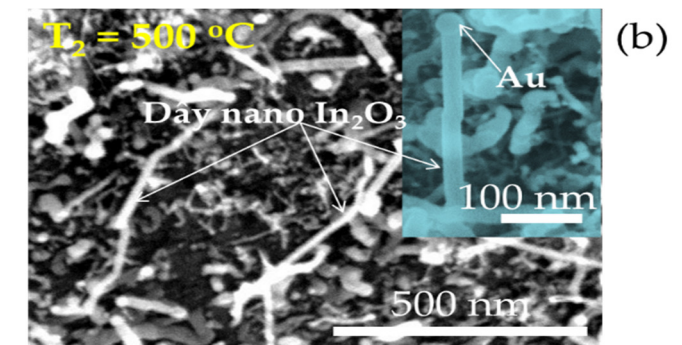
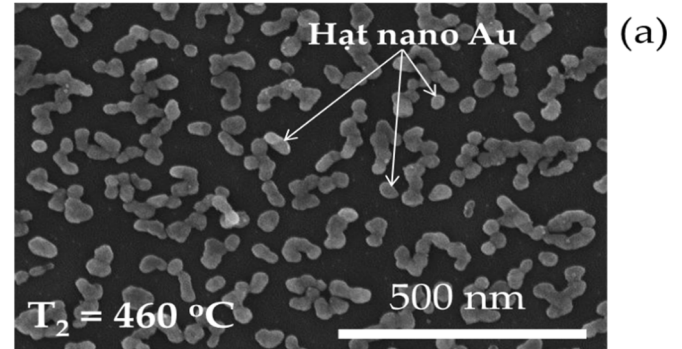


Hình 2. Ảnh hiển vi điện tử quét (FE-SEM) phân giải cao của (a) đế InP sau khi lắng đọng lớp màng mỏng 22nm Au bằng phương pháp phún xạ DC, thời gian 1 phút và (b) Đế Au/InP sau khi biến tính tại nhiệt độ  $T_1 = 340^\circ\text{C}$ , thời gian 20 phút.

Hình 2b mô tả ảnh hiển vi điện tử của hạt nano Au sau khi biến tính tại nhiệt độ  $T_1$  (mẫu ID01). Tại đây màng mỏng Au tiếp tục được chia nhỏ hoặc kết tụ thành các hạt nano Au trên bề mặt đế InP. Kích thước của các hạt nano Au trên bề mặt đế từ 30 - 70nm, độ cao khoảng 40 - 60nm, mật độ  $\sim 18 \times 10^3$  hạt/ $\mu\text{m}^2$  và kích thước hạt không đều nhau. Sự phân bố của các hạt nano Au trên đế không quá mau và cũng không quá thưa, phù hợp để hình thành các dây nano trên đế. Kích thước và mật độ của các hạt nano Au phân bố trên bề mặt đế InP ban đầu là yếu tố quyết định tới đường kính cũng như hình thái học của dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  sau này. Chúng tôi đã sử dụng sự phân bố của hạt nano Au ban đầu (theo mẫu ID01) này để khảo sát quá trình hình thành dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  trên đế InP trong tại các nhiệt độ biến tính ( $T_2$ ) khác nhau.

Hình 3 mô tả ảnh hiển vi điện tử phân giải cao của các mẫu dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{InP}$  tại các nhiệt độ biến tính  $T_2$  khác nhau từ  $460 - 540^\circ\text{C}$  với cùng thời gian biến tính 30 phút. Tại nhiệt độ biến tính ( $T_2 = 460^\circ\text{C}$ , mẫu ID02) thấp, dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  chưa hình thành trên đế InP, các hạt nano Au nằm phân tán trên bề mặt đế và tiếp được phân chia nhỏ hơn/hoặc kết thành đám có kích thước lớn hơn (hình 3a). Tại nhiệt độ này, đế InP chưa bị phá hủy, hình thái bề mặt nhẵn phẳng đồng đều. Cơ chế hình thành dây nano bằng phương pháp VLS có liên quan mật thiết với điểm cùng tinh (eutectic point,  $T_e$ ) của hợp chất Au-In. Dây nano chỉ có thể được hình thành xung quanh điểm nhiệt độ này, tại đây năng lượng hoạt hóa (activate energy,  $E_a$ ) của hợp chất Au-In là thấp nhất, các phân tử  $\text{O}_2$  và In tập trung vào đây để hình thành dây nano. Khi nhiệt độ thấp hơn điểm cùng tinh của hợp chất Au-In ( $T_e \sim 510^\circ\text{C}$ ) [36], các mầm Au- $\text{In}_2\text{O}_3$  chưa hình thành trên đế, các phân tử  $\text{O}_2$  và In không tập trung vào mầm hợp chất [37] dẫn tới dây nano không thể hình thành. Nhiệt độ thấp hơn điểm cùng tinh chỉ có thể chia nhỏ các hạt nano Au theo cơ chế khuếch tán hoặc co cụm thành các hạt lớn hơn theo cơ chế cô đặc kết tinh vật chất. Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ biến tính  $T_2 = 500^\circ\text{C}$  (mẫu ID03) tới gần nhiệt độ  $T_e$  (hình 2b), chúng ta thấy dây nano bắt đầu hình thành với hình thái học khác nhau. Các dây nano mọc thẳng đứng trên bề mặt đế xen kẽ các dây nano nằm trải dài trên bề mặt đế. Đường kính dây thay đổi từ 30 - 70nm và chiều dài từ vài chục nm đến vài trăm um, thành bề mặt của dây nano nhẵn phẳng. Tại đầu các dây nano đều xuất hiện các hạt nano Au

điều này chứng tỏ các dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  được hình thành tuân theo cơ chế VLS [34, 38, 39], hình góc phải của hình 2b. Sự hình thành dây nano tại nhiệt độ này nguyên nhân do các phân tử oxy và indium tập trung nhiều tại điểm có năng lượng thấp nhất  $T_e$  đồng thời các hạt Au tiếp tục được chia nhỏ kích thước dẫn đến dây nano dễ dàng được hình thành và phát triển nhanh hơn với đường kính dây thay đổi phụ thuộc vào hạt nano Au ban đầu.



Hình 3. Ảnh hiển vi điện tử (FE-SEM) phân giải cao của dây nano được biến tính với cùng điều kiện  $T_1$ , thời gian ( $t_1 = 20$  phút,  $t_2 = 30$  phút) và chân không ( $P \sim 10^{-3}$  torr) nhưng nhiệt độ  $T_2$  khác nhau (a)  $T_2 = 460^\circ\text{C}$ , (b)  $T_2 = 500^\circ\text{C}$ , (c)  $T_2 = 540^\circ\text{C}$ , trong đó (d) tại  $T_2 = 500^\circ\text{C}$ , thời gian  $t_2 = 1$  giờ

Tăng nhiệt độ  $T_2 = 540^\circ\text{C}$  (mẫu ID04) lớn hơn điểm cùng tinh của hợp chất, khi đó không xuất hiện các dây nano trên đế InP thay vào đó là các hố/ hố nano, đồng thời xuất hiện sự phá hủy trên bề mặt đế (hình 3c). Các hố/ hố nano trên xuất hiện giống cơ chế ăn mòn khô tại nhiệt độ biến tính cao khi có xúc tác là các hạt kim loại [40-42]. Các phân tử oxy và indium tập trung nhiều vào điểm cùng tinh có năng lượng thấp nhất, và mang động năng cao hơn do nhiệt độ biến tính lớn, dẫn đến In dễ khuếch tán ra bên ngoài, không tham gia vào quá trình hình thành dây nano. Tại vị trí điểm cùng tinh Au với InP các phân tử In và  $\text{O}_2$  sẽ được hút nhiều về phía điểm này nhưng không tham gia hình thành dây nano gây ra hiện tượng lõ bề mặt nhanh tạo thành các hố/ hố nano trên bề mặt đế. Thông qua khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ biến tính  $T_2$  tới quá trình hình thành dây nano, chúng tôi nhận thấy, nhiệt độ biến tính  $T_2 = 500^\circ\text{C}$  phù hợp để tổng hợp dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Mẫu tiếp tục được biến tính tại  $T_2 = 500^\circ\text{C}$  và thời gian biến tính ( $t_2$ ) tăng tới 60 phút (mẫu ID05). Dây nano tiếp tục được tổng hợp, chiều dài từ vài  $\mu\text{m}$  tới hàng trăm  $\mu\text{m}$ , thành bề mặt của dây nhẵn phẳng (hình 3d). Hình thái của dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{InP}$  tương tự như sợi tơ hồng trên bề mặt đế. Mẫu biến tính ở nhiệt độ  $T_2$ , thời gian 60 phút, sẽ được dùng để nghiên cứu cấu trúc, hình thái học, tính chất quang để khẳng định chất lượng và tiềm năng ứng dụng dây nano sau khi tổng hợp.

Hình 4a trình bày phổ nhiễu xạ điện tử XRD với góc nhiễu xạ từ  $20^\circ - 60^\circ$  của mẫu dây  $\text{In}_2\text{O}_3$  được biến tính tại nhiệt độ  $T_2 = 500^\circ\text{C}$  thời gian 1 giờ (mẫu ID05). Ảnh nhiễu xạ thể hiện các đỉnh nhiễu xạ tại góc  $2\theta = 21,52^\circ; 30,38^\circ; 38,9^\circ; 39,7^\circ; 46,5^\circ; 52,62^\circ; 56,02^\circ$  và  $57,6^\circ$  tương ứng là các mặt mạng tinh thể  $\{211\}, \{222\}, \{411\}, \{042\}, \{422\}, \{431\}, \{611\}$  và  $\{541\}$  của tinh thể  $\text{In}_2\text{O}_3$  (theo thẻ chuẩn JCPDS 06-4016). Hai đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc  $2\theta = 27,47^\circ$  và  $30,6^\circ$  được xác định là các mặt mạng tinh thể  $\{111\}$  và  $\{002\}$  của đế InP. Vị trí của các đỉnh nhiễu xạ có bị thay đổi trong khoảng  $0,02^\circ - 0,07^\circ$  so với vị trí của đỉnh XRD trên thẻ chuẩn JCPDS 06-401. Điều này được giải thích do ảnh hưởng của các hạt xúc tác Au hoặc sự pha trộn nhỏ giữa các pha  $c\text{-In}_2\text{O}_3$  và  $rh\text{-In}_2\text{O}_3$  trong tinh thể dây nano [23, 24]. Tuy nhiên vị trí các đỉnh nhiễu xạ thu được vẫn hoàn toàn phù hợp với các công bố trước đây và không làm ảnh hưởng nhiều đến chất lượng tinh thể dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  đã tổng hợp trên đế InP.

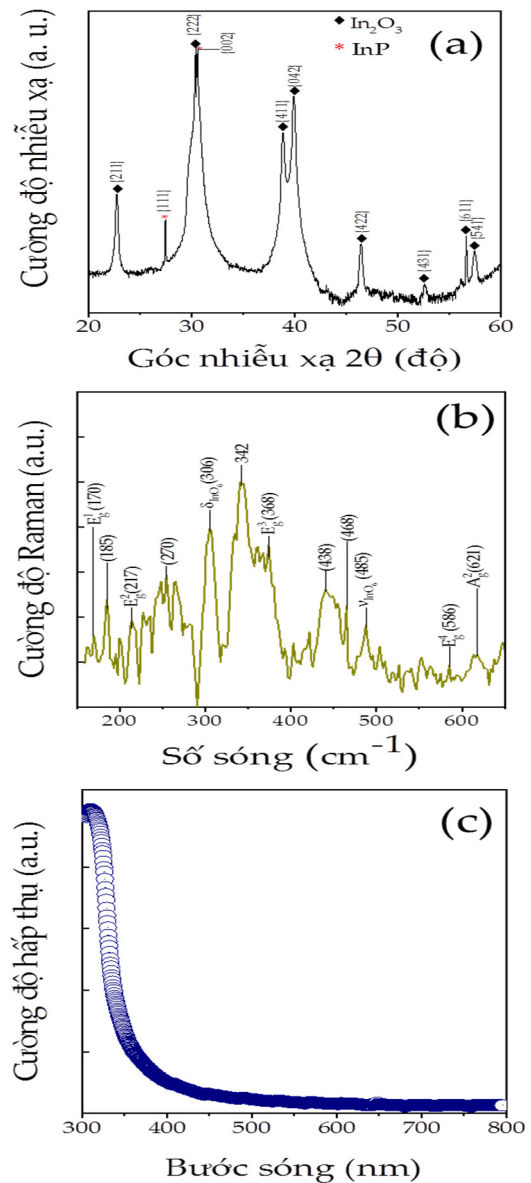
Hình 4b trình bày phổ tán xạ Raman của mẫu dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{InP}$  được biến tính tại nhiệt độ  $500^\circ\text{C}$ , thời gian 1 giờ (mẫu ID05). Theo tính toán phân tích lý thuyết, cấu trúc của  $\text{In}_2\text{O}_3$  thuộc nhóm không gian  $la\bar{3}/T_h^7$  bao gồm 48 mode dao động [23, 43, 44].

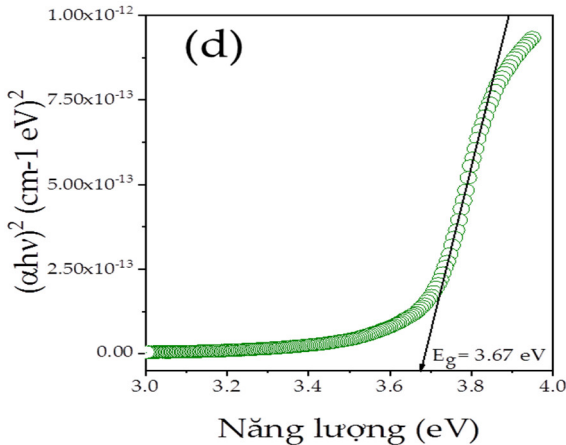
$$T_{\text{opt}} = 4E_g + 4A_g + 5A_u + 5E_u + 14T_g + 16T_u$$

Trong đó, các dao động  $A_g, E_g$  và  $T_g$  là các mode dao động Raman đối xứng hoạt động trong khi đó  $A_u, E_u$  và  $T_u$  là các mode Raman không (ít) hoạt động và dao động hồng ngoại. Từ phổ tán xạ Raman thu được tần số dao động tại  $170\text{cm}^{-1}, 217\text{cm}^{-1}, 368\text{cm}^{-1}, 586\text{cm}^{-1}$  và  $368\text{cm}^{-1}$  tương ứng với các mode Raman đối xứng  $4E_g, A_{2g}$  của tinh thể  $c\text{-In}_2\text{O}_3$  [10, 23, 43]. Trong khi đó các mode dao động tại vị trí  $185\text{cm}^{-1}, 270\text{cm}^{-1},$

$438\text{cm}^{-1}$  và  $468\text{cm}^{-1}$ , được cho là các mode Raman không (ít) hoạt động ( $A_u$ ) và dao động hồng ngoại ( $E_u$  và  $T_u$ ) của tinh thể  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Ngoài ra các dao động tại vị trí tần số 306 và 458 được cho là các mode dao động bị uốn cong ( $\delta_{\text{bending}}$ ) và kéo căng ( $\nu_{\text{stretching}}$ ) của mặt In-O-In của tinh thể octahedrons  $\text{InO}_6$ . Các mode dao động thu được từ phổ tán xạ Raman khẳng định tinh thể dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  được tổng hợp trên đế InP có chất lượng tốt, phù hợp với các công bố trước đây về tinh thể nano [10, 23, 43].

Hình 4c mô tả phổ hấp thụ của dây nano  $\text{In}_2\text{O}_3$  (mẫu ID05) trong dải bước sóng từ 300 - 800nm tại nhiệt độ phòng. Từ phổ hấp thụ cho chúng ta thấy năng lượng chuyển mức điện tử từ vùng hóa trị lên vùng dẫn khi hấp thụ bước sóng ánh sáng thích hợp thông qua biên vùng năng lượng của vật liệu, đó là bờ dốc trong vùng bước sóng ngắn từ 350 - 450nm. Khi ánh sáng kích thích có năng lượng nằm ngoài vùng hấp thụ sẽ không phù hợp để vật liệu hấp thụ hình thành chuyển mức điện tử, dẫn tới không xuất hiện các biên vùng chuyển tiếp năng lượng, thể hiện thông qua vùng bằng phẳng.





Hình 4. (a) Giản đồ nhiễu xạ XRD, (b) Phổ tán xạ Raman, (c) Phổ hấp thụ và (d) Tính toán năng lượng theo phương pháp Tauc's plot từ phổ hấp thụ của mẫu dây nano In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InP (mẫu ID05) được biến tính tại nhiệt độ T<sub>2</sub>= 500°C thời gian 1 giờ

Tính toán năng lượng vật liệu từ phổ hấp thụ (hình 4d) cung cấp thông tin độ rộng khe năng lượng thông qua độ dốc của vùng tuyến tính trên hoàn toàn phù hợp với các công bố trước đây về vật liệu nano In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2, 20, 21, 45-47]. Các điện tử trong vùng hóa trị sẽ hấp thụ năng lượng ánh sáng kích thích chiếu tới và chuyển mức lên vùng dẫn của vật liệu tạo ra bờ chuyển tiếp năng lượng, khoảng cách giữa đáy vùng dẫn và đỉnh vùng hóa trị gọi là độ rộng khe năng lượng. Độ rộng khe năng lượng vùng cấm E<sub>g</sub> lớn của dây nano In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chế tạo các vật liệu điện môi, hoặc các vật liệu lọc (filter) ánh sáng trong vùng tử ngoại trong các linh kiện nano.

**4. KẾT LUẬN**

Dây nano In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InP(100) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp VLS thông qua hai chu trình biến tính nhiệt và sự hỗ trợ của kim loại xúc tác Au. Dây nano tổng hợp mọc thẳng đứng trên đế tại nhiệt độ T<sub>2</sub> = 500°C, đường kính khoảng 30 - 70 nm, chiều dài từ vài chục nm đến vài trăm um phụ thuộc vào kích thước hạt nano Au ban đầu, thời gian biến tính T<sub>2</sub> và chân không. Dây nano In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thể hiện cấu trúc tinh thể lập phương tâm khối (bcc) với chất lượng tốt và thành phần không chứa tạp chất. Tính chất quang của vật liệu cũng thể hiện bờ hấp thụ rõ rệt trong vùng tử ngoại với độ rộng khe năng lượng vùng cấm (E<sub>g</sub>) khoảng 3,67eV. Từ kết quả nhận được chúng tôi hướng tới một cách tiếp cận mới, đa dạng về nguồn In giúp tổng hợp dây nano In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chất lượng tốt bằng phương pháp VLS, để chế tạo các linh kiện nano.

**THÔNG TIN TÀI TRỢ**

Bài báo này được thực hiện dưới sự tài trợ của Trường Đại học Duy Tân, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội.

**LỜI CẢM ƠN**

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn TS. Sang Jun Lee (Viện KRISS, Korea) đã hỗ trợ phiên đế InP và các trang thiết bị của Phòng thí nghiệm LAN, Trường Đại học Duy Tân thực hiện nghiên cứu này.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

[1]. Park K. S., Lee C. G., Hong H. S., Lee I. S., Kwon S. J., Park J. G., "Sn doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires for enhanced photocurrent generation for photoelectrodes," *Ceram. Int.*, 40 (8, Part A) 11727, 2014.

[2]. Ngo V. D., Nguyen T. D., Nguyen T. T., Kim E. T., Nguyen V. C., Raj M., Lee S. J., "Field-Effect Transistor Behavior of Synthesized In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InP (100) Nanowires via the Vapor-Liquid-Solid Method," *J. Electron. Mater.*, 50(1) 59, 2021.

[3]. Shao M., Chen H., Shen M., Chen W., "Synthesis and photocatalytic properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro/nanostructures with different morphologies," *Colloid Surf. A*, 529 503, 2017.

[4]. Shao D., Qin L., Sawyer S., "High Responsivity, Bandpass Near-UV Photodetector Fabricated From PVA-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles on a GaN Substrate," *IEEE Photonics J.*, 4(3) 715, 2012.

[5]. Imai H., Tominaga A., Hirashima H., Toki M., Aizawa M., "Ultraviolet-Laser-Induced Crystallization of Sol-Gel Derived Indium Oxide Films," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 13(1) 991, 1998.

[6]. Su M., Yang Z., Liao L., Zou X., Ho J. C., Wang J., Wang J., Hu W., Xiao X., Jiang C., Liu C., Guo T., "Side-Gated In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowire Ferroelectric FETs for High-Performance Nonvolatile Memory Applications," *Adv. Sci.*, 3(9) 1600078, 2016.

[7]. Chen L. C., Tien C. H., Liao W. C., "A phosphor-free white light-emitting diode using In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tb transparent conductive light converter," *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 44(16) 165101, 2011.

[8]. Li F., Jian J., Wu R., Li J., Sun Y., "Synthesis, electrochemical and gas sensing properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures with different morphologies," *J. Alloys Compd.*, 645 178, 2015.

[9]. Singh N., Yan C., Lee P. S., "Room temperature CO gas sensing using Zn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single nanowire field effect transistors," *Sens. Actuator B-Chem.*, 150(1) 19, 2010.

[10]. Shanmugasundaram A., Ramireddy B., Basak P., Manorama S. V., Srinath S., "Hierarchical In(OH)<sub>3</sub> as a Precursor to Mesoporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocubes: A Facile Synthesis Route, Mechanism of Self-Assembly, and Enhanced Sensing Response toward Hydrogen," *J. Phys. Chem. C*, 118(13) 6909, 2014.

[11]. Chen P. C., Shen G., Sukcharoenchoke S., Zhou C., "Flexible and transparent supercapacitor based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowire/carbon nanotube heterogeneous films," *Appl. Phys. Lett.*, 94(4), 2009.

[12]. Tuzluca F. N., Yesilbag Y. O., Ertugrul M., "Synthesis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures with different morphologies as potential supercapacitor electrode materials," *Appl. Surf. Sci.*, 427 956, 2018.

[13]. Meng M., Wang L., Li C., Xu K., Chen Y., Li J., Gan Z., Yuan H., Liu L., Li J., "Boosting charge separation on epitaxial In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> octahedron-nanowire crystal facet-based homojunctions for robust photoelectrochemical water splitting," *Appl. Catal. B-Environ.*, 321 122071, 2023.

[14]. Xu H., Chen S., Wang K., Wang X., "Enhancing the PEC water splitting performance of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods by a wet chemical reduction," *Int. J. Hydrog. Energy*, 47(90) 38219, 2022.

[15]. Li H., Xu W., Qu Y., Wang M., Liu G., Qiao G., "Enhanced photoelectrochemical performance of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocubes with oxygen vacancies via hydrogenation," *Inorg. Chem. Commun.*, 102 70, 2019.

[16]. Ngo V. D., Nguyen T. D., Nguyen T. T., Kim E. T., Nguyen V. C., Raj M., Lee S. J., "Field-Effect Transistor Behavior of Synthesized In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InP (100) Nanowires via the Vapor-Liquid-Solid Method," *Journal of Electronic Materials*, 50(1) 59, 2021.

- [17]. Zhou B., Li Y., Bai J., Li X., Li F., Liu L., "Controlled synthesis of rh-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures with different morphologies for efficient photocatalytic degradation of oxytetracycline," *Appl. Surf. Sci.*, 464 115, 2019.
- [18]. Wu M., Wang C., Zhao Y., Xiao L., Zhang C., Yu X., Luo B., Hu B., Fan W., Shi W., "Hydrothermal synthesis of porous rh-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures with visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline," *Cryst. Eng. Comm.*, 17(11) 2336, 2015.
- [19]. Tseng T. T., Uan J. Y., Tseng W. J., "Synthesis, microstructure, and photocatalysis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow particles," *Ceram. Int.*, 37(6) 1775, 2011.
- [20]. Du J., Yang M., Nam Cha S., Rhen D., Kang M., Kang D. J., "Indium Hydroxide and Indium Oxide Nanospheres, Nanoflowers, Microcubes, and Nanorods: Synthesis and Optical Properties," *Cryst. Growth Des.*, 8(7) 2312, 2008.
- [21]. Weiher R. L., Ley R. P., "Optical Properties of Indium Oxide," *J. Appl. Phys.*, 37(1) 299, 2004.
- [22]. Shen G., Liang B., Wang X., Chen P. C., Zhou C., "Indium Oxide Nanospirals Made of Kinked Nanowires," *ACS Nano*, 5(3) 2155, 2011.
- [23]. Wang C. Y., Dai Y., Pezoldt J., Lu B., Kups T., Cimalla V., Ambacher O., "Phase Stabilization and Phonon Properties of Single Crystalline Rhombohedral Indium Oxide," *Cryst. Growth Des.*, 8(4) 1257, 2008.
- [24]. Wang C. Y., Cimalla V., Romanus H., Kups T., Ecke G., Stauden T., Ali M., Lebedev V., Pezoldt J., Ambacher O., "Phase selective growth and properties of rhombohedral and cubic indium oxide," *Appl. Phys. Lett.*, 89(1), 2006.
- [25]. Bhushan B., Dresselhaus M., Lin Y. M., Rabin O., Black M., Dresselhaus G., *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer Berlin Heidelberg, p. 99, 2004.
- [26]. Bharat Bhushan D. L., Scott R. Schricker, Wolfgang Sigmund, Stefan Zauscher, *Semiconducting nanowires & nanorods: synthesis, properties & applications, Handbook of nanotechnology*. Springer, New York, 2004.
- [27]. Tao X., Zhao Y., Sun L., Zhou S., "One-pot low temperature solvothermal synthesis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and InOOH nanostructures," *Mater. Chem. Phys.*, 149-150 275, 2015.
- [28]. Papageorgiou P., Zervos M., Othonos A., "An investigation into the conversion of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into InN nanowires," *Nanoscale Res. Lett.*, 6(1) 311, 2011.
- [29]. Kumar R. R., Rao K. N., Rajanna K., Phani A. R., "Self Catalytic Growth of Indium Oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanowires by Resistive Thermal Evaporation," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 14(7) 5485, 2014.
- [30]. Liu J., Huang S., He L., "Metal-catalyzed growth of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotowers using thermal evaporation and oxidation method," *J. Semicond.*, 36(12) 123007, 2015.
- [31]. Zhang J., Qing X., Jiang F., Dai Z., "A route to Ag-catalyzed growth of the semiconducting In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires," *Chem. Phys. Lett.*, 371(3) 311, 2003.
- [32]. Kasiviswanathan S., Rangarajan G., "Direct current magnetron sputtered In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films as tunnel barriers," *J. Appl. Phys.*, 75(5) 2572, 1994.
- [33]. Wang T., Chen F., Ji X., Zhang Q., "Novel Au-embedded In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowire: Synthesis and growth mechanism," *Superlattices Microstruct.*, 122 140, 2018.
- [34]. Nguyen T. D., Kim E. T., Dao K. A., "Ag nanoparticle catalyst based on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaAs semiconductor nanowire growth by VLS method," *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, 26(11) 8747, 2015.
- [35]. Nguyen T. D., Kim E. T., Kim J. O., Lee S. J., Hoang V. V., Dao K. A., "Formation of GeO<sub>2</sub> complex composed nanostructures by the vapor liquid solid method," *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, 28(13) 9338, 2017.
- [36]. Lee C. C., Wang C. Y., Matijasevic G., "Au-In bonding below the eutectic temperature," *IEEE Trans. Compon. Hybrids Manuf. Technol.*, 16(3) 311, 1993.
- [37]. Hanrath T., Korgel B. A., "Nucleation and Growth of Germanium Nanowires Seeded by Organic Monolayer-Coated Gold Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, 124(7) 1424, 2002.
- [38]. Wagner R. S., Ellis W. C., "Vapor-Liquid Mechanism of Single Crystal Growth," *Appl. Phys. Lett.*, 4(5) 89, 1964.
- [39]. Dao Khac A., Nguyen Xuan C., Pham Hong T., Hoang Van V., Phan Viet P., Phan Anh T., "On growth mechanisms and dynamic simulation of growth process based on the experimental results of nanowire growth by VLS method on semiconductor substrates," *J. Phys.-Conf. Ser.*, 187(1) 012052 (2009)
- [40]. Heyn C., Schnüll S., Jesson D. E., Hansen W., "Thermally controlled widening of droplet etched nanoholes," *Nanoscale Res. Lett.*, 9(1) 285, 2014.
- [41]. Zheng H., Wang J., Huang J. Y., Wang J., Mao S. X., "Void-assisted plasticity in Ag nanowires with a single twin structure," *Nanoscale*, 6(16) 9574, 2014.
- [42]. Hilska J., Chellu A., Hakkarainen T., "Nanohole Etching in AlGaSb with Gallium Droplets," *Cryst. Growth Des.*, 21(4) 1917, 2021.
- [43]. Kranert C., Schmidt-Grund R., Grundmann M., "Raman active phonon modes of cubic In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Phys. Status Solidi RRL*, 8(6) 554, 2014.
- [44]. White W. B., Keramidis V. G., "Vibrational spectra of oxides with the C-type rare earth oxide structure," *Spectrochim. Acta. A-M*, 28(3) 501, 1972.
- [45]. Arooj S., Xu T., Hou X., Wang Y., Tong J., Chu R., Liu B., "Green emission of indium oxide via hydrogen treatment," *RSC Adv.*, 8(21) 11828, 2018.
- [46]. Latha C. K., Raghassudha M., Aparna Y., M R., Ravinder D., K J., Veerasomaiah P., Shridhar D., "Effect of Capping Agent on the Morphology, Size and Optical Properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles," *Mater. Res.*, 20, 2017.
- [47]. Wang G., Park J., Wexler D., Park M. S., Ahn J. H., "Synthesis, Characterization, and Optical Properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Semiconductor Nanowires," *Inorg. Chem.*, 46(12) 4778, 2007.

---

#### AUTHORS INFORMATION

**Tran Huu Toan<sup>1</sup>, Nguyen Tien Dai<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup>Center for Post-Graduate Studies, Hanoi University of Industry, Vietnam

<sup>2</sup>Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Vietnam

<sup>3</sup>Faculty of Basic Science, Duy Tan University, Vietnam