

TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG PHỦ POLYVINYL PYRROLIDON (PVP) BỌC PHỦ HẠT NANO ZnS:Mn TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC

Trần Minh Thi¹, Nguyễn Thị Hiền¹, Vũ Quốc Trung²

¹Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

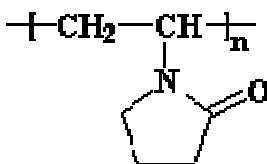
Liên hệ với tác giả: tranminhthi@hnue.edu.vn

Đền Tòa soạn: 5/4/2010

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu nano ZnS là vật liệu bán dẫn có bề rộng vùng cấm khá lớn so với vật liệu khối, đạt khoảng 3,98 eV ở nhiệt độ 300 K [1]. Khe năng lượng của các vật liệu nano có thể điều khiển được bằng việc pha tạp các kim loại chuyển tiếp, bọc phủ polymer hay thay đổi các điều kiện chế tạo [2, 5]. Polymer bọc phủ các hạt nano ZnS không những bảo vệ các hạt nano không bị ảnh hưởng của môi trường mà còn là tăng cường đáng kể tính chất quang của chúng, khi các hạt được khuếch tán vào nền polymer với hàm lượng nhất định. Điều này có liên quan đến hiệu ứng giam cầm lượng tử và hiệu ứng kích thước lượng tử của các hạt nano ZnS bọc phủ polymer [1, 13, 7]. Các nghiên cứu ảnh hưởng của polymer PVA (polyvinyl alcohol) tới tính chất của các hạt nano ZnS [12] cho thấy hiệu ứng giam cầm lượng tử đã làm tăng cường độ phát quang và thay đổi bề rộng vùng cấm của vật liệu nano ZnS. Gần đây, nhiều nhà nghiên cứu quan tâm tới polymer PVP (polyvinyl pyrrolidone) [3, 4, 11] vì PVP có ảnh hưởng đáng kể tới sự phát quang của các hạt nano ZnS so với các loại polymer khác. Những kết quả nói trên đang hứa hẹn nhiều khả năng ứng dụng khác nhau trong kỹ thuật và đời sống [1, 8].

Các kết quả nghiên cứu trước đây về tính chất quang của màng mỏng nano ZnS:Mn cho thấy cường độ huỳnh quang tăng đáng kể đối với mẫu có hàm lượng danh định tối ưu Mn khoảng 9% - 10% [6]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu tính chất quang của vật liệu nano ZnS:Mn có hàm lượng danh định 9% Mn được bọc phủ polymer PVP với hàm lượng khác nhau. PVP là polymer dị vòng có cấu trúc và công thức phân tử như trong hình 1.



Hình 1. Cấu trúc polyvinylpyrrolidone và công thức phân tử $(C_6H_9NO)_n$

2. THỰC NGHIỆM

Các vật liệu nano ZnS:Mn được chế tạo bằng phương pháp hóa ướt [6] từ những hóa chất có độ tinh khiết cao 99.9%. Dung dịch I, dung dịch II, dung dịch III tương ứng là $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M. Dung môi được dùng là $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (tỉ lệ thể tích 1 : 1) đối với dung dịch I và II. Nước cất được sử dụng làm dung môi cho dung dịch III.

Đầu tiên, dung dịch I và II được trộn với nhau theo tỉ lệ thích hợp nhằm tạo ra vật liệu ZnS:Mn với hàm lượng 9% danh định Mn. Các lượng PVP 20%, 40%, 60% 80% mol được hòa tan vào 100 ml hỗn hợp dung dịch I và II. Dung dịch hỗn hợp có PVP được nung tới 80°C, rồi làm lạnh tới nhiệt độ phòng.

Các kết tủa được khuấy tán trong dung môi $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1), sau đó được lọc rửa bằng máy quay li tâm. Các màng mỏng ZnS:Mn-PVP được chế tạo bằng phương pháp quay phủ trên đế thủy tinh Đức với tốc độ quay 3000 vòng/phút.

Chúng tôi đặt tên cho các mẫu màng mỏng ZnS:Mn-PVP có tỉ lệ ZnS:Mn/PVP với 0%, 20%, 40%, 60% và 80% mol PVP tương ứng là M-PVP (5 : 0), M-PVP (5 : 1), M-PVP (5 : 2), M-PVP (5 : 3) và M-PVP (5 : 4).

Các màng mỏng ZnS-PVP với tỉ lệ ZnS/PVP khác nhau được kí hiệu tương ứng là ZnS-PVP (5 : 0), ZnS-PVP (5 : 1), ZnS-PVP (5 : 2), ZnS-PVP (5 : 3) và ZnS-PVP (5 : 4). Các mẫu màng mỏng polymer PVP, các loại bột nano ZnS và ZnS:Mn-9% được kí hiệu tương ứng là PVP, ZnS và ZnS:Mn-9%

Cấu trúc vi mô, kích thước hạt và hàm lượng thực tế Mn^{2+} của mẫu được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiễu xạ Ronghen (XRD) trên máy XD8 (Advance Bruker) dùng bức xạ CuK_α có bước sóng $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phân tích phổ hấp thụ nguyên tử trên máy AAS-600. Phổ huỳnh quang của các mẫu được đo bằng phổ kế huỳnh quang HP340-LP370 dùng nguồn laser có bước sóng 325 nm ở nhiệt độ phòng

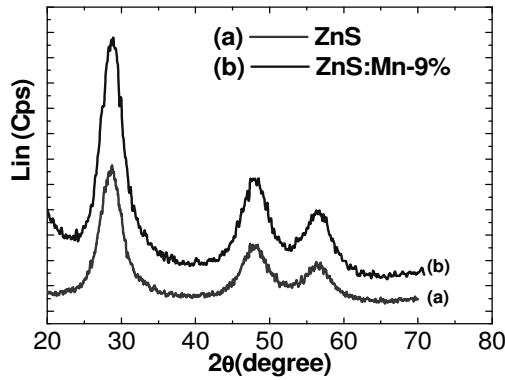
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong các kết quả nghiên cứu trước đây [6], cường độ huỳnh của bột nano ZnS:Mn tăng đáng kể ứng với hàm lượng danh định của Mn vào khoảng 9% - 10%. Nhưng dùng kĩ thuật phân tích phổ hấp thụ nguyên tử, hàm lượng thực tế Mn^{2+} xác định được trong mẫu khoảng 0,94% nguyên tử và nhỏ hơn nhiều hàm lượng Mn danh định ban đầu. Điều này có thể được giải thích do chỉ có một lượng nhỏ Mn^{2+} tham gia phản ứng để tạo thành kết tủa. Còn một lượng lớn Mn^{2+} có thể bị mất đi trong quá trình rửa và quay li tâm để nhận được các kết tủa ZnS và MnS.

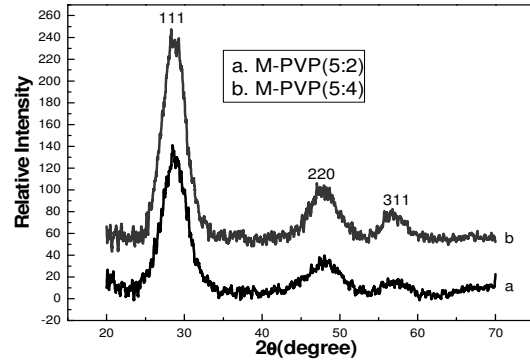
Hình 2 và hình 3 cho thấy phổ nhiễu xạ Ronghen (XRD) đối với bột nano ZnS, ZnS:Mn-9%, các màng mỏng M-PVP (5 : 2) và M-PVP (5 : 4) tương ứng.

Các kết quả phân tích cho thấy tất cả các mẫu ZnS:Mn-9%, các màng mỏng M-PVP (5 : 2) và M-PVP (5 : 4) đều có cấu trúc sphalerite giống như mẫu ZnS tinh khiết. Polymer PVP không ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể của ZnS:Mn. Các đỉnh có cường độ mạnh tương ứng với các đỉnh nhiễu xạ (111), (220) và (311) và thể hiện có sự kết tinh tốt với hằng số mạng $a = 5,4 \text{ \AA}$. Kích thước trung bình của các hạt ZnS:Mn vào khoảng 2 đến 3 nm được tính bằng công thức Scherrer. Ảnh TEM (hình 4) cho thấy các hạt có kích thước trung bình khoảng 10 nm, có lớp vỏ

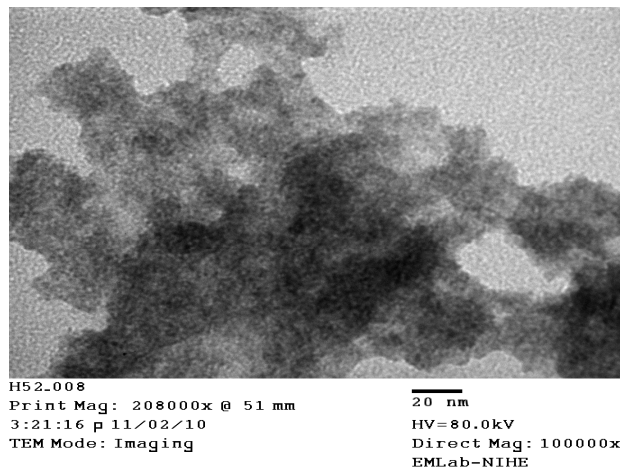
polymer PVP bọc phủ bên ngoài các hạt nano ZnS:Mn. Ảnh TEM cho thấy kết quả thu được phù hợp với kích thước hạt tính từ phổ nhiễu xạ Ronghen. Hình dạng cầu của các hạt cho thấy PVP có vai trò của tác nhân bọc phủ do tương tác của ion Zn^{2+} với các nguyên tử O và N của polymer dị vòng PVP [9, 10].



Hình 2. Phổ XRD của bột ZnS (a) và bột ZnS:Mn-9% (b)



Hình 3. Phổ XRD của M-PVP (5 : 2) (a) và M-PVP (5 : 4) (b)



Hình 4. Ảnh TEM của M-PVP (5 : 2)

Kết quả đo huỳnh quang trong hình 5 và 6 cho thấy PVP có dải phát quang khá gần với ZnS nhưng đỉnh huỳnh quang của PVP dịch về phía sóng ngắn so với đỉnh huỳnh quang của ZnS.

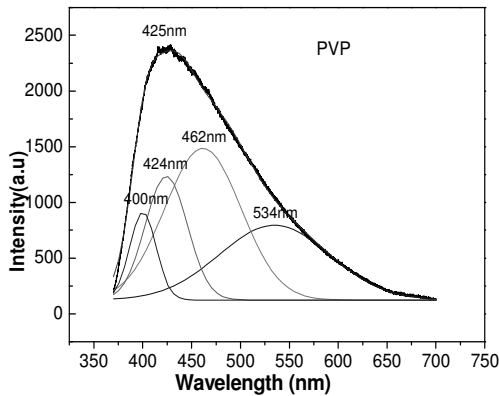
Bằng phép phân tích phổ Gaussian, phổ huỳnh quang của màng PVP là sự chồng chập của các vạch có đỉnh phổ 400 nm, 424 nm, 462 nm, 534 nm. Như trong hình 1, PVP có các liên kết ngang có N và C=O tạo thành sự phủ nhau các orbital trong phân tử PVP. Vì vậy theo [4] phổ huỳnh quang của màng PVP được quy cho sự hồi phục bức xạ của các electron từ mức LUMO tới mức HOMO trong PVP. Phổ huỳnh quang của ZnS trong hình 7 thể hiện sự chồng chập của nhiều vạch phổ 415 nm, 447 nm, 491 nm và 565 nm được quy cho các chuyển dời $^4A_1 + ^4E_1$

→ ${}^6A_1(S)$ ứng với các cơ chế tái hợp khác nhau đặc trưng cho các nút khuyết của Zn, S hay các nguyên tử Zn, S giữa các nút trong mạng tinh thể ZnS [6].

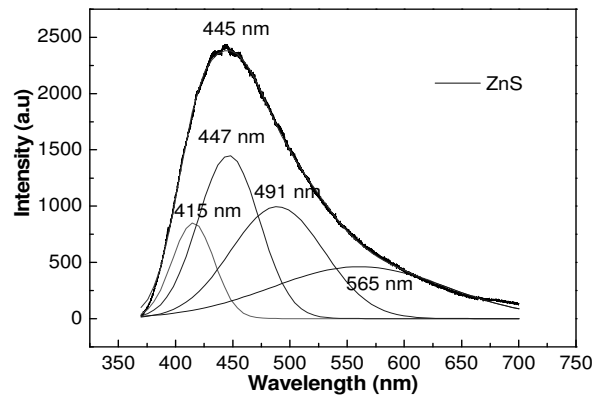
Bảng 1. Kết quả tính kích thước hạt từ công thức Scherrer

Tên mẫu	L(nm)
ZnS	2,9
ZnS:Mn-9%	2,85
M-PVP (5 : 2)	2,07
M-PVP (5 : 4)	2,14

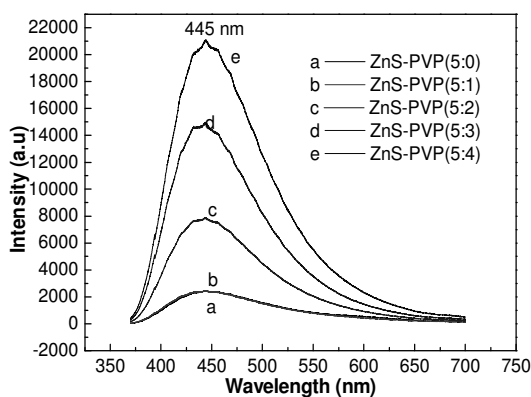
Phổ PL của màng ZnS bọc phủ PVP với các hàm lượng PVP khác nhau như trong hình 6. Kết quả cho thấy có sự chồng chập phổ huỳnh quang của ZnS và PVP và cường độ huỳnh quang của các mẫu có xu hướng tăng lên khi tăng hàm lượng PVP, nhưng không có sự dịch vị trí đỉnh huỳnh quang.



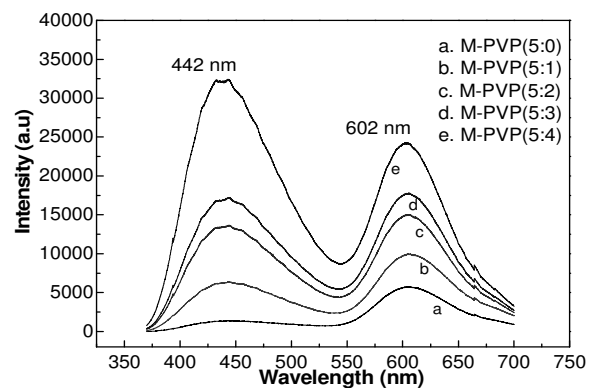
Hình 5. Phổ PL của mẫu màng PVP



Hình 6. Phổ huỳnh quang của ZnS



Hình 7. Phổ PL của màng ZnS bọc phủ PVP



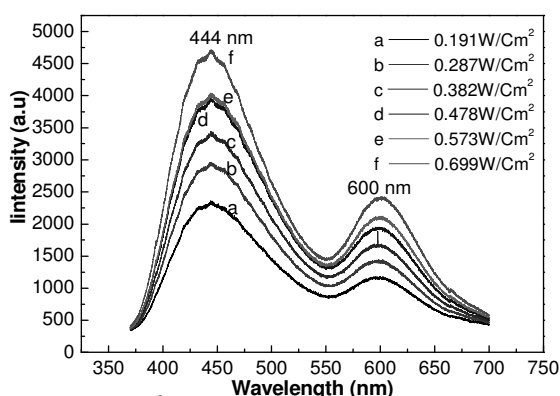
Hình 8. Phổ huỳnh quang của ZnS:Mn bọc phủ PVP với các tỉ lệ khác nhau

Phổ huỳnh quang của màng ZnS:Mn bọc phủ PVP với các tỉ lệ khác nhau được trình bày trong hình 8. Từ đồ thị này ta có thể thấy trên phổ huỳnh quang của mẫu ZnS:Mn bọc phủ PVP xuất hiện 2 đám huỳnh quang rõ ràng. Đám thứ nhất trải rộng trong khoảng từ 400 đến 525 nm, đám thứ hai trải rộng trong khoảng 575 đến 675 nm. Khi tăng lượng PVP bọc phủ thì cường độ huỳnh quang đỉnh thứ nhất (442 nm) tăng lên rất nhanh so với đỉnh huỳnh quang thứ hai (602 nm). Nguyên nhân của sự tăng nhanh chóng cường độ đỉnh 442 nm là do phổ phát quang của PVP khá gần với dải phát quang của ZnS. Trong khi đó đỉnh huỳnh quang 602 nm là do các chuyển dời của các trạng thái điện tử ${}^4T_1-{}^6A_1$ hoặc A_2-A_1 của các ion Mn^{2+} đã thay thế vị trí của Zn^{2+} [4, 6]. Các số liệu so sánh tỉ số cường độ giữa 2 đỉnh 442 nm và 602 nm I_{442}/I_{602} được thống kê như trong bảng 2. Điều này chứng tỏ sự đóng góp huỳnh quang của PVP đã gây ảnh hưởng mạnh trong vùng ánh sáng xanh lam (vùng bước sóng 442 nm). Do đó cường độ đỉnh 442 nm tăng nhanh hơn đỉnh 602 nm khi tăng nồng độ PVP trong mẫu.

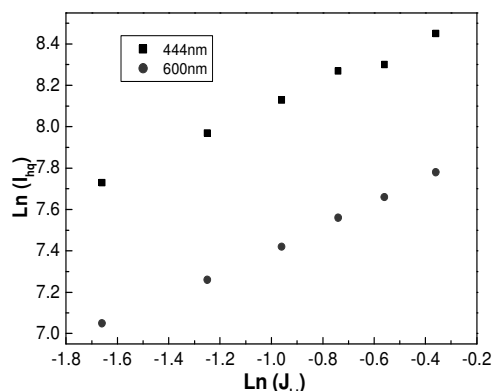
Bảng 2. So sánh tỉ số cường độ đỉnh huỳnh quang 442 nm và 602 nm của các mẫu màng M-PVP ứng với tỉ lệ khác nhau của ZnS:Mn/PVP

Mẫu	M-PVP (5: 0)	M-PVP (5 : 1)	M-PVP (5 : 2)	M-PVP (5 : 3)	M-PVP (5 : 4)
$I_{442\text{ nm}}$ (đơn vị tùy ý)	1443	6277	13517	17313	32170
$I_{602\text{ nm}}$ (đơn vị tùy ý)	5687	9838	15026	17667	24105
I_{442}/I_{602}	0,2537	0,638	0,8995	0,9799	1,335

Để thêm các thông tin về huỳnh quang của ZnS:Mn/PVP, phổ phát quang của màng mỏng M-PVP(5:4) phụ thuộc mật độ công suất kích thích được khảo sát. Hình 9 là phổ phát quang của M-PVP(5:4) với bước sóng kích thích 325 nm có mật độ công suất tăng từ $0.191W/cm^2$ đến $0.699W/cm^2$.



Hình 9. Phổ PL của M-PVP(5:4) phụ thuộc mật độ công suất kích thích



Hình 10. Sự phụ thuộc của $Ln(I_{442})$ và $Ln(I_{602})$ với các đỉnh huỳnh quang 444 nm và 600 nm

Khi tăng mật độ công suất kích thích J_{kt} từ 0.191 W/cm^2 đến 0.699 W/cm^2 thì vị trí của các đỉnh 444 nm và 600 nm hầu như không thay đổi nhưng sự phụ thuộc của $\ln(J_{kt})$ và $\ln(I_{hq})$ của mật độ công suất kích thích J_{kt} và cường độ các đỉnh huỳnh quang I_{hq} tại các đỉnh 444 nm và 600 nm có dạng gần đúng là các đường thẳng (hình 10). Do vậy, cường độ đỉnh huỳnh quang 444 nm và 600 nm của mẫu tăng lên tuân theo quy luật $I_{hq} = A.(J_{kt})^n$. Vị trí đỉnh 600 nm đặc trưng cho bức xạ của các tâm kích hoạt Mn^{2+} trong trường tinh thể ZnS . Vị trí đỉnh 444 nm đặc trưng cho huỳnh quang của bán dẫn chủ ZnS có sự đóng góp của PVP, nhưng không bị dịch khi tăng công suất kích thích. Điều này chứng tỏ sự tăng mật độ công suất kích thích trong khoảng trên vẫn chưa làm thay đổi đáng kể nhiệt độ địa phương của mẫu, do đó độ rộng vùng cấm của nó vẫn không thay đổi.

Từ các phân tích trên, rõ ràng là PVP không ảnh hưởng tới cấu vi mô của ZnS:Mn , nhưng PVP cũng phát quang và có vai trò như những lớp bảo vệ và làm thay đổi đáng kể tính chất quang của các hạt nano ZnS:Mn . Huỳnh quang của các mẫu ZnS:Mn-PVP đáng kể khi thay đổi hàm lượng PVP. Khi các hạt nano ZnS:Mn được khuếch tán trong nền PVP, kích thước các hạt chỉ khoảng $2\text{-}3 \text{ nm}$, do đó hiệu ứng giam cầm lượng tử và hiệu ứng thay đổi kích thước lượng tử có thể xuất hiện trên hệ mẫu này [1, 2] và cũng làm thay đổi đáng kể tính chất quang của chúng.

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công các mẫu bột và màng mỏng ZnS:Mn-PVP với hàm lượng PVP khác nhau. Kích thước trung bình của các hạt ZnS:Mn vào khoảng 2 đến 3 nm được tính bằng công thức Scherrer. Kích thước trung bình các hạt trong ảnh TEM khoảng 10 nm , với lớp vỏ polymer PVP bọc phủ bên ngoài các hạt nano ZnS:Mn . Hình dạng cầu của các hạt cho thấy PVP có vai trò của tác nhân bọc phủ do tương tác của ion Zn^{2+} với các nguyên tử O và N của polymer dị vòng PVP. Dải phát quang của PVP khá gần với ZnS và đóng góp huỳnh quang của màng mỏng ZnS:Mn bọc phủ PVP. Các tính chất quang của của ZnS:Mn-PVP được tăng cường đáng kể còn có thể liên quan tới các hiệu ứng giam cầm lượng tử, hiệu ứng kích thước lượng tử của các hạt nano ZnS khi chúng được khuếch tán trong nền PVP. Điều này cần có những khảo sát tiếp theo như: phổ hấp thụ quang, phổ kích thích huỳnh quang...

Lời cảm ơn. Công trình này được sự hỗ trợ của Quỹ phát triển khoa học & công nghệ quốc gia (NAFOSTED), mã số 103.02.2010.20.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P. K. Ghosh, S. Jana, S. Nandy, and K. K. Chattopadhyay - Size-dependent optical and dielectric properties of nanocrystalline ZnS thin films synthesized via rf-magnetron sputtering technique, Materials Research Bulletin **42** (2007) 505-514.
2. A. A. Bol, J. Ferwerda, J. A. Bergweff, and A. Meijerink - Luminescence of nanocrystalline ZnS:Cu^{2+} , Journal of Luminescence **99** (2000) 325-334.
3. Gopa Ghosh, Milan Kanti Naskar, Amitava Patra and Minati Chatterjee - Synthesis and characterization of PVP- encapsulated ZnS nanoparticles, Optical Materials **28** (2006) 1047-1053.
4. K. Manzoor, S. R. Vadera, N. Kumar and T. R. M. Kutty - Energy transfer from organic surface adsorbate-polyvinyl pyrrolidone molecules to luminescent centers in ZnS nanocrystals. Solid State Communications **129** (2004) 469-473

5. S. Lee, D. Song, D. Kim, J. Lee, S. Kim, I. Y. Park, and Y. D. Choi - Effects of synthesis temperature on particle size/shape and photoluminescence characteristics of ZnS:Cu nanocrystals, *Materials Letters* **58** (3-4) (2004) 342-346.
6. Nguyen Minh Thuy, Do Thi Sam, Tran Minh Thi, Nguyen The Khoi - Synthesis of Mn-Doped ZnS and the dopant-induced photoluminescence properties, *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials* **17** (2) (2008) 1-8.
7. R. Maity, U. N. Maiti, M. K. Mitra, and K. K. Chattopadhyay - Synthesis and optical characterization of polymer-capped nanocrystalline ZnS thin films by chemical process, *Physica E* **33** (2006) 104-09.
8. Mustafa Oztas, Metin Bedin, A. Necmeddin Yazici, E. Vural Kafadar, Huseyin Toktamis - Characterization of copper-doped sprayed ZnS thin films, *Physica B* **381** (2006) 40-46.
9. Lei Wang, Xu-Tang Tao, Jia-Xiang Yang, Yan Ren, Zhi Liu, Min-Hua Jiang - Preparation and characterization of the ZnS nanospheres with narrow size distribution. *Optical Materials* **28** (2006) 1080-1083.
10. Subhendu K. Panda, Anuja Datta, Subhadra Chaudhuri - Nearly monodispersed ZnS nanospheres: Synthesis and optical properties. *Chemical Physics Letters* **440** (2007) 235-238.
11. G. Murugadoss - Synthesis and optical characterization of PVP and SHMP-encapsulated Mn²⁺-doped ZnS nanocrystals. *Journal of Luminescence* **130** (2010) 2207-2214.
12. Tran Minh Thi, Bui Hong Van, Pham Van Ben - Study of microstructure and some optical properties for polymer-capped ZnS:Cu nanocrystalline thin films. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials (JNOPM)* **19** (2) (2010) 237-245.

SUMMARY

THE OPTICAL PROPERTIES OF THE POLYVINYL PYRROLIDONE (PVP) CAPPED ZnS:Mn NANOCRYSTALLINE SYNTHESIZED BY CHEMICAL METHOD

This study has been carried out on the optical properties of PVP (polyvinyl pyrrolidone) capped ZnS:Mn nanocrystalline powders and thin film. The influence of the concentration of PVP capping polymer on the optical properties of the PVP capped ZnS:Mn nanocrystalline thin films synthesized by the wet chemical method with the optimal Mn concentration was studied.

The microstructures of the samples were investigated by the X-ray diffraction (XRD) patterns, the atomic absorption spectroscopy AAS-600, and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the prepared samples belonged to the sphalerite structure with the average particle size of about 2 - 3 nm. The optical properties of samples were studied by measuring photoluminescence (PL) spectra in the wavelength range from 325 nm to 700 nm at 300 K. The luminescence spectra of PVP showed the blue emission with maximum of 425 nm. While the PVP coating did not affect the microstructure of ZnS:Mn nanomaterial, the PL spectra of the samples were found to be affected by the PVP concentration.

Keywords. PVP-capped ZnS:Mn nanocrystalline thin film, photoluminescence spectra, TEM.