

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Lê Thanh Hải

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT
PHÁT QUANG CỦA SUNFUA KẼM VÀ SUNFUA
CADIMI KÍCH HOẠT BỞI MANGAN**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC

Hà Nội – 2014

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Lê Thanh Hải

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT
PHÁT QUANG CỦA SUNFUA KẼM VÀ SUNFUA
CADIMI KÍCH HOẠT BỞI MANGAN**

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 60 44 01 13

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: GS.TS. Nguyễn Trọng Uyển

Hà Nội – 2014

LỜI CẢM ƠN

Trong suốt quá trình học tập tại trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội, em đã nhận được những kiến thức quý báu và cần thiết từ các Thầy, các Cô và cán bộ của trường. Điều đó giúp em rất nhiều trong quá trình thực hiện luận văn này. Em xin được bày tỏ lòng biết ơn trước sự giảng dạy hết sức tận tâm và có trách nhiệm của các Thầy, Cô giáo.

Em xin được gửi lời cảm ơn chân thành tới GS.TS. Nguyễn Trọng Uyển là Thầy giáo hướng dẫn trực tiếp, có những ý kiến mang tính định hướng cho em về việc nghiên cứu khoa học trong quá trình làm luận văn cũng như trong sự nghiệp công tác sau này của bản thân.

Qua đây em cũng chân thành cảm ơn PGS.TS. Phạm Văn Bền là Thầy giáo đã giúp đỡ em rất nhiều trong suốt quá trình em làm thực nghiệm. Em cũng xin cảm ơn các cán bộ, giảng viên, các bạn học viên Phòng Thí nghiệm Bộ môn Quang lượng tử - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên đã tận tình giúp đỡ em trong suốt thời gian làm thực nghiệm tại đây.

Cuối cùng, em xin cảm ơn gia đình, bạn bè, những người đã luôn động viên giúp đỡ em cả về mặt vật chất và tinh thần để em hoàn thành luận văn này.

Hà nội, ngày tháng năm 2014

Học viên

Lê Thanh Hải

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	1
MỞ ĐẦU	1
Chương 1: TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU NANO	3
1.1. Giới thiệu chung về vật liệu nano	3
1.1.1. <i>Phân loại vật liệu</i>	3
1.1.1.1. Phân loại theo hình dáng của vật liệu [1].....	3
1.1.1.2. Phân loại theo tính chất vật liệu thể hiện sự khác biệt ở kích thước nano	7
1.1.2. <i>Các hiệu ứng xảy ra khi vật liệu ở kích thước nano</i>	8
1.1.2.1. Hiệu ứng bề mặt.....	8
1.1.2.2. Hiệu ứng lượng tử liên quan tới kích thước hạt	9
1.2 . Vật liệu nhóm $A_{II}B_{VI}$	10
1.2.1. <i>Cấu trúc của vật liệu</i>	10
1.2.1.1. Cấu trúc mạng tinh thể lập phương hay sphalerit	11
1.2.1.2. Cấu trúc mạng tinh thể lục giác hay wurtzit	13
1.2.2. <i>Ứng dụng của vật liệu nano</i>	14
1.2.2.1. Ứng dụng của vật liệu nano ZnS.....	14
1.2.2.2. Ứng dụng của vật liệu nano CdS	14
1.3. Một số phương pháp chế tạo vật liệu	16
1.3.1. <i>Phương pháp bốc bay nhiệt trong chân không</i>	16
1.3.2. <i>Phương pháp gôm</i>	17
1.3.3. <i>Phương pháp phun xạ catot</i>	18
1.3.4. <i>Phương pháp Sol-gel</i>	19
1.3.5. <i>Phương pháp thủy nhiệt</i>	21
1.3.6. <i>Phương pháp đồng kết tủa</i>	22
Chương 2: THỰC NGHIỆM	24
2.1. Hệ chế tạo mẫu.....	24

2.1.1. Cân chính xác	24
2.1.2. Máy rung siêu âm	24
2.1.3. Máy khuấy từ gia nhiệt.....	24
2.1.4. Máy quay ly tâm.....	25
2.1.5. Hệ lò sấy mẫu.....	25
2.2. Hệ xác định cấu trúc, hình thái học của mẫu	26
2.2.1. Hệ đo phổ nhiễu xạ tia X (phổ X-ray).....	26
2.2.2. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS).....	27
2.2.3. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	28
2.2.4. Chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM).....	28
2.2.5. Phép đo phổ huỳnh quang	29
2.3. Quy trình chế tạo hạt nano ZnS:Mn, CdS:Mn bằng phương pháp đồng kết tủa	31
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	38
3.1. Tính chất cấu trúc và hình thái bề mặt của bột nano ZnS:Mn và CdS:Mn	38
3.1.1. Phổ X-Ray	38
3.1.2. Phổ tán sắc năng lượng.....	42
3.1.3. Ảnh TEM.....	44
3.1.4. Ảnh SEM	45
3.2. Tính chất quang của bột nano ZnS: Mn và CdS: Mn	46
3.2.1. Phổ phát quang của bột nano ZnS, ZnS: Mn.....	46
3.2.2. Phổ phát quang của bột nano CdS, CdS: Mn.....	48
KẾT LUẬN	51

DANH MỤC BẢNG

<i>Bảng 1.1: Số nguyên tử và năng lượng bề mặt của hạt nano hình cầu.....</i>	<i>8</i>
<i>Bảng 1.2 : Các thông số mạng tinh thể của một số hợp chất thuộc nhóm $A_{II}B_{VI}$...</i>	<i>12</i>
<i>Bảng 2.1: Nồng độ, thể tích dung môi và khối lượng $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Na_2S cần dùng cho mỗi mẫu vật liệu</i>	<i>34</i>
<i>Bảng 2.2: Số mol, khối lượng, nồng độ dung dịch và thể tích dung dịch $Mn(CH_3COO) \cdot 4H_2O$ theo nồng độ Mn từ 0% mol - 8% mol.....</i>	<i>35</i>
<i>Bảng 2.3: Thể tích các dung dịch A, B theo nồng độ Mn</i>	<i>35</i>
<i>Bảng 2.4: Nồng độ, thể tích dung môi và khối lượng $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Na_2S cần dùng cho mỗi mẫu vật liệu</i>	<i>37</i>
<i>Bảng 2.5: Số mol, khối lượng, nồng độ dung dịch và thể tích dung dịch $Mn(CH_3COO) \cdot 4H_2O$ theo nồng độ Mn từ 0 % mol - 12% mol.....</i>	<i>37</i>
<i>Bảng 2.6: Thể tích các dung dịch A, B theo nồng độ Mn</i>	<i>377</i>

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1: Electron trong vật rắn khối 3 chiều	4
Hình 1.2: Electron trong vật rắn 2 chiều	4
Hình 1.3: Mô tả vật liệu nano một chiều.....	5
Hình 1.4: Electron trong vật rắn 1 chiều	5
Hình 1.5: Miêu tả hạt nano và đám nano.....	6
Hình 1.6: Electron trong vật rắn 0 chiều	6
Hình 1.7: (a) Hệ vật rắn khối ba chiều 3D, (b) Hệ hai chiều 2D (màng nano),	7
Hình 1.8: Mô tả sự mở rộng vùng cấm, liên quan chặt chẽ	9
Hình 1.9 : Cấu trúc sphalerit của tinh thể ZnS.....	11
Hình 1.10 : Cấu trúc sphalerit của tinh thể CdS	11
Hình 1.11: Cấu trúc wurtzit của tinh thể ZnS.....	13
Hình 1.12: Cấu trúc wurtzit của tinh thể CdS.....	13
Hình 1.13. Các lọ CdS phát quang dưới ánh sáng tử ngoại	15
Hình 1.14: Xác định vùng ung thư ở chuột bằng việc gắn chấm lượng tử	
với những kháng thể nhận dạng tế bào.	15
Hình 1.15: Sơ đồ nguyên lý hệ bốc bay nhiệt	17
Hình 1.16: Quy trình chế tạo bột phát quang bằng phương pháp gôm.....	18
Hình 1.17: Hệ tạo màng mỏng bằng phương pháp phun xạ catot.....	19
Hình 1.18: Sơ đồ công đoạn Sol-Gel	20
Hình 1.19: Sơ đồ khối của quy trình tạo bột phát quang bằng phương pháp đồng kết tủa.....	22
Hình 2.1: Sự tán xạ của một cặp tia X phản xạ	26
Hình 2.2: Sơ đồ cấu tạo và nguyên tắc hoạt động của SEM.....	29

Hình 2.3: Sơ đồ hệ thu phổ phát quang FL3-22	30
Hình 2.4: Quy trình chế tạo các hạt nano ZnS:Mn	36
Hình 3.1: Phổ X-Ray của bột nano ZnS	38
Hình 3.2: Phổ X-Ray của bột nano ZnS:Mn ($C_{Mn} = 8\% \text{ mol}$)	39
Hình 3.3: Phổ X-Ray của bột nano ZnS:Mn.....	
Mẫu a: $C_{Mn} = 0\% \text{ mol}$ Mẫu b: $C_{Mn} = 8\% \text{ mol}$	39
Hình 3.4: Phổ X-Ray của bột nano CdS.....	41
Hình 3.5: Phổ X-Ray của bột nano CdS:Mn ($C_{Mn} = 12\% \text{ mol}$).....	41
Hình 3.6: Phổ X-Ray của bột nano CdS:Mn.....	42
Hình 3.7: Phổ tán sắc năng lượng của ZnS: Mn	43
Hình 3.8: Phổ tán sắc năng lượng của CdS: Mn.....	44
Hình 3.9: Ảnh TEM của ZnS:Mn	44
Hình 3.10: Ảnh TEM của CdS:Mn.....	45
Hình 3.11: Ảnh SEM của ZnS:Mn	45
Hình 3.12: Ảnh SEM của CdS:Mn	46
Hình 3.13: Phổ phát quang của bột nano ZnS:Mn.....	46
Hình 3.14: Sơ đồ truyền năng lượng giữa các ion Mn^{2+} và tái hợp các hạt tải điện trong ZnS:Mn. (a) phát quang với nồng độ Mn^{2+} thấp, và (b) sự dập tắt vì nồng độ ở nồng độ Mn^{2+} lớn	47
Hình 3.15: Phổ phát quang của bột nano CdS:Mn.....	48

MỞ ĐẦU

1. LÝ DO CHỌN ĐỀ TÀI

Vật liệu nano với những ứng dụng rộng rãi của nó trong khoa học cũng như trong đời sống đang được quan tâm nghiên cứu chế tạo của nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước hàng thập kỷ nay, trong đó vật liệu nano bán dẫn giữ một vị trí quan trọng. Các vật liệu nano dựa trên hợp chất $A_{II}B_{VI}$ được nghiên cứu nhiều hơn cả. Các vật liệu bán dẫn này có vùng cấm thẳng, phổ hấp thụ nằm trong vùng nhìn thấy và một phần nằm trong miền tử ngoại gần, có hiệu suất phát xạ lớn, do đó thích hợp với nhiều ứng dụng trong thực tế. Trong các hợp chất $A_{II}B_{VI}$, các hợp chất CdS, ZnS thu hút được nhiều quan tâm. Hợp chất CdS là chất bán dẫn có vùng cấm thẳng, ở dạng đơn tinh thể khối, độ rộng vùng cấm của nó là 2,482 eV tương ứng với các dịch chuyển tái hợp bức xạ nằm trong vùng ánh sáng nhìn thấy, hiệu suất lượng tử cao, đang được nghiên cứu chế tạo cho các ứng dụng trong những ngành công nghệ cao như trong các thiết bị quang tử hay công nghệ đánh dấu sinh học. Trong khi đó, bán dẫn, hợp chất ZnS ($E_g \approx 3,68\text{eV}$ ở 300K) được biết đến như một loại vật liệu điện-huỳnh quang truyền thống. Vì ZnS có độ rộng vùng cấm lớn nên nó có thể tạo ra những bẫy bắt điện tử khá sâu trong vùng cấm, tạo điều kiện thuận lợi cho việc đưa các tâm tạp (chất kích hoạt) vào để tạo nên trong vùng cấm những mức năng lượng xác định. Vì thế trong phổ phát quang của chúng xuất hiện những đám phát quang đặc trưng cho các tâm tạp nằm ở vùng nhìn thấy và vùng hồng ngoại gần. Các chất kích hoạt thường sử dụng là các nguyên tố kim loại chuyển tiếp với lớp vỏ điện tử 3d chưa lấp đầy: Mn, Fe, Ni, Co, Cu. Chính vì tầm quan trọng và khả năng ứng dụng rộng rãi của chất phát quang ZnS, CdS mà chúng tôi đã chọn đề tài ***“Tổng hợp và nghiên cứu tính chất phát quang của sunfua kẽm và sunfua cadimi kích hoạt bởi mangan”***.

Trong luận văn này chúng tôi đã tổng hợp các hạt nano ZnS, CdS bằng phương pháp đồng kết tủa, đồng thời khảo sát tính phát quang của chúng khi kích hoạt bởi Mangan.

2. MỤC ĐÍCH NGHIÊN CỨU

- Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano ZnS, ZnS:Mn, CdS, CdS:Mn có kích thước nano.
- Khảo sát hình thái và cấu trúc vật liệu tổng hợp được.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Mn lên tính chất quang của các mẫu bột. Từ đó xác định hàm lượng tối ưu của Mn để mẫu có tính chất quang tốt nhất.

3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

- Phương pháp nghiên cứu lí luận: Dựa trên cơ sở các kết quả tính toán lí thuyết.
- Phương pháp thực nghiệm.
- Phương pháp trao đổi và tổng kết kinh nghiệm.

4. CẤU TRÚC CỦA LUẬN VĂN

- Lời nói đầu
- Nội dung
 - Chương 1: Tổng quan về vật liệu nano
 - Chương 2: Thực nghiệm
 - Chương 3: Kết quả và thảo luận
- Kết luận
- Tài liệu tham khảo

Chương 1: TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU NANO

1.1. Giới thiệu chung về vật liệu nano

1.1.1. Phân loại vật liệu

1.1.1.1. Phân loại theo hình dáng của vật liệu [1]

Vật liệu bán dẫn được phân ra thành vật liệu khối (hệ ba chiều) và vật liệu nano, trong đó vật liệu nano lại được chia nhỏ hơn thành : vật liệu nano hai chiều như màng nano, vật liệu nano một chiều như thanh nano, dây nano, vật liệu nano không chiều như đám nano, hạt nano (hay là chấm lượng tử).

Để đặc trưng cho vật liệu bán dẫn người ta dùng đại lượng vật lý mật độ trạng thái lượng tử, đó là số trạng thái lượng tử có trong một đơn vị năng lượng của một thể tích tinh thể. Để xác định mật độ trạng thái lượng tử phổ năng lượng, các trạng thái của các electron ở vùng dẫn và lỗ trống ở vùng hóa trị, ta phải giải phương trình Srodinger:

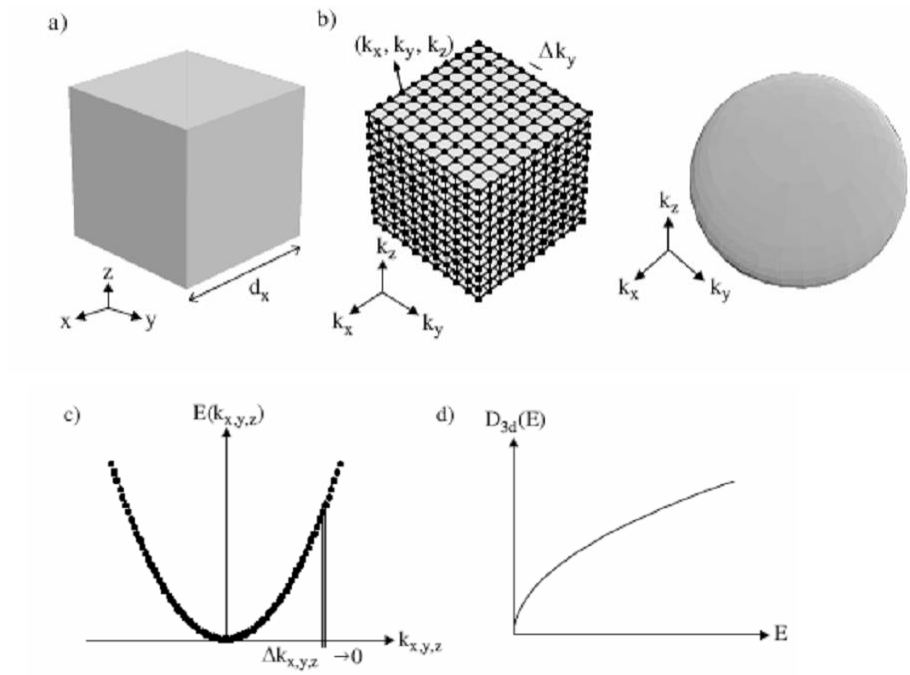
$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

* Với vật liệu bán dẫn khối 3D

$$D_{3d}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_C}$$

Trong đó:

- m^* : khối lượng hiệu dụng của điện tử hoặc lỗ trống,
- E : năng lượng,
- E_C : năng lượng đáy vùng dẫn hoặc đỉnh vùng hóa trị.

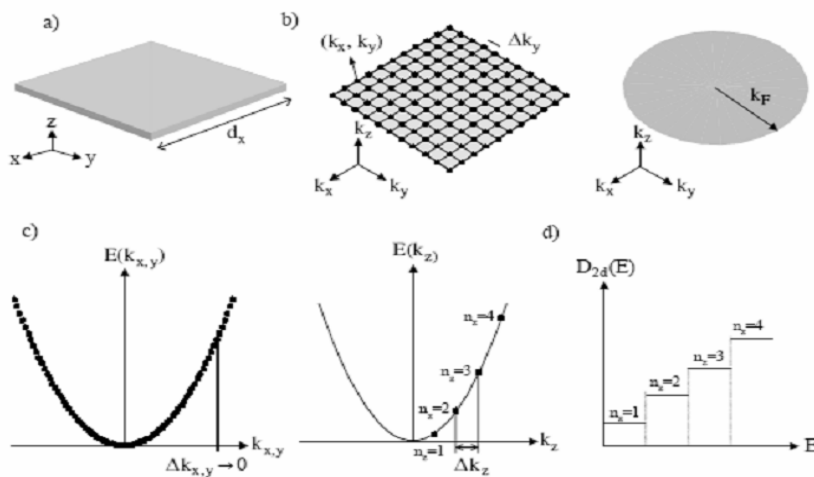


Hình 1.1: Electron trong vật rắn khối 3 chiều

*** Với vật liệu nano hai chiều 2D**

Vật liệu nano hai chiều là vật liệu có kích thước nano theo một chiều và hai chiều tự do, ví dụ: màng mỏng.

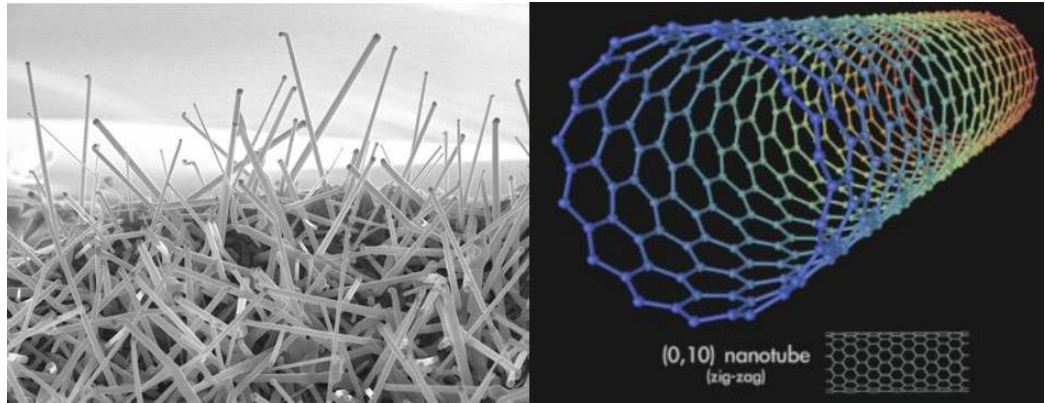
$$D_{2d}(E) = \frac{m^*}{\pi\hbar^2} \sum \theta(E - E_N)$$



Hình 1.2: Electron trong vật rắn 2 chiều

*** Vật liệu nano một chiều 1D**

Là vật liệu trong đó hai chiều có kích thước nano, điện tử được tự do trên một chiều thường thấy ở dây nano, ống nano.



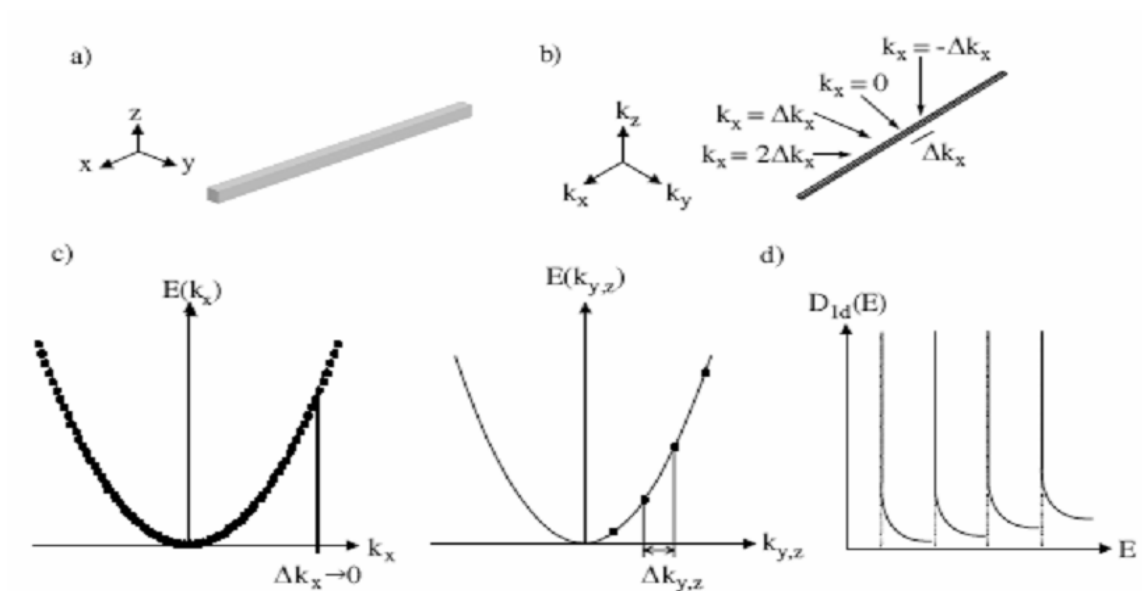
a/Dây nano kẽm oxit lớn trên đế silic

b/ Ống nano cacbon

Hình 1.3: Mô tả vật liệu nano một chiều

Mật độ trạng thái $D_{1d}(E)$:

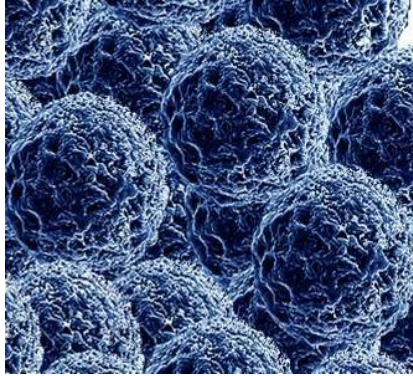
$$D_{1d}(E) = \frac{\sqrt{2}(m^*)^{\frac{1}{2}}}{\pi\hbar} \sum (E - E_N)^{-\frac{1}{2}}$$



Hình 1.4: Electron trong vật rắn 1 chiều

*** Với vật liệu nano không chiều 0D**

Là vật liệu trong đó cả ba chiều đều là có kích thước nano, không còn chiều tự do nào cho điện tử, ví dụ: đám nano, hạt nano.



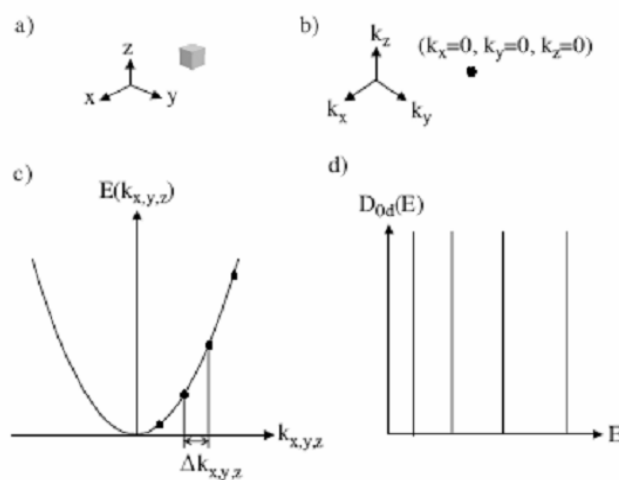
a/ Đám nano



b/ Hạt nano

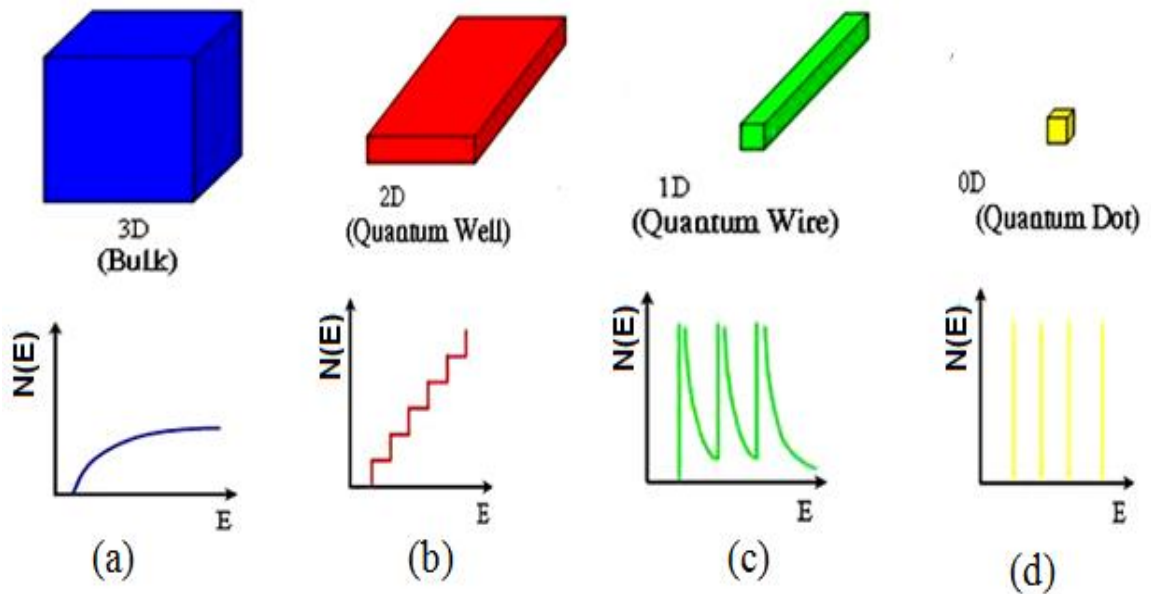
Hình 1.5: Miêu tả hạt nano và đám nano

Ta xét trường hợp với chấm lượng tử : các hạt tải điện và các trạng thái kích thích bị giam giữ trong cả ba chiều. Khi đó chuyển động của các electron bị giới hạn trong cả ba chiều, vì thế trong không gian k chỉ tồn tại các trạng thái gián đoạn (k_x, k_y, k_z) . Mật độ trạng thái lượng tử của vật liệu nano không chiều 0D được biểu diễn: $D_{0D}(E) = 2\delta(E - E_N)$



Hình 1.6: Electron trong vật rắn 0 chiều

Bức tranh tổng quát về vật liệu bán dẫn khối (hệ ba chiều) và vật liệu nano (hệ hai chiều, một chiều, không chiều hoặc chấm lượng tử) và phổ mật độ trạng thái lượng tử của chúng được dẫn ra ở hình 1.7.



Hình 1.7: (a) Hệ vật rắn khối ba chiều 3D, (b) Hệ hai chiều 2D (màng nano), (c) Hệ một chiều 1D (dây nano), (d) Hệ không chiều 0D (hạt nano)

1.1.1.2. Phân loại theo tính chất vật liệu thể hiện sự khác biệt ở kích thước nano

Người ta căn cứ vào các lĩnh vực ứng dụng và tính chất để phân chia các loại hạt nano để thuận tiện cho công việc nghiên cứu. Ở đây chúng tôi đưa ra một số loại hạt được phân chia: Vật liệu nano kim loại, vật liệu nano bán dẫn, vật liệu nano từ tính, vật liệu nano sinh học.

Nhiều khi người ta phối hợp hai cách phân loại với nhau, hoặc phối hợp hai khái niệm nhỏ để tạo ra các khái niệm mới. Ví dụ, đối tượng chính của chúng ta sau đây là "hạt nano kim loại" trong đó "hạt" được phân loại theo hình dáng, "kim loại" được phân loại theo tính chất hoặc "vật liệu nano từ tính sinh học" trong đó cả "từ tính" và "sinh học" đều là khái niệm có được khi phân loại theo tính chất [5].

1.1.2. Các hiệu ứng xảy ra khi vật liệu ở kích thước nano

1.1.2.1. Hiệu ứng bề mặt

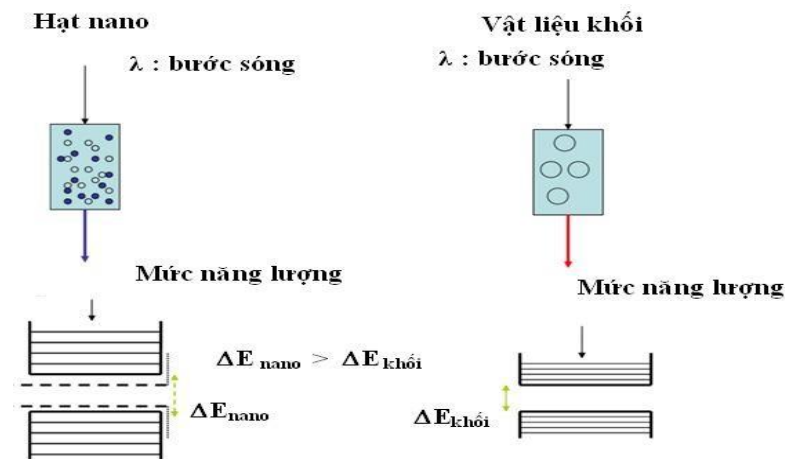
Khi vật liệu có kích thước nhỏ thì tỉ số giữa số nguyên tử trên bề mặt và tổng số nguyên tử của vật liệu gia tăng. Ví dụ, xét vật liệu tạo thành từ các hạt nano hình cầu. Nếu gọi n_s là số nguyên tử nằm trên bề mặt, n là tổng số nguyên tử thì mối liên hệ giữa hai con số trên sẽ là $n_s = 4n^2/3$. Tỉ số giữa số nguyên tử trên bề mặt và tổng số nguyên tử sẽ là $f = n_s/n = 4r_0/r$, trong đó r_0 là bán kính của nguyên tử và r là bán kính của hạt nano [2]. Như vậy, nếu kích thước của vật liệu giảm (r giảm) thì tỉ số f tăng lên. Do nguyên tử trên bề mặt có nhiều tính chất khác biệt so với tính chất của các nguyên tử ở bên trong lòng vật liệu nên khi kích thước vật liệu giảm đi thì hiệu ứng có liên quan đến các nguyên tử bề mặt, hay còn gọi là hiệu ứng bề mặt tăng lên do tỉ số f tăng. Khi kích thước của vật liệu giảm đến nm thì giá trị f này tăng lên đáng kể. Hiệu ứng bề mặt luôn có tác dụng với tất cả các giá trị của kích thước, hạt càng bé thì hiệu ứng càng lớn và ngược lại. Ở đây không có giới hạn nào cả, ngay cả vật liệu khối truyền thống cũng có hiệu ứng bề mặt, chỉ có điều hiệu ứng này nhỏ thường bị bỏ qua. Bảng 1.1 cho biết một số giá trị điển hình của hạt nano hình cầu [5].

Bảng 1.1: Số nguyên tử và năng lượng bề mặt của hạt nano hình cầu

Đường kính hạt (nm)	Số nguyên tử	Tỉ số nguyên tử trên bề mặt (%)	Năng lượng bề mặt (erg/mol)	Năng lượng bề mặt/ Năng lượng tổng (%)
10	30.000	20	$4,08 \times 10^{11}$	7,6
5	4.000	40	$8,16 \times 10^{11}$	14,3
2	250	80	$2,04 \times 10^{12}$	35,3
1	30	90	$9,23 \times 10^{12}$	82,2

1.1.2.2. Hiệu ứng lượng tử liên quan tới kích thước hạt

Đối với vật liệu vĩ mô gồm rất nhiều nguyên tử, hiệu ứng lượng tử được trung bình hóa cho tất cả các nguyên tử. Vì thế có thể bỏ qua những khác biệt ngẫu nhiên của từng nguyên tử mà chỉ xét các giá trị trung bình của chúng. Nhưng đối với cấu trúc nano, do kích thước vật liệu rất bé, hệ có rất ít nguyên tử nên các tính chất lượng tử được thể hiện rõ hơn và không thể bỏ qua. Điều này làm xuất hiện ở vật liệu nano các hiệu ứng lượng tử như những thay đổi trong tính chất điện và tính chất quang [6].



Hình 1.8: Mô tả sự mở rộng vùng cấm, liên quan chặt chẽ

tới đặc tính quang và điện của vật liệu.

Biểu hiện rõ nét của hiệu ứng lượng tử là sự mở rộng vùng cấm của chất bán dẫn tăng dần khi kích thước hạt giảm đi và quan sát thấy sự dịch chuyển về phía các bước sóng xanh của bờ hấp thụ. Sự phân chia thành các chế độ giam giữ lượng tử theo kích thước được biểu hiện như sau:

- Khi bán kính hạt $r < 2r_B$, ta có chế độ giam giữ mạnh. Các điện tử và lỗ trống bị giam giữ một cách độc lập, tuy nhiên tương tác giữa điện tử - lỗ trống vẫn quan trọng.
- Khi $r \geq 4r_B$ ta có chế độ giam giữ yếu.
- Khi $2r_B \leq r \leq 4r_B$ ta có chế độ giam giữ trung gian.

1.2 . Vật liệu nhóm A_{II}B_{VI}

1.2.1. Cấu trúc của vật liệu

Bán dẫn hợp chất II-VI được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực đặc biệt là lĩnh vực chế tạo tế bào năng lượng mặt trời, vật liệu quang dẫn, đầu dò quang, tế bào quang hóa. Bán dẫn II-VI gồm thành phần được tạo thành từ nguyên tố nhóm II và nguyên tố nhóm VI trong bảng hệ thống tuần hoàn. Bán dẫn hợp chất II-VI, cụ thể là ZnS, CdS, CdTe, CdSe ..., từ lâu đã được quan tâm nghiên cứu để chế tạo các vật liệu quang dẫn trong vùng ánh sáng nhìn thấy[3].

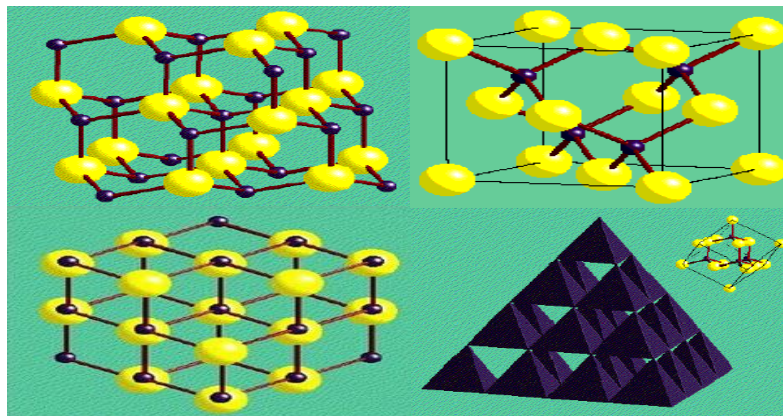
ZnS là hợp chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm tương đối rộng tạo điều kiện thuận lợi cho việc đưa chất kích hoạt vào để tạo ra bột phát quang với bức xạ tạo ra trong vùng nhìn thấy và vùng hồng ngoại gần. Trong ZnS các nguyên tử Zn và S có thể liên kết dạng hỗn hợp ion (77%) và cộng hoá trị (23%). Trong liên kết ion thì ion Zn^{2+} có cấu hình điện tử lớp ngoài cùng là $3s^2p^6d^{10}$ và S^{2-} có cấu hình điện tử lớp ngoài cùng là $3s^2p^6$. Các nguyên tử Zn và S liên kết với nhau theo một cấu trúc tuần hoàn, tạo thành tinh thể. Tinh thể ZnS có hai cấu hình chính là mạng tinh thể lập phương (hay sphalerit) và mạng tinh thể lục giác (hay wurtzit). Tùy thuộc vào phương pháp và điều kiện chế tạo, trong đó nhiệt độ nung là thông số quan trọng mà ta thu được ZnS có cấu hình sphalerit hay wurtzit. Dù ở dạng cấu trúc sphalerit hay wurtzit thì nguyên tử Zn (hoặc S) đều nằm ở tâm tứ diện tạo bởi 4 nguyên tử S (hoặc Zn) [8].

Đối với hợp chất bán dẫn CdS, chất lượng bề mặt của màng phụ thuộc vào phương pháp chế tạo màng, quan trọng là màng không bị hạn chế về kích thước, không bị giới hạn về bề rộng của màng và có khả năng đạt được bề dày nhỏ nhất để cho sự tổn thất năng lượng quang là thấp nhất [12].

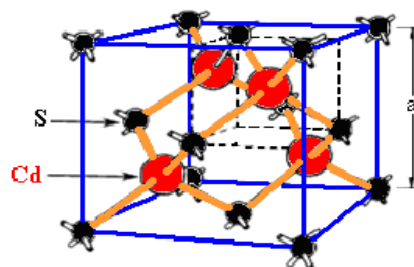
Nhiều nghiên cứu khác nhau đã chỉ ra rằng CdS tồn tại ở cả hai dạng cấu trúc lục phương xếp chặt và lập phương. Sự hình thành pha cấu trúc lục phương xếp chặt hay lập phương hoặc là có cả hai cấu trúc lẫn vào nhau phụ thuộc vào nhiều yếu tố của công nghệ lắng đọng[13].

1.2.1.1. Cấu trúc mạng tinh thể lập phương hay sphalerit

Cấu trúc dạng lập phương được xác định trên cơ sở quy luật xếp cầu của hình lập phương với các đỉnh là nguyên tử B (S). Các nguyên tử Zn (Cd) được ký hiệu là A định hướng song song với nhau. Nhóm đối xứng không gian của sphalerit là $T_d^2 - F\bar{4}3m$. Ở cấu trúc sphalerit, mỗi ô mạng nguyên tố có 4 phân tử $A_{II}B_{VI}$. Mỗi nguyên tử A được bao quanh bởi 4 nguyên tử B được đặt trên các đỉnh của tứ diện ở cùng khoảng cách $\sqrt{3}\frac{a}{4}$, trong đó a là hằng số mạng ($a = 5.400 \text{ \AA}$). Ngoài ra bất kỳ một nguyên tử nào thuộc cùng một loại cũng được bao quanh bởi 12 nguyên tử cùng loại đó ở khoảng cách $\sqrt{2}\frac{a}{2}$, trong đó 6 nguyên tử đặt ở lục giác nằm trên cùng một mặt phẳng, còn 6 nguyên tử còn lại tạo thành một phản lăng kính tam giác[15].



Hình 1.9 : Cấu trúc sphalerit của tinh thể ZnS



Hình 1.10 : Cấu trúc sphalerit của tinh thể CdS

Nếu đặt các nguyên tử của một nguyên tố B ở các nút mạng lập phương, tâm mạng có toạ độ cầu là (0,0,0) thì các nguyên tử của nguyên tố kia tại các nút mạng của tinh thể sphalerit này nhưng với nút mạng đầu có toạ độ $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$. Khi đó:

- Có 4 nguyên tử B ở các vị trí :

$$(0,0,0); \left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$$

- Có 4 nguyên tử A ở các vị trí:

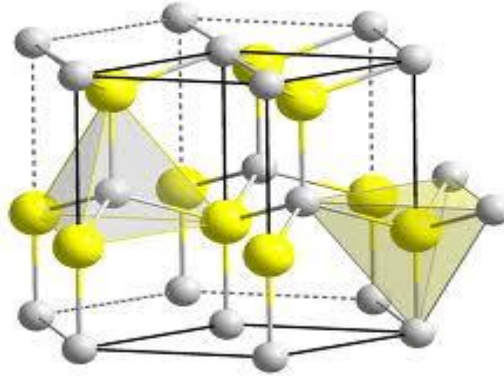
$$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right).$$

Bảng 1.2 : Các thông số mạng tinh thể của một số hợp chất thuộc nhóm $A_{II}B_{VI}$

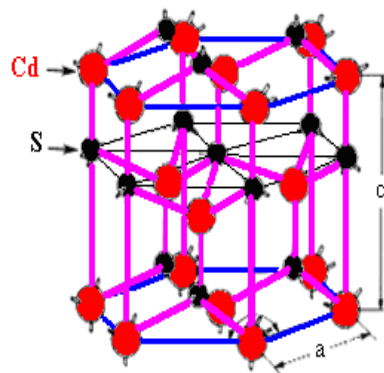
Hợp chất	Loại cấu trúc tinh thể	Nhóm đối xứng không gian	Hằng số mạng			
			a=b (Å ^o)	c (Å ^o)	u (Å ^o)	c/a
ZnS	Lập phương	$F\bar{4}3m(T_d^2)$	5.4000	6.2340		1.6360
	Lục giác	$P63mc(C_{6v}^2)$	3.8200			
ZnO	Lập phương	$F\bar{4}3m(T_d^2)$	4.2700	5.2059	0.3450	1.6020
	Lục giác	$P63mc(C_{6v}^2)$	3.2495			
CdS	Lập phương	$F\bar{4}3m(T_d^2)$	5.8350	6.7134		1.6230
	Lục giác	$P63mc(C_{6v}^2)$	4.1360			
CdTe	Lập phương	$F\bar{4}3m(T_d^2)$	6.4780	7.4370		1.6270
	Lục giác	$P63mc(C_{6v}^2)$	4.5700			
ZnSe	Lập phương	$F\bar{4}3m(T_d^2)$	5.6670	6.5400		1.6310
	Lục giác	$P63mc(C_{6v}^2)$	4.0100			

1.2.1.2. Cấu trúc mạng tinh thể lục giác hay wurtzit

Khi 2 tứ diện cạnh nhau được định hướng sao cho các đáy tam giác song song với nhau thì sẽ tạo thành tinh thể có cấu trúc lục giác hay wurtzit.



Hình 1.11: Cấu trúc wurtzit của tinh thể ZnS



Hình 1.12: Cấu trúc wurtzit của tinh thể CdS

Nhóm đối xứng không gian của cấu trúc lục giác là C_{6v}^4 - p63mc. Ở cấu trúc wurtzit, mỗi mạng nguyên tố chứa 4 phân tử $A^{II}B^{VI}$. Tọa độ của mỗi nguyên tử A được bao quanh bởi 4 nguyên tử B đặt trên các đỉnh tứ diện ở cùng khoảng cách $[a^2/3+c^2(u-1/2)^2]^{1/2}$, trong đó a là hằng số mạng, u là hằng số mạng dọc trục z. Ngoài ra mỗi loại cũng được bao bọc bởi 12 nguyên tử cùng loại đó, trong đó có 6 nguyên tử ở đỉnh của một lục giác nằm trong cùng một mặt phẳng với nguyên tử ban đầu và cách nó một khoảng là a, 6 nguyên tử kia ở đỉnh mặt lăng trụ có đáy là một tam diện

ở khoảng cách bằng $[a^2/3+c^2/4]^{1/2}$. Các tọa độ của nguyên tử A (Zn) là (0, 0, 0); (1/3, 2/3, 1/2) và các tọa độ của nguyên tử B (S) là (0,0,4); (1/3,2/3, 1/2+u) [17].

1.2.2. Ứng dụng của vật liệu nano

1.2.2.1. Ứng dụng của vật liệu nano ZnS

ZnS có rất nhiều ứng dụng rộng rãi trong khoa học kỹ thuật: Bột phát quang ZnS được sử dụng trong các tụ điện huỳnh quang, các màn Ronghen, màn của các ống phóng điện tử. Ngoài ra hợp chất ZnS pha với các kim loại chuyển tiếp được sử dụng rất nhiều trong các lĩnh vực điện phát quang, chẳng hạn như trong các dụng cụ bức xạ electron làm việc ở dải tần rộng. Với việc pha thêm tạp chất và thay đổi nồng độ tạp chất, có thể điều khiển được độ rộng vùng cấm làm cho các ứng dụng của ZnS càng trở nên phong phú [12].

1.2.2.2. Ứng dụng của vật liệu nano CdS

Nhờ có những tính chất đặc biệt khi ở kích cỡ nano, CdS ngày càng được quan tâm, chiếm ưu thế và trở thành một trong những vật liệu có tầm quan trọng được ứng dụng rộng rãi trong một số lĩnh vực như quang điện hóa. Các nhà khoa học Ấn Độ đã tạo ra được màng CdS có tính chất quang điện hóa bằng phương pháp bốc hơi bột CdS bằng kỹ thuật bay hơi cực nhanh. CdS được dùng như là một nguyên liệu để sản sinh ra dòng điện như trong tế bào quang điện mặt trời [11].

Trong máy chụp ảnh, thường gồm có một tấm vật liệu nhạy cảm với ánh sáng, thường làm bằng cadimi sunfua, miếng này được nối với bộ phận của pin. Khi có ánh sáng vào thì cadimi sunfua rất nhạy với ánh sáng đồng thời tạo ra năng lượng từ ánh sáng đó đủ để điều khiển đóng mở màng chụp dù rằng các hệ thống của máy đều làm bằng kim loại.

Ứng dụng quan trọng nhất của hạt nano CdS là dùng để đánh dấu hàng hóa, chứng từ và tiền giấy nhằm chống làm giả, được dùng để tiêm vào cơ thể động vật để quan sát chụp ảnh các cơ quan tế bào... Ngoài ra còn được ứng dụng trong việc dò ung thư, đưa thuốc đến tế bào ung thư [16].



Hình 1.13. Các lọ CdS phát quang dưới ánh sáng tử ngoại



Hình 1.14: Xác định vùng ung thư ở chuột bằng việc gắn chấm lượng tử với những kháng thể nhận dạng tế bào.

1.3. Một số phương pháp chế tạo vật liệu

Hiện tại có rất nhiều phương pháp chế tạo mẫu ZnS, CdS dưới dạng khối và màng. Các phương pháp này được chia làm hai nhóm chính: nhóm các phương pháp vật lý và nhóm các phương pháp hóa học.

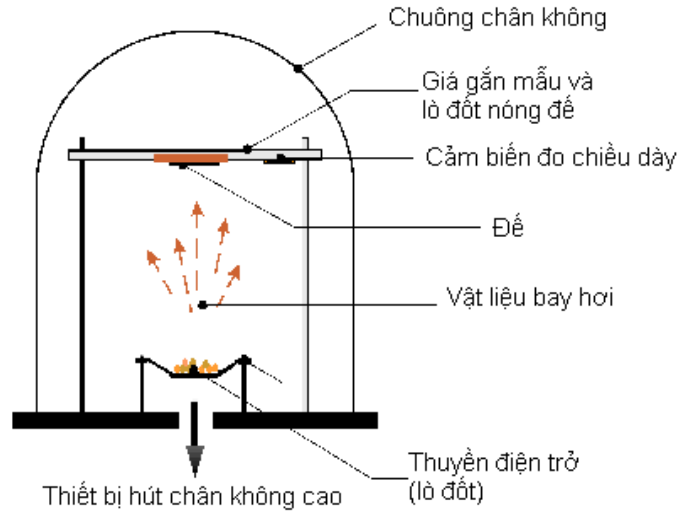
Nhóm các phương pháp vật lý bao gồm: bốc bay nhiệt trong chân không, phún xạ cao áp cao tần, bay hơi chùm điện tử, lắng đọng bằng xung Laser,... Ưu điểm của nhóm phương pháp này là chế tạo được mẫu với độ tinh khiết cao, đồng nhất về quang học và mật độ hạt cao. Tuy nhiên các phương pháp này đòi hỏi cao về công nghệ chế tạo như phải thực hiện trong các môi trường chân không cùng với các thiết bị phức tạp.

Nhóm các phương pháp hóa học bao gồm: Phương pháp Sol-gel, nhúng keo, phương pháp phun tĩnh điện, lắng đọng điện hóa, phương pháp đồng kết tủa, phương pháp cấy ion, phương pháp hóa ướt.... Ưu điểm của phương pháp hóa học là dễ áp dụng, giá thành thấp, có thể thay đổi dễ dàng nồng độ pha tạp và có khả năng đưa vào chế tạo hàng loạt. Nhược điểm của phương pháp này là độ tinh khiết của mẫu không cao, phụ thuộc vào môi trường nên không ổn định.

1.3.1. Phương pháp bốc bay nhiệt trong chân không

Bốc bay nhiệt trong chân không là kỹ thuật tạo màng mỏng bằng cách bay hơi các vật liệu cần tạo trong môi trường chân không cao và ngưng tụ trên đế (được đốt nóng hoặc không đốt nóng). Kỹ thuật này đôi khi còn được gọi là bay hơi trong chân không nhưng ít dùng hơn.

Nguyên lý của hệ bốc bay nhiệt: Bộ phận chính của các thiết bị bay bốc nhiệt là một buồng chân không được hút chân không cao nhờ các bơm chân không (bơm khuếch tán hoặc bơm phân tử...). Người ta dùng một thuyền điện trở thường làm bằng các vật liệu chịu nhiệt và ít tương tác với vật liệu, ví dụ như vonfram, bạch kim... đốt nóng chảy các vật liệu nguồn, và sau đó tiếp tục đốt sao cho vật liệu bay hơi đốt.



Hình 1.15: Sơ đồ nguyên lý hệ bốc bay nhiệt

Vật liệu bay hơi sẽ ngưng đọng lên các đế được gắn vào giá phía trên. Đôi khi đế còn được đốt nóng (tùy theo mục đích tạo màng tinh thể hay vô định hình...) để điều khiển các quá trình lắng đọng của vật liệu trên màng. Chiều dày của màng thường được xác định trực tiếp trong quá trình chế tạo bằng biến tử thạch anh. Khi màng bay hơi sẽ bám lên biến tử đặt cạnh đế, biến thiên tần số dao động của biến tử sẽ tỉ lệ với chiều dày của màng bám vào biến tử [3].

1.3.2. Phương pháp gồm

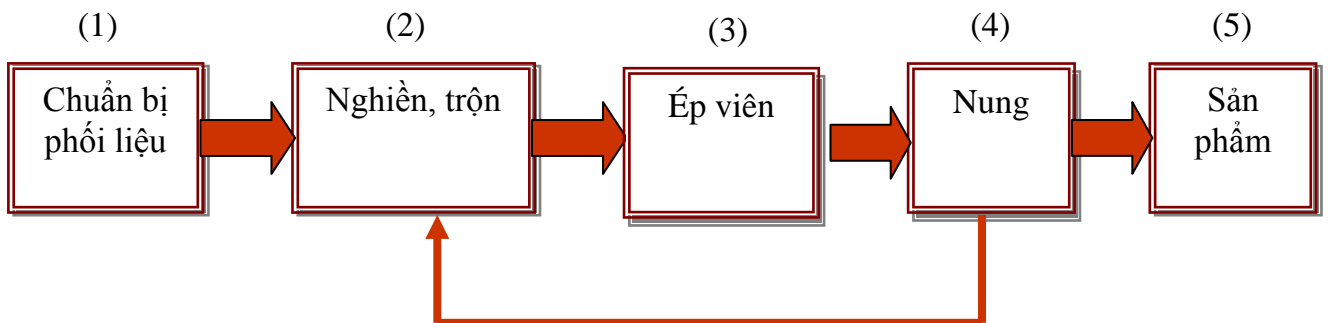
Cơ sở của phương pháp gồm : Trong môi trường chỉ có khí nitơ hoặc khí argon dưới tác dụng của nhiệt độ cao của các nguyên tử tạp chất có thể thay thế vào chỗ của các nguyên tử chính hoặc nằm lơ lửng giữa các nút mạng tinh thể, vì thế mà xung quanh các nguyên tử tạp chất này mạng tinh thể bị biến dạng [8].

Quy trình chế tạo:

- + Sấy khô mẫu trước khi nghiền mẫu
- + Nghiền nhỏ mẫu bằng cối mã não
- + Đưa thêm tạp chất (chất kích hoạt) vào chất cơ bản dưới dạng bột hoặc dưới dạng dung dịch với nồng độ xác định
- + Sấy khô hỗn hợp (gồm chất cơ bản và chất kích hoạt)

- + Nung sơ bộ hỗn hợp ở lò có khống chế nhiệt độ trong môi trường chỉ có khí nitơ hoặc khí argon từ vài trăm độ đến vài nghìn độ
- + Nghiền nhỏ hỗn hợp thu được bằng cối mã não trong axeton
- + Nung thiêu kết hỗn hợp ở nhiệt độ cao
- + Ủ nhiệt mẫu khoảng vài trăm độ để tạo nên cấu trúc hoàn hảo của mạng tinh thể.

Quy trình chế tạo các bột phát quang bằng phương pháp gồm được dẫn ra ở hình 1.16 sau đây :

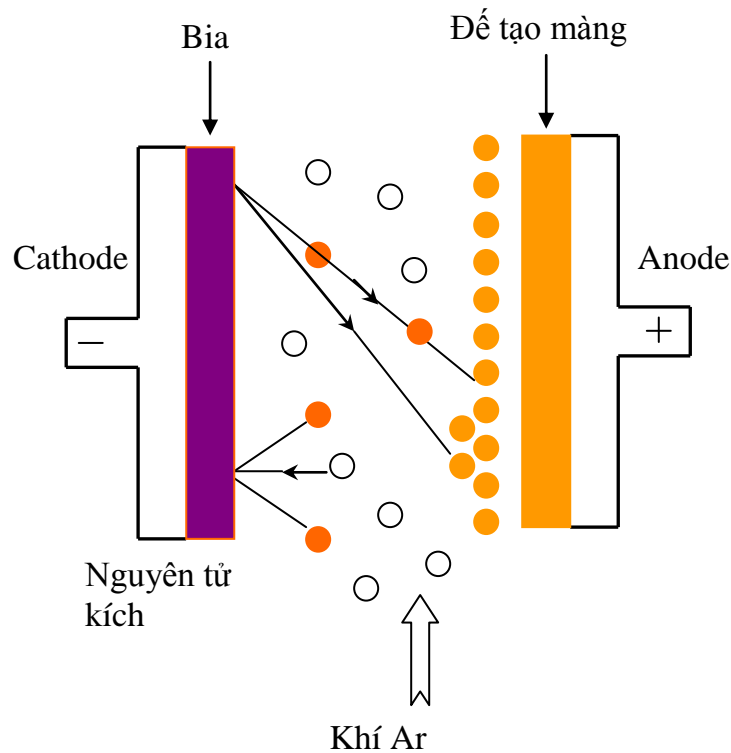


Hình 1.16: Quy trình chế tạo bột phát quang bằng phương pháp gốm

1.3.3. Phương pháp phun xạ catot

Cơ sở của phương pháp này là dựa vào hiện tượng bắn phá của các hạt có năng lượng cao vào bề mặt của vật rắn làm bia (được gắn với catot) làm bật ra các nguyên tử của vật liệu làm bia. Các nguyên tử này được gia tốc trong một điện trường giữa bia và đế (được gắn với anot) bay đến bám vào đế rồi lắng đọng tạo thành màng mỏng [11].

Các hạt thường dùng để bắn phá bia là khí trơ như argon hoặc hỗn hợp khí argon với khí kích hoạt là oxi hay nitơ. Màng mỏng được chế tạo bằng phương pháp này có chất lượng rất tốt như: độ sạch, độ đồng nhất, độ định hướng cao và có thể điều khiển được độ dày của màng.



Hình 1.17: Hệ tạo màng mỏng bằng phương pháp phun xạ catot

1.3.4. Phương pháp Sol-gel

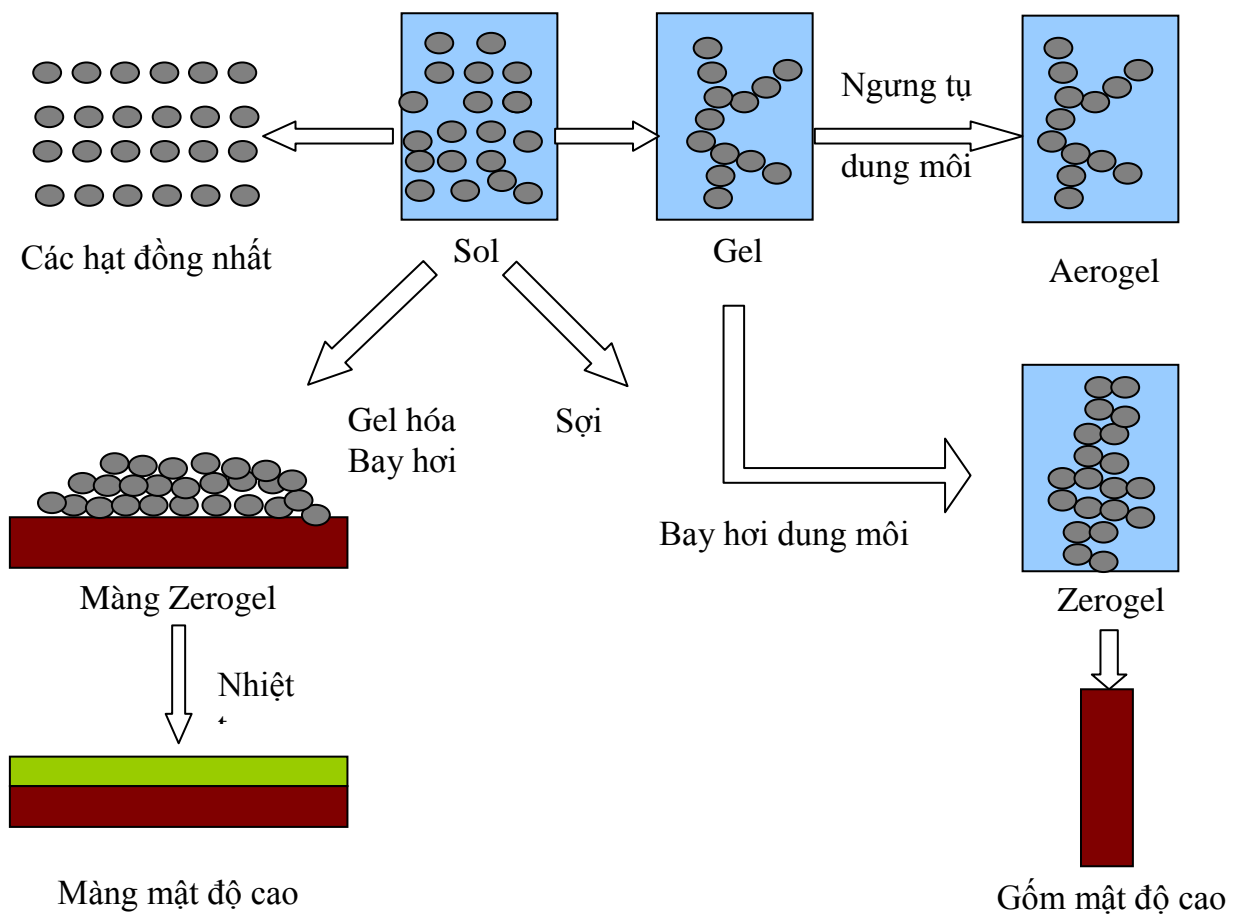
Cơ sở của phương pháp này là dựa vào sự lắng đọng của các vật liệu trong phản ứng hóa học, thường là sự lắng đọng của các halogenua hoặc các muối hữu cơ của các hợp chất bán dẫn [16].

Sol là trạng thái tồn tại của các hạt thể keo rắn bên trong chất lỏng và để cho các hạt rắn tồn tại ở trạng thái ổn định thì kích thước hạt phải đủ nhỏ để lực cản cho phân tán phải lớn hơn trọng lực. Hệ keo là các hạt thấy được mà không thể đi qua màng bán thấm, trên thực tế có kích thước từ 2 mm đến $0,2 \mu m$ và trong mỗi hạt có khoảng từ 10^3 đến 10^9 phân tử.

Gel là chất rắn lỗ xốp có cấu tạo mạng liên kết 3 chiều bên trong môi trường phân tán chất lỏng và gel được hình thành từ các hạt keo gọi là colloide gel, còn trong trường hợp được tạo thành từ những đơn vị hóa học nhỏ hơn các hạt colloide thì gọi là gel cao phân tử. Hơn nữa, vì có tồn tại chất lỏng bên trong cấu tạo mạng rắn nên hai tướng ở trong trạng thái cân bằng nhiệt động và lúc này bên trong chất

lỏng không có được tính lưu động của mình. Đại bộ phận bên trong gel là nước nên trong trường hợp tương dung dịch nước chiếm nhiều phần nhất thì gọi là hydgel hay aquagel và trong trường hợp tương lỏng là alcohol thì gọi là alcohol gel. Khi đã loại phần lớn chất lỏng thì gọi là gel khô và tùy theo phương pháp sấy khô người ta chia thành xerogel và aerogel.

Sơ đồ tổng quát cho quá trình chế tạo vật liệu vô cơ được trình bày trong hình 1.18. Ở đây, các hạt keo (sol) ổn định từ chất dạng hạt đã chọn và thông qua việc gel hóa sol này biến tương lỏng thành tổ chức mạng ba chiều (gel).



Hình 1.18: Sơ đồ công đoạn Sol-Gel

1.3.5. Phương pháp thủy nhiệt

[15] Phương pháp thủy nhiệt là phương pháp trong ngành hóa vật liệu dùng để thu các vật liệu vô cơ có cấu trúc nano tinh thể. Tổng hợp thủy nhiệt là quá trình tổng hợp có nước tham gia với vai trò của chất xúc tác, xảy ra ở nhiệt độ cao (lớn hơn 100°C) và áp suất lớn (lớn hơn vài atm). Trong phương pháp này người ta sử dụng khả năng hòa tan trong nước của hầu hết các chất vô cơ ở nhiệt độ cao, áp suất lớn và sự tinh thể hóa của chất lỏng vật liệu hòa tan.

Dựa vào các kết quả thực nghiệm, ta thấy khoảng nhiệt độ được dùng trong quá trình thủy nhiệt từ 100°C đến 1800°C , áp suất khoảng 15 atm đến 10^4 atm. Các thí nghiệm dùng phương pháp thủy nhiệt được giữ ổn định, tránh rung động ở nhiệt độ và áp suất không đổi.

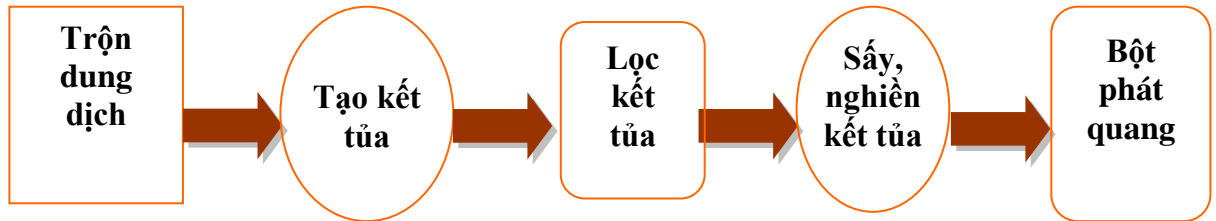
Nhiệt độ, áp suất nước và thời gian phản ứng là ba thông số chính trong phương pháp thủy nhiệt. Nhiệt độ đóng vai trò quan trọng cho sự hình thành sản phẩm cũng như ổn định nhiệt động học của các pha sản phẩm. Áp suất cần thiết cho sự hòa tan, khoảng quá bão hòa tạo ra sự tinh thể hóa cũng góp phần tạo ra sự ổn định nhiệt động học của pha sản phẩm. Thời gian cũng là một thông số quan trọng bởi vì các pha ổn định diễn ra trong thời gian ngắn, còn các pha cân bằng nhiệt động học lại có xu hướng hình thành sau một khoảng thời gian dài.

Ưu điểm:

- Có khả năng điều chỉnh kích thước hạt bằng nhiệt độ thủy nhiệt.
- Có khả năng điều chỉnh hình dạng các hạt bằng các vật liệu ban đầu.
- Thu được sản phẩm chất lượng cao từ các vật liệu không tinh khiết ban đầu.
- Có thể dùng các nguyên liệu rẻ tiền để tạo các sản phẩm có giá trị.
- Có thể sử dụng nhiều nguyên liệu vào khác nhau. Là phương pháp đơn giản chế tạo tinh thể dưới nhiệt độ và áp suất cao.

1.3.6. Phương pháp đồng kết tủa

Cơ sở của phương pháp này là sự kết tủa đồng thời của chất nền và chất kích hoạt. Quy trình chế tạo ZnS và CdS pha tạp Mangan bằng phương pháp đồng kết tủa được dẫn ra ở hình 1.19:



Hình 1.19. Sơ đồ khối của quy trình tạo bột phát quang bằng phương pháp đồng kết tủa

Pha hỗn hợp dung dịch chứa hai muối của chất nền và chất kích hoạt sao cho sản phẩm kết tủa thu được, ứng với tỉ lệ chất nền chất kích hoạt như trong sản phẩm mong muốn [4].

Trong phương pháp đồng kết tủa có hai vấn đề cần lưu ý:

- Đảm bảo đúng quy trình đồng kết tủa cả hai kim loại.
- Phải đảm bảo trong hỗn hợp pha rắn chứa hai ion kim loại theo đúng tỉ lệ như trong sản phẩm mong muốn. Chúng ta đã biết tích số tan của các chất khác nhau là rất khác nhau. Do đó trong hỗn hợp hai chất kết tủa có thể chứa hai kim loại không đúng như hai kim loại đó trong dung dịch chuẩn ban đầu. Vì vậy việc chọn điều kiện để thu được kết tủa có tỉ lệ các cation kim loại theo ý muốn đòi hỏi phải tiến hành thực nghiệm hoặc tính toán trước.

- *Phương pháp tính:* Từ các phương trình phản ứng khi hệ đạt trạng thái cân bằng ta tính nồng độ của các sản phẩm tạo ra dựa vào giá trị tích số tan K của mỗi phương trình phản ứng trong các tài liệu tham khảo. Từ đó ta xác định tỉ lệ dung dịch ban đầu.

- *Phương pháp thực nghiệm*: Tiến hành phân tích thành phần kết tủa của tất cả các mẫu chế tạo, từ đó đưa ra công thức thực nghiệm giữa pha kết tủa phụ thuộc vào tỉ lệ của các cation kim loại trong dung dịch ban đầu.

Sự khuếch tán cũng như độ hòa tan của các chất kích hoạt phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ chế tạo cũng như bản chất và các dạng muối của chất kích hoạt đó.

$$\log C(\text{mol}\%) = \frac{A}{T/T_{nc}} + B$$

Trong đó :

- A, B là hằng số xác định, phụ thuộc hợp chất đưa vào và bột huỳnh quang.
- T, T_{nc} là nhiệt độ chế tạo mẫu và nhiệt nóng chảy của hợp chất chứa chất kích hoạt.

Ưu điểm:

- Dùng phương pháp hóa học để tăng mức độ tiếp xúc giữa các chất tham gia phản ứng và hạ nhiệt độ phản ứng;
- Phương pháp này cho sản phẩm dưới dạng bột mịn hơn sản phẩm thu được theo phương pháp gôm truyền thống;
- Ở phương pháp đồng kết tủa, hiện tượng khuếch tán của các chất tham gia phản ứng ở mức độ phân tử.

Chương 2: THỰC NGHIỆM

2.1. Hệ chế tạo mẫu

2.1.1. Cân chính xác

Để cân chính xác tới 0,1 mg, chúng tôi sử dụng hệ cân chính xác BP - 1218

- Cân chính xác (BP – 1218) : max 120g
- Độ chính xác 10^{-4} g (0,1 mg), chế độ nguồn 12 – 30V (DC).

2.1.2. Máy rung siêu âm

Máy rung siêu âm được sử dụng để làm sạch các dụng cụ thí nghiệm. Máy có các thang điều chỉnh nhiệt độ của dung dịch bên trong và điều chỉnh thời gian làm sạch tối đa là 15 phút, sử dụng nguồn điện 220V.

Máy rung siêu âm hoạt động theo nguyên lý sau: Chỉ cần nhúng những dụng cụ cần phải làm sạch vào bể chứa dung dịch rửa (như nước xà phòng, xăng...) sau đó đưa sóng siêu âm vào dung dịch rửa, điều chỉnh nút thời gian tẩy rửa cần thiết, dụng cụ sẽ được làm sạch.

Dưới tác dụng của sóng siêu âm, dung dịch rửa lúc thì bị ép lại đặc hơn, lúc thì bị dẫn ra loãng hơn. Do dung dịch không chịu nổi lực kéo nên khi bị kéo ra loãng hơn đã tạo thành những chỗ trống, sinh ra rất nhiều bọt không khí nhỏ. Những bọt này trong chớp mắt sẽ vỡ tan ra. Quá trình vỡ bọt sinh ra những luồng sóng xung kích nhỏ rất mạnh, được gọi là “hiện tượng tạo chân không”. Do tần số của sóng siêu âm rất cao, những bọt không khí nhỏ luân phiên xuất hiện, mất đi vô cùng nhanh chóng. Sóng xung kích mà chúng sản ra giống như muôn nghìn chiếc “chổi nhỏ” vô hình rất nhanh và rất mạnh lan tới, chải quét mọi nơi của các dụng cụ.

2.1.3. Máy khuấy từ gia nhiệt

Để hòa tan các chất vào trong dung môi và trộn đều các chất với nhau chúng tôi đã tiến hành pha trộn chúng trong cốc thủy tinh có định mức đặt trên máy khuấy từ có gia nhiệt của hãng VELP – Ý, model ARE. Máy có công suất 630W với tốc

độ khuấy từ 50 ÷ 1200 vòng/phút chia làm 9 nấc, khả năng gia nhiệt từ nhiệt độ phòng tới 370°C với 7 nấc chia, sử dụng nguồn điện 220V ÷ 230V.

2.1.4. Máy quay ly tâm

Quá trình lọc kết tủa được thực hiện nhờ máy quay ly tâm. Chúng tôi sử dụng máy Hettich EBA 8S với các thông số kỹ thuật sau:

- Tốc độ quay tối đa là 4000 vòng/phút
- Đặt thời gian tối đa 60 phút
- Chế độ nguồn: $U = 220(V)$, $f = 50 \div 60 (Hz)$, $I = 0.35 (A)$

2.1.5. Hệ lò sấy mẫu

- **Nguồn nuôi:** Lò hoạt động dưới điện áp 220V, dòng cực đại trên 9A, công suất cực đại 2000W. Nhiệt độ tối đa cho phép là 350°C.

- **Vỏ lò:** Vật liệu dùng làm vỏ lò là thép dày 2 mm. Vỏ lò được gia công có dạng hình trụ đường kính trong 36 cm, đường kính ngoài 53 cm, dài 50 cm, được đặt trên một giá đỡ cao 10 cm. Ở một đầu lò có thiết kế một nắp đậy có thể đóng mở dễ dàng. Trong quá trình sấy, nắp lò được cố định bởi 4 chiếc vít xoáy đặt ở 4 góc của nắp. Tác dụng của vỏ lò là tạo khung giữ cố định và bảo vệ các bộ phận bên trong thân lò.

- **Bông cách nhiệt:** Vật liệu được sử dụng để làm bộ phận cách nhiệt là bông thủy tinh, có khả năng cách nhiệt và chịu nhiệt vào loại tốt nhất. Hệ số dẫn nhiệt bông thủy tinh 0.035 ÷ 0.081 (W/mK).

- **Dây điện trở:** Dây điện trở được sử dụng chịu được nhiệt tối đa là 1200 ÷ 1300°C. Nhiệt độ tốt nhất có thể chịu được là 800°C.

- **Bơm chân không:** Bơm chân không có cấu tạo gồm 1 mô tơ điện 3 pha được nối với một máy quay ly tâm lệch trục thông qua hệ thống dây curoa. Để hạn chế ma sát và làm cho hệ bơm được kín người ta đổ dầu vào thân bơm. Khi hoạt động, bơm sẽ có hai cửa, một cửa làm nhiệm vụ hút khí trong thân lò và một cửa xả khí ra bên ngoài. Bộ phận hút khí của bơm chân không được nối với bộ phận lọc là một bình thủy tinh để tránh hiện tượng dầu tràn vào lò sấy. Ống hút khí sau đó được

nổi vào mặt sau của lò. Trên ống có gắn một đồng hồ đo áp suất và một van chân không ngăn không cho khí tràn vào lò.

2.2. Hệ xác định cấu trúc, hình thái học của mẫu

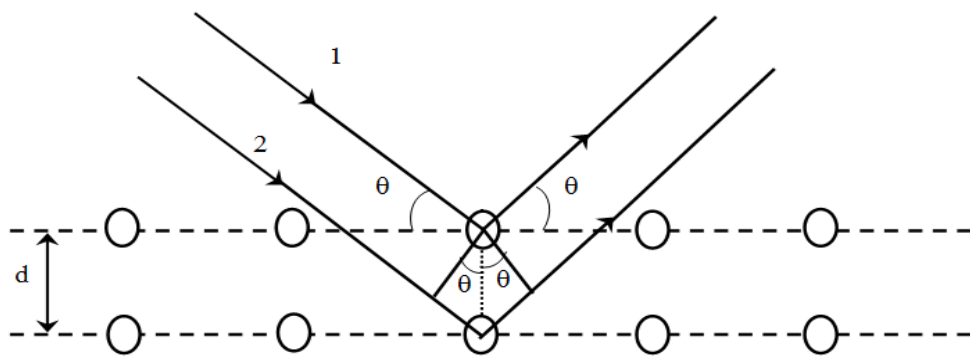
2.2.1. Hệ đo phổ nhiễu xạ tia X (phổ X-ray)

Nguyên tắc chung của phương pháp phân tích cấu trúc tinh thể và thành phần pha bằng nhiễu xạ tia X (XRD) dựa trên hiện tượng nhiễu xạ tia X của mạng tinh thể khi thỏa mãn điều kiện Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Trong đó d là khoảng cách giữa các mặt nguyên tử phản xạ, θ là góc phản xạ, λ là bước sóng của tia X và n là số bậc phản xạ.

Tập hợp các cực đại nhiễu xạ Bragg dưới các góc 2θ khác nhau có thể ghi nhận bằng sử dụng phim hay Detector. Trên cơ sở đó phân tích các đặc trưng về cấu trúc tinh thể, độ đơn pha và nhiều thông số liên quan khác của mẫu khảo sát. Các mẫu trong khóa luận này được phân tích cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X D8 Advance của hãng Bruker (Đức) tại Phòng thí nghiệm Hoá Vật Liệu, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội với bước sóng tia X tới từ bức xạ K_{α} của Cu là : $\lambda_{Cu} = 1.54056 \text{ \AA}$.



Hình 2.1 Sự tán xạ của một cặp tia X phản xạ trên hai mặt phẳng nguyên tử liên tiếp

Đối với các bột huỳnh quang hiệu ứng quang học rất rõ khi pha tạp, nhưng để nhận biết được độ pha tạp qua thay đổi hằng số mạng với các nồng độ pha tạp bé là rất khó, đòi hỏi phép đo và phân tích phải rất chuẩn xác và phụ thuộc vào các trường hợp cụ thể.

2.2.2. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS)

Kỹ thuật này dựa vào sự thu nhận và phân biệt tia X phát ra từ mẫu được bắn phá bởi các điện tử có năng lượng cao. Bức xạ tia X phát ra do sự kích thích của điện tử có thể chia làm hai thành phần:

- Tia X liên tục hay bức xạ hãm sinh ra bởi các điện tử giảm tốc trong mẫu
- Tia X đặc trưng phát ra từ một nguyên tố riêng biệt có thể xác định được từ bước sóng λ hoặc năng lượng đặc trưng E (của photon):

$$E = hc/\lambda.$$

Trong đó h là hằng số Planck, c là vận tốc ánh sáng, λ là bước sóng.

Nếu điện tử tới mẫu có năng lượng lớn hơn thế kích thích E_C (năng lượng liên kết điện tử hạt nhân) thì điện tử lõi có thể bị bật ra khỏi nguyên tử và tạo nên một lỗ trống trong quỹ đạo. Khi đó nguyên tử ở trạng thái kích thích và các lỗ trống quỹ đạo nhanh chóng được lấp đầy bằng sự hồi phục điện tử kèm theo sự giải phóng một năng lượng xác định bằng hiệu hai mức năng lượng quỹ đạo. Năng lượng này có thể được giải phóng dưới dạng một photon tia X (xác suất cao). Photon này có bước sóng (năng lượng) xác định đặc trưng cho nguyên tố phát ra nó. Do vậy bước sóng (năng lượng) tia X cho ta biết thông tin về sự có mặt của nguyên tố phát ra tia X, còn cường độ tia X phát ra cho ta biết nồng độ nguyên tố. Tuy nhiên, điện tử lõi bật ra có thể thuộc lớp K, L, M do vậy với mỗi nguyên tố, ta có thể có một hay một số các giá trị bước sóng tia X (năng lượng) đặc trưng cho nguyên tố đó.

Khi bề mặt cần phân tích được chia ra thành nhiều điểm ảnh, phép đo EDS tiến hành phân tích thành phần nguyên tố trên từng điểm ảnh sẽ cho bản đồ phân bố nguyên tố trên bề mặt mẫu cần quan sát. Dựa trên kết quả phân tích bản đồ phân bố nguyên tố ta có thể xác định độ đồng đều của mẫu cần phân tích.

2.2.3. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Kính hiển vi điện tử truyền qua là một loại kính hiển vi điện tử truyền qua. Chùm điện tử truyền qua mẫu là một chùm điện tử được hội tụ thành một chùm hẹp và được quét trên mẫu. Nhờ việc điều khiển khẩu thấu kính hội tụ, chùm điện tử có thể hội tụ thành một chùm tia có kích thước rất hẹp, do đó cho phép ghi ảnh với độ phân giải rất cao. Hơn nữa, vì chùm điện tử là hội tụ, nên góc tán xạ của điện tử sau khi truyền qua mẫu sẽ rất lớn và tạo ra nhiều phép phân tích mạnh, ví dụ như phép ghi ảnh trường tối với góc lệch vành khuyên lớn, khả năng phân tích phân bố các nguyên tố với độ phân giải cực cao nhờ phép phân tích phổ tổn hao năng lượng điện tử thực hiện đồng thời với quá trình ghi ảnh. Hơn nữa, ảnh độ phân giải cao trực tiếp liên quan đến nguyên tử khối của các nguyên tố, do đó rất hữu ích cho việc phân tích sự phân bố của các nguyên tố hóa học.

2.2.4. Chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)

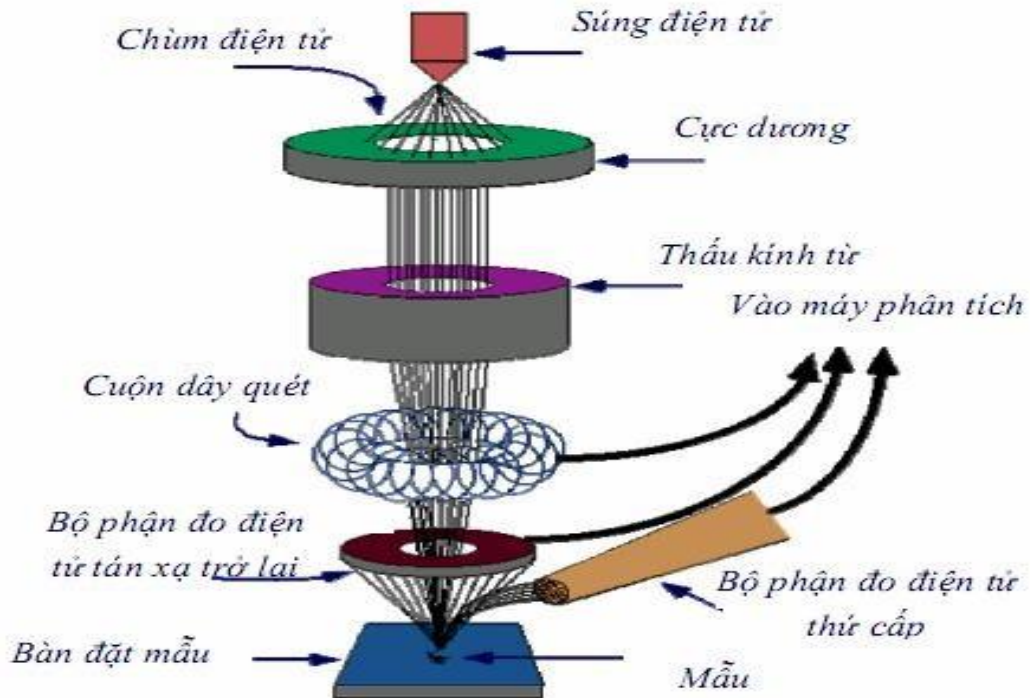
SEM là một trong những kĩ thuật phân tích tiện lợi và nhanh chóng nhất, cho phép quan sát trạng thái bề mặt mẫu được phóng đại lên rất nhiều lần.

* Nguyên lý hoạt động

Điện tử được phát ra từ súng phóng điện tử, sau đó được tăng tốc và hội tụ thành một chùm điện tử hẹp, nhờ hệ thống thấu kính từ, sau đó quét trên bề mặt mẫu nhờ các cuộn quét tĩnh điện. Khi điện tử tương tác với bề mặt mẫu vật sẽ có các bức xạ phát ra. Các bức xạ phát ra chủ yếu gồm: điện tử thứ cấp, điện tử tán xạ ngược, tia X. Mỗi loại bức xạ thoát ra mang một thông tin về mẫu phản ánh một tính chất nào đó.

Trong SEM chủ yếu dùng ảnh của các điện tử phát xạ thứ cấp, năng lượng của các electron này nhỏ nên chỉ ở vùng gần bề mặt cỡ vài nm chúng mới thoát ra ngoài được. Khi quan sát hình ảnh bề mặt của mẫu, nếu đầu thu thu được tín hiệu mạnh thì điểm tương ứng trên màn sẽ sáng lên. Vì mẫu để nghiêng so với chùm tia tới nên không có sự đối xứng, do đó độ sáng của tín hiệu phụ thuộc vào vùng bề mặt mà các electron đầu tiên đập vào. Nếu bề mặt mẫu có những lỗ nhỏ

thì trên màn sẽ có những vết đen do điện tử thứ cấp phát ra từ lỗ đó đến đầu thu tín hiệu rất ít và biến thành xung điện bé. Ngược lại với bề mặt phẳng thì màn ảnh sẽ sáng đều. Từ đó chúng ta quan sát được bề mặt của mẫu.



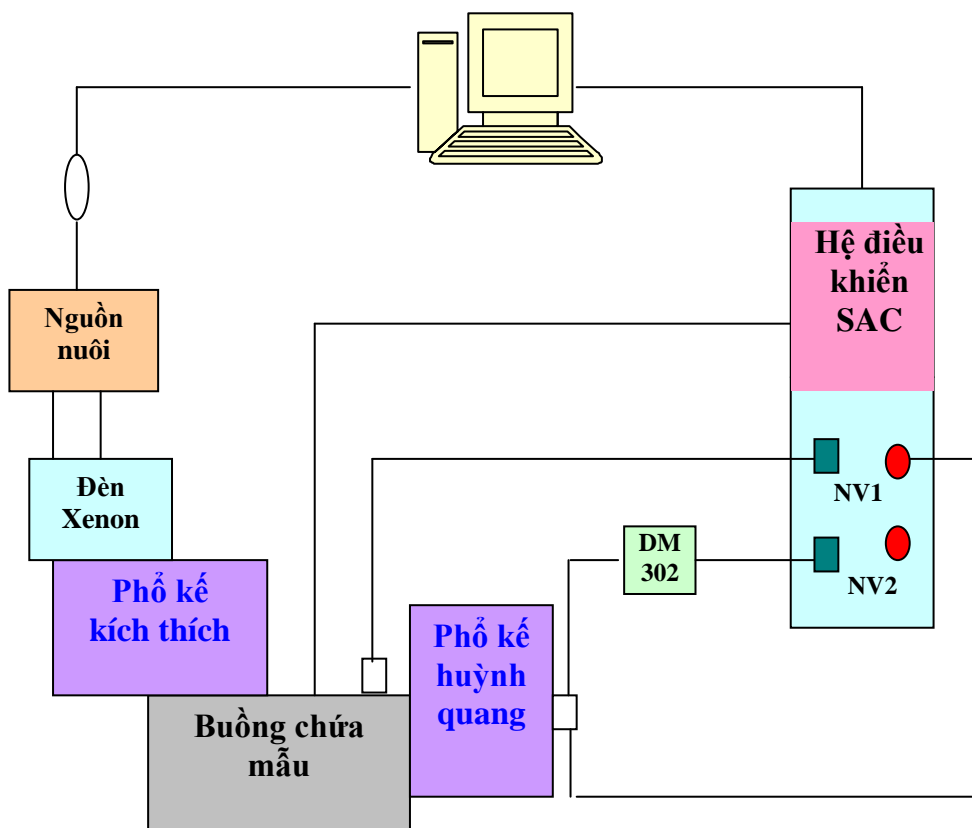
Hình 2.2: Sơ đồ cấu tạo và nguyên tắc hoạt động của SEM

2.2.5. Phép đo phổ huỳnh quang

Hiện tượng huỳnh quang có nguồn gốc từ các chuyển dời bức xạ giữa các mức năng lượng của điện tử khi vật liệu bị kích thích. Trong trường hợp vật liệu bị kích thích bằng ánh sáng ta có phổ quang huỳnh quang. Phổ quang huỳnh quang biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang vào bước sóng phát xạ dưới kích thích bằng ánh sáng với bước sóng nhất định nào đó.

Nguyên tắc của phép đo phổ huỳnh quang là dùng nguồn sáng kích thích, với năng lượng nhất định phát ra từ đèn làm phổ kích thích phát xạ huỳnh quang của mẫu. Tín hiệu phát xạ huỳnh quang đưa vào hệ đo để xử lý rồi phân tích thành bước sóng của phổ và được vẽ ra trên máy vi tính.

Hệ thu phổ phát quang Fluorolog FL3 - 22 của Trung tâm Khoa học Vật liệu – Khoa Vật lý – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên được dẫn ra ở hình 3.10. Hệ này gồm hai máy đơn sắc cách tử kép có độ phân giải 0.2 nm. Máy đơn sắc thứ nhất cho phép thay đổi bước sóng kích thích vào mẫu từ 250 nm đến 900 nm. Máy đơn sắc thứ hai dùng để phân tích tín hiệu phát ra từ mẫu nghiên cứu. Vùng phổ làm việc của máy đơn sắc này từ 300 nm ÷ 850 nm. Phổ phát quang của các chất được kích thích bằng đèn xenon XFOR – 450 có công suất 450 W, cường độ dòng điện của đèn là 25A. Ánh sáng từ đèn phát ra qua máy đơn sắc thứ nhất tới mẫu, tín hiệu quang phát ra từ mẫu được phân tích bằng máy đơn sắc thứ hai và được thu bằng nhân quang điện 1911F, sau đó qua bộ tách sóng tín hiệu chuẩn DM 302, cuối cùng đưa vào bộ xử lý SAC.



Hình 2.3: Sơ đồ hệ thu phổ phát quang FL3-22

2.3. Quy trình chế tạo hạt nano ZnS:Mn, CdS:Mn bằng phương pháp đồng kết tủa

Bằng phương pháp đồng kết tủa, bột nano ZnS:Mn và CdS:Mn được chế tạo từ các tiền chất: $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(CH_3COO) \cdot 4H_2O$, Na_2S . Các hóa chất đều có xuất xứ Merk với độ tinh khiết cao 97-98%. Quy trình chế tạo các bột nano được thực hiện qua những bước sau:

* Bước 1: Chuẩn pH của dung dịch đệm

- Xét ảnh hưởng của pH tới sự kết tủa ZnS

- Khi nhỏ từ từ dung dịch Na_2S 0,1M vào dung dịch $Zn(CH_3COO)_2$ 0,1M



- Điều kiện để xuất hiện kết tủa ZnS

$$C_{Zn^{2+}} \cdot C_{S^{2-}} > K_{S(ZnS)} \quad (6)$$

- Dung dịch có môi trường axit có thể bỏ qua sự tạo thành phức hidroxơ của Zn^{2+}

$$C_{Zn^{2+}} = 0,1M. \text{ Vì vậy } C_{S^{2-}} > \frac{10^{-23,8}}{10^{-1}} = 10^{-22,8} \quad (7)$$

$$[S^{2-}] = C_{S^{2-}}^0 \cdot \alpha_{S^{2-}} = C_{S^{2-}}^0 \cdot \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{h^2 - K_{a_1} h - K_{a_1} K_{a_2}} \quad (8)$$

Kết hợp (7) và (8)

$$h^2 + K_{a_1} h + K_{a_1} K_{a_2} < \frac{C_{S^{2-}}^0 \cdot K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{10^{-22,8}} \quad (9)$$

Suy ra:

$$h^2 + 10^{-7,02} h - 10^{1,88} < 0 \text{ và } h < 0,1148 \quad (10)$$

Vậy pH > 0,9

- Điều kiện để kết tủa hoàn toàn ZnS

Để có kết tủa hoàn toàn ZnS, ta coi $[Zn^{2+}] < 10^{-6}$ và từ (6):

$$C_{S^{2-}} > \frac{10^{-23,8}}{10^{-6}} = 10^{-17,8}$$

Tương tự trên:

$$h^2 + K_{a_1}h + K_{a_1}K_{a_2} < \frac{C_{S^{2-}} \cdot K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{10^{-17,8}} = 10^{-3,12}$$

$$h^2 + 10^{-7,02}h - 10^{-3,12} < 0 \text{ hay } h < 0,0275$$

Vậy pH > 1,56

- Điều kiện để có kết tủa ZnS, không có kết tủa Zn(OH)₂

$$C_{OH^-} = \frac{K_W}{h} < \sqrt{\frac{K_{Zn(OH)_2}}{C_{Zn^{2+}}}}$$

$$h > \frac{10^{-14}}{\sqrt{\frac{10^{-16,8}}{0,1}}} = 10^{-6,1}$$

Vậy pH < 6,1

- Tính độ tan ZnS ở pH = 3,5 và pH = 4,5



Gọi độ tan của ZnS là s, ta có:

$$s = C_{Zn^{2+}} = [Zn^{2+}] + [ZnOH^+] \quad (15)$$

$$\text{Từ (2): } [ZnOH^+] = \beta \cdot h^{-1} \cdot [Zn^{2+}] \quad (16)$$

$$\text{Từ (5) và (6): } s = (1 + \beta \cdot h^{-1}) \cdot [Zn^{2+}] \quad (17)$$

$$\text{Mặt khác: } s = C_{S^{2-}} = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \quad (18)$$

$$\text{Từ (3) và (4): } [HS^-] = K_{a_2}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot [S^{2-}]$$

$$[H_2S] = (K_{a_1} \cdot K_{a_2})^{-1} \cdot h^2 \cdot [S^{2-}] \quad (19)$$

Tổ hợp (7), (8), (9):

$$s = [1 + K_{a_2}^{-1} \cdot h + (K_{a_1} \cdot K_{a_2})^{-1} \cdot h^2] \cdot [S^{2-}] \quad (20)$$

(7), (10) kết hợp (11):

$$[Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = K_s = 10^{-23,8} \quad (21)$$

Ta được :
$$\frac{s^2}{(1 + \beta \cdot h^{-1}) \cdot [1 + K_{a_2}^{-1} \cdot h + (K_{a_1} \cdot K_{a_2})^{-1} \cdot h^2]} = K_s$$

$$s = \sqrt{K_s \cdot (1 + \beta \cdot h^{-1}) \cdot [1 + K_{a_2}^{-1} \cdot h + (K_{a_1} \cdot K_{a_2})^{-1} \cdot h^2]} \quad (22)$$

$$h = 10^{-3,5} \quad s = 3,63 \cdot 10^{-6}$$

$$h = 10^{-4,5} \quad s = 3,63 \cdot 10^{-7}$$

→ Nếu độ pH của môi trường $1,56 \leq \text{pH} \leq 6,1$ thì trong kết tủa tạo thành chỉ có ZnS mà không có Zn(OH)₂.

Để không chế kích hoạt hạt, chúng tôi sử dụng dung dịch đệm có pH ≈ 4, được pha chế như sau: Sử dụng 0,365g CH₃COONa pha với 50ml CH₃COOH 0,1M, sau đó định lượng vừa đủ trong bình 250ml bằng nước cất và được kiểm tra độ pH bằng máy đo pH.

*** Bước 2: Pha dung dịch**

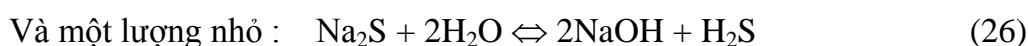
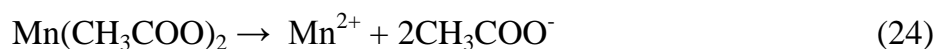
• Tính toán hóa chất

Do Zn²⁺ kết hợp với S²⁻ theo tỉ lệ 1:1 nên các tiền chất trên được tạo thành các dung dịch Zn(CH₃COO)₂.0.1M (A), Mn(CH₃COO)₂ 0.1 M (B) và Na₂S.0.1M (C) (dung môi: nước cất hai lần). Để được lượng mẫu thích hợp, chúng tôi cố định thể tích dung dịch là 50 ml, từ đó tính được khối lượng tiền chất Zn(CH₃COO)₂.2H₂O và Na₂S cần dùng cho mỗi mẫu vật liệu như sau (bảng 2.1):

Bảng 2.1: Nồng độ, thể tích dung môi và khối lượng $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Na_2S cần dùng cho mỗi mẫu vật liệu

Tên hóa chất	Nồng độ mol C_M (M)	Thể tích dung dịch V (ml)	Số mol $n = C_M \cdot V$	Khối lượng mol M (đvC)	Khối lượng m(g) = M . n
$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	0.1	50	0.005	219.5	1.1
Na_2S	0.1	50	0.005	78.04	0.39

Trong dung dịch, các muối phân li theo các phương trình sau:



Theo phương trình phân li (1, 2) ta có: $n_{Zn} = n_{Zn^{2+}}$ và $n_{Mn} = n_{Mn^{2+}}$ nên để tính khối lượng $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ theo tỉ lệ về số mol của Mn với chất nền ZnS (% mol), ta sử dụng công thức:

$$C_{Mn} = \frac{n_{Mn^{2+}}}{n_{Zn^{2+}}} \quad (28)$$

$$\text{Suy ra : } n_{Mn} = n_{Mn^{2+}} = C_{Mn} \cdot n_{Zn^{2+}} \quad (29)$$

Từ đó ta tính được khối lượng của $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ theo nồng độ Mn cần đưa vào. Ở đây, các vật liệu ZnS:Mn được chế tạo với các nồng độ Mn: 0% mol, 1% mol, 1,5% mol, 2% mol, 3% mol, 4% mol, 5% mol, 6% mol, 8% mol. Khối lượng, nồng độ dung dịch và thể tích dung dịch B theo nồng độ Mn trong mỗi mẫu vật liệu được cho trong bảng 2.2:

Bảng 2.2: Số mol, khối lượng, nồng độ dung dịch và thể tích dung dịch $Mn(CH_3COO).4H_2O$ theo nồng độ Mn từ 0% mol - 8% mol

C_{Mn} (% mol)	0	1	1,5	2	3	4	5	6	8
n_{Mn} (mol)	0	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$0,75 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
m (mg)	0	12,255	18,3825	24,51	36,765	49,02	61,275	73,53	98,04
V (ml)	0	0,5	0,75	1	1,5	2	2,5	3	4

Từ bảng 2.2 cho thấy: khối lượng của $Mn(CH_3COO).4H_2O$ và thể tích dung môi cần dùng trong mỗi mẫu là rất nhỏ. Để giảm sai số trong quá trình làm thực nghiệm, chúng tôi tiến hành cân lượng lớn $Mn(CH_3COO)_2.H_2O$ với khối lượng $m = 1,2255(g)$, sau đó cho vào bình định mức với dung tích 50ml, pha loãng bằng nước cất hai lần, ta được dung dịch B. Từng dung dịch A, B và C được khuấy đều trong 20 phút.

• *Trộn dung dịch*

Trộn dung dịch B vào dung dịch A theo tỷ lệ thể tích cho trong bảng 2.3 ta được các dung dịch hỗn hợp (D).

Bảng 2.3: Thể tích các dung dịch A, B theo nồng độ Mn

C_{Mn} (% mol)	0	1	1,5	2	3	4	5	6	8
A V(ml)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
B V(ml)	0	0,5	0,75	1	1,5	2	2,5	3	4

Chúng tôi nhỏ thêm 0,2ml dung dịch đậm vào dung dịch D. Do thể tích dung dịch đậm nhỏ vào là rất bé nên coi như nồng độ mol của các dung dịch A và B không thay đổi.

*** Bước 3: Tạo kết tủa**

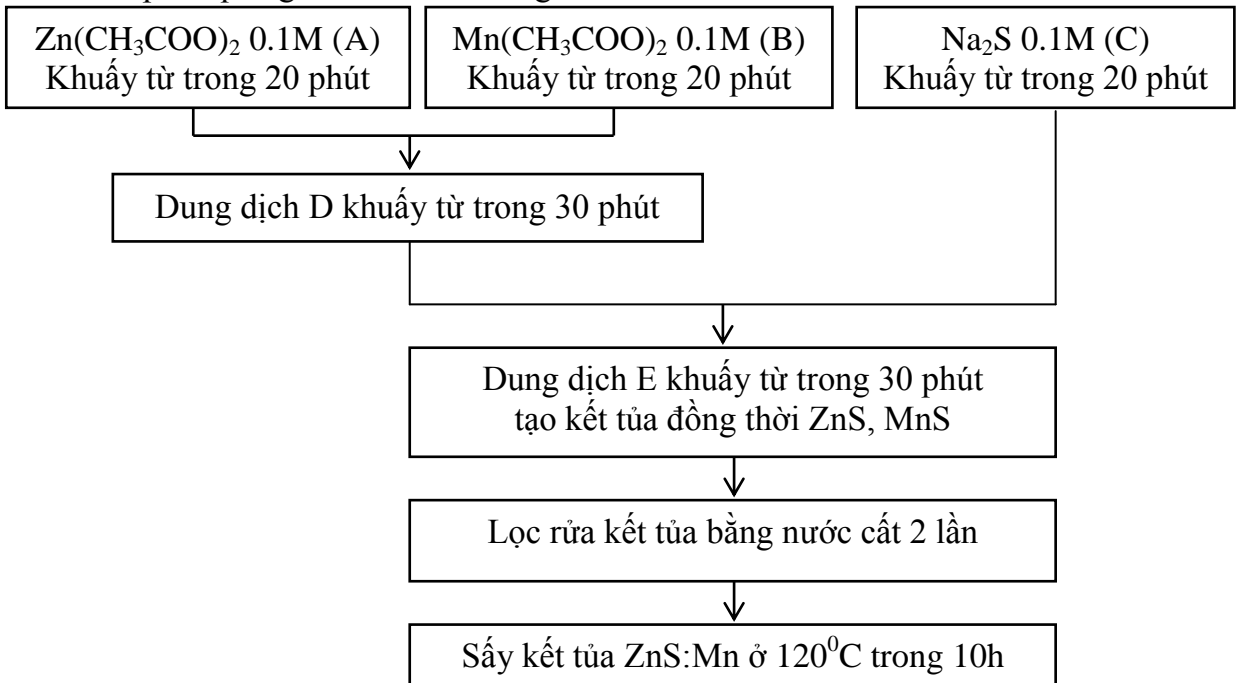
Dung dịch D sau khi khuấy đều trong 30 phút, nhỏ từ từ dung dịch C vào dung dịch D để tạo kết tủa đồng thời ZnS và MnS. Dung dịch huyền phù tạo thành được khuấy đều trong 30 phút để tạo sự đồng nhất trong kết tủa.

*** Bước 4: Lọc rửa kết tủa**

Kết tủa được lọc bằng máy quay li tâm với tốc độ 2500 vòng/ phút, trong 15 phút/lần. Tiếp tục lọc rửa kết tủa ba lần bằng nước cất hai lần để loại các ion Na^+ và các tạp bản trong kết tủa.

*** Bước 5: Sấy kết tủa**

Sau khi lọc rửa, kết tủa được sấy khô để tạo ra bột huỳnh quang có cấu trúc mạng tinh thể hoàn hảo. Lấy mẫu ZnS:Mn có nồng độ chất kích hoạt tối ưu đem sấy khô. Cố định thời gian sấy ($t = 10$ h), thay đổi nhiệt độ sấy, khảo sát các mẫu thu được ta tìm thấy nhiệt độ sấy tối ưu ($t^0 = 120^0\text{C}$). Cố định nhiệt độ sấy ở nhiệt độ tối ưu, thay đổi thời gian sấy từ 6 h đến 16 h để tìm ra thời gian sấy tối ưu cho phổ phát quang mạnh nhất ($t = 10$ h). Tiếp đó nghiền nhỏ kết tủa khô bằng cối mã não ta được bột phát quang ZnS:Mn với nồng độ chất kích hoạt $0\% \text{ mol} \leq C \leq 8\% \text{ mol}$.



Hình 2.4: Quy trình chế tạo các hạt nano ZnS:Mn

* Quy trình chế tạo hạt nano CdS:Mn tương tự các bước như quy trình chế tạo hạt nano ZnS:Mn.

Với: $K_{s(\text{CdS})} = 10^{-26}$ $\beta_{\text{Cd}(\text{OH})_2} = 10^{-10,2}$ thì $0,46 \leq \text{pH} \leq 9,4$ nên nhỏ thêm 0,2ml dung dịch đệm vào hỗn hợp dung dịch A và B. Từ tính toán ta có các bảng số liệu sau:

Bảng 2.4: Nồng độ, thể tích dung môi và khối lượng $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2S cần dùng cho mỗi mẫu vật liệu

Tên hóa chất	Nồng độ mol C_M (M)	Thể tích dung môi V (ml)	Số mol $n = C_M \cdot V$	Khối lượng mol M (đvC)	Khối lượng m(g) = M.n
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,1	50	0,005	266,01	1,33
Na_2S	0,1	50	0,005	78,04	0,39

Bảng 2.5: Số mol, khối lượng, nồng độ dung dịch và thể tích dung dịch $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ theo nồng độ Mn từ 0 % mol - 12% mol

C_{Mn} (% mol)	0	1	2	3	5	7	10	12
n_{Mn} (mol)	0	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
m (mg)	0	12,255	24,51	36,765	61,275	85,785	122,55	147,06
V (ml)	0	0,5	1	1,5	2,5	3,5	5	6

Bảng 2.6: Thể tích các dung dịch A, B theo nồng độ Mn

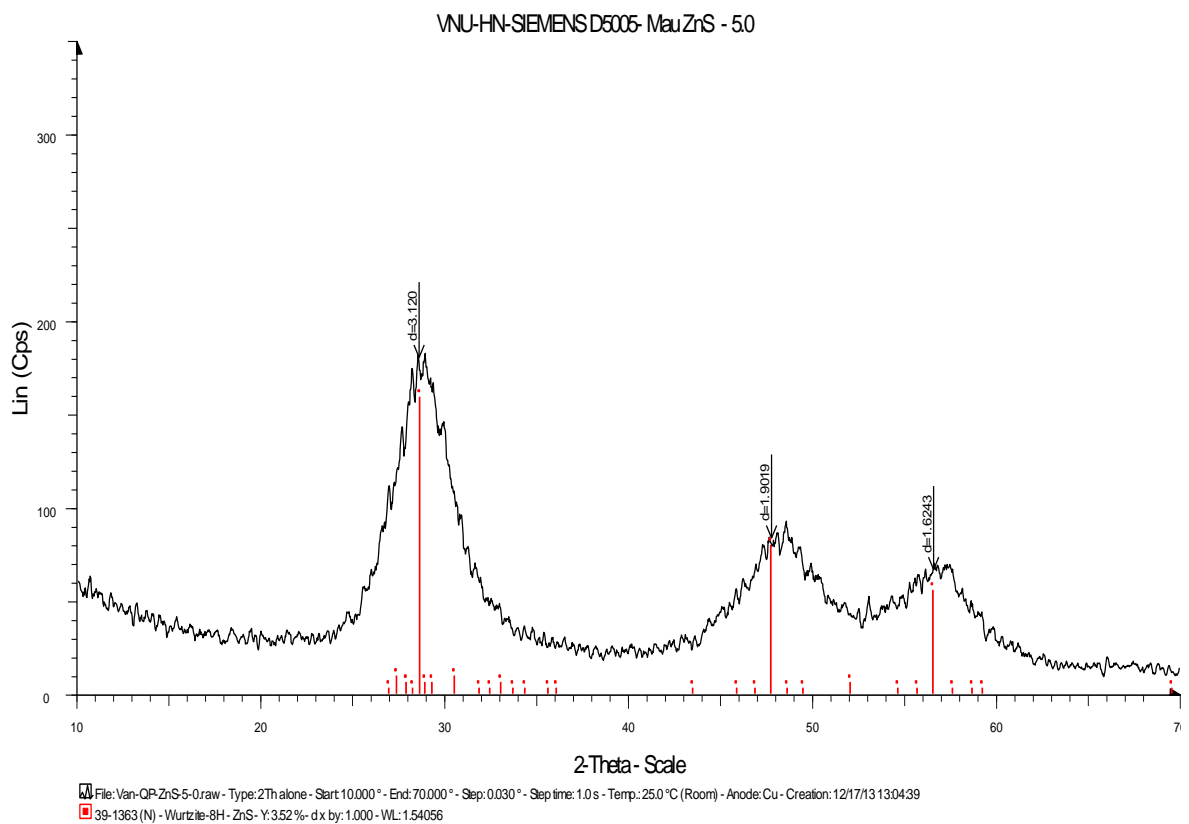
C_{Mn} (% mol)	0	1	2	3	5	7	10	12
A V(ml)	50	50	50	50	50	50	50	50
B V(ml)	0	0,5	1	5	7,5	10	12	15

Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

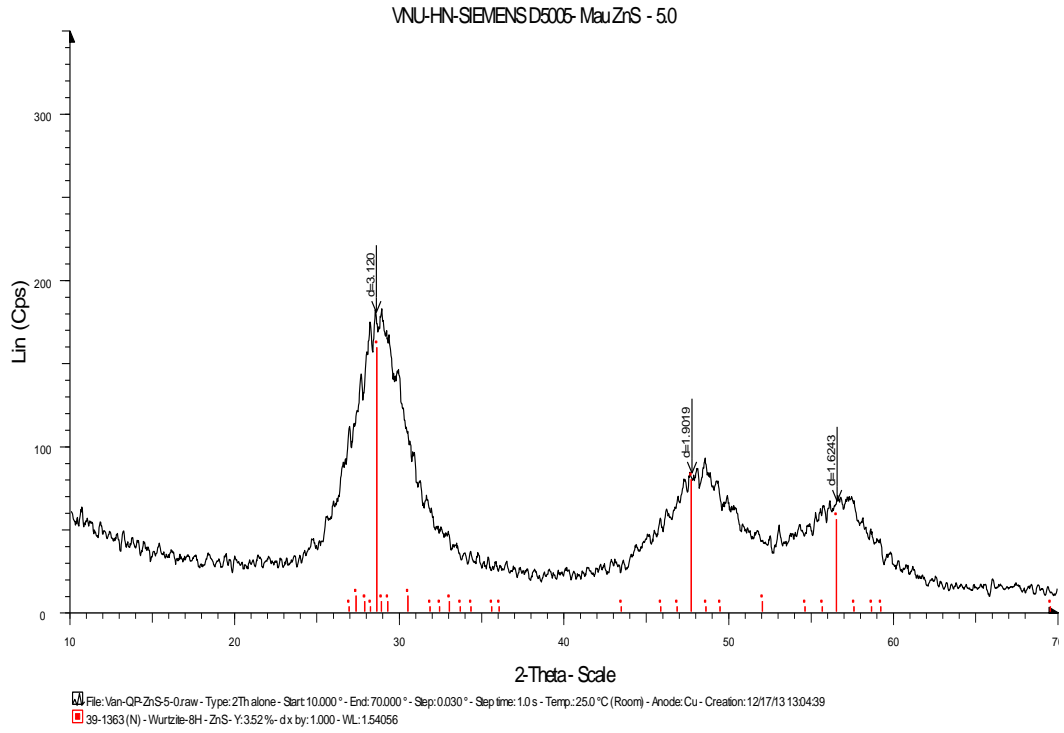
3.1. Tính chất cấu trúc và hình thái bề mặt của bột nano ZnS:Mn và CdS:Mn

3.1.1. Phổ X-Ray

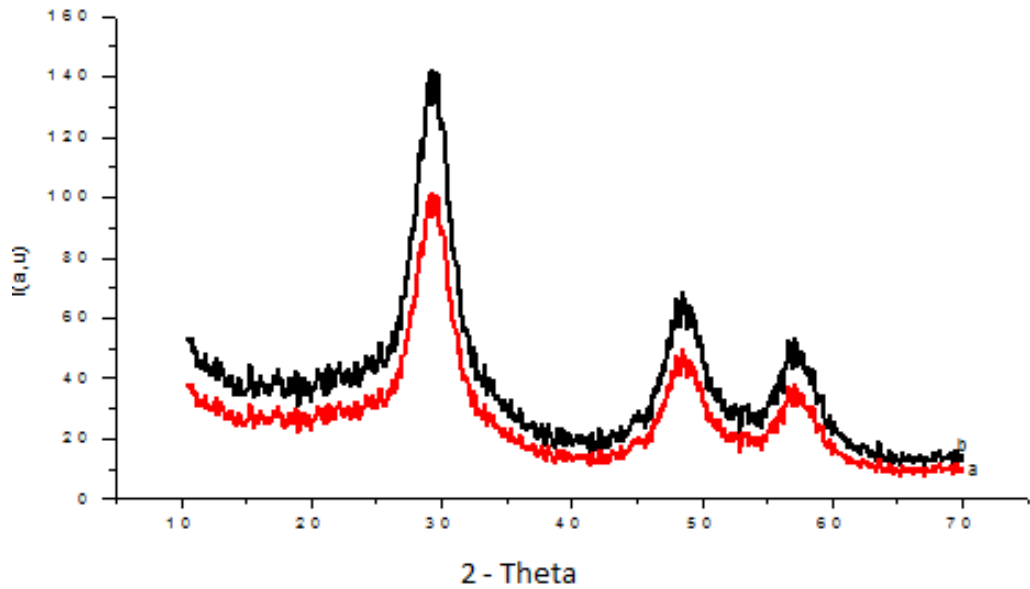
Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu được đo tại khoa Hóa, trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Mẫu được kích thích bằng bức xạ $\text{CuK}\alpha$ với bước sóng $\lambda = 1,5406\text{\AA}$.



Hình 3.1: Phổ X-Ray của bột nano ZnS



Hình 3.2: Phổ X-Ray của bột nano ZnS:Mn ($C_{Mn} = 8\%$ mol)



Hình 3.3: Phổ X-Ray của bột nano ZnS:Mn

Mẫu a: $C_{Mn} = 0\%$ mol Mẫu b: $C_{Mn} = 8\%$ mol

Từ phổ X-Ray cho thấy bột nano ZnS:Mn là đơn pha kết tinh ở dạng đa tinh thể có cấu trúc cubic với hằng số mạng tương ứng:

$$C_{Mn} = 0\% \text{ mol (a = b = c = 5.3133(A}^0\text{))}$$

$$C_{Mn} = 8\% \text{ mol (a = b = c = 5.3120(A}^0\text{))}$$

Chúng tôi tính chỉ số Miller theo các bước:

- Xác định góc 2θ , sau đó tính d_{hkl} theo PT Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\lambda = 1,5406\text{A}^0)$$

- Lập bảng tính các giá trị $\sin\theta$, $\sin^2\theta$
- Tính giá trị của dãy tỉ số
- Tra bảng chuẩn để tìm h, k, l.

Từ việc tính toán, chúng tôi thấy phổ X-Ray của mẫu ZnS và ZnS:Mn ($C_{Mn}=8\%$ mol) đều gồm các vạch nhiễu xạ tương ứng với các mặt phản xạ chính (111), (220) và (311), trong đó vạch (111) có cường độ lớn nhất. Các đỉnh nhiễu xạ của mẫu phù hợp với tài liệu. Điều này chứng tỏ các mẫu đã kết tinh và ion Mn^{2+} không ảnh hưởng đến hằng số mạng và cấu trúc của ZnS.

Từ giản đồ XRD, dùng công thức Debye- Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Trong đó: D (A^0) là kích thước hạt

$\lambda = 1.5406 \text{ A}^0$ là bước sóng tia X của Cu K_α

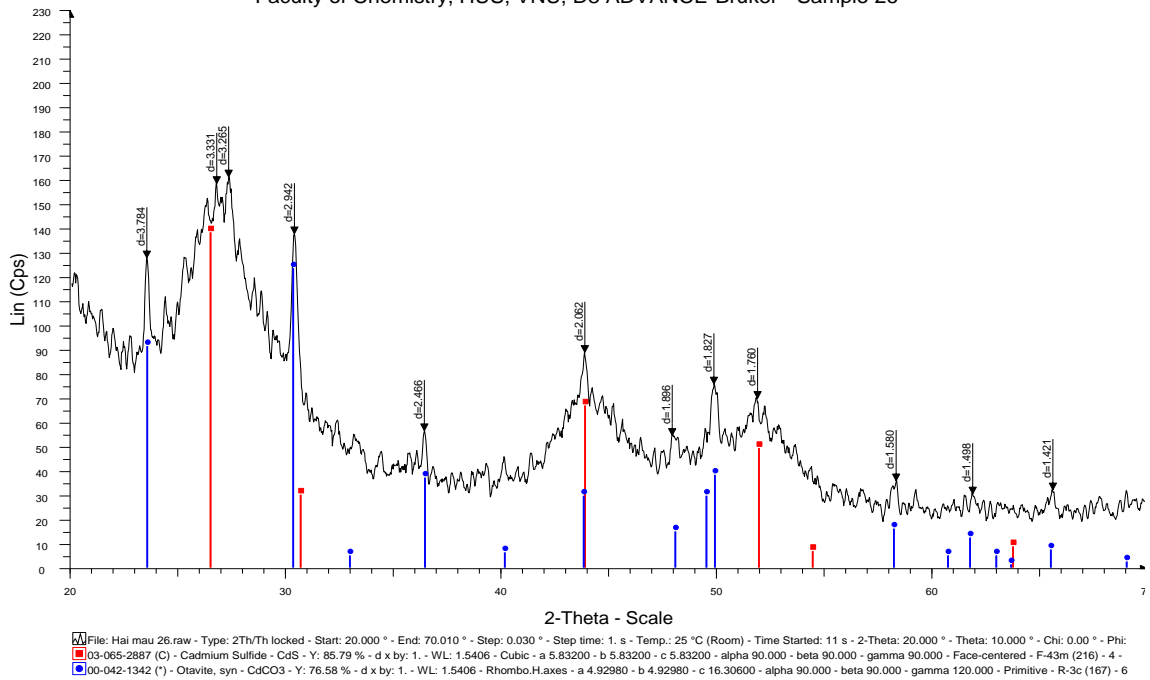
β (rad) là độ bán rộng của vạch nhiễu xạ

θ (rad) là góc nhiễu xạ

Chúng tôi đã xác định kích thước hạt của bột nano ZnS:Mn từ 4-5 nm.

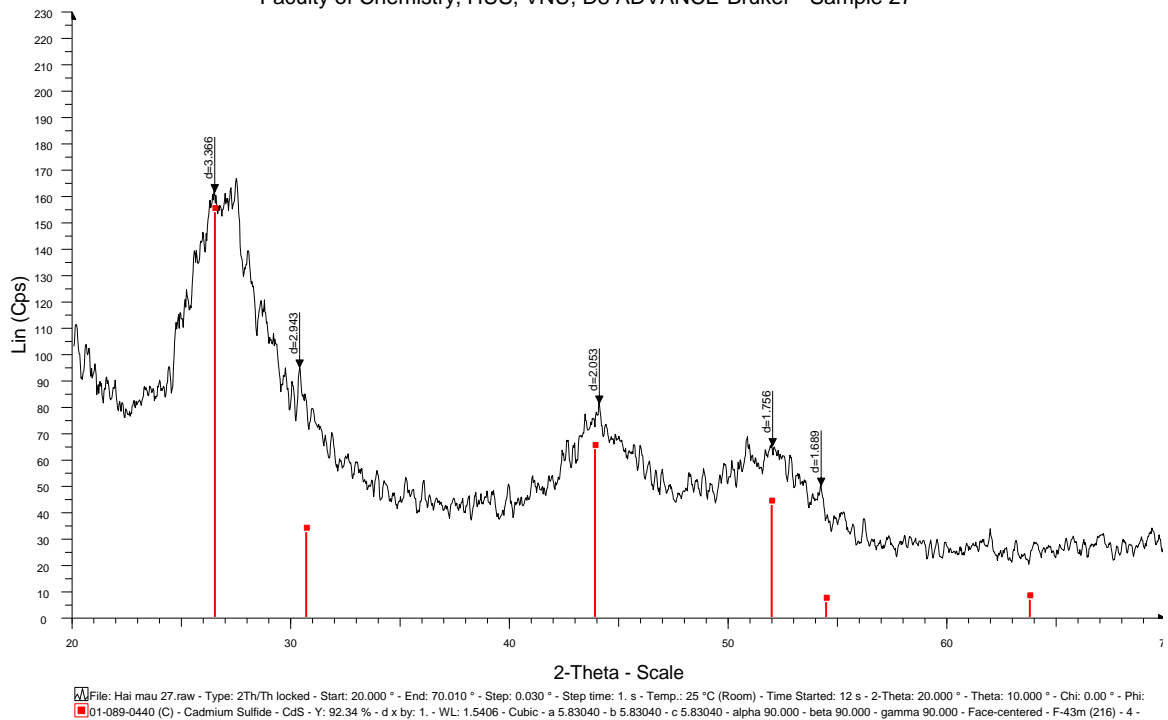
Hình 3.4 và hình 3.5 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu bột CdS, CdS:Mn ($C_{Mn}=12\%$ mol). Các phổ này gồm các vạch nhiễu xạ tương ứng với các mặt phản xạ chính (111), (220) và (311), trong đó vạch (111) có cường độ lớn nhất.

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - Sample 26

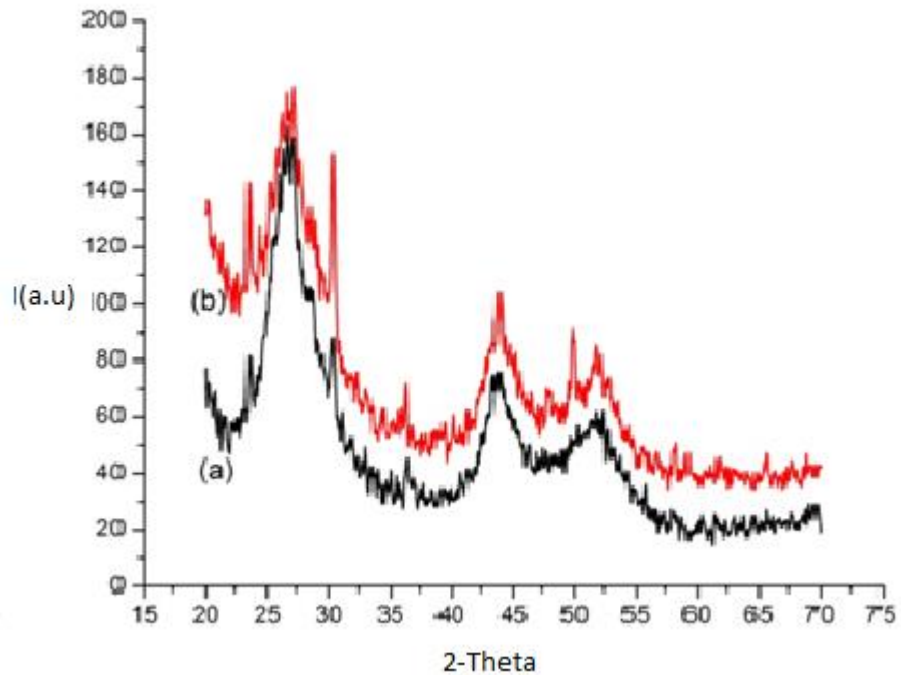


Hình 3.4: Phổ X-Ray của bột nano CdS

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - Sample 27



Hình 3.5: Phổ X-Ray của bột nano CdS:Mn ($C_{Mn} = 12\%$ mol)



Hình 3.6: Phổ X-Ray của bột nano CdS:Mn

Mẫu a: $C_{Mn} = 0 \text{ \% mol}$ Mẫu b: $C_{Mn} = 12 \text{ \% mol}$

Kích thước hạt nano CdS theo tính toán từ công thức Scherrer là 6,5–8nm. Từ phổ X-Ray cho thấy bột nano CdS:Mn là đơn pha kết tinh ở dạng đa tinh thể có cấu trúc cubic với hằng số mạng tương ứng:

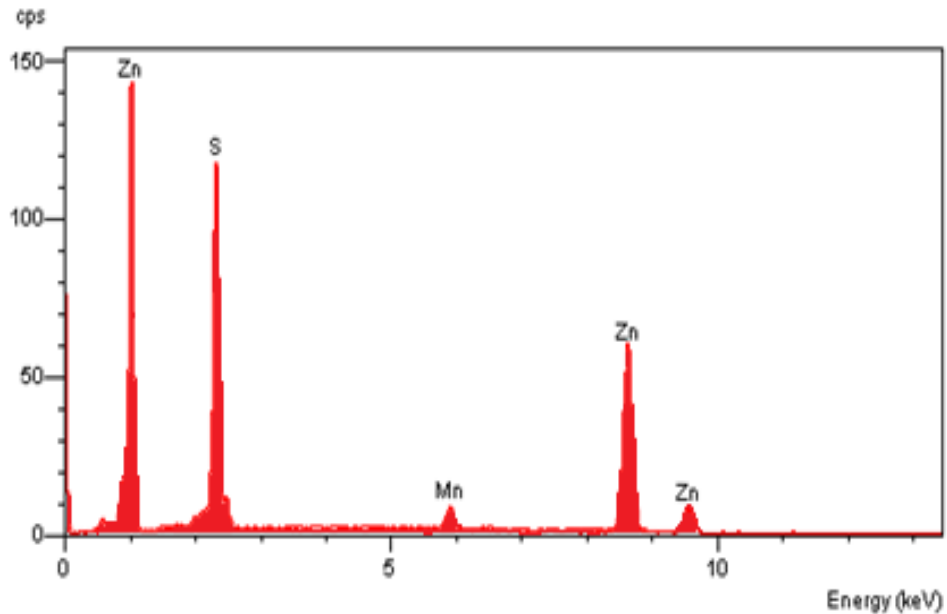
$$C_{Mn} = 0\% \text{ mol (a = b = c = 5.8320(A}^0\text{))}$$

$$C_{Mn} = 12\% \text{ mol (a = b = c = 5.8304(A}^0\text{))}$$

Ion Mn^{2+} cũng không ảnh hưởng đến hằng số mạng và cấu trúc của CdS.

3.1.2. Phổ tán sắc năng lượng

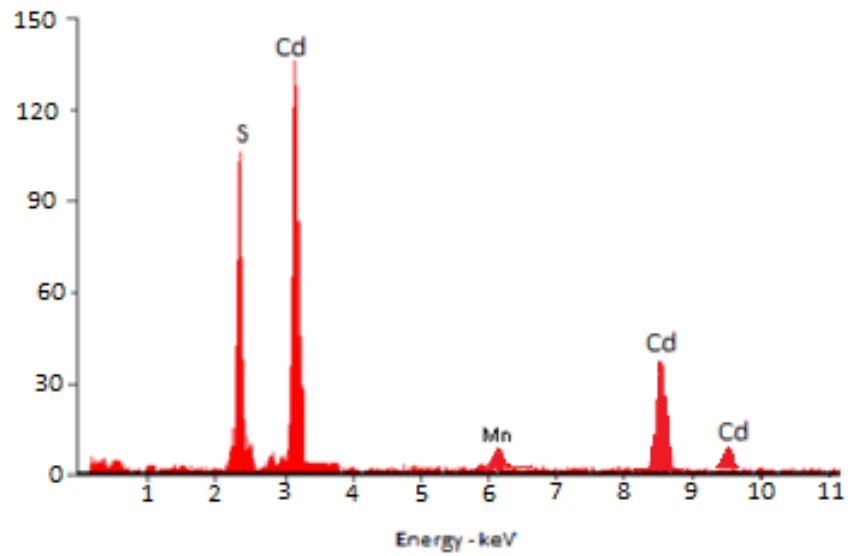
Hình 3.7 là phổ tán sắc năng lượng (EDS) của mẫu bột nano ZnS:Mn với nồng độ ion Mn^{2+} khi kích hoạt là $C_{Mn} = 8\% \text{ mol}$.



Hình 3.7: Phổ tán sắc năng lượng của ZnS: Mn

Trong phổ EDS của ZnS:Mn ($C_{Mn} = 8\%$ mol) chủ yếu xuất hiện các vạch đặc trưng cho các nguyên tố Zn, S, Mn với các thành phần phần trăm tương ứng về khối lượng trên bề mặt là 63.98% Zn, 33.36% S, 2.63% Mn. Còn lại 0,03% là thành phần phần trăm về khối lượng của tạp chất. Sự có mặt của Mn trong phổ EDS của ZnS:Mn là một cơ sở quan trọng chứng tỏ các ion Mn^{2+} đã thay thế các ion Zn^{2+} hoặc nằm lơ lửng giữa các nút mạng trong tinh thể ZnS. Khả năng này thay thế cao vì bán kính ion Mn^{2+} rất gần với bán kính của ion Zn^{2+} .

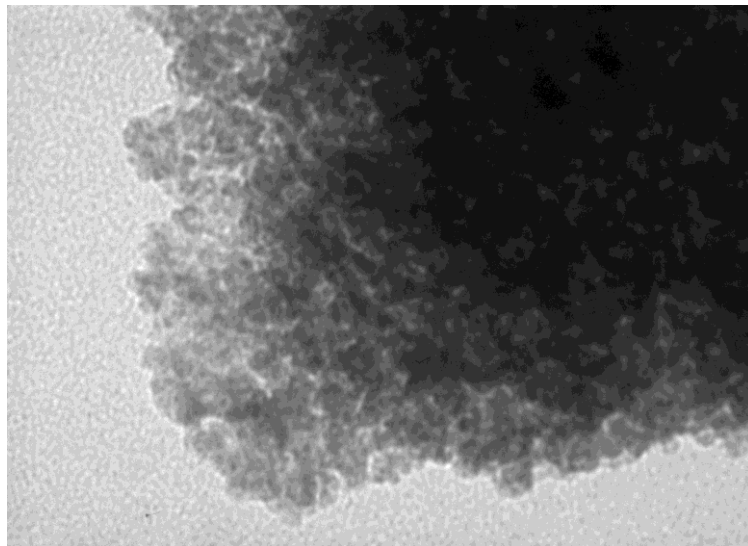
Hình 3.8 là phổ tán sắc năng lượng của mẫu bột nano CdS:Mn với nồng độ ion Mn^{2+} khi kích hoạt là $C_{Mn} = 12\%$ mol. Trong phổ EDS của CdS:Mn ($C_{Mn} = 12\%$ mol) cũng chủ yếu xuất hiện các vạch đặc trưng cho các nguyên tố Cd, S, Mn với các thành phần phần trăm tương ứng về khối lượng trên bề mặt là 51.84% Cd, 45.15% S, 1.76% Mn. Còn lại 1.25% là thành phần phần trăm về khối lượng của tạp chất. Sự có mặt của Mn trong phổ EDS của CdS:Mn chứng tỏ các ion Mn^{2+} đã thay thế các ion Cd^{2+} trong tinh thể CdS. Khả năng này thay thế không cao vì bán kính ion Mn^{2+} bé hơn nhiều so với bán kính của ion Cd^{2+} .



Hình 3.8: Phổ tán sắc năng lượng của CdS: Mn

3.1.3. Ảnh TEM

Hình 3.9 và 3.10 là ảnh TEM của bột nano ZnS:Mn ($C_{Mn} = 8\%$ mol), CdS ($C_{Mn} = 12\%$ mol). Từ phổ này cho thấy các hạt phân bố khá đồng đều, hình thái hạt tương đối mịn.



20 nm

Hình 3.9: Ảnh TEM của ZnS:Mn

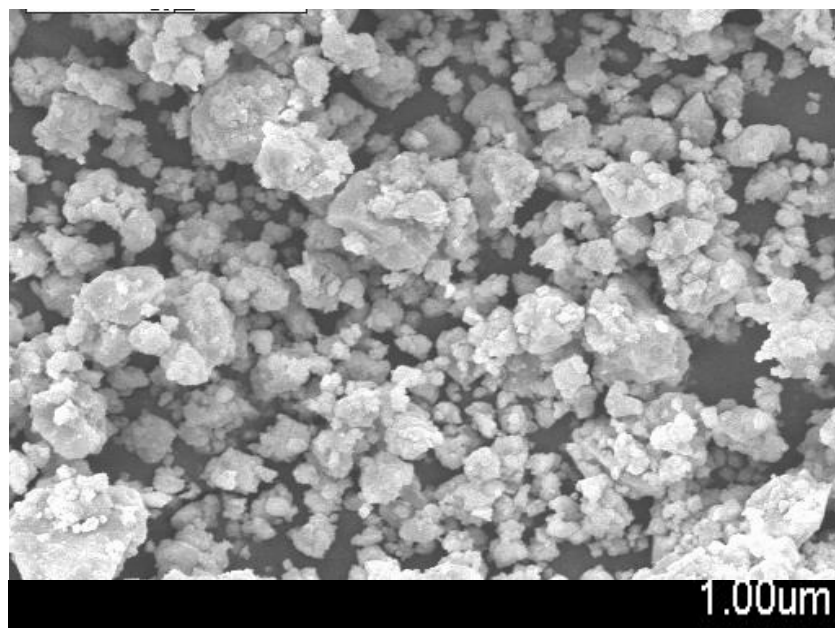


20 nm

Hình 3.10: Ảnh TEM của CdS:Mn

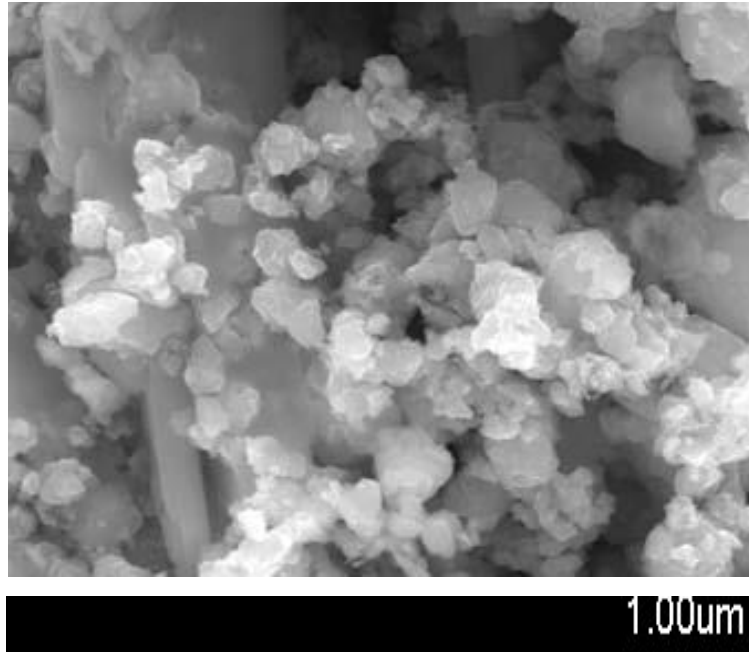
3.1.4. Ảnh SEM

Hình 3.11 và 3.12 là ảnh SEM của bột nano ZnS: Mn và CdS: Mn. Chúng tôi thấy rõ ràng các hạt có kích thước tương đối đều nhau và hình thái hạt tương đối mịn.



1.00um

Hình 3.11: Ảnh SEM của ZnS:Mn

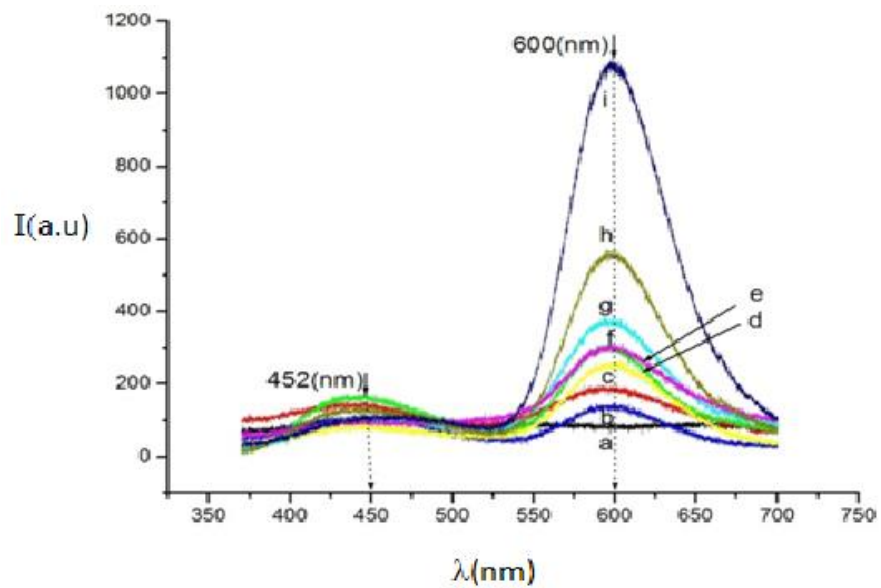


Hình 3.12: Ảnh SEM của CdS:Mn

3.2. Tính chất quang của bột nano ZnS: Mn và CdS: Mn

3.2.1. Phổ phát quang của bột nano ZnS, ZnS: Mn

Hình 3.13 là phổ phát quang của ZnS, ZnS:Mn ở 300K với các nồng độ Mn khác nhau khi kích thích bằng bức xạ của laser He-Cd ở bước sóng 325nm với công suất $P = 18\text{mW}$.



Hình 3.13: Phổ phát quang của bột nano ZnS:Mn

Mẫu a: $C_{Mn} = 0 \text{ \% mol}$

Mẫu d: $C_{Mn} = 2 \text{ \% mol}$

Mẫu g: $C_{Mn} = 5 \text{ \% mol}$

Mẫu b: $C_{Mn} = 1 \text{ \% mol}$

Mẫu e: $C_{Mn} = 3 \text{ \% mol}$

Mẫu h: $C_{Mn} = 6 \text{ \% mol}$

Mẫu c: $C_{Mn} = 1,5 \text{ \% mol}$

Mẫu f: $C_{Mn} = 4 \text{ \% mol}$

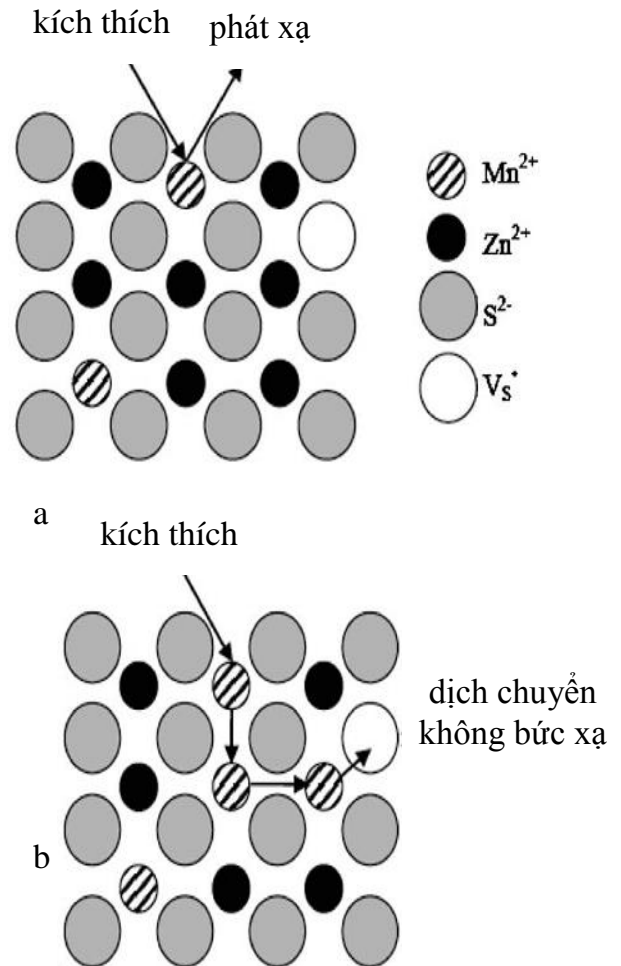
Mẫu i: $C_{Mn} = 8 \text{ \% mol}$

Từ phổ phát quang này chúng tôi nhận thấy:

Phổ phát quang của ZnS gồm một đám rất rộng trong khoảng bước sóng từ 400 nm đến 600 nm, với cực đại 452 nm ở vùng xanh lam trong đó sườn bên phải thoải hơn sườn bên trái. Điều này chứng tỏ đám phát quang này không phải là một đám duy nhất đặc trưng cho một cơ chế tái hợp bức xạ, mà là sự chồng chất của nhiều đám thành phần với các cường độ khác nhau ứng với nhiều cơ chế tái hợp bức xạ khác nhau trong ZnS.

Với nồng độ Mn^{2+} nhỏ trong phổ phát quang của ZnS:Mn ngoài đám xanh lam có cường độ nhỏ còn xuất hiện một đám da cam-vàng với cực đại khoảng 600 nm có cường độ và độ rộng lớn.

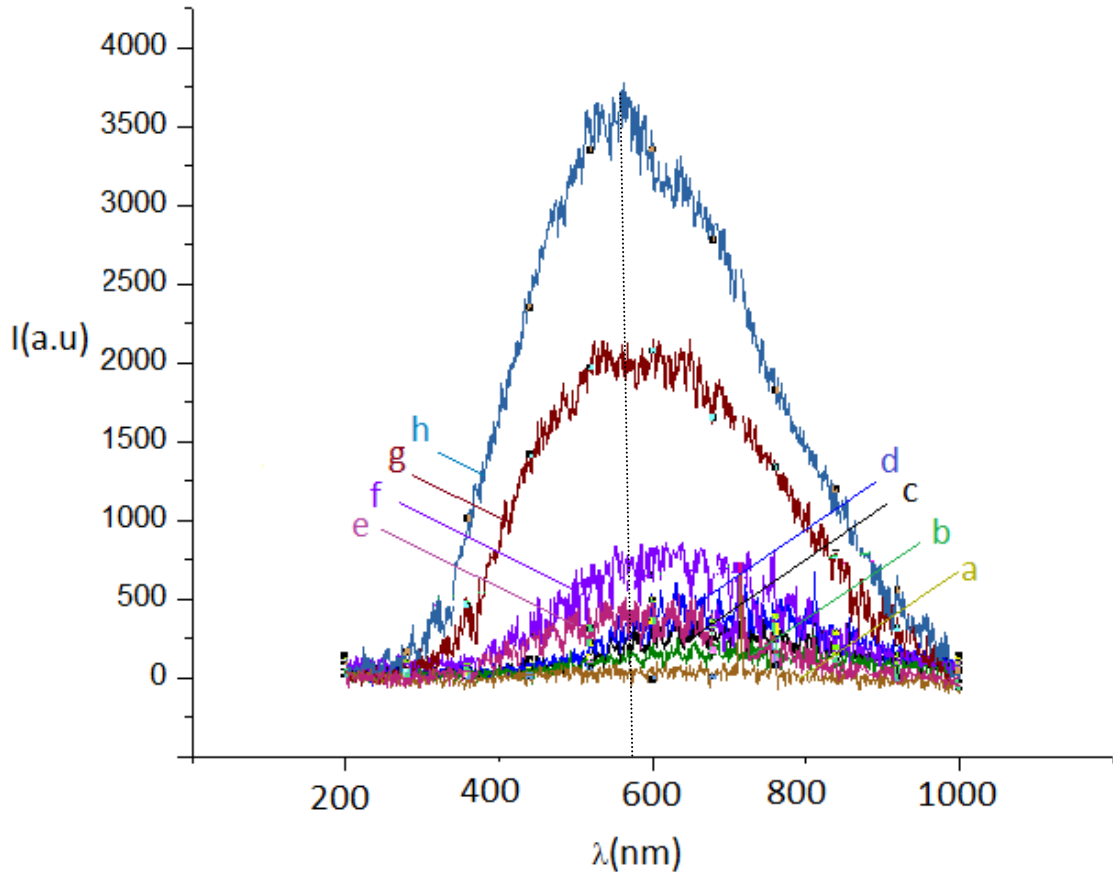
Khi tăng dần nồng độ Mn^{2+} thì cường độ của đám xanh lam bị giảm dần còn cường độ của đám da cam-vàng lại tăng dần, đạt tới giá trị cực đại khi nồng độ Mn^{2+} 8 mol% và sau đó bị giảm dần. Khi tăng nồng độ Mn^{2+} thì vị trí cực đại của đám da cam-vàng ở 600 nm hầu như không thay đổi. Đây là một đặc điểm cơ bản của cơ chế phát quang. Đám da cam-vàng đặc trưng cho sự chuyển dời bức xạ của các điện tử trong lớp vỏ $3d^5$ chưa lấp đầy của các ion Mn^{2+} từ mức 4T_1 xuống mức 6A_1 .



Hình 3.14: Sơ đồ truyền năng lượng giữa các ion Mn^{2+} và tái hợp các hạt tải điện trong ZnS:Mn. (a) phát quang với nồng độ Mn^{2+} thấp, và (b) sự dập tắt vì nồng độ ở nồng độ Mn^{2+} lớn. Ở đây giả thiết V_S là một vị trí dập tắt.

3.2.2. Phổ phát quang của bột nano CdS, CdS: Mn

Tương tự, hình 3.15 là phổ phát quang của bột nano CdS cũng được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa và được kích thích bằng bức xạ 325 nm ở 300K, với công suất 18mW của laser He – Cd.



Hình 3.15: Phổ phát quang của bột nano CdS:Mn

Mẫu a: $C_{Mn} = 0 \text{ \% mol}$

Mẫu c: $C_{Mn} = 2 \text{ \% mol}$

Mẫu e: $C_{Mn} = 5 \text{ \% mol}$

Mẫu g: $C_{Mn} = 10 \text{ \% mol}$

Mẫu b: $C_{Mn} = 1 \text{ \% mol}$

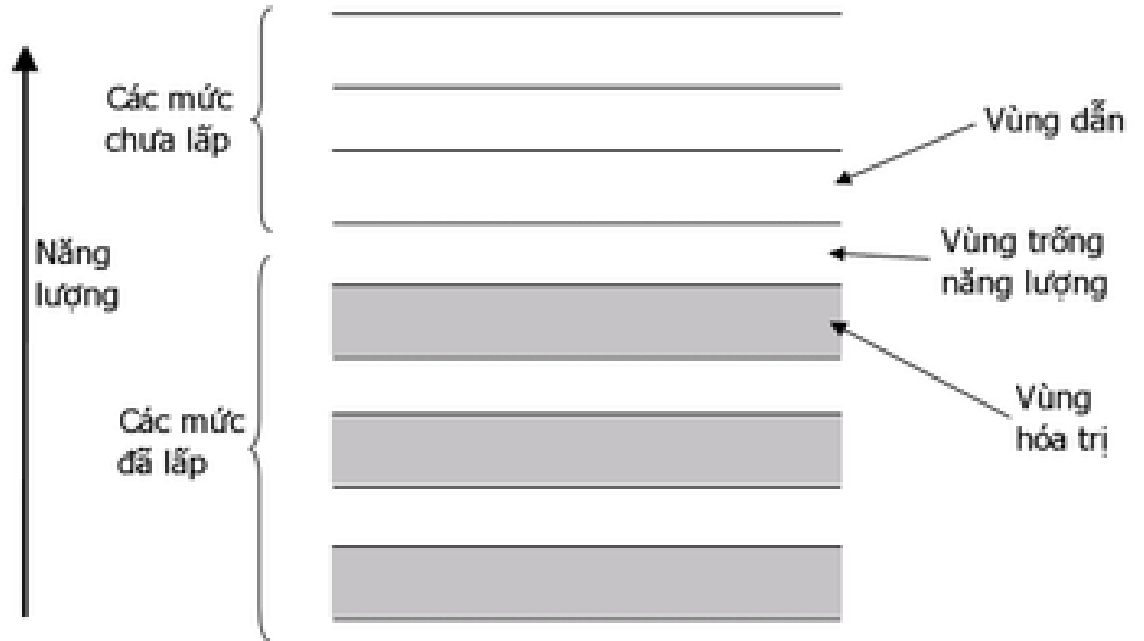
Mẫu d: $C_{Mn} = 3 \text{ \% mol}$

Mẫu f: $C_{Mn} = 7 \text{ \% mol}$

Mẫu h: $C_{Mn} = 12 \text{ \% mol}$

Khi tăng nồng độ Mn^{2+} từ 0% mol đến 12% mol, cường độ phát quang tăng dần. Nồng độ Mn^{2+} sẽ cho cường độ phát quang mạnh nhất. Các ion Mn^{2+} cũng đã thay thế Cd^{2+} , khả năng thay thế này không cao như đối với Zn^{2+} vì bán kính ion Mn^{2+} nhỏ hơn bán kính của ion Cd^{2+} nhiều. Vì vậy mà nồng độ Mn^{2+} kích hoạt vào Cd^{2+} (12% mol) cao hơn nhiều so với khi kích hoạt vào Zn^{2+} (8% mol).

Dựa vào lí thuyết vùng năng lượng, chúng tôi đã chứng minh được rằng sunfua kẽm và sunfua cadimi có thể phát quang được. Trong chất rắn, các nguyên tử kết hợp lại với nhau thành các khối thì các mức năng lượng bị phủ lên và trở thành các vùng năng lượng. Có 3 vùng chính:



- Vùng hóa trị: là vùng có năng lượng thấp nhất, là vùng mà điện tử liên kết mạnh với nguyên tử và không linh động.
- Vùng dẫn: có mức năng lượng cao nhất, là vùng mà điện tử sẽ linh động như các điện tử tự do. Điện tử ở vùng này là điện tử dẫn, nghĩa là chất có khả năng dẫn điện khi có điện tử tồn tại trên vùng dẫn. Tính dẫn điện tăng khi mật độ điện tử trên vùng dẫn tăng.
- Vùng cấm (vùng trống năng lượng): là vùng nằm giữa vùng dẫn và vùng hóa trị, là vùng không có mức năng lượng nào. Do đó điện tử không thể tồn tại trên vùng cấm.

Nếu bán dẫn pha tạp thì xuất hiện các mức năng lượng trong vùng cấm. Khoảng cách giữa đáy vùng dẫn và đỉnh vùng hóa trị gọi là độ rộng vùng cấm. Độ rộng vùng cấm càng lớn thì cường độ phát quang của chất bán dẫn càng mạnh. Sunfua kẽm ZnS có độ rộng vùng cấm là 3,7eV còn sunfua cadimi CdS có độ rộng

vùng cấm là 2,4eV. Chúng đều có độ rộng vùng cấm tương đối lớn nên đều có khả năng phát quang mạnh và thích hợp cho việc đưa chất kích hoạt vào để tạo ra bột huỳnh quang với bức xạ trong vùng nhìn thấy và vùng hồng ngoại gần. Khi kích hoạt bởi mangan, độ rộng vùng cấm của ZnS và CdS đều tăng lên, do đó chúng trở nên phát quang mạnh hơn.

Nguyên nhân ZnS phát quang mạnh hơn CdS khi cùng kích hoạt mangan:

- Kích thước hạt nano ZnS:Mn bé hơn CdS:Mn nên phát quang mạnh hơn;
- Độ rộng vùng cấm của ZnS lớn hơn độ rộng vùng cấm của CdS;
- Bán kính ion Mn^{2+} gần bằng Zn^{2+} và nhỏ hơn nhiều bán kính Cd^{2+} . Vì vậy mà nồng độ Mn^{2+} kích hoạt vào Cd^{2+} (12 mol%) cao hơn nhiều so với khi kích hoạt vào Zn^{2+} (8 mol%).

KẾT LUẬN

Thực hiện đề tài: *“Tổng hợp, nghiên cứu tính chất phát quang của sunfua kẽm và sunfua cadimi kích hoạt bởi mangan”* chúng tôi đã thu được một số kết quả chủ yếu sau:

• *Đối với các mẫu bột nano ZnS*

+ Bằng phương pháp đồng kết tủa, chúng tôi đã tạo ra bột nano ZnS với kích thước hạt khoảng 4-5 nm, cấu trúc lập phương tinh thể với hằng số mạng tương ứng là $a = b = c = 5,3133 \text{ \AA}$. Trong bột ZnS: Mn ($C_{\text{Mn}} = 8\% \text{ mol}$), thành phần phần trăm của Zn, S và Mn trên bề mặt tương ứng là 63.98% Zn, 33.36% S, 2.63% Mn.

+ Trong phổ phát quang của ZnS chỉ xuất hiện đám xanh lam ở 452 nm.

+ Khi pha tạp Mn^{2+} với nồng độ tăng dần từ 0% mol đến 8% mol vào ZnS thì đám xanh lam bị dập tắt dần, trong phổ phát quang chỉ xuất hiện đám da cam-vàng ở 600 nm có cường độ tăng dần theo nồng độ Mn^{2+} . Và tại nồng độ Mn^{2+} 8% mol thì cường độ phát quang mạnh nhất (600 nm).

• *Đối với các mẫu bột nano CdS*

+ Bột CdS được tạo ra với kích thước hạt khoảng 6,5-8 nm, cấu trúc lập phương tinh thể với hằng số mạng $a = b = c = 5,8320 \text{ \AA}$. Trong bột CdS:Mn ($C_{\text{Mn}} = 12\% \text{ mol}$), thành phần phần trăm của Cd, S và Mn trên bề mặt tương ứng là 51.84% Cd, 45.15% S, 1.76% Mn.

+ Khi pha tạp Mn^{2+} với nồng độ tăng dần từ 0% mol đến 12% mol vào CdS thì cường độ phát quang tăng dần theo nồng độ Mn^{2+} . Và tại nồng độ Mn^{2+} 12 % mol thì cường độ phát quang mạnh nhất (khoảng 590 nm).

• *Những hướng nghiên cứu tiếp theo*

+ Nghiên cứu ảnh hưởng của các chất kích hoạt khác đến tính phát quang của sunfua kẽm và sunfua cadimi.

+ Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ sấy và nhiệt độ ủ đến hình thái và cấu trúc của vật liệu.

+ Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian sấy và thời gian ủ đến hình thái, cấu trúc vật liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

- [1]. Phạm Văn Bền (2005), *Bài giảng vật lý bán dẫn*, NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội.
- [2]. Vũ Đăng Độ (2006), *Các phương pháp vật lý trong hóa học*, NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội.
- [3]. Nguyễn Quang Liêm (1995), *Chuyển dời điện tử trong các tâm phát tổ hợp của bán dẫn $A^II B^VI$* , NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội.
- [4]. Nguyễn Ngọc Long (2007), *Vật lý chất rắn*, NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội.
- [5]. Nguyễn Đức Nghĩa (2007), *Hóa học Nano - Công nghệ nền và vật liệu nguồn*, NXB Khoa học Việt Nam, Hà Nội.

Tiếng Anh

- [6]. Bao H., Gong Y., Li Z., M. G. (2004), "Enhancement effect of illumination on the photoluminescence of water-soluble CdTe nanocrystals: toward highly fluorescent CdTe/CdS core-shell structure", *Chem. Mater.* **16**, pp.3853–3859.
- [7]. Bleuse J., Carayon S., Peter R. (2004), "Optical properties of core/multishell CdSe/Zn(S,Se) nanocrystals", *Physica E* **21**, p 331.
- [8]. Chi T. T. K., Thuy U. T. D., Liem N. Q., Nam M. H., Thanh D. X. (2008), "Temperature-dependent photoluminescence and absorption CdSe quantum dots embedded in PMMA", *J. Korean Phys. Society* **52**, pp. 510-513.
- [9]. Deng D. W., Yu J. S., Pan Y. (2006), "Water-soluble CdSe and CdSe/CdS nanocrystals: A greener synthetic route", *J. Coll. Int. Sci.* **299**, pp.225–232.
- [10]. Hu F., Ran Y., Zhou Z., Gao M. (2006), "Preparation of bioconjugates of CdTe nanocrystals for cancer marker detection", *Nanotechnology* **17**, p 2972.
- [11]. J. Ziegler, S. Xu, E. Kucur, F. Meister, M. Batentschuk, F. Gindele, T.Nann (2008), "Silica-Coated InP/ZnS Nanocrytals as Converter Material in White LEDs", *Adv. Mater* **20(21)**, pp.4068-4073.

- [12]. K. Kim, S. Jeong, J. Y. Woo, C-S. Han (2012), "Successive and large- scale synthesis of InP/ZnS quantum dots in a hybrid reactor and their application to white LEDs ", *Nano Technology* **23**, p6.
- [13]. Kazes M., Oron D., Shweky I., Banin U. (2007), "Temperature Dependence of Optical Gain in CdSe/ZnS Quantum Rods", *J. Phys. Chem. C* **111**, pp.7898-7905.
- [14]. Li L., Qian H., Fang N., Ren J. (2005), "Significant enhancement of the quantum yield of CdTe nanocrystals synthesized in aqueous phase by controlling the pH and concentrations of precursor solutions", *J. Lumin.* **116**, pp.59–66.
- [15]. Liem N. Q., Quang V. X., Thanh D. X., Lee J. I., Kim D. (2001), " Temperature dependence of biexciton luminescence in cubic ZnS bulk crystals", *Solid State Commu.* **117**, pp. 255–259.
- [16]. Liu J. W., Zhang Y., Ge C. W., Jin Y. L., Hu S. L., Gu N. (2009), "Temperature-dependent photoluminescence of highly luminescent water-soluble CdTe quantum dots", *Chinese Chem. Lett.* **20** pp.977– 980.
- [17]. Liu Y. F., Yu J. S. (2009), "Selective synthesis of CdTe and high luminescence CdTe/CdS quantum dots: The effect of ligands", *J. Colloidi. Inter. Sci.* **333**, pp.690–698.