

TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA CÁC HẠT NANO ZnS PHA TẠP Mn SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Mn-DOPED ZnS NANOPARTICLES

Nguyễn Thành Phương¹, Lâm Quang Vinh², Vũ Thị Bích³

¹Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Tp. Hồ Chí Minh

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Tp. Hồ Chí Minh

³Viện Vật lý – Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam

Ngày tòa soạn nhận bài 18/8/2015, ngày phản biện đánh giá 20/11/2015, ngày chấp nhận đăng 25/11/2015

TÓM TẮT

Các hạt nano ZnS không pha tạp và pha tạp Mn ($ZnS:Mn^{2+}$) được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học tại nhiệt độ phòng, sử dụng PVA (polyvinyl alcohol) như là một chất bao bề mặt. Cấu trúc và tính chất quang của các hạt nano $ZnS:Mn^{2+}$ sau khi tổng hợp sẽ được khảo sát thông qua các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), ảnh SEM (FE-SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) và phổ quang phát quang (PL). Phân tích XRD cho thấy các hạt nano $ZnS:Mn^{2+}$ có cấu trúc lập phương với kích thước tinh thể trung bình khoảng 2.2 nm. Phân tích phổ PL cho thấy các đỉnh phát xạ tại 436 nm của vật liệu ZnS và tại 600 nm là do các ion Mn^{2+} pha tạp vào mạng tinh thể ZnS và thay thế các nguyên tử Zn. Từ các kết quả tổng hợp trên cho thấy các hạt nano $ZnS:Mn^{2+}$ là vật liệu có tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực như mực in bảo mật, các diode phát sáng (LED), cũng như các màn hình dẻo phát sáng.

Từ khóa: Các hạt nano ZnS, tinh thể nano pha tạp Mn, mực in bảo mật

ABSTRACT

Nano-particles of without and with manganese doping zinc sulfide ($ZnS:Mn^{2+}$) with PVA (polyvinyl alcohol) as stabilizer were synthesized by chemical precipitation method at room temperature. The structural and optical properties of the $ZnS:Mn$ nano-particles were characterized by X-Ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and photoluminescence (PL). XRD analysis showed the formation of cubic $ZnS:Mn^{2+}$ particles with an average size of 2.2 nm. The PL analysis revealed the variation of emission peaks from 436 nm to 600 nm with Mn^{2+} doping, which suggested the effective energy transfer from the host ZnS material to the dopant Mn^{2+} ion. The results indicated that $ZnS:Mn^{2+}$ can be used in the printing ink of security documents and labels, light – emitting diodes (LEDs), and also in novel flexible photoluminescent display screen.

Key Words: ZnS nanoparticles, Manganese doped zinc sulfide

1. GIỚI THIỆU

Các tinh thể bán dẫn hay còn gọi là các chấm lượng tử đã thu hút nhiều nhóm nghiên cứu trong những năm gần đây do các tính chất quang độc đáo và các ứng dụng tiềm năng của chúng trong các lĩnh vực như pin mặt trời, màn hình phẳng phát sáng, cảm biến, mực in bảo mật, quang xúc tác [1,3,5]. Hầu hết các chấm lượng tử được khảo sát là những vật liệu có chứa gốc Cd như CdS, CdSe, CdTe.

Tuy nhiên, những chấm lượng tử này không phù hợp với ứng dụng điều chế mực in phát quang cũng như các ứng dụng liên quan đến sức khỏe con người do độ độc hại của Cd [1]. Vì thế, nhiều nhóm nghiên cứu đã đưa ra các phương pháp thực nghiệm để tổng hợp các chấm lượng tử không chứa các ion kim loại nặng như Cd.

Một trong số các vật liệu đó là ZnS, các chấm lượng tử ZnS là các hạt nano bán dẫn thuộc nhóm II – VI có năng lượng vùng cấm rộng (khoảng 3,6 eV), có trạng thái bẫy phát xạ đặc trưng trong khoảng 400 – 500 nm và đặc biệt phù hợp làm vật liệu chủ để pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp như Ag^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} ,... [3]. Trong trường hợp ZnS pha tạp ion kim loại Mn^{2+} , các ion Mn^{2+} hợp nhất với các tinh thể ZnS và hoạt động như các tâm phát quang. Phát xạ màu cam được quan sát thấy tại bước sóng khoảng 600 nm do sự dịch chuyển từ trạng thái ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ của ion Mn^{2+} trên các vị trí của Zn^{2+} , tại đó các ion Mn^{2+} được phối trí tứ diện bởi ion các ion S^{2-} [4].

Trong bài báo này, các chấm lượng tử ZnS pha tạp ion Mn^{2+} được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa, sử dụng PVA (Polyvinyl Alcohol) như là chất bao bề mặt, và các hạt nano sau khi tổng hợp sẽ được khảo sát cấu trúc và các tính chất quang.

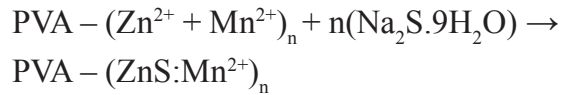
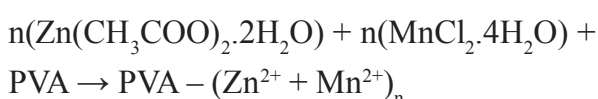
2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP

2.1. Vật liệu

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm Zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98%), Manganese (II) chloride tetrahydrate ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98%), Sodium sulfide nonahydrate ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%), keo PVA (Polyvinyl Alcohol), nước cất.

2.2. Phương pháp tổng hợp

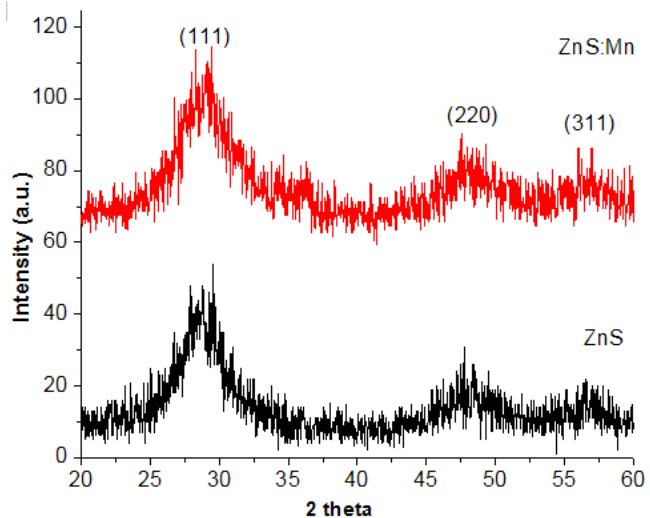
Các chấm lượng tử ZnS pha tạp ion Mn^{2+} được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa trong môi trường nước, sử dụng PVA như là một chất bao. Cụ thể, dung dịch thứ nhất gồm 5.92 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol Zn:Mn thay đổi từ 0 đến 0.55) được hòa tan trong 100 ml nước cất và dung dịch keo PVA. Dung dịch thứ hai gồm 1,55 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong 20 ml nước cất được phun nhanh vào dung dịch thứ nhất, kết tủa trắng được hình thành ngay lập tức. Phản ứng xảy ra theo cơ chế sau:



Kết tủa được tách ra, rửa sạch với nước cất và ethanol, sấy khô ở 100°C trong 4 giờ. Bột mịn màu trắng thu được sau khi sấy sẽ được khảo sát cấu trúc, hình thái và tính chất quang.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Khảo sát phổ nhiễu xạ tia X (XRD)



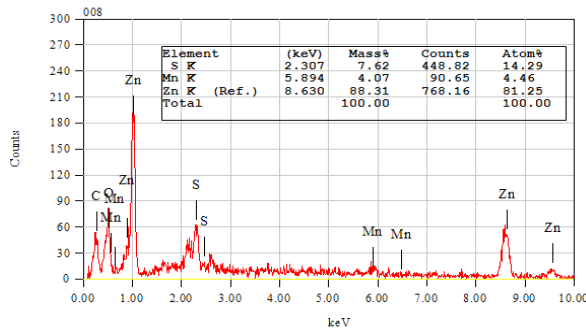
Hình 1. Phổ XRD của các hạt nano ZnS và ZnS pha tạp Mn

Cấu trúc tinh thể của các hạt nano ZnS và ZnS:Mn được xác định thông qua phổ XRD (Hình 1). Ba đỉnh nhiễu xạ chính tại các vị trí 28.75° , 47.77° và 56.8° tương ứng với các họ mặt mạng (111), (220) và (311) của cấu trúc lập phương. Sự mở rộng các đỉnh phổ XRD là bản chất của các tinh thể nano [1,2,5]. Bên cạnh đó, phổ XRD cũng cho thấy không xuất hiện các đỉnh phổ của pha tạp chất, điều này chứng tỏ rằng lượng ion Mn^{2+} pha tạp không ảnh hưởng đến pha tinh thể của vật liệu nền ZnS. Kích thước trung bình của tinh thể nano ZnS pha tạp Mn khoảng 2.2 nm, tính theo

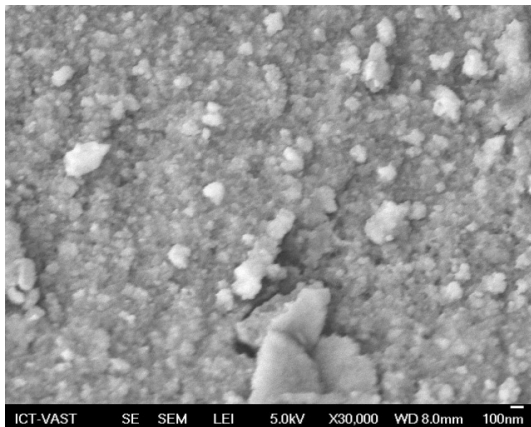
công thức Debye-Cherrer:
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

với D là đường kính trung bình của tinh thể, λ bước sóng của tia X (1.5406 Å), β độ bán rộng đỉnh nhiễu xạ và θ góc nhiễu xạ Bragg.

3.2. Khảo sát ảnh SEM và phổ EDX



(a)



(b)

Hình 2. (a) Phổ EDX và (b) Ảnh FE-SEM của các hạt nano ZnS:Mn

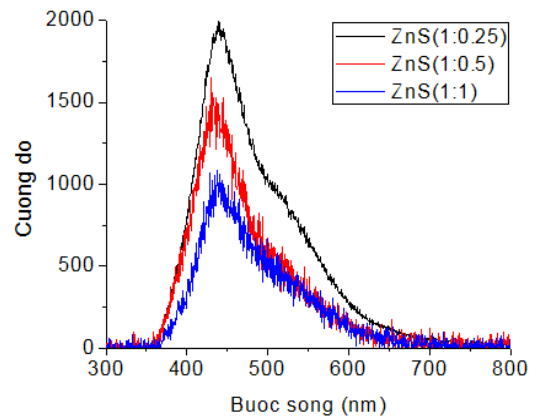
Hình 2(a) là phổ phân tán năng lượng tia X (EDX) của mẫu ZnS:Mn²⁺, từ phổ EDX cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố Zn, S, Mn trong mẫu, điều này chứng tỏ các ion Mn²⁺ pha tạp hiện diện trong pha tinh thể của vật liệu nền ZnS. Bên cạnh đó còn có sự hiện diện của các nguyên tố C, O có thể là do các thành phần của chất bao PVA. Ảnh FE-SEM của các hạt nano ZnS:Mn²⁺ được thấy như hình 2b, các hạt có bề mặt xốp và gồ ghề do được thụ động bởi chất bao PVA, vì lý do này nên rất khó xác định được kích thước hạt của mẫu.

3.3. Khảo sát phổ PL

3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ Zn/S lên cường độ phổ PL

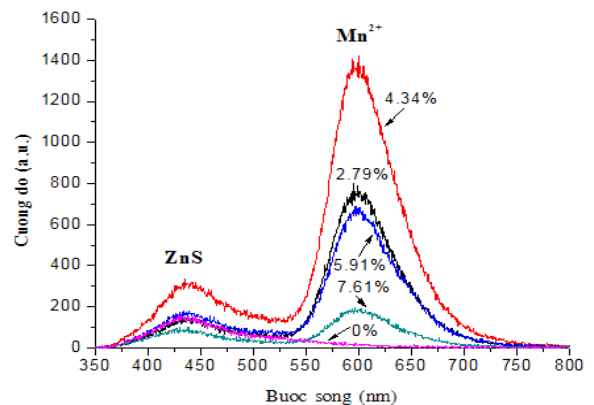
Các hạt nano ZnS và ZnS:Mn²⁺ sẽ được khảo sát phổ quang phát quang (PL) dưới nguồn laser kích thích có bước sóng 325 nm nhằm nghiên cứu tính chất quang và các khuyết tật của chúng. Phổ PL của các chấm lượng tử ZnS tổng hợp với các tỷ lệ mol Zn/S khác nhau được thấy như hình 3. Tỷ lệ mol

Zn/S tăng từ 1: 0.25, 1:0.5 và 1:1, cường độ phổ PL giảm tương ứng. Đỉnh phát xạ của ZnS khoảng 436 nm, đỉnh này xuất hiện do sự tái hợp của các electron tại mức donor khuyết S với bẫy lỗ trống tại mức acceptor khuyết Zn [6,7]. Cường độ phổ PL cao nhất ứng với tỷ lệ mol Zn/S = 1:0.25, khi tỷ lệ S tăng dẫn đến nhiều nguyên tử S nằm trên bề mặt các chấm lượng tử ZnS, chúng sẽ bị oxi hóa và kết quả là dập tắt phổ PL [8]. Ngoài ra, sự mở rộng phổ của tất cả các mẫu về phía bước sóng hơn 500 nm là đặc trưng của các trạng thái khuyết S trong mạng tinh thể ZnS [7]. Vậy trong phần này chúng tôi đã tìm được tỷ lệ Zn/S tối ưu là 1:0.25, tỷ lệ này sẽ được chọn để khảo sát ảnh hưởng của lượng Mn²⁺ pha tạp đến cường độ phổ PL trong phần 3.3.2.



Hình 3. Phổ PL tại bước sóng kích thích 325 nm của các hạt nano ZnS được tổng hợp với các tỷ lệ Zn/S khác nhau

3.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Mn pha tạp lên cường độ phổ PL



Hình 4. Phổ PL tại bước sóng kích thích 325 nm của các hạt nano ZnS:Mn²⁺ với các tỷ lệ Mn²⁺ khác nhau

Hình 4 cho thấy phổ phát quang tại nhiệt độ phòng của các tinh thể nano ZnS:Mn²⁺ với nồng độ pha tạp Mn²⁺ khác nhau (0, 2.79, 4.34, 5.91 và 7.61%). Các mẫu ZnS:Mn²⁺ có hai đỉnh phổ phát xạ PL tại hai vùng bước sóng khác nhau. Đỉnh phát xạ thứ nhất tại bước sóng khoảng 436 nm là của vật liệu nền ZnS như đã giải thích ở phần 3.3.1. Đỉnh phát xạ thứ hai tại 600 nm được đặc trưng bởi sự dịch chuyển ⁴T₁ - ⁶A₁ của ion Mn²⁺ trong vật liệu nền ZnS [6,7], khi tăng nồng độ Mn²⁺ từ 2.79 - 7.61%, cường độ phổ PL của Mn²⁺ (⁴T₁ - ⁶A₁) cũng tăng dần và đạt giá trị lớn nhất tại nồng độ pha tạp 4.34%. Tuy nhiên, khi tỷ lệ nồng độ pha tạp cao hơn thì cường độ phát quang giảm, nguyên nhân là do khi tiếp tục tăng nồng độ Mn²⁺ sẽ tạo ra một lượng lớn các tâm phát xạ Mn²⁺ trên tinh thể và sự tương tác của cặp Mn²⁺ - Mn²⁺ làm gia tăng quá trình phân hủy không phát xạ của Mn²⁺ ở trạng thái

kích thích, dẫn đến giảm cường độ phát xạ của Mn²⁺ [8]. Ngoài ra, khi nồng độ Mn²⁺ pha tạp tăng, nhiều ion Mn²⁺ đi vào tinh thể mạng chủ ZnS và làm không gian chứa các ion trở nên nhỏ hơn dẫn đến sự gia tăng trường tinh thể và năng lượng dịch chuyển giữa các mức ⁴T₁ - ⁶A₁ của Mn²⁺ giảm, gây ra sự dịch chuyển đỏ của phổ PL [7,8,9].

4. KẾT LUẬN

Các hạt nano ZnS:Mn²⁺ được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa trong dung môi nước, sử dụng PVA như là chất bao bề mặt. Các hạt nano ZnS:Mn²⁺ có cấu trúc lập phương. Sau khi pha tạp Mn²⁺, đỉnh phổ phát xạ của các ion Mn²⁺ tại 600 nm tăng dần và đạt giá trị cao nhất tại nồng độ Mn pha tạp là 4.34%. Từ các kết quả phân tích trên cho thấy, các hạt nano ZnS:Mn²⁺ có tiềm năng ứng dụng trong điều chế mực in bảo mật và các màn hình quang điện.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Rui Zhang, Yingbo Liu, Shuqing Sun (2013), *Facile synthesis of water-soluble ZnS quantum dots with strong luminescent emission and biocompatibility*, Applied Surface Science 282 p. 960– 964.
- [2] Song Wei Lu, Burtrand I. Lee, Zhong Lin Wang, Wusheng Tong, Brent K. Wagner, Wounjhang Park, Christopher J. Summers (2001), *Synthesis and photoluminescence enhancement of Mn²⁺-doped ZnS nanocrystals*, Journal of Luminescence 92, p. 73-78.
- [3] Arup Kanti Kole, Chandra Sekhar Tiwary, Pathik Kumbhakar (2014), *Effect of thermal annealing on dual photoluminescence emission characteristics of chemically synthesized uncapped Mn²⁺ doped ZnS quantum dots*, Journal of Luminescence 155, p. 359–367.
- [4] Malgorzata Gieszka, Marek Murias, Lavinia Balan, Ghouti Medjahdi, Jaroslaw Korczynski, Michal Moritzb, Janina Lulek, Raphaël Schneider (2011), *Folic acid-conjugated core/shell ZnS:Mn/ZnS quantum dots as targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells*, Acta Biomaterialia 7, p. 1327–1338.
- [5] Oleksii Kolmykov, Joël Coulon, Jacques Lalevée, Halima Alem, Ghouti Medjahdi, Raphaël Schneider (2014), *Aqueous synthesis of highly luminescent glutathione-capped Mn²⁺ -doped ZnS quantum dots*, Materials Science and Engineering C 44, p. 17–23.
- [6] G. Murugadoss, B. Rajamannan, V. Ramasamy (2010), *Synthesis and photoluminescence study of PVA-capped ZnS:Mn²⁺ nanoparticles*, Vol. 5, No 2, p. 339 – 345.
- [7] R.M. Krsmanović Whiffena, D.J. Jovanović, Ž. Antić, B. Bártová, D. Milivojević, M.D. Dramićanin, M.G. Brik (2014), *Structural, optical and crystalfield analyses of undoped and Mn²⁺ -doped ZnS nanoparticles synthesized via reverse micelle route*, Journal of Luminescence 146, p. 133–140.

- [8] Chunyan Zhou, Jiahui Song, Liya Zhou, Liping Zhong, Jiaxian Liu, Yaya Qi (2015), *Greener synthesis and optimization of highly photoluminescence Mn²⁺ -doped ZnS quantum dots*, Journal of Luminescence 158, p. 176–180.
- [9] Yongbo Wang, Xuhua Liang, Xuan Maa, Yahong Hua, Xiaoyun Hub, Xinghua Li, Jun Fan (2014), *Simple and greener synthesis of highly photoluminescence Mn²⁺ -doped ZnS quantum dots and its surface passivation mechanism*, Applied Surface Science 316, p. 54–61.