

TỔNG HỢP HẠT NANO TINH THỂ ZnS PHA TẠP Ni²⁺ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỬA

Nguyễn Trí Tuấn¹, Đặng Long Quân¹, Đỗ Hoàng Đại²,
Nguyễn Trọng Tuấn¹, Lê Văn Nhận³,
Nguyễn Trí Tài⁴ và Nguyễn Thị Phương Em⁴

ABSTRACT

ZnS:Ni²⁺ Nanoparticles were synthesized by using co-precipitation method in room temperature, from homogeneous solutions of zinc and nickel salt compounds, with S²⁻ as precipitating anion, formed by decomposition of thioacetamide (TAA). Energy dispersive spectra (EDS) shows that the main component are Zn and S with the same proportion of samples were prepared. X-ray diffraction (XRD) pattern revealed that the pure ZnS and ZnS:Ni²⁺ have been structured of cubic zinc blende (C-ZB) and the average size of ZnS nanocrystallites, estimated by the Debye-Scherrer formula, was about 4 nm. These results were corresponding with transmission electronic microscope (TEM). Photoluminescence spectra of ZnS:Ni²⁺ nanocrystallite reveals that strong emission peak at 473 nm, with the luminescent center of Ni²⁺ is formed in ZnS host.

Keywords: ZnS nanocrystallites, co-precipitation method, photoluminescence (PL)

Title: Synthesis of Ni²⁺ doped ZnS nanoparticles by using co-precipitation method

TÓM TẮT

Các hạt nano ZnS pha tạp Ni²⁺ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa ở nhiệt độ phòng, từ sự kết hợp của hợp chất muối Ni và muối Zn với anion S²⁻ kết tủa được tạo ra bởi thioacetamide (TAA). Phổ tán sắc năng lượng (EDS) cho thấy các thành phần chủ yếu là Zn và S chiếm tỉ lệ gần như nhau trong mẫu. Giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy mẫu được chế tạo là ZnS không tạp và pha tạp có cấu trúc lập phương giả kim và có kích thước tinh thể trung bình là ~4 nm, kết quả này phù hợp với kết quả ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Phổ quang huỳnh quang cho thấy bột nano tinh thể ZnS:Ni²⁺ nhận được phát quang mạnh ở vùng phổ lân cận 473 nm, với ion Ni²⁺ là tâm huỳnh quang trong mạng nền nano tinh thể ZnS.

Từ khóa: Nano tinh thể ZnS, phương pháp đồng kết tủa, quang huỳnh quang

1 GIỚI THIỆU

Các hạt nano tinh thể bán dẫn II-VI đã được nghiên cứu rất nhiều gần hai thập kỷ qua. Trong số các chất bán dẫn II-VI, ZnS là một trong những vật liệu được quan tâm nhiều nhất do có năng lượng vùng cấm thẳng, rộng ~ 3.7eV ở nhiệt độ 300 K, cho nên nó được dùng làm phosphor cho ống tia catốt của màn hình tivi, linh kiện điện huỳnh quang màng mỏng, điốt phát ánh sáng xanh, linh kiện quang học phi tuyến, vật liệu chức năng từ, xúc tác [1-3]. Các hạt nano ZnS khi pha tạp các kim loại chuyển tiếp và đất hiếm [4,5], có thể phát xạ trong vùng khả kiến cho thấy các

¹ Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

² Sinh viên Lớp Công nghệ Hóa, Khóa 30, Trường Đại học Cần Thơ

³ Khoa Sư Phạm, Trường Đại học Cần Thơ

⁴ Trường Đại học Tiền Giang

tính chất ưu việt khác với vật liệu khối, như sự gia tăng độ rộng vùng cấm khi kích thước hạt giảm, kết quả đó là do sự giam giữ kích thước. Nikel (Ni) là vật liệu từ quan trọng [6], là một trong những nguyên tố kim loại chuyển tiếp được dùng chế tạo để nghiên cứu tính chất quang, điện và từ. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả chế tạo thành công nano tinh thể ZnS pha tạp Ni²⁺ được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Ảnh hưởng của nồng độ tạp đến cường độ huỳnh quang của mẫu và đặc trưng huỳnh quang của mẫu sẽ được trình bày và thảo luận chi tiết ở dưới đây.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Tổng hợp ZnS:Ni bằng phương pháp đồng kết tủa

Ban đầu cho 20 ml dung dịch TAA 1M vào bình phản ứng thứ nhất, sau đó acid hóa dung dịch này bằng acid HCl cho đến độ pH = 2, rồi đun nóng dung dịch cho đến nhiệt độ 80°C. Tiếp theo cho 10 ml dung dịch Zn(CH₃COO)₂ 1M và lần lượt 0,2; 0,4; 0,6; 1,0 và 2,0 ml dung dịch NiSO₄ 0,1M vào bình phản ứng thứ hai khuấy đều ở nhiệt độ phòng, sau đó gia nhiệt dung dịch này đến 80°C. Sau khi cả hai bình phản ứng phụ đạt 80°C thì đồng thời cho cả hai vào bình phản ứng chính. Tiếp tục gia nhiệt bình phản ứng này ở 80°C cho đến khi phản ứng kết tủa hoàn toàn. Hỗn hợp kết tủa thu được sau phản ứng được làm lạnh xuống nhiệt độ <10°C. Ly tâm dung dịch kết tủa này bằng máy ly tâm 6000 vòng/phút, sản phẩm thu được là bột ướt. Sản phẩm sau khi được rửa ba lần bằng nước và ba lần bằng ethanol sẽ được sấy khô trong môi trường chân không trong 15 giờ, ta thu được bột nano tinh thể ZnS:Ni²⁺.

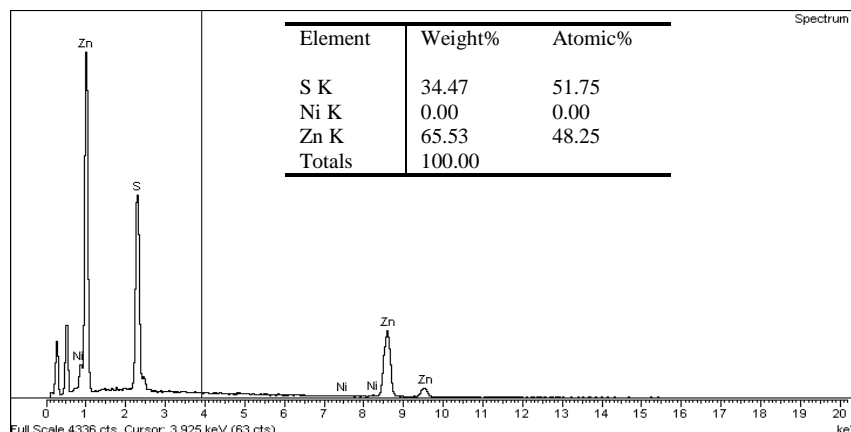
2.2 Các phương pháp khảo sát thực nghiệm

Các mẫu thu được sau khi tổng hợp được khảo sát tính chất cấu trúc bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (D8 Advance - Bruker) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Kích thước và hình thái cấu trúc của mẫu được khảo sát bằng cách đo ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương, và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Tính chất quang của vật liệu được đo tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, sử dụng nguồn laser kích thích với bước sóng 325 nm.

3 KẾT QUẢ

3.1 Tính chất cấu trúc

Từ hình 1, kết quả đo phổ tán sắc năng lượng của mẫu ZnS pha tạp Ni, cho ta thấy rằng thành phần chủ yếu của nano tinh thể ZnS pha tạp là Zn và S có tỉ lệ phần trăm nguyên tử gần bằng nhau, điều đó chứng tỏ các hạt phân bố đồng đều nhau. Ngoài ra, giản đồ phổ cũng cho thấy mẫu còn chứa một ít tạp chất là Ni và O nhưng hàm lượng không đáng kể. Các chất này đều là những chất ban đầu được cho vào trong quá trình phản ứng để chế tạo mẫu.



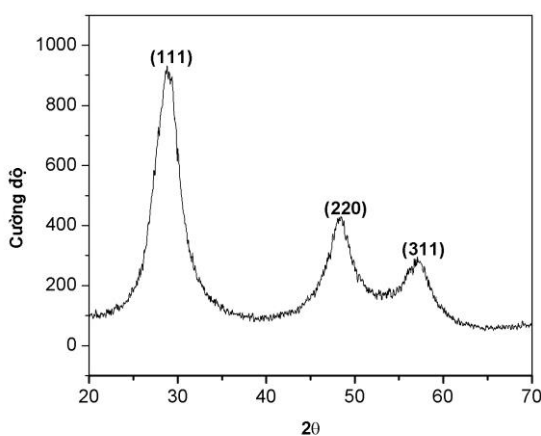
Hình 1: Phổ tán sắc năng lượng EDS của nano tinh thể ZnS:Ni²⁺

Hình thái học và cấu trúc tinh thể của vật liệu bột nano ZnS:Ni ngay sau quá trình tổng hợp được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua. Hình 2 giản đồ nhiễu xạ tia X của bột nano tinh thể ZnS:Ni (0,3%) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ rất rộng tại các vị trí tương ứng với góc phản xạ Bragg của các họ mặt phẳng mạng (111), (220), và (311) là đặc trưng của tinh thể ZnS giả kẽm (zinblend ZnS). Các nano tinh thể ZnS:Ni là đơn pha, có độ kết tinh khá tốt và có kích thước hạt kết tinh tương đối nhỏ. Dựa vào công thức thực nghiệm

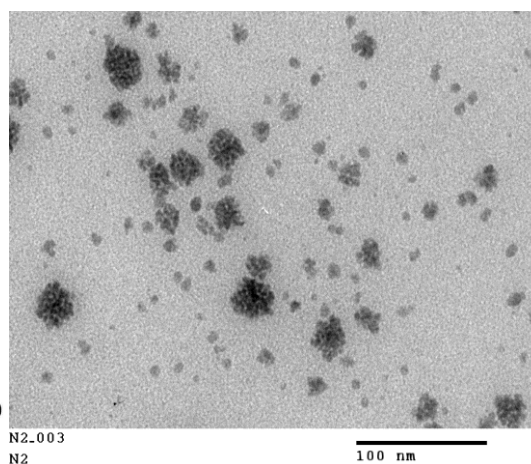
$$\text{Scherrer } D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$$

với D là kích thước tinh thể trung bình, λ là bước sóng của tia

X (λ = 1.54056 Å), B là độ bán rộng cực đại, θ là góc nhiễu xạ, chúng tôi tính được kích thước trung bình của hạt nano tinh thể ZnS là ~ 4 nm.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nano tinh thể ZnS:Ni³⁺ (0.3%) tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa



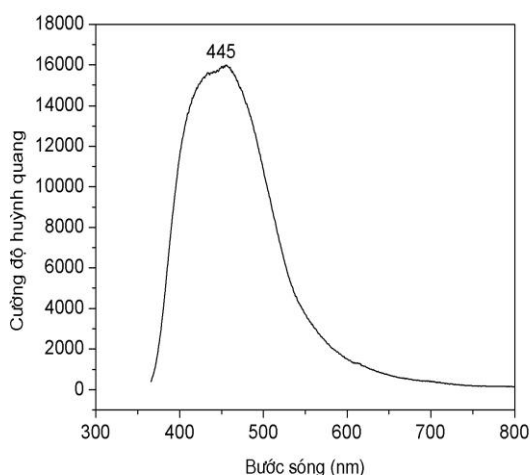
Hình 3: Ảnh TEM của mẫu nano tinh thể ZnS:Ni (0.3%) được phủ chất hoạt động bề mặt axit oleic

Hình 3 là ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu bột được phủ chất hoạt động bề mặt là axit oleic sau khi chế tạo, cho thấy các nano tinh thể ZnS pha tạp nhận được có dạng hạt với kích thước nhỏ khoảng 3-4 nm và các hạt bị kết đám lại

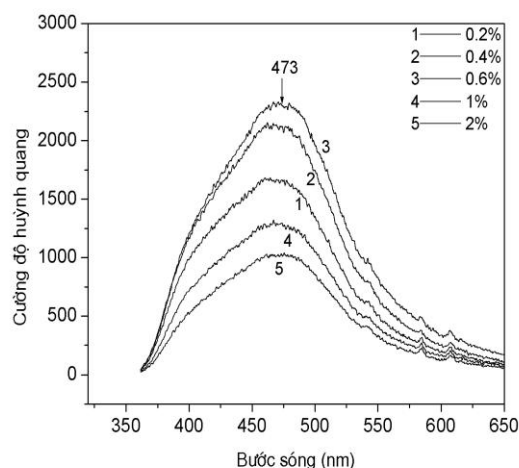
là do mẫu dễ bị hấp thụ nước. Kết quả này phù hợp với kết quả tính toán kích thước hạt nano tinh thể ZnS, khi sử dụng công thức Scherrer như đề cập ở trên.

3.2 Tính chất quang

Hình 4 là phổ huỳnh quang của mẫu bột nano tinh thể ZnS được kích thích ánh sáng có bước sóng là 325 nm từ nguồn laser. Huỳnh quang của mẫu nano tinh thể này phát quang mạnh với cực đại bức xạ ~445 nm. Với bước sóng này ánh sáng huỳnh quang của mẫu ZnS không pha tạp có màu xanh da trời (blue). Điều này phù hợp về màu sắc so với kết quả thực nghiệm bài báo của P.Yang và cộng sự [1], mặc dù bước sóng phát xạ huỳnh quang có sự thay đổi chút ít. Hình 5 là phổ huỳnh quang của các mẫu nano tinh thể ZnS pha tạp Ni với các nồng độ mol khác nhau, dưới bước sóng kích thích là 325 nm. Tỷ lệ phần trăm mol pha tạp cũng được biểu diễn trên hình 5. Dựa vào kết quả từ phổ huỳnh quang ở trên ta thấy rằng tinh thể ZnS khi pha tạp Ni thì phổ huỳnh quang có đỉnh ở tại bước sóng 473 nm, là do tâm huỳnh quang Ni²⁺ được hình thành trong mạng nền ZnS [7].



Hình 4: Phổ huỳnh quang của mẫu nano tinh thể ZnS dưới bước sóng kích thích 325 nm



Hình 5: Phổ huỳnh quang của mẫu nano tinh thể ZnS:Ni với nồng độ tạp từ 0,2; 0,4; 0,6; 1,0 và 2,0% mol, dưới bước sóng kích thích 325 nm

Vậy nó đã dịch chuyển đỏ (redshift) ~28 nm so với huỳnh quang của nano tinh thể ZnS không tạp, sự dịch chuyển phát xạ này là do sự chuyển mức quang d-d của ion Ni²⁺. Bởi vì cấu trúc vùng cấm của nano tinh thể ZnS:Ni khác nhiều với nano tinh thể ZnS không pha tạp, nên phổ huỳnh quang của nano tinh thể ZnS:Ni cũng bị thay đổi. Cường độ huỳnh quang của nano tinh thể ZnS:Ni đạt cực đại huỳnh quang khi nồng độ tạp Ni là 0,6% khác với cực đại huỳnh quang của ZnS:Ni (0,3%) của P.Yang chế tạo.

4 KẾT LUẬN

Từ các kết quả phân tích cấu trúc và khảo sát tính chất huỳnh quang của mẫu chế tạo được như đã trình bày ở trên, chúng tôi đã tìm ra được quy trình hợp lý để tổng hợp được mẫu nano tinh thể ZnS không pha tạp và pha tạp với kích thước khoảng 3-4 nm. Việc pha tạp Ni vào mạng nền tinh thể ZnS không làm thay đổi hình dạng

cũng như kích thước hạt của chất nền ZnS, nhưng lại làm thay đổi vùng bước sóng phát xạ (473 nm) so với phổ huỳnh quang của nano tinh thể ZnS. Cường độ huỳnh quang của nano tinh thể ZnS:Ni đạt cực đại huỳnh quang khi nồng độ pha tạp Ni là 0,6%. Các hạt nano tinh thể ZnS pha tạp Ni sẽ là vật liệu để chế tạo linh kiện huỳnh quang phát ra ánh sáng trong vùng xanh dương.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi quỹ nghiên cứu khoa học của trường Đại học Cần Thơ, mã số đề tài T2007-16.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- P. Yang, M. Lü, D. Xü, D. Yuan, J. Chang, G. Zhou, M. Pan, *Appl. Phys. A* 74 (2002) 257–259.
- Yongbo Li, Ran Yi, Xiaohe Liu, *Journal of Alloys and Compounds* 486 (2009) L1–L4.
- Hemant Soni, Mukesh Chawda, Dhananjay Bodas, *Materials Letters* 63 (2009) 767–769.
- Ageeth A. Bol, Rick van Beek, and Andries Meijerink, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1121–1126.
- He Hu, Weihua Zhang, *Optical Materials* 28 (2006) 536–550.
- Hari Bala, Yanhui Yu, Xinxin Cao, Wuyou Fu, *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 50–53.
- Ping Yang, Mengkai Lü, Dong Xu, Duorong Yuan, Chunfeng Song, Suwen Liu, Xiufeng Cheng, *Optical Materials* 24 (2003) 497–502.