

TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO ZnS: Cu, ZnS: Mn TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỦA

Đến Tòa soạn 9-6-2009

ĐINH XUÂN LỘC, NGUYỄN VŨ, ĐỖ HÙNG MẠNH

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

ABSTRACT

Mn and Cu doped ZnS nanocrystals were prepared by co-precipitation method in PVA and PMMA. Morphology and structure of materials were studied by FESEM and XRD. Luminescent spectra under different excitation wavelengths of 325 nm, 370 nm were investigated. Influence of activator concentration in ZnS:Cu were studied. Application potential in labeling will be discussed.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

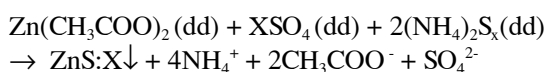
Vật liệu nano phát quang nhóm A_2B_6 như ZnO, ZnS được quan tâm nhiều trong các vật liệu và linh kiện quang và điện huỳnh quang. Đặc biệt ZnS có thể phát xạ xanh lá cây với ZnS:Cu, Al, xanh da trời với ZnS:Ag, Cl, vàng da cam với ZnS:Mn, do đó chúng có vai trò rất quan trọng trong ứng dụng, nhất là cho các ống catốt. Khi ZnS pha các chất kích hoạt nhóm Ib, IIb (Cu, Ag) và IIIb (Al, Ga, In) hoặc đồng kích hoạt VIIIb (Cl, Br, I) chúng có thể phân thành 5 loại vật liệu phụ thuộc tỷ lệ nồng độ kích hoạt, đồng kích hoạt và có các màu thay đổi: đỏ, xanh lá cây, xanh da trời [1]. Phổ kích thích của năm loại huỳnh quang của ZnS bao gồm hai dải: 325 - 340 nm tương ứng với hấp thụ bề và dải thứ hai 360 - 400 nm, đặc trưng cho các tâm huỳnh quang gọi là dải kích thích đặc trưng. Vì vậy huỳnh quang của hợp chất ZnS rất phong phú và đa dạng. Các hội nghị quốc tế về vật liệu A_2B_6 gần đây (Hoa Kỳ 2003, Ba Lan 2005, Hàn Quốc 2007) đã trình bày những kết quả nghiên cứu mới nhất và những ứng dụng thiết thực nhất của các loại vật liệu phát quang đặc trưng này như các tinh thể quang tử, các chấm lượng tử, giếng lượng tử, các vật liệu nano.

Hệ thống vật liệu này được lựa chọn vì

không độc với cơ thể con người nhưng chúng lại có thể huỳnh quang tốt và rất đặc trưng: nano tinh thể ZnS:Mn phát quang vùng 420 nm, 480 nm và 590 nm, nano tinh thể ZnS:Cu phát 3 vùng: lục 420 nm, xanh lá cây 485 - 525 nm và đỏ cam 570 - 600 nm, dây nano ZnS phát vùng 450 nm và 520 nm. Dây nano ZnS:Cu phát vùng 517 nm, 627 nm và 686 nm, dây nano ZnS:Ag ngoài phát xạ 510 nm còn có các phát xạ 635 nm và 689 nm. Nano tinh thể ZnS pha ion Tb^{3+} phát quang vùng 545 nm (xanh lá cây) và ion Eu^{3+} phát quang vùng 612 nm (đỏ). Các hệ thống tem nhãn được nghiên cứu trong công nghệ in đặc biệt phát triển ở một số nước như Hoa Kỳ, Anh Quốc, CHLB Đức và Nhật Bản. Các mực phát quang được dùng để in tem nhãn ở Anh Quốc thường dùng hệ thống kích thích sóng ngắn dưới 300 nm của đèn tử ngoại. Ở nước Đức, bước sóng dài hơn (365 nm) như nguồn kích thích cho các mực in màu vàng thường được sử dụng. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả tổng hợp vật liệu ZnS pha tạp ion kim loại Cu^{2+} , Mn^{2+} bằng phương pháp hóa học đồng kết tủa trong môi trường PVA, nghiên cứu cấu trúc và phổ huỳnh quang của vật liệu nhằm ứng dụng trong chế tạo tem nhãn phát quang.

II - THỰC NGHIỆM

Để các hạt nano tạo thành phân bố đều trong môi trường chế tạo, chúng tôi đã tiến hành tổng hợp như sau: Lượng $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ và $(NH_4)_2S_x$ (Hoặc Na_2S) đã được tính theo tỷ lệ mol phản ứng. Lượng muối Mangan sunphat (hoặc muối axetat) được tính theo phần trăm pha tạp. Muối này được hoà tan trong nước khử ion cùng với kẽm axetat. Sau đó dung dịch muối này được đưa vào dung dịch PVA (Polyvinylancol) hoặc PMMA (Polymetylmetylacrylat) theo tỷ lệ: Muối/PVA (PMMA) = 1/3 bằng cách vừa khuấy vừa nhỏ từng giọt vào. Khuấy trộn trong khoảng 1 giờ sau đó lại vừa khuấy vừa nhỏ từng giọt dung dịch $(NH_4)_2S_x$ hoặc Na_2S vào, tiếp tục khuấy thêm khoảng 1 giờ nữa. Sau phản ứng, sản phẩm được rửa nhiều lần với nước nóng và cồn, sau đó được sấy trong chân không ở $70 - 80^\circ C$ trong 2 - 3 giờ và cuối cùng được ủ trong khí trơ ở $700 - 800^\circ C$ để khử hết keo. Phản ứng tổng hợp $ZnS:X$ ($X = Mn, Cu$) theo phương pháp đồng kết tủa được thực hiện như sau:

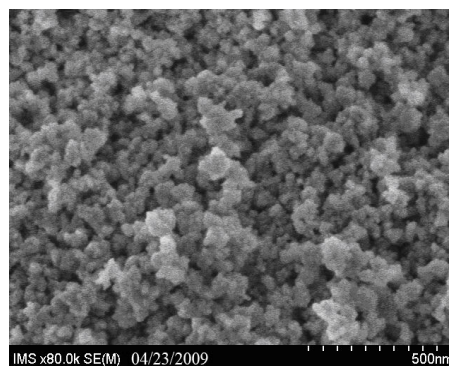


III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

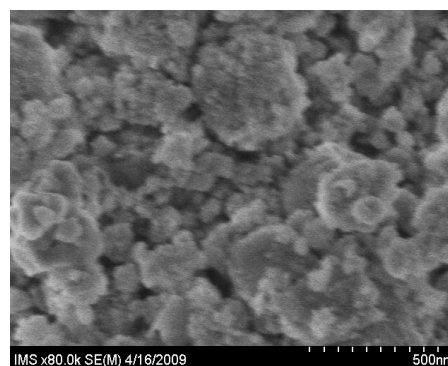
Hình 1a và 1b là ảnh FESEM của $ZnS:Mn$ 0,025% và của $ZnS:Cu$ sấy trong buồng chân không ở nhiệt độ $80^\circ C$ và ủ trong chân không ở $700^\circ C$ thời gian 30 phút. Các ảnh FESEM cho thấy: mẫu có độ hạt khá nhỏ và tương đối đồng đều, có kích thước là vài chục nanomet (ở đây vào khoảng 20 - 50 nm). Điều này chứng chứng tỏ vật liệu PVA có khả năng làm chất khống chế kích thước, tạo hạt cho vật liệu là khá tốt. Chúng tôi bước đầu chọn nồng độ pha tạp 0,025% Mn vào ZnS vì theo nhóm Bhargava [2] cho biết chỉ cần một lượng rất nhỏ % Mn^{2+} pha tạp vào ZnS , vật liệu này ở dạng nano đã có thể phát huỳnh quang khá mạnh.

Trên ảnh FESEM cho thấy, các hạt nano vẫn còn kết đám mà chưa tạo thành các hạt riêng rẽ, nguyên nhân có thể do việc chọn thời gian và nhiệt độ khử keo chưa đủ nên sự khử keo chưa xảy ra hoàn toàn. Tuy nhiên, kết quả thử nghiệm trong việc in bảo mật cũng cho thấy rằng khi sử

dụng vật liệu nano $ZnS:Mn$ này vào in bảo mật khi vật liệu vẫn còn lẫn một lượng keo nhất định, ta có thể đem dùng $ZnS:Mn$ kết tủa trong PVA được ngay mà không cần qua giai đoạn khử keo nữa. Hình 2a và 2b trình bày giản đồ XRD của các mẫu $ZnS:Mn$, $ZnS:Cu$ trên nền PVA. Giản đồ XRD cho thấy rất rõ nét các pic được hình thành tại các vị trí 2θ bằng $28,6^\circ$; $47,8^\circ$ và $56,7^\circ$ tương ứng với các đỉnh đặc trưng (111), (220) và (311) của tinh thể ZnS . Qua giản đồ, ta có nhận xét các ion pha tạp Mn, Cu đã khuếch tán vào mạng tinh thể của ZnS , và ZnS có cấu trúc mạng là cấu trúc lục giác, độ bán rộng của phổ trên giản đồ khá lớn với đỉnh phổ nhọn chứng tỏ mẫu có kích thước là khá nhỏ. Và có thể kết luận rằng mẫu đã hình thành cấu trúc đặc trưng của vật liệu.



Hình 1a: FESEM của $ZnS:Mn$



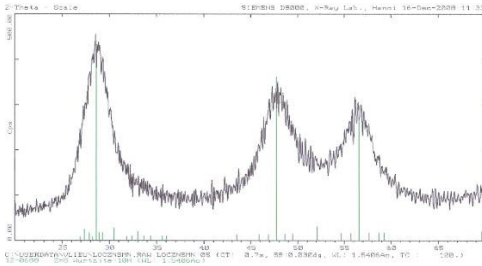
Hình 1b: FESEM $ZnS:Cu$

Hình 3 là phổ huỳnh quang của mẫu $ZnS:Mn$ với nồng độ Mn là $2,5 \cdot 10^{-2}(\%)$ được

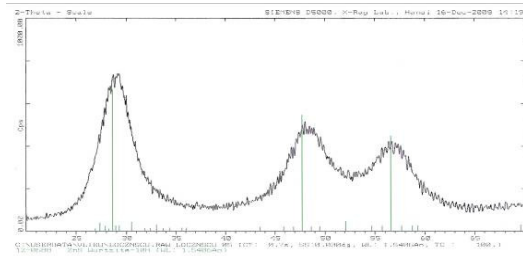
kích thích bằng laser He-Cd có bước sóng 325 nm. Phổ huỳnh quang của tinh thể ZnS:Mn đã phát khá mạnh ở vùng ánh sáng có màu vàng da cam với đỉnh là 593 nm đặc trưng của ion pha tạp Mn^{2+} . Như vậy, chỉ với một lượng nhỏ % pha tạp vào mạng ZnS, ion Mn^{2+} đã cho thấy khả năng kích hoạt của nó là rất lớn. Nguồn gốc của bức xạ màu da cam được giải thích là do sự chuyển dịch của điện tử từ mức ${}^4T_1({}^4G)$ sang mức ${}^6A_1({}^6S)$ (trong trường tinh thể của mạng lập phương) của ion Mn^{2+} . Do Mn^{2+} và Zn^{2+} có bán kính khác nhau ($r_{Zn^{2+}} = 74$ pm, $r_{Mn^{2+}} = 67$ pm, $r_S^{2-} = 184$ pm) nên khi ion Mn^{2+} đi vào mạng tinh thể chủ ZnS sẽ làm mạng tinh thể bị biến dạng, đồng thời các trạng thái electron ở lớp d của ion Mn^{2+} tương tác rất mạnh với các trạng thái electron s-p của tinh thể nano ZnS, làm ảnh hưởng đến cấu trúc năng lượng của ZnS. Cụ thể

là dẫn đến sự tách các mức năng lượng của ion Mn^{2+} trong trường tinh thể lập phương. Theo các nhóm nghiên cứu [4, 6, 7], nếu các ion Mn^{2+} được phân tán vào bên trong tinh thể ZnS thì phổ huỳnh quang của mẫu có dải phát xạ màu da cam vùng 590 nm, còn nếu các ion Mn^{2+} phân tán bên ngoài mạng tinh thể ZnS thì không thu được dải phát xạ da cam mà thu được dải phát xạ ở 350 nm. Như vậy, trong mẫu ZnS:Mn chúng tôi chế tạo được, các ion Mn^{2+} đã khuếch tán vào trong mạng tinh thể của bán dẫn chủ ZnS. Trong phổ huỳnh quang, ta cũng thấy có một đỉnh nhỏ ở vùng bước sóng 510 nm và được bàn luận là ảnh hưởng của nền PVA.

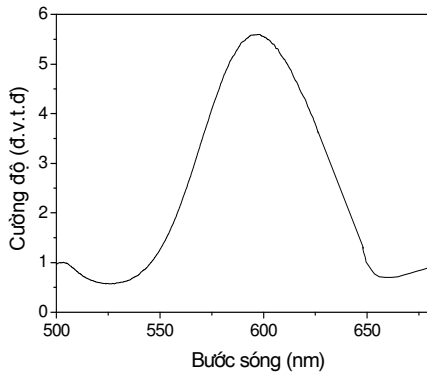
Ảnh hưởng của hàm lượng pha tạp Cu^{2+} lên phổ huỳnh quang của tinh thể ZnS cũng đã được khảo sát bằng cách tăng dần nồng độ Cu^{2+} pha tạp vào mạng tinh thể ZnS.



Hình 2a: Giải đồ XRD của mẫu ZnS:Mn



Hình 2b: Giải đồ XRD của mẫu ZnS:Cu

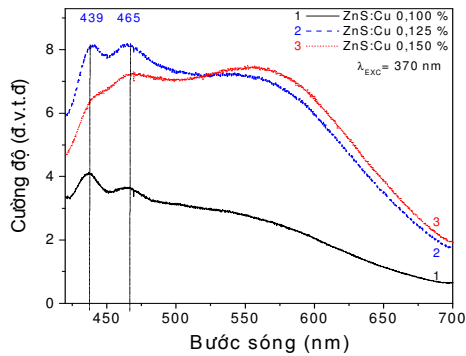


Hình 3: Phổ huỳnh quang của bột nano ZnS:Mn nồng độ 0,025% ủ chân không, kích thích laser: 325 nm

0,15 % Cu^{2+} , ủ chân không, và được kích thích bằng LED ở bước sóng 370 nm.

Kết quả cho thấy cường độ huỳnh quang mạnh nhất khi nồng độ Cu^{2+} pha tạp 0,125% và có 2 đỉnh là 439 nm và 465 nm. Với nồng độ Cu^{2+} pha tạp 0,15% thì có đỉnh mạnh nhất ở khoảng 556 nm. Hình 5 cho thấy phổ huỳnh quang của mẫu ZnS:Cu khi được ủ trong Argon ở nhiệt độ 800°C, vùng phát quang có một đám rộng với cường độ lớn, màu xanh lá cây ở khoảng 523 nm đặc trưng cho tâm Cu^{2+} khi được kích thích bằng nguồn tử ngoại có bước sóng ở 365 nm. Các mẫu bột ZnS:X đang được chúng tôi nghiên cứu ứng dụng trong chế tạo tem nhãn phát quang. Đặc biệt mẫu ZnS:Cu ($2 \cdot 10^{-4}$) phát màu xanh lá cây ở 536 nm, phát mạnh dưới kích thích đèn tử ngoại thương mại (đèn thường dùng để kiểm tra tiền thật, tiền giả).

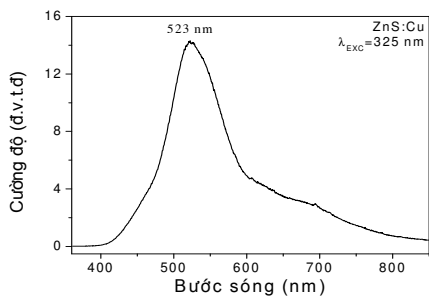
Hình 4 là phổ huỳnh quang của bột nano ZnS:Cu với các mẫu có nồng độ 0,1; 0,125 và



Hình 4: Phổ huỳnh quang của bột nano ZnS:Cu có nồng độ 0,100; 0,125 và 0,150% ủ trong chân không, kích thích bằng LED: 370 nm

Hình 6 cho thấy phổ huỳnh quang của mẫu ZnS:Cu thương mại và ZnS:Cu trong kẹp chì của cơ quan Hải quan khi được kích thích ở bước sóng 325 nm, chúng ta thấy so với phổ của mẫu ZnS:Cu chế tạo được (hình 5) là tương tự như nhau.

Hình 7 là ảnh đối chiếu giữa mẫu ZnS:Cu chế tạo được có mẫu xanh lá cây, so sánh với vùng đánh dấu huỳnh quang của tờ tiền polyme có mệnh giá 50.000VNĐ. Mẫu có cường độ phát quang tương đương khi chỉ cần sử dụng lượng nhỏ bột ZnS:Cu.

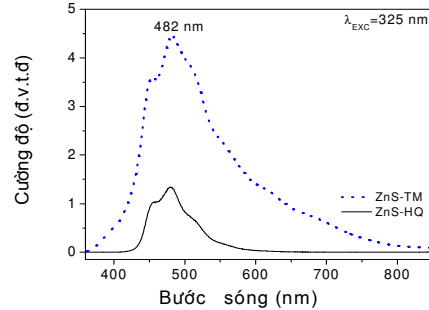


Hình 5: Phổ huỳnh quang của ZnS:Cu kích thích 365 nm

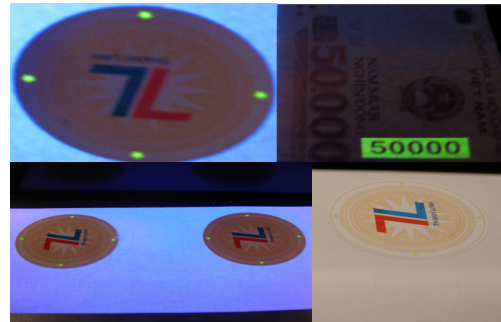
KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tổng hợp được các mẫu nano ZnS:Cu, ZnS:Mn bằng phương pháp hóa học đồng kết tủa trong môi trường keo PVA và

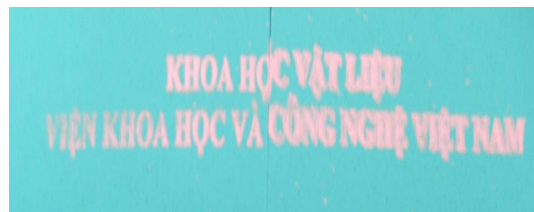
PMMA. ảnh hưởng của nồng độ Cu pha tạp đến phổ huỳnh quang của ZnS đã được khảo sát. Các ion pha tạp đã khuếch tán vào mạng tinh thể wurtzite của ZnS. Đã chế tạo thành công mẫu ZnS:Cu tương tự mẫu ZnS:Cu thương mại và bước đầu có kết quả tốt trong việc in tem nhãn bảo mật.



Hình 6: Phổ huỳnh quang của ZnS:Cu thương mại và ZnS:Cu pha vào kẹp chì hải quan



Hình 7: Các mẫu tem nhãn dùng bột phát quang ZnS:Cu so sánh với mẫu tiền polyme 50.000 VND



Hình 8: Mẫu bột phát quang ZnS:Mn in trên giấy in danh thiếp được kích thích bằng đèn soi tiền 365 nm

Lời cảm ơn: Công trình được hỗ trợ kinh phí từ đề tài nghiên cứu Khoa học Công nghệ cấp Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Cảm ơn GS Viện sĩ Nguyễn Văn Hiệu Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam và cơ sở in Đu Đăng Lưu đã nhiệt tình giúp đỡ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ageeth A. Bol and Andries Meijerink. J. Phys. Chem. B, 105 (42), 10197 - 10202 (2001).
2. R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, and A. Nurmikko. Phys. Rev. Lett., 72, 416 (1994).
3. Hua Yang, Jingzhe Zhao, Lizhu Song, Lianchun Shen, Zichen Wang, Li Wang, Dong Zhang. Materials Letters, 57, 2287 - 2291 (2003).
4. Benedikt Steitz, Yvonne Axmann, Heinrich Hofmann, Alke Petri-Fink. Journal of Luminescence, 128, 92 - 98 (2008).
5. Zewei Quan et al, Inorg. Chem., 46, 1345-1360 (2007).
6. Kevin J. Huang, PoornaRajendran, Chekesha M. Liddell. Journal of Colloid and Interface Science, 308, 112 - 120 (2007).
7. W. Q. Peng, S. C. Qu, G. W. Cong, X. Q. Zhang, Z. G. Wang. Journal of Crystal Growth 282, 179 - 185 (2005).

Liên hệ: Đinh Xuân Lộc

Viện Khoa học Vật liệu
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
E-mail: Locdx@ims.vast.ac.vn