

## MỞ ĐẦU

ZnS là hợp chất bán dẫn thuộc nhóm A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> đã được các nhà khoa học trong và ngoài nước nghiên cứu từ lâu. Do ZnS có độ rộng vùng cấm lớn ( $E_g = 3,7\text{eV}$ ) ở nhiệt độ phòng, vùng cấm thẳng, có độ bền lớn khi ở điện trường mạnh, nhiệt độ nóng chảy cao, hiệu suất phát quang lớn ... nên ZnS được ứng dụng rất nhiều trong linh kiện quang điện tử như màn hình hiển thị, cửa sổ hồng ngoại, chế tạo pin mặt trời, điốt phát quang...

ZnS là vật liệu lân quang điển hình vì nó có khả năng phát quang tự kích hoạt (SA). Bột lân quang ZnS có một vùng phát quang mở rộng từ vùng gần tia tử ngoại (UV) đến gần vùng hồng ngoại (IR). Hơn nữa, độ rộng vùng cấm của ZnS có thể được thay đổi bằng cách thay đổi nồng độ tạp chất pha vào. Hiệu suất phát quang thường tăng lên khi pha thêm nguyên tố đất hiếm hay kim loại chuyển tiếp. Đặc biệt là vật liệu ZnS pha tạp Ag, Cu, Mn, Co, Al... đã và đang được nghiên cứu rộng rãi do phổ phát xạ của chúng thường nằm trong vùng ánh sáng khả kiến được ứng dụng trong đời sống hằng ngày.

Bột lân quang ZnS:Cu,Al được ứng dụng nhiều trong lĩnh vực phát điện quang như dụng cụ phát xạ electron làm việc ở dải tần rộng. Để đáp ứng cho sự phát triển kĩ thuật nhất là chế tạo linh kiện có hiệu điện thế vận hành thấp, độ phân giải cao nên ZnS:Cu,Al là vật liệu không thể thay thế để chế tạo màn hình huỳnh quang điện tử, ống hình tivi...

Việc nghiên cứu tìm ra các phương pháp tiên tiến, hiệu quả để chế tạo bột lân quang ZnS, chế tạo vật liệu ZnS pha tạp có kích thước nano và nghiên cứu ảnh hưởng của hiệu ứng lượng tử tới tính chất của vật liệu đã thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trong những năm gần đây. Bởi vì, các hạt có kích thước nhỏ giảm tới cỡ nm (1nm - 100nm), khi đường kính hạt xấp xỉ bằng đường kính Bohr thì hiệu ứng giam giữ lượng tử cũng bắt đầu đóng vai trò quan trọng nhiều hơn, ảnh hưởng mạnh đến tính chất của vật liệu làm cho vật liệu nano có khả năng ứng dụng cao hơn.

Các nghiên cứu về vật liệu ZnS:Cu, Al cùng với các kim loại khác như Mn đã chỉ rõ sự khác biệt giữa các hạt nano và mẫu khối tương ứng. Với ý nghĩa thực tiễn quan trọng và dựa

trên cơ sở trang thiết bị của tổ bộ môn Vật lí chất rắn-Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, chúng tôi chọn đề tài nghiên cứu cho luận văn thạc sĩ là "Nghiên cứu và chế tạo vật liệu bột và màng ZnS :Cu,Al " .

Mục đích của luận văn:

- \*) Tìm hiểu và chế tạo bột ZnS:Cu, Al bằng phương pháp đồng kết tủa, chế tạo mẫu màng bằng phương pháp phun tĩnh điện.
- \*) Nghiên cứu ảnh hưởng của công nghệ chế tạo đến một số tính chất của vật liệu như: cấu trúc tinh thể, kích thước hạt và đặc biệt là tính chất quang, cụ thể là ảnh hưởng của nhiệt độ ủ mẫu bột, nhiệt độ đế của mẫu màng.
- \*) Tìm ra cơ chế làm giảm kích thước hạt đến kích thước nano.

Ngoài phần mở đầu, kết luận và tài liệu tham khảo, nội dung khóa luận này gồm 3 chương

Chương 1: Tổng quan về vật liệu ZnS:Cu,Al

Chương 2: Tổng quan về các phương pháp chế tạo và nghiên cứu vật liệu

Chương 3: Thực hành chế tạo mẫu bột ZnS:Cu, Al, kết quả và thảo luận.

## CHƯƠNG I

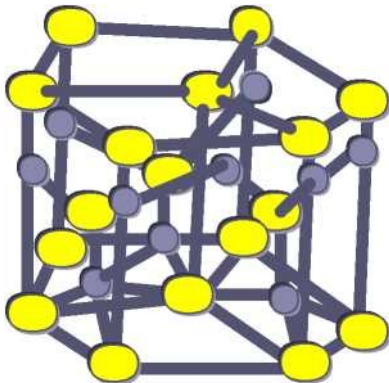
## MỘT SỐ NÉT TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU ZnS VÀ ZnS PHA TẠP

## 1.1. Cấu trúc mạng tinh thể của ZnS

ZnS là một trong những hợp chất bán dẫn điển hình thuộc nhóm bán dẫn A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>. ZnS tồn tại ở nhiều dạng cấu trúc phức tạp nhưng có thể coi ZnS có hai dạng cấu trúc chính là cấu trúc lục giác (Wurtzite) và cấu trúc lập phương giả kim (sphalerite/Zinblend).

## 1.1.1. Cấu trúc Wurtzite

Nhóm đối xứng không gian của mạng tinh thể này là  $C_{4v}^{2c}$  - P6<sub>3mc</sub>. Đây là cấu trúc bền ở nhiệt độ cao (nhiệt độ chuyển từ giả kim sang Wurtzite xảy ra ở 1020<sup>o</sup>C đến 1150<sup>o</sup>C) [14,17]. Mỗi ô mạng chứa 2 nguyên tử ZnS, trong đó vị trí các nguyên tử là:



Q ion Zn<sup>2+</sup>

Zn: (0,0,0); ( $\frac{1}{2}$  |  $\frac{1}{2}$  |  $\frac{1}{2}$ )

s : (0,0,u); ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} + u$ ) với  $u = \frac{1}{4}$

Q ion S<sup>2-</sup>

Hình 1.1: Cấu trúc lục giác Wurtzite

Mỗi nguyên tử Zn liên kết với 4 nguyên tử s nằm trên 4 đỉnh tứ diện gần đều. Khoảng cách từ nguyên tử Zn đến 4 nguyên tử S: một khoảng bằng u.c còn 3 khoảng

kia bằng 
$$\left| \begin{array}{c|c} 1 & 2 \\ \hline u & u+c \end{array} \right| \begin{array}{c} 0 \\ 2' \end{array}$$

(a, c là những hằng số mạng được xác định là:

$a=3.82304\text{Å}, c= 6.2565\text{Å}^0$  [1].

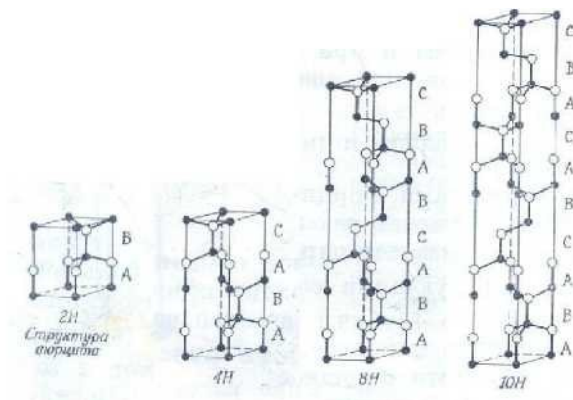
Có thể coi mạng lục giác Wurtzite cấu tạo từ 2 mạng lục giác lồng vào nhau: một mạng chứa anion S, một mạng chứa cation Zn. Xung quanh mỗi nguyên tử có 12 nguyên tử lân cận bậc 2:

- 6 nguyên tử ở đỉnh lục giác nằm trong cùng mặt phẳng với nguyên tử ban đầu cách 1 khoảng a
- 6 nguyên tử khác ở đỉnh lăng trụ tam giác cách nguyên tử ban đầu 1 khoảng

$$\left[ \frac{1}{3}a^2 + \frac{1}{4}c^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

1

Trong cấu hình này tồn tại nhiều cấu hình đa kiểu " như 2H, 4H, 8H, 10H" như hình 1.2 , các loại hình này cũng như tính chất không gian của nó có ảnh hưởng trực tiếp tới các tính chất quang phổ học của vật liệu [4].



Hình 1.2: Cấu trúc đa kiểu của cấu trúc wurtzite.

### 1.1.2. Cấu trúc lập phương giả kẽm

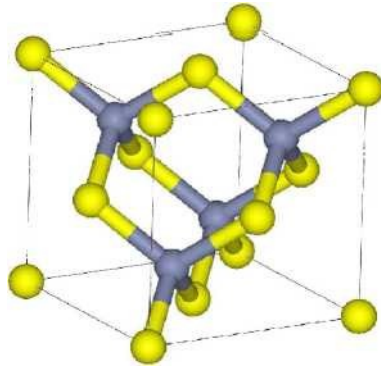
Nhóm đối xứng không gian tương ứng với cấu trúc này là  $T_d - F_{43}$ . Đây là cấu trúc thường gặp ở điều kiện nhiệt độ  $< 950^\circ \text{C}$  và áp suất bình thường. Trong ô cơ sở có 4 phân tử ZnS, tọa độ các nguyên tử như sau:

$$\text{S: } (0, 0, 0); (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 0)$$

$$\text{Zn: } (1/4; 1/4; 1/4); (1/4; 3/4;$$

$$3/4); (3/4; 1/4; 3/4); (3/4; 3/4;$$

$$1/4)$$



Ion  $\text{S}^{2-}$

I Ion  $\text{Zn}^{2+}$

**Hình 1.3: Cấu trúc lập phương giả kẽm  
Sphalerit**

Mỗi nguyên tử S ( hoặc Zn) còn được bao bọc bởi 12 nguyên tử cùng loại, chúng ở lân cận bậc 2 nằm trên khoảng cách  $\frac{4a}{3}$ . Trong đó có 6 nguyên tử nằm ở đỉnh của lục giác trên cùng mặt phẳng ban đầu, 6 nguyên tử còn lại tạo thành hình lăng trụ gồm 3 nguyên tử ở mặt phẳng cao hơn, 3 nguyên tử ở mặt phẳng thấp hơn mặt phẳng lục giác kể trên. Các lớp ZnS được định hướng theo trục [111]. Do đó tinh thể lập phương giả kẽm có tính dị hướng, các mặt đối xứng nhau  $[hki]$  và  $[hk\bar{i}]$ , các phương ngược nhau  $[hkl]$  và  $[h\bar{k}\bar{l}]$  có thể có tính chất ngược nhau. Trong cấu trúc này không tồn tại tâm đối xứng hay tâm đảo.

**1.1.3. Mạng tinh thể thực của ZnS**

Các hằng số mạng của ô nguyên tố lục giác và hằng số mạng ô nguyên tố lập phương liên hệ với nhau qua công thức:

$$a_h = \frac{4\sqrt{3}}{3} a_c \quad c_h = \frac{2\sqrt{3}}{3} a_c$$

trong đó  $a_h$  và  $c_h$  là hằng số mạng lục giác,  $a_c$  là hằng số mạng lập phương.

Yị trí tương đối của nguyên tử trong mạng lập phương và mạng lục giác gần giống nhau. Sự bao bọc của các nguyên tử Zn (hay S) bởi các nguyên tử lân cận bậc hai trong hai loại mạng là giống nhau. Sự khác nhau về toạ độ các nguyên tử thể hiện ở chỗ cấu trúc lục giác đặc trưng bởi phản lằng trụ. Để phát hiện sự khác nhau trong cấu trúc này cần phải xét đến nguyên tử lân cận bậc ba [18].

Các hằng số mạng phụ thuộc vào độ hoàn thiện của mạng tinh thể. Sự tồn tại của tạp chất cũng gây nên những sai khác về hằng số mạng so với tính toán lí thuyết. Những sai hỏng trong tinh thể lục giác có thể tạo ra một vùng nhỏ cấu trúc lập phương nằm trong tinh thể lục giác. Tinh thể ZnS kết tinh trong các điều kiện khác nhau có thể tạo ra các dạng cấu trúc khác nhau; đó là các biến thể của cấu trúc lập phương và cấu trúc lục giác.

**1.2. Cấu trúc vùng năng lượng của ZnS**

**1.2.1. Cấu trúc vùng năng lượng của mạng lập phương giả kềm**

Mạng lập phương giả kềm có đối xứng tịnh tiến của mạng lập phương tâm mặt, các vectơ tịnh tiến cơ sở là:

$$\vec{a}_1 = \hat{x}(1,1,0); \vec{a}_2 = \hat{x}(1,0,1); \vec{a}_3 = \hat{x}(0,1,1).$$

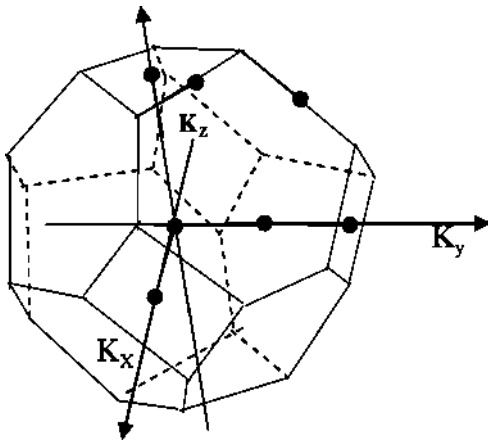
Mạng đảo là mạng lập phương tâm khối với các vectơ cơ sở là:  $\vec{b}_1 =$

$$-\hat{x}(1,1,1); \vec{b}_2 = -\hat{x}(1,-1,1); \vec{b}_3 = \hat{x}(-1,1,1).$$

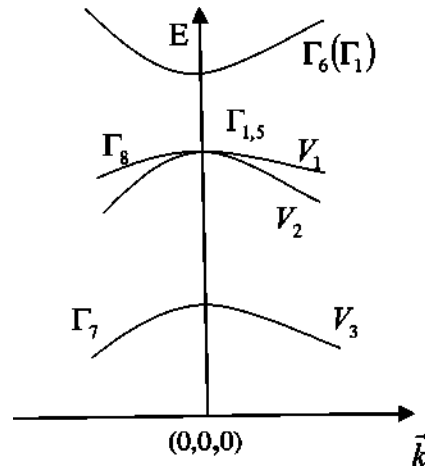
$$a \qquad a \qquad 3$$

Vùng Brillouin là 1 khối bát diện cụt như hình 1.4.

Bằng một số phương pháp như phương pháp giả thế, phương pháp sóng phẳng trực giao người ta đã tính toán được cấu trúc vùng năng lượng của ZnS. Hợp chất ZnS có vùng cấm thẳng. Đối với mạng lập phương giả kẽm trạng thái  $r_{15v}$  chuyển thành  $r_{15v}$ . Nếu tính đến tương tác spin - quỹ đạo thì trạng thái  $r_{15v}$  tại  $k = 0$  sẽ suy biến thành 6 trạng thái,  $r_8$  suy biến bậc 4 và trạng thái  $r_7$  suy biến bậc 2. Sự suy biến tại  $k = 0$



Hình 1.4: Cấu trúc vùng Brillouin của tinh thể ZnS dạng lập phương giả kẽm



Hình 1.5: Cấu trúc vùng năng lượng của tinh thể ZnS dạng lập phương giả kẽm tại lân cận  $k = 0$

được biểu diễn như hình 1.5.

Do mạng lập phương giả kẽm không có đối xứng đảo nên cực đại của vùng hoá trị lệch khỏi vị trí  $k = 0$  và làm mất đi sự suy biến vùng các lỗ trống nặng  $V_1$  và lỗ trống nhẹ  $v_2$ .

### 1.2.2. Cấu trúc vùng năng lượng của mạng lục giác Wurtzite.

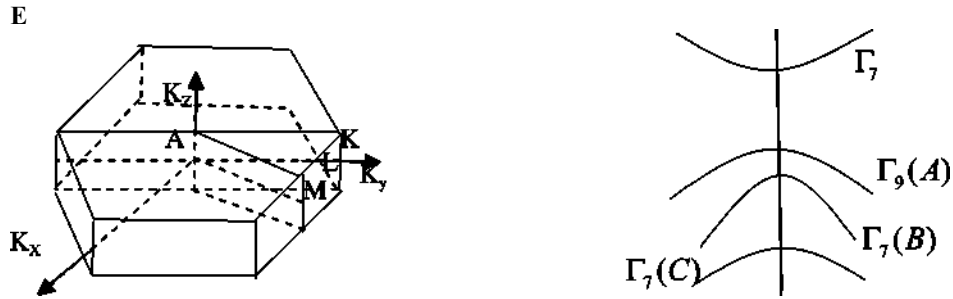
Mạng lục giác Wurtzite có các vectơ tinh tiến cơ sở là:

$$\vec{a}_1 = a(1, \sqrt{3}, 0); \vec{a}_2 = a(1, -\sqrt{3}, 0); \vec{a}_3 = c(0, 0, 1).$$

Các vectơ trong không gian mạng đảo là:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a_1} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right); \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right); \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c} (0, 0, 1).$$

Do vậy vùng Brillouin là 1 khối lục lăng trụ bát diện như hình 1.6. Do cấu trúc tinh thể của mạng lập phương và mạng lục giác khác nhau nên thế năng tác dụng lên điện tử trong hai mạng tinh thể khác nhau. Tuy nhiên đối với cùng một chất khoảng cách giữa các nguyên tử trong cùng loại mạng bằng nhau. Liên kết hoá học của các nguyên tử trong hai loại mạng tinh thể cũng như nhau. Chỉ có sự khác nhau của trường tinh thể và vùng



Brillouin gây ra sự khác biệt trong thế năng tác dụng lên điện tử. Bằng phương pháp nhiễu loạn điện tử có thể tính được năng lượng của mạng lục giác.

So với sơ đồ vùng năng lượng của mạng lập phương ta thấy rằng do ảnh hưởng của nhiễu loạn trường tinh thể mà mức  $r_g$  ( $j=3/2$ ) và  $r_7$  ( $j = 1/2$ ) của vùng hoá trị lập phương bị tách thành 3 mức  $r_g(A)$ ,  $r_7(B)$ ,  $r_7(C)$  trong mạng lục giác (hình 1.7)

$$(0,0,0) \quad \begin{matrix} * \\ \bullet \\ \dot{\Gamma} \end{matrix}$$

Hình 1.6: Cấu trúc vùng Brillouin Hình 1.7: Cấu trúc vùng năng lượng của của tinh

thể ZnS dạng Wurtzite

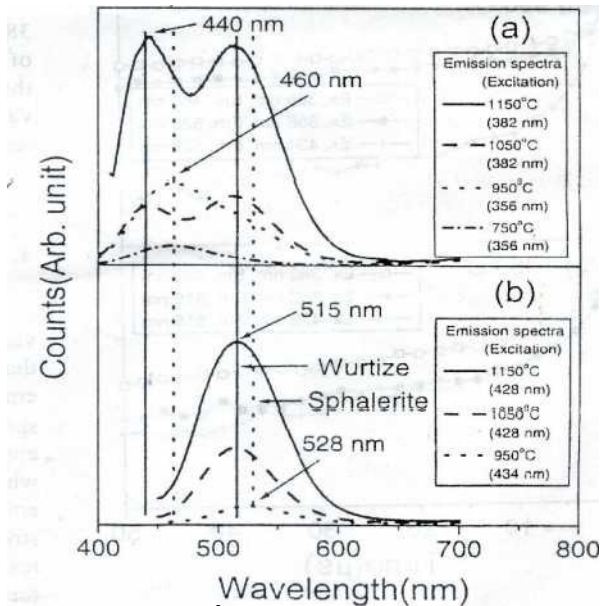
tinh thể ZnS dạng Wurtzite tại lân cận  $k = 0$



### 1.3 Một số kết quả nghiên cứu về tính chất quang của mẫu khối ZnS và mẫu khối ZnS pha tạp

#### 1.3.1 Phát quang của mẫu khối ZnS

Với các tính chất như năng lượng vùng cấm lớn, tái hợp thẳng, từ lâu ZnS đã được biết đến là một trong những chất lân quang điển hình với các tính chất phát quang khác nhau như: quang phát quang (PL) hay điện phát quang (EL). Khác với các loại vật liệu khác, các suniua thuộc họ ZnS có thể phát quang khi không pha tạp- sự phát quang này được gọi là phát quang tự kích hoạt (SA). Với phổ phát quang của mẫu khối ZnS trong vùng tử ngoại (UV) và ánh sáng khả kiến (Blue), J.C.Lee và các đồng sự [17] đã khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên cấu trúc và tính chất phát quang mẫu khối ZnS có kích thước hạt khoảng 30/077 được ủ trong chân không. Lee nhận thấy rằng khi nhiệt độ ủ < **950°C**, ZnS tồn tại ở cấu trúc sphalerite và phổ phát ra có đỉnh tại **460 7777** và **528 7777**. Đỉnh tại **460 7777** do lỗ trống hình thành trong cấu trúc sphalerite và cường độ sẽ tăng khi nhiệt độ ủ tăng 750° c 950° c nghĩa là mật độ lỗ trống Va, hình thành từ các tâm phát quang được tăng lên. Lúc này một đỉnh mới xuất hiện tại **528 77777** do  $v_s$  hình thành trong cấu trúc sphalerite. Đỉnh này được tạo do sự chuyển đổi tương đối từ  $\mu \rightarrow$  dải hoá trị hoặc tổ hợp dono- axepo (D-A) từ  $\mu \rightarrow \mu$ . Khi nhiệt độ ủ > **1050°C**, phổ phát ra có đỉnh tại **460 7777**, **440 77777, 528 77777** và **515 77777**. Ta nhận thấy đỉnh tại **460 77777, 528 77777** xuất hiện trong cấu trúc sphalerite và **440 77777**, **515 77777** xuất hiện trong cấu trúc wurtzite. Khi nhiệt độ tăng 1050° c 1150° c thì cường độ đỉnh tại **440 77777**, **515 77777** cũng tăng. Tác giả giải thích là do mật độ  $v_s$  tăng trong cấu trúc wurtzite và cơ chế phát quang là do sự chuyển đổi tương đối từ  $\mu \rightarrow$  dải hoá trị hoặc tổ hợp dono - axepo (D-A) từ  $\mu \rightarrow \mu$ . Như vậy khi nhiệt độ > **1050°C** ZnS tồn tại đồng thời cấu trúc sphalerite và wurtzite .



Hình 1.8: Phổ huỳnh quang của ZnS ở các nhiệt độ khác nhau [18]

Nhìn chung, vị trí đỉnh phổ của bức xạ SA phụ thuộc mạnh vào công nghệ chế tạo và nhiệt độ ủ. Khi nhiệt độ ủ tăng, các đỉnh dịch về phía năng lượng cao hơn, đồng thời độ rộng của phổ cũng tăng lên [17].

**1.3.2 Phát quang của mẫu ZnS pha tạp** Khi pha tạp chất vào tinh thể bán dẫn ZnS làm cho tính chất quang của ZnS thay đổi trong đó có những tính chất mà ta mong muốn như: hiệu suất phát quang lớn, thời gian kéo dài, các vùng phát quang nằm trong vùng nhìn thấy và đặc trưng cho từng loại tạp chất pha vào ... Các tạp chất pha vào có thể chia thành hai nhóm: các nguyên tố thuộc nhóm I (Ag, Au, Cu,...) được gọi là các tạp chất kích hoạt, còn các nguyên tố thuộc nhóm n (Al, In, Ga,...) được gọi là các tạp chất cộng kích hoạt. Các tạp chất này và tổ hợp của chúng cùng với các sai hỏng riêng của mạng tinh thể hình thành các tâm phát quang khác nhau trong tinh thể ZnS pha tạp và tùy thuộc vào nồng độ tương đối và tuyệt đối của chúng.

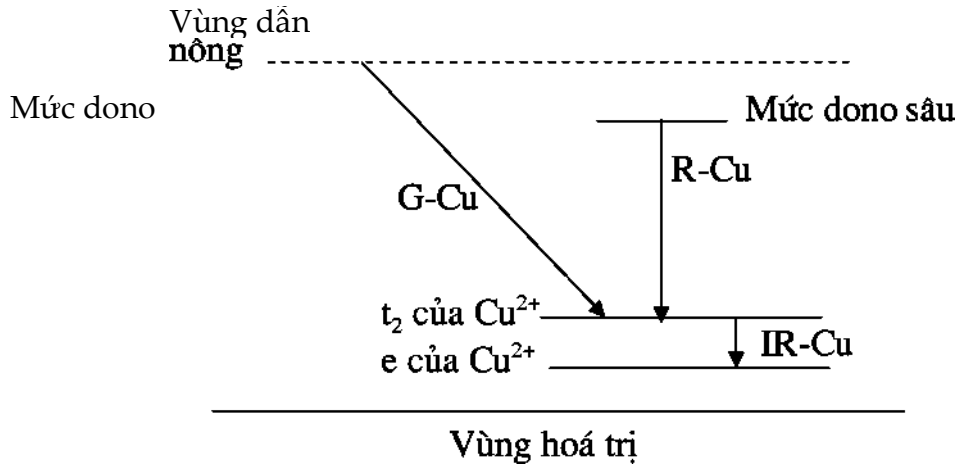
Trong luận văn này, chúng tôi quan tâm đến tính chất phát quang của ZnS pha Cu, Al. Theo [10,11,12], ZnS:Cu, Al có dải phát quang màu xanh nhìn thấy đặc trưng cho tâm phát quang của Cu. Trong đó, hai dải huỳnh quang màu xanh da trời và màu xanh lục (B - Cu, G - Cu) được quan tâm nghiên cứu rất nhiều. Bản chất phát quang của bức xạ B -

Cu, G - Cu luôn gắn liền với sự tồn tại của các tạp cộng kích hoạt (như Al). Tùy thuộc vào nồng độ tuyệt đối của ion  $\text{Cu}^{2+}$  và nồng độ tỉ đối giữa chúng với ion cộng kích hoạt mà vị trí cực đại, cường độ tương đối cũng như độ rộng phổ của các dải huỳnh quang B - Cu, G - Cu có thể thay đổi và dịch chuyển [8].

**1.3.2.1 Phát quang của mẫu khối ZnS:Cu** Trong suốt thập kỷ từ những năm 1950 - 1970, việc nghiên cứu về sự phát quang của mẫu khối ZnS: Cu đã được triển khai rộng rãi. Đối với mẫu khối ZnS:Cu người ta đã quan sát được 3 vùng bức xạ: một là vùng tử ngoại (UV), hai là vùng khả kiến có 3 bức xạ: ánh sáng xanh da trời (blue) 431-444nm, xanh lá cây (Green) 516- 522nm, ánh sáng đỏ (Red) 674nm và ba là vùng hồng ngoại (IR) [9]. Để giải thích quá trình bức xạ trong các vùng nói trên nhiều mô hình đã được đưa ra để thảo luận.

Theo [9], ion  $\text{Cu}^{2+}$  được đưa vào trong bán dẫn nền ZnS và ion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) thay thế vào vị trí của  $\text{Zn}^{2+}$ . Do tương tác với trường tinh thể tứ diện của 4 ion  $\text{s}^{2'}$  mà trạng thái  $3d^9$  tách thành hai mức : mức  $t_2$  nằm cao hơn và mức  $e$  nằm thấp hơn. Sơ đồ chuyển mức năng lượng ứng với các bức xạ được mô tả trên hình 1.9

Theo sơ đồ trên, bức xạ hồng ngoại (IR) đã được khảo sát ứng với sự chuyển mức từ mức  $t_2$  đến mức  $e$ . Khi 1 electron bị kích thích từ dải dẫn và bị bắt ở mức dono nông, bức xạ xanh(G) xuất hiện ứng với sự tái hợp của electron này với 1 lỗ trống ở mức tạp chất của Cu. Bức xạ đó được gọi là bức xạ G - Cu đã được Shionya cùng các cộng sự nghiên cứu. Bức xạ đỏ (red - Cu) được cho là ứng với sự tái hợp của 1 electron từ mức dono định xứ sâu với một lỗ trống ở mức tạp chất của Cu.



Hình 1.9: Sơ đồ chuyển mức năng lượng của ZnS:Cu<sup>2+</sup>[9].

Trong một vài công bố đã khẳng định rằng điều này là đúng đắn. Từ sơ đồ ta có thể dự đoán được 2 dải phát ra bằng sự tổ hợp từ mức nông hoặc sâu: một dải do chuyển mức đến mức e của Cu<sup>2+</sup> và một dải do chuyển mức đến t<sub>2</sub> của Cu<sup>2+</sup>. Tuy nhiên giản đồ mức năng lượng như hình 1.9 có nhược điểm là trạng thái hoá trị của ion Cu<sup>2+</sup> đã được tính trước khi tái hợp, sau đó sự tái hợp Cu<sup>+</sup> (3d<sup>10</sup>) được hình thành mà không có một trạng thái suy biến. Sự phát quang của bức xạ màu xanh lục hình thành do sự chuyển mức từ một trạng thái có năng lượng cao hơn (một electron bị bẫy với Cu<sup>2+</sup>) đến một hạng thái có năng lượng thấp hơn (Cu<sup>+</sup>). Trạng thái cuối cùng là hạng thái không suy biến và vì vậy phát ra duy nhất một dải. Bản chất của bức xạ màu xanh da trời (B - Cu) chưa được giải thích rõ ràng. Bức xạ xanh da trời và tia tử ngoại (UV) có thể liên quan đến các sai hỏng mạng và các nút khuyết mà chúng ta đã biết đến qua cơ chế phát quang tự kích hoạt của bán dẫn ZnS không pha tạp.

**1.3.2.2 Phát quang của mẫu khối ZnS:Cu,Al** Mẫu khối ZnS:Cu,Al được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa nung ở 800°C có cấu trúc sphalerite và wurtzite, kích thước hạt cỡ 700nm [16]. Phổ huỳnh quang phát ra có đỉnh màu xanh da trời (Blue) 449nm và xanh lá cây (Green)

525nm. Các nhóm nghiên cứu về đỉnh cực đại của dải xanh thường cho kết quả khác nhau do chúng đồng tồn tại 2 kiểu cấu trúc, các đỉnh của cấu trúc sphalerite sẽ lệch với wurtzite về phía sóng dài [17]. Cơ chế phát quang của mẫu khối ZnS:Cu,Al là do quá trình tái tổ hợp cặp dono-axepo (Al-Cu) và tổ hợp của các tâm tạp dẫn đến sự hình thành nhiều mức năng lượng hơn trong vùng cấm của mẫu ZnS:Cu,Al. Theo [16], nồng độ của chất kích hoạt Cu, Al đóng vai trò quan trọng trong việc xác định cân bằng nhiệt học giữa tâm Cu<sup>+</sup> và các hiệu ứng khác do sai hỏng mạng và ảnh hưởng trực tiếp đến cường độ các đỉnh phát xạ. Qua nhiều nghiên cứu nếu nồng độ pha tạp của Cu là  $10^{-5} \rightarrow 10^3$  (Cu/Zn) sẽ cho huỳnh quang lớn nhất [16].

Bằng phép đập tắt hồng ngoại người ta tính toán các mức năng lượng của tạp chất Cu,Al trong vùng cấm như sau: dono Al có mức năng lượng liên kết nông nằm cách đáy vùng dẫn một khoảng 0.1 eV [2] còn 2 mức axepo của Cu nằm phía trên đỉnh vùng hoá trị và cách một khoảng là 0.4 và 1.25eV. Ngoài ra còn có các mức dono và axepo khác tồn tại trong mẫu như khuyết  $V_s, V_{zn}$  nằm gần đó và tổ hợp các tâm tạp trên có thể hình thành nhiều mức năng lượng hơn trong vùng cấm của mẫu khối ZnS:Cu,Al.

#### 1.4. Một số kết quả nghiên cứu về sự phát quang của hạt nano ZnS và ZnS pha tạp

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu tính chất quang của bán dẫn pha tạp có kích thước nano đã thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu. Bán dẫn nano cho tính chất quang nhất định và phụ thuộc rất nhiều vào kích thước hạt. Bên cạnh đặc trưng về kích thước, hiệu ứng bề mặt cũng ảnh hưởng đến tính chất quang của các hạt nano [16,18]. Theo [8], cường độ phát quang của các hạt nano ZnS gấp 26 lần cường độ phát quang của các hạt ZnS có kích thước thông thường. Điều này làm cho bán dẫn nano được ứng dụng nhiều hơn trong các dụng cụ phát quang hơn là dạng khối.

### 1.4.1 Phát quang của nano ZnS

Nhờ hiệu ứng lượng tử, dải cấm tăng khi kích thước hạt giảm. Sự dịch chuyển của dải cấm là do sự dịch chuyển của dải dẫn lên năng lượng cao hơn và dải hóa trị xuống năng lượng thấp hơn [9]. Dải cấm được tính bằng công thức sau [9,13,20] :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_0^*} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (1.1)$$

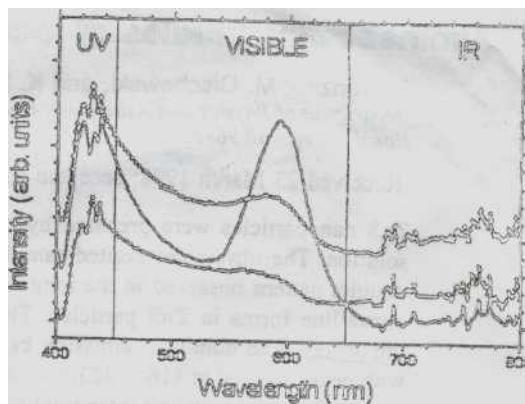
với R là bán kính của hạt bán dẫn

$E_g$  là dải cấm của mẫu khối ZnS (3.7eV)

$m_e^*, m_h^*$  là khối lượng hiệu dụng của electron và lỗ trống.

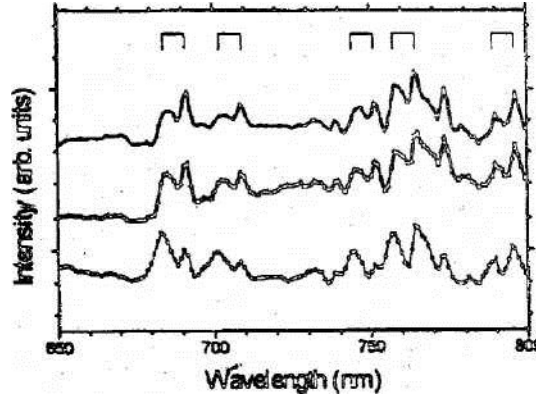
Đối với nano ZnS, dải cấm (292nm) dịch chuyển về vùng xanh Blue so với mẫu khối ZnS (350nm) do hiệu ứng lượng tử [9].

Mẫu nano ZnS được chế tạo bằng phương pháp hoá ở nhiệt độ phòng, tồn tại đồng thời cấu trúc sphalerite và wurtzite, kích thước hạt từ 1-5nm [18]. Phổ huỳnh quang cho 3 mẫu ZnS từ 400-800nm và có thể phân tích thành 3 vùng: vùng tử ngoại UV (400 ->450nm), vùng khả kiến từ 450-650nm, vùng hồng ngoại IR trên 650nm. Trong vùng UV, IR mẫu khác nhau cho cùng một dạng phổ nhưng vùng khả kiến lại khác nhau cho 3 mẫu được chế tạo cùng một công nghệ [18].



Hình 1.10: Phổ huỳnh quang của nano ZnS [18]

\* Phổ IR: có 5 cặp đỉnh cùng cách nhau 7nm, là kết quả của chuyển dời giữa các hạng thái định xứ bên trong vùng cấm được tạo ra do tạp chất và mạng không hoàn hảo.

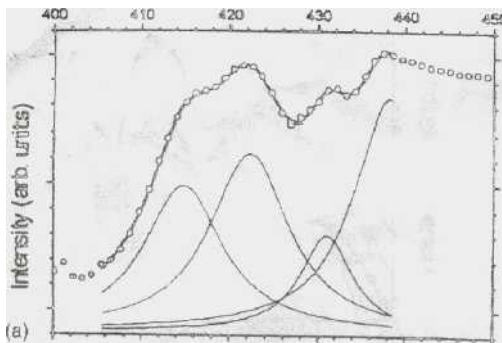


Hình 1.11: Phổ huỳnh quang IR cho 3 mẫu khác nhau [18]

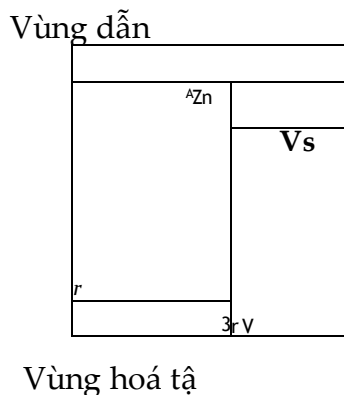
Từ phổ nhận được ta thấy các cặp đỉnh không những được tạo ra do sự chuyển dời từ những mức năng lượng cùng vị trí mà còn từ những mức năng lượng các vị trí trong môi trường tinh thể. D.Denãer cùng các đồng sự thừa nhận rằng do sự tồn tại của sphalerite và wurtzite trong mẫu. Sự chuyển dời của các electron tại vị trí một ion phụ thuộc vào trường tinh thể địa phương được tạo bởi các ion lân cận. Môi trường tinh thể khác nhau dẫn đến sự khác biệt nhỏ trong phân bố hạng thái electron mà biểu hiện là sự tách mức trong quang phổ. Đây là điều kiện tốt để kiểm chứng sự đồng tồn tại của 2 cấu trúc. Tuy nhiên việc kiểm chứng này cũng khó thực hiện trong trường hợp hạt quá nhỏ.

\* Phổ khả kiến: theo hình 1.10 ta thấy phổ phát ra có đỉnh tại 590nm, ánh sáng màu cam quan sát được do sự pha tạp Mn vào mẫu, tùy thuộc vào nồng độ Mn pha tạp mà cường độ đỉnh phổ phát ra là khác nhau. Cơ chế phát quang được giải thích là do sự tái hợp của cặp electron và lỗ hổng và sự chuyển dời năng lượng đến các tâm  $Mn^{2+}$ .

\* Phổ UV: đối với mẫu khối ZnS ta nhận được duy nhất 1 đỉnh phổ phát ra nhưng với nano ZnS phổ phát ra có 4 đỉnh (fit bằng đường Gauss)



Hình 1.12 : Phổ huỳnh quang đã được fit để xác định chính xác các đỉnh [18] Qua nhiều nghiên cứu ta giải thích là các hạng thái lỗ hổng nằm sâu trong dải cấm hofn là các hạng thái tạo ra từ các khe nguyên tử và ta nhận được sơ đồ các mức năng lượng như sau: .



Hình 1.13: Sơ đồ chuyển mức năng lượng của nano ZnS [18].

Trong đó,  $v_s$  là trạng thái dono định xứ.

$V_{Zn}$  là trạng thái axepto định xứ  $I_s$  là

trạng thái axepto  $I_{Zn}$  là trạng thái dono

Sự phát quang trong phổ **UV** là do sự sai hỏng Zn và **s** trong mạng tinh thể. Ta thấy rằng khi một nguyên tử di chuyển ra khỏi một vị trí thì có sự sắp xếp lại của các nguyên tử lân cận sẽ đến chiếm chỗ. Sự hình thành lại sẽ phụ thuộc vào kích thước của nguyên tử : trong



trường hợp này, ion S có kích thước lớn hơn ion Zn, khe S bị biến dạng nhiều trong mạng. Mức electron có nguồn gốc từ vị trí này có năng lượng liên kết nhỏ do bị biến dạng nhiều. Vì vậy trạng thái khe S nằm gần dải hoá trị hơn trạng thái khe Zn với dải dẫn. Tương tự cho các lỗ trống.

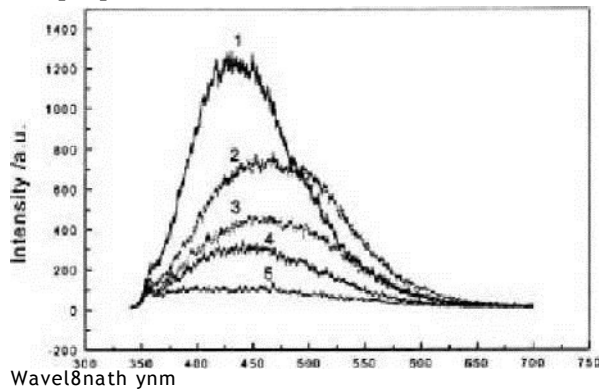
Trong các mẫu chế tạo khác nhau ta luôn quan sát được 4 đỉnh nhưng cường độ của các đỉnh liên quan đến sự chuyển mức của lỗ trống trong các mẫu khác nhau. Sự khác nhau này là do ảnh hưởng của công nghệ chế tạo dẫn sự khác nhau về tỉ số lỗ trống  $V_s$  và  $v_a$ .

## 1.4.2 Phát quang của ZnS pha tạp

### 1.4.2.1 Phát quang của ZnS:Cu

Bằng phương pháp hóa học, Mingwen Wang và các đồng sự chế tạo được các hạt nano ZnS:Cu ở nhiệt độ phòng với nồng độ Cu pha tạp khác nhau (tỉ lệ mol từ

0.2% -> 2%) và kích thước hạt thu được tương ứng là 3.7nm-> 3.2nm. Kích thước hạt giảm khi tăng nồng độ Cu pha vào [13].

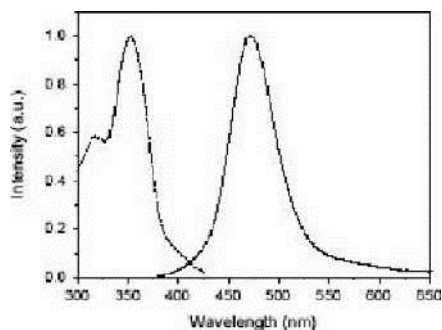


**Hình 1.14: Phổ huỳnh quang của các hạt nano ZnS (1) và ZnS :Cu với nồng độ từ 0.2% ->2% [13].**

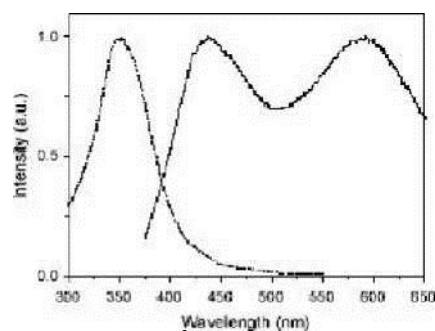
Đối với mẫu pha tạp Cu, phổ mở rộng về phía năng lượng thấp so với mẫu nano ZnS và có tính bất đối xứng. Từ đó, Wang tin rằng có hơn 1 đỉnh bức xạ ở đó. Qua đối chiếu với đường cong Gauss, ta nhận thấy có 2 dải bức xạ: một dải có đỉnh tại 420 - 430nm (B-Cu) giống như đỉnh quan sát của hạt nano ZnS, một dải khác có đỉnh ở 490 - 510nm (G-Cu) chỉ quan sát ở mẫu pha tạp.

Nguồn gốc của các bức xạ trên có liên quan đến khả năng tái hợp từ các nút khuyết của mạng ZnS và các tâm  $\text{Cu}^{2+}$  như đã biết ở mẫu khối. Theo [13], cơ chế phát quang của ZnS:Cu được tác giả giải thích như sau: ion  $\text{Cu}^{2+}$  hình thành các mức năng lượng bẫy ở sâu trong vùng cấm của ZnS. Khi hấp thụ năng lượng từ bên ngoài, các điện tử có thể chuyển từ vùng hoá trị lên trên vùng dẫn rồi bị bẫy ở các mức năng lượng dono nông và sâu hình thành do các khuyết tật hoặc các ion tạp chất. Từ đây các điện tử được kích hoạt tái hợp với các lỗ trống ở vùng hoá trị hoặc các lỗ trống đã chuyển tới mức năng lượng bẫy của  $\text{Cu}^{2+}$ . Cùng với các quá trình đó, photon ánh sáng được bức xạ ra.

Như vậy, qua các nghiên cứu ban đầu trên các tinh thể nano ZnS:Cu, người ta mới chỉ hiểu duy nhất dải huỳnh quang ở vùng ánh sáng xanh lục (Green). Trong khi đó với mẫu khối, ngoài dải huỳnh quang trên, bốn dải khác còn được quan sát trên phổ. Tuy nhiên trong những nghiên cứu gần đây thì ta quan sát được bức xạ đỏ trong phổ huỳnh quang nano ZnS:Cu [9].



Hình 1.15: Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang đo ở 4K [9]



Hình 1.16: Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang đo tại 600nm ở nhiệt độ phòng [9]

Phổ huỳnh quang khi đo ở 4K với bước sóng kích thích 350nm chỉ quan sát thấy một đỉnh tại 470nm thuộc ánh sáng Blue (hình 1.15) [9]. Đồng thời phổ kích thích huỳnh quang tại đỉnh này cũng cho hiệu suất phát quang lớn nhất tại bước sóng kích thích 350nm. Ngoài ra, bức xạ Blue có thể thu được tại bước sóng kích thích 320nm, bản chất bức xạ này là do sự tái hợp của điện tử ở mức donor đỉnh xứ nông nằm ngay dưới vùng dẫn của tạp chất  $\text{Cu}^{2+}$  và lỗ trống trong vùng hoá trị.

Phổ huỳnh quang với ánh sáng kích thích có bước sóng 345nm ta quan sát đỉnh tại 600nm (ánh sáng đỏ). Bức xạ này thường thấy trong mẫu khối nhưng chưa thấy ở tinh thể nano ZnS:Cu. Dựa vào mô hình mức năng lượng ở mẫu khối, bức xạ đỏ được gán cho các chuyển mức giữa mức donor đỉnh xứ sâu và mức tạp chất  $\text{Cu}^{2+}$

Khi nhiệt độ tăng lên, bức xạ Blue dịch về phía năng lượng cao hơn và cường độ phát quang giảm. Độ dịch chuyển là 0.1 eV khi tăng nhiệt độ từ 4K - 300K. Điều này ngược với những kết quả thu được ở mẫu khối. Hiện tượng này vẫn chưa được lý giải rõ ràng.

Đối với mẫu chế tạo cùng phương pháp của Wang nhưng đã qua xử lý nhiệt, cường độ của bức xạ đỏ mạnh lên rất nhiều. Điều này được nhóm tác giả [8] lý giải rằng bức xạ đỏ liên quan tới mức năng lượng ở sâu trong khe vùng của các nút khuyết  $\text{S}^{2-}$  và của tạp chất Cu nên quá trình xử lý nhiệt sẽ làm tăng nồng độ nút khuyết  $\text{S}^{2-}$  và ion  $\text{Cu}^{2+}$  dẫn đến kết quả là cường độ của dải phát xạ đỏ tăng lên. Tuy nhiên, các nghiên cứu cũng cho thấy bức xạ đỏ phụ thuộc mạnh vào phương pháp chế tạo.

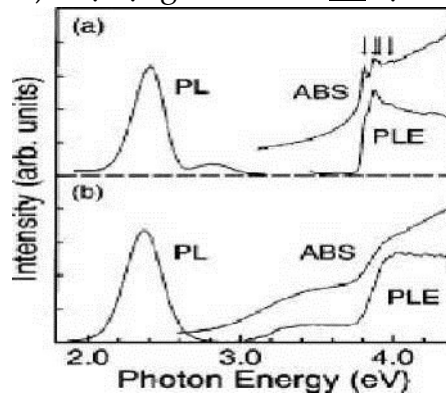
Ngoài ra, các phép đo thời gian sống của sự phát quang cũng được nhiều tác giả khảo sát. Các kết quả đo cho thấy thời gian sống của bức xạ xanh giảm từ 20/JS ở 4K tới 0.5/JS ở 300K; còn thời gian sống của bức xạ đỏ ở 4K là 40 $\mu\text{s}$ .

#### 1.4.2.2 Phát quang của nano ZnS:Cu,Al

Nano tinh thể ZnS:Cu,Al được tổng hợp bằng một phương pháp mới đó là phương pháp cấy liên tiếp các ion:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  vào chất nền trong suốt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ở nhiệt độ 1000°C. Các tác giả [12] cũng đã chứng minh rằng đây là một trong những phương pháp linh hoạt

nhất để chế tạo các hợp chất nano bán dẫn pha tạp chất cho hiệu suất phát quang ổn định hơn các phương pháp tổng hợp hoá học thông thường.

Hai mẫu với nồng độ tạp chất khác nhau (nhưng lượng ion Cu và Al bằng nhau) được chế tạo: mẫu pha tạp nồng độ thấp và mẫu pha tạp nồng độ cao. Bằng phương pháp này kích thước hạt thu được cỡ 10nm. Các kết quả cho thấy phổ huỳnh quang của mẫu là một vùng rộng quan sát được ở xung quanh mức 2,4eV tương ứng với vùng xanh lục, kết quả tương tự như các quan sát ở mẫu khối. Trên phổ hấp thụ và kích thích huỳnh quang các cực đại quan sát được xung quanh mức 3,4eV, chuyển mức vùng - vùng của tinh thể nano ở xung quanh 4eV (hình 1.17). Độ rộng của dải xanh lục tăng theo nhiệt độ.



Hình 1.17: Phổ huỳnh quang (PL), phổ kích thích huỳnh quang (PLE) và phổ hấp thụ (ABS) của mẫu pha tạp thấp (a) và pha tạp cao (b) ở 14K

Nguồn gốc vùng phát quang rộng ở tinh thể nano ZnS:Cu,Al là phù hợp với sự phát quang của nhiều cặp dono - aceptor (D - A) trong tinh thể ZnS:Cu,Al. Trong quá

trình tái hợp của cặp D - A, năng lượng photon bức xạ ra phụ thuộc vào khoảng cách giữa các mức dono và axepo theo công thức:

$$E = E_g - (E_d + E_a) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.2)$$

trong đó:  $E_g$  là năng lượng vùng cấm

$E_d, E_a$  là năng lượng mức dono và axepo

$\epsilon_0$  là hằng số điện môi tĩnh.

Trong tinh thể nano ZnS:Cu,Al bán kinh Bohr của axepo nhỏ hơn không đáng kể so với bán kinh của dono vì vậy xác suất tái hợp của các cặp D - A phụ thuộc vào khoảng

$$p \sim \exp \quad (1.3)$$

cách mức D - A và bán kinh Bohr của dono  $a_D$

Do đó các cặp có khoảng cách R càng lớn (cặp xa) thì sẽ có xác suất chuyển di càng bé nên thời gian sống càng lớn đồng thời năng lượng photon bức xạ nhỏ và ngược lại [1, 2].

Nhìn chung cơ chế phát quang của tinh thể nano pha tạp là khá phức tạp, bản chất của các bức xạ vẫn chưa được thống nhất một cách rõ ràng. Đây là lĩnh vực còn rất mới mẻ và vẫn đang được nhiều nhóm trong nước và trên thế giới nghiên cứu.

## 1.5 Một số nghiên cứu về cấu trúc và tính chất phát quang của màng mỏng quang học

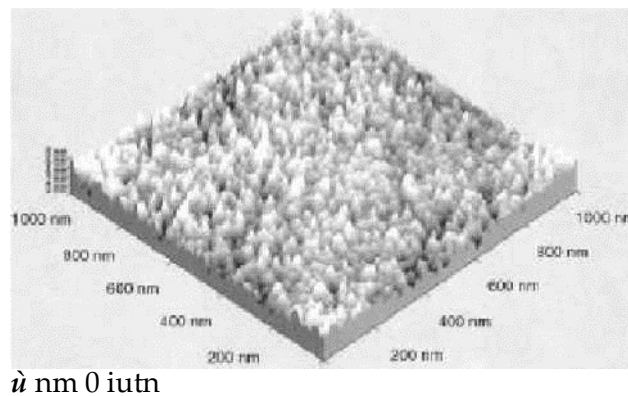
### ZnS và ZnS pha tạp chất

CdS từ lâu được biết là vật liệu hứa hẹn nhất làm màng đệm trên kính của pin mặt trời với hiệu quả chuyển đổi quang học cao. Tuy nhiên CdS rất độc và tác dụng không tốt lên môi trường. Vì vậy việc nghiên cứu tìm kiếm vật liệu khác thay thế cho CdS là mối quan tâm lớn của các nhà khoa học. ZnS là vật liệu được quan tâm nhất vì: ZnS không độc và an toàn với môi trường, bề rộng vùng cấm lớn, sự chuyển đổi năng lượng photon cao và sự hấp thụ ánh sáng cao hơn CdS [15].

### 1.5.1 Phát quang của màng mỏng ZnS

Màng mỏng ZnS được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt trong môi trường kín ở nhiệt độ **200°C -> 350°C [15]**. Subbaiah và các đồng sự thấy rằng ZnS chỉ có cấu trúc sphalerite và màng kết tinh tốt nhất ở **300°C**. Tỷ lệ S/Zn là **0.98** ở nhiệt độ này. Màng hình thành ở nhiệt độ thấp thì ít kết tinh trong khi ở nhiệt độ cao thì lại thiếu hụt **s** do **s** bay hơi khá mạnh trong môi trường áp suất cao.

Nghiên cứu quá trình hình thành màng tác giả nhận thấy rằng khi ở nhiệt độ thấp < **300°C** có một vài đảo tinh thể xuất hiện trên đế. Khi nhiệt độ tăng hạt lớn dần và khoảng cách của các đảo là không đáng kể. Các đảo kết hợp lại với nhau hình thành một màng có dạng đồng nhất. Hình 1.18, AFM cho thấy màng tinh thể hoá và phân bố đồng đều trên mặt đế với kích thước hạt cỡ 40nm.



Hình 1.18: Hình AFM của màng ZnS tại 300°C [15]

Màng ZnS ở **300°C** cho truyền qua cao trong vùng khả kiến, hệ số hấp thụ  $a \gg \alpha^4 cm$ .  $a^1$  phụ thuộc tuyến tính với năng lượng photon kích thích  $h\nu$  trên năng lượng vùng cấm [14, 15, 20]. Hệ thức liên hệ  $a$  và  $E_g$  chỉ áp dụng cho sự chuyển dời trực tiếp giữa các dải năng lượng được biểu diễn như sau:

$$a^2 = A(h\nu - E_g) \tag{1.4}$$

với A là hệ số không đổi.

Giá trị năng lượng vùng cấm ứng với nhiệt độ  $200^{\circ}\text{C} \rightarrow 300^{\circ}\text{C}$  là  $3.42\text{eV} \sim 3.61\text{eV}$ . Kết quả này phù hợp với nhiều báo cáo trước đó.

Phổ huỳnh quang cho 2 đỉnh tại 315nm và 450nm với bước sóng kích thích là 260nm (hình 1.19).

*Hình 1.19: Phổ PL của màng nano ZnS trên đế thủy tinh trong thời gian lắng đọng khác nhau: a) 10s, b) 20s, c) 30s [20]*

Ta nhận thấy rằng đỉnh phát ra tại 450nm không thay đổi vị trí đỉnh khi thay đổi thời gian lắng đọng (hay thay đổi kích thước hạt). Phổ phát ra do hình thành lỗ trống  $\text{S}^{\bullet}$  ( $\text{V}_{\text{S}}$ ) trong mạng, các  $\text{V}_{\text{S}}$  sẽ kết hợp với các electron bị bẫy ở khe nông. Khi thời gian lắng đọng tăng,  $\text{V}_{\text{S}}$  tăng dẫn đến cường độ đỉnh tăng. Còn đỉnh tại 315nm bị thay đổi vị trí khi thời gian lắng đọng tăng. Điều này cho biết vị trí đỉnh này phụ thuộc vào kích thước hạt và được tác giả giải thích: đỉnh tại 315nm do sự chuyển mức giữa dải hoá trị lên dải dẫn trong ZnS, mà độ rộng dải cấm lại phụ thuộc vào kích thước hạt cho nên vị trí đỉnh thay đổi.

Theo [14], độ pH cũng ảnh hưởng đến cấu trúc và tính phát quang của màng ZnS. Độ pH thay đổi từ **10**  $\rightarrow$  **11.5**, ZnS được chế tạo ở nhiệt độ  **$90^{\circ}\text{C}$** , tác giả thấy màng không kết tinh tại 11.5 và bắt đầu kết tinh khi giảm pH. ZnS kết tinh tốt nhất tại pH=10 và có cấu trúc sphalerite và wurtzite, kích thước hạt cỡ 14.8nm, năng lượng vùng cấm được tính theo

công thức (1.4)  $E_g=3.78eV$  và giảm khi pH tăng.

Do phổ truyền qua ta thấy hệ số truyền qua tăng khi pH tăng và là lớn nhất cỡ 70% trong vùng khả kiến ứng với pH=11.5 (hình 1.20). Điều này được giải thích là: pH tăng dẫn đến ion OH<sup>-</sup> tăng trong dung dịch và đến phản ứng với Zn tạo thành Zn(OH)<sub>2</sub> vì vậy không có đủ Zn tạo ZnS trên màng rất chậm, bề dày của màng sẽ mỏng và hấp thụ thấp, hệ số truyền qua cao trong cùng thời gian lắng đọng.

*Hình 1.20 : Phổ truyền qua của màng ZnS lắng đọng trên đế thủy tinh với PH khác nhau: a) 11.5 , b) 10.99 , c) 10.31 , d) 10 [14]*

### 1.5.2 Phát quang của màng ZnS:Cu

Theo [19], màng ZnS:Cu được chế tạo bằng cách pha tạp Cu gián tiếp và trực tiếp vào mẫu ZnS. Cu pha tạp trực tiếp vào phản ứng tạo ZnS và ủ tại **500°C** trong khí nitơ và Cu pha tạp gián tiếp vào mẫu ZnS tinh khiết cao **ủ** tại **500°C** trong chân không.

Phổ phát ra của màng bằng cách pha gián tiếp cho cường độ đỉnh tại 520nm vùng ánh sáng xanh lá cây(Green) mạnh, có bờ tại 470nm trong vùng ánh sáng lục



(Blue) do tính tự phát của ZnS. Phổ này giống như phổ của mẫu bột nano ZnS:Cu. Phổ phát ra của màng bằng cách pha trực tiếp cho cường độ đỉnh yếu tại 490nm (Blue) do cơ chế tự phát quang của ZnS và các tâm phát quang Cu.

Chế tạo mẫu tương tự với pha tạp Mn, tác giả nhận thấy rằng bằng cách pha tạp gián tiếp thì mẫu màng cho hiệu quả quang tốt hơn, tiện ích hơn bằng cách pha tạp trực tiếp.

1.6 Một số ứng dụng của hợp chất ZnS

Trong các hợp chất A<sup>1^VI</sup>, ZnS có độ rộng vùng cấm lớn nhất (3.7eV) ở nhiệt độ phòng. Vì thế ZnS có nhiều ứng dụng rộng rãi trong khoa học kĩ thuật cụ thể là trong các tụ điện huỳnh quang, các màng Ronghen, màng của các ống phóng điện tử, diot phát quang **uv**, diot phát quang Blue, máy quang điện tử..

Ngoài ra ZnS:Cu,Al đã được ứng dụng rất nhiều trong lĩnh vực điện phát quang chẳng hạn trong các dụng cụ phát xạ electron làm việc ở dải tần rộng. Đặc biệt bột ZnS:Cu,Al hiện tại và cho nhiều năm nữa vẫn là vật liệu không thể thay thế được để chế tạo màn hình quang điện tử, kính huỳnh quang quan sát chuyên dụng và ống tia catot của màn hình tivi màu. Việc pha thêm các tạp chất và thay đổi nồng độ tạp chất có thể thay đổi độ rộng vùng cấm. Điều này dẫn đến khả năng chế tạo được những nguồn phát quang và các đầu thu quang làm việc trong phổ trải rộng từ vùng hồng ngoại tới vùng khả kiến.

Đặc biệt trong những năm gần đây ZnS càng thu hút được nhiều sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu do tính chất đặc biệt của nó khi ở kích thước nano, chẳng hạn như khi hạt ở kích thước nano thì chịu sự qui định của các hiệu ứng lượng tử và cường độ phát quang tăng 26 lần với kích thước khối. Vấn đề mçi mẽ này chỉ ra nhiều triển vọng cho sự ứng dụng của vật liệu nano ZnS trong các linh kiện quang điện tử như : pin mặt trời, các quang trở, diot phát quang .....

CHƯƠNG II

KĨ THUẬT THỰC NGHIỆM

Cho đến nay việc chế tạo và nghiên cứu tính chất của vật liệu ZnS:Cu,Al có kích thước nano chưa được nghiên cứu có hệ thống. Ảnh hưởng của dung môi lên kích thước hạt cũng là vấn đề đang được nghiên cứu. Do vậy chúng tôi lựa chọn 3 dung môi khác nhau là ethanol, formamide và sodium polyphosphate (PP) dùng để chế tạo mẫu; để so sánh các mẫu ZnS pha cùng nồng độ tạp chất và được ủ ở các nhiệt độ khác nhau trong môi trường khí Ar. Các thí nghiệm trong luận văn đều được thực hiện tại phòng thí nghiệm của khoa Vật lý, trường ĐHSP Hà Nội.

Để khảo sát các tính chất đặc trưng của mẫu, chúng tôi tiến hành các phép đo như nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hấp thụ, phổ truyền qua, phổ huỳnh quang, nhiệt vi sai.

## 2.1 Phương pháp chế tạo mẫu và xử lý mẫu

Hoá chất chính là  $ZnCl_2$  (độ sạch 99%) và dung dịch  $(NH_4)_2S$  (nồng độ 38%). Các hoá chất tạo tạp kích hoạt là  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (độ sạch 99%),  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ , dung môi là cồn tuyệt đối ethanol (98%)

### 2.1.1. Phương pháp chế tạo mẫu bột

Phương pháp chế tạo mẫu bột là phương pháp đồng kết tủa. Phương pháp này chủ yếu dựa vào phản ứng đồng kết tủa của các muối suniua trong dung dịch đồng nhất của hỗn hợp các muối ban đầu đưa vào phản ứng.

Mẫu bột ZnS:Cu,Al được chế tạo với nồng độ tạp chất kích hoạt là Cu: 0.025% và Al: 0.05%. Mẫu được chế tạo như sau: (sơ đồ chế tạo mẫu trên hình 2.1)

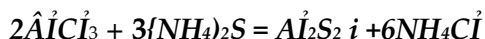
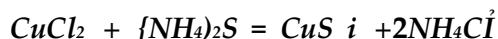
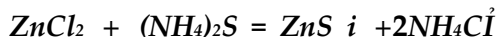
Các muối được cân theo tỷ lệ thích hợp, sau đó được hòa tan vào trong ethanol tạo thành các dung dịch  $ZnCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $AlCl_3$  và dung dịch  $(NH_4)_2S$ .

Các dung dịch  $ZnCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $AlCl_3$  được trộn vào nhau, nhỏ dung dịch  $(NH_4)_2S$  vào bình đựng dung dịch muối với tốc độ 20 giọt/ phút.

Kết tủa được lọc và rửa bằng ethanol và sấy khô ở  $80^\circ C$  trong môi trường khí Ar.

Bột được ủ ở các nhiệt độ khác nhau (trong khoảng từ 600°C - 750°C) trong Ar trong 30 phút. Cuối cùng ta thu được các mẫu

Trong quá trình nhỏ dung dịch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, các quá trình phản ứng xảy ra theo phương trình sau:

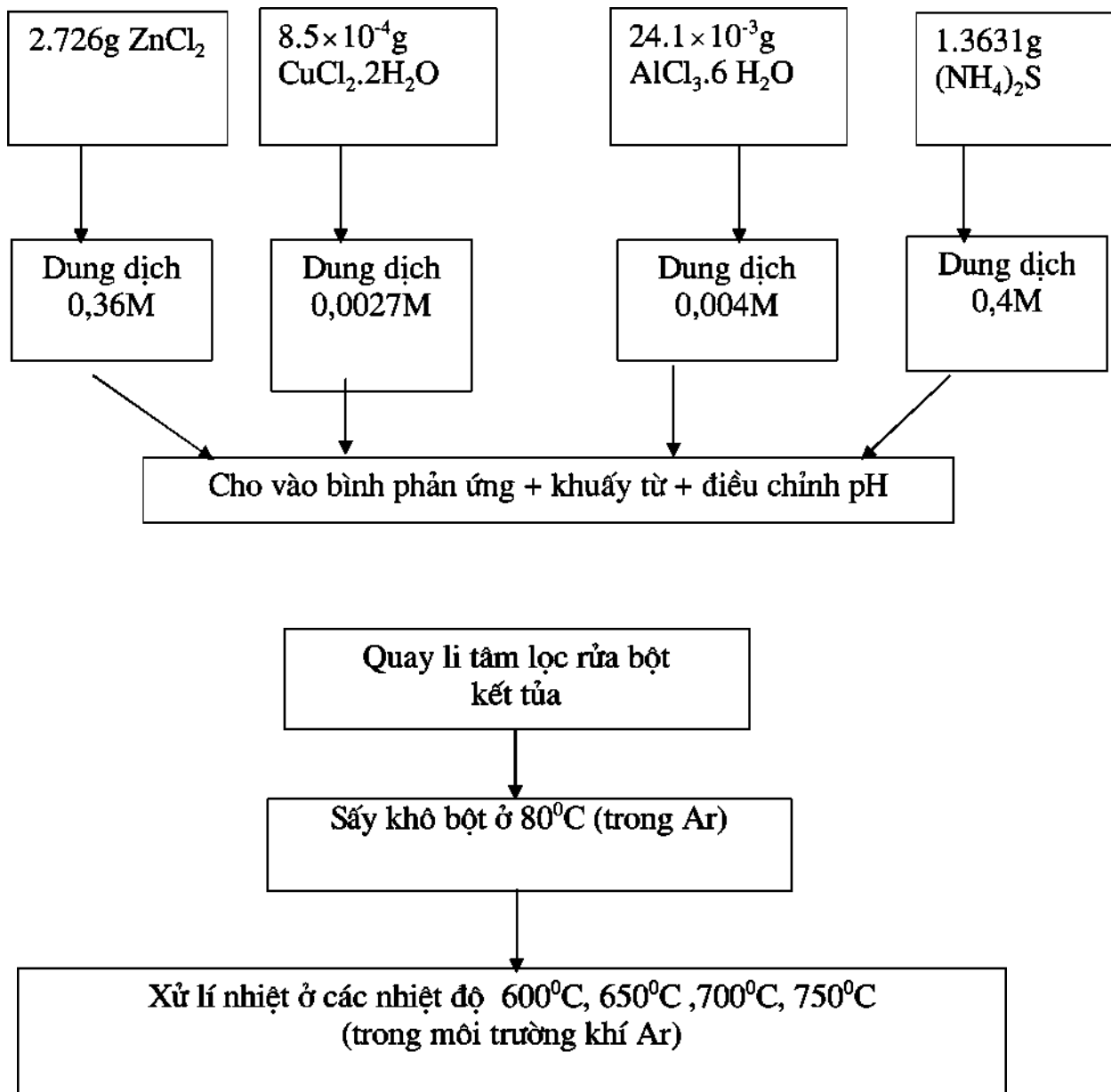


Tuy nhiên, các muối kim loại thường có độ hòa tan khác nhau nên để thực hiện phản ứng đồng kết tủa thì cần phải đưa vào dung dịch những chất có khả năng làm giảm sự khác biệt về độ hòa tan của các chất như Glycine, axit HCl. Chúng tôi dùng axit HCl tạo pH = 4 để hạn chế sự hình thành Zn(OH)<sub>2</sub>.

Các mẫu làm với dung môi formamide (CH<sub>3</sub>NO 99.99%) cũng làm tương tự như đối với dung môi cồn ethanol; dung dịch kết tủa cũng được rửa bằng cồn ethanol 98%.

Đối với mẫu dùng dung môi sodium polyphosphate (PP) có công thức hoá học là Na<sub>6</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>). Ta pha dung môi như sau: lấy 10,2g pp pha với 159.5ml DI (nước khử ion) ta được dung môi pp. Tiến hành chế tạo mẫu như các qui trình trước và lọc rửa kết tủa bằng nước DI.

## Sơ đồ tạo quá trình tạo mẫu



Hình 2.1: Sơ đồ quá trình tạo mẫu

### 2.1.2 Phương pháp chế tạo màng

Phương pháp chế tạo màng là phương pháp phun tĩnh điện. Phương pháp phun tĩnh điện là một trong những phương pháp tốt để chế tạo được màng mỏng có chất lượng tương đối tốt và độ dày của màng có thể thay đổi được bằng cách thay đổi thời gian phun. Dựa trên nguyên tắc ion hoá các phân tử dung dịch nhờ vào điện áp cao ở đầu kim phun. Các ion cùng dấu sẽ đẩy nhau vì thế nó tạo các hạt bụi dung dịch rất nhỏ ở đầu kim phun, được tăng tốc trong điện trường mạnh giữa kim phun và đế. Dung môi của các chất dung sẽ bay hơi trên bề mặt đế. ở bề mặt đế do nhiệt độ cao nên các hạt sắp xếp và kết tinh tạo thành màng mỏng trên đế, quá trình động học này thoả mãn hệ thức Reyleigh :

$$Q^2 = 16r^3 \quad (2.1)$$

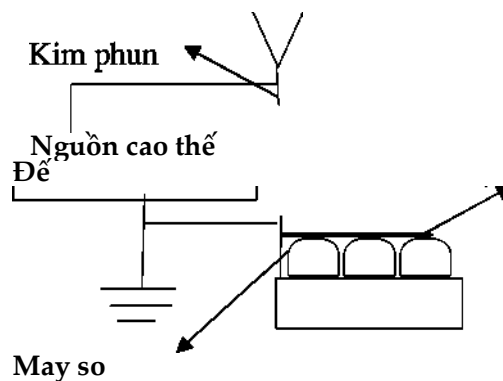
Với Q là diện tích bề mặt chất lỏng R là

bán kính của giọt chất lỏng

$\gamma$  là sức căng mặt ngoài chất lỏng

Hệ phun điện có sơ đồ cấu tạo như hình vẽ 2.2:

Dung dịch



Hình 2.2 : Sơ đồ khối hệ phun tĩnh điện

Quy trình chế tạo mẫu màng như sau:

Để thủy tinh có kích thước  $2.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$  được làm sạch được đặt lên giá của thiết bị tạo màng và cung cấp nhiệt độ cho đế bằng nguồn điện xoay chiều.

Lấy 1ml dung dịch chứa kết tủa thu được trong quá trình chế tạo mẫu bột pha thêm cồn để được dung dịch 0.4M đem phun trên đế thủy tinh. Tốc độ phun không đổi trong suốt quá trình phun.

Khi phun xong, ngắt nguồn cao áp nhưng vẫn giữ nguồn cung cấp nhiệt cho đế. Giữ đế trên giá khoảng 1h sau đó ngắt nguồn điện cấp nhiệt cho đế. Để đế hạ nhiệt độ xuống nhiệt độ phòng .

Việc chế tạo các mẫu màng ZnS:Cu,Al ở nhiệt độ đế khác nhau được tiến hành tại phòng thí nghiệm khoa Vật lí - ĐHSPHN.

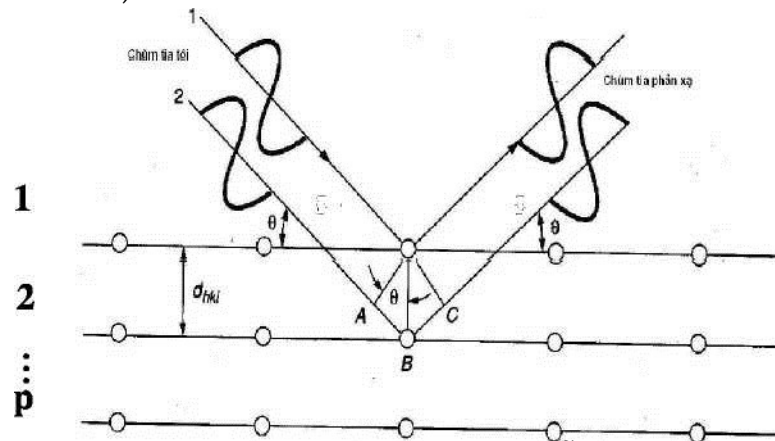
## 2.2. CÁC KỸ THUẬT KHẢO SÁT MAU.

### 2.2.1. Phép đo nhiễu xạ tia X

Phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) cho chúng ta những thông tin về cấu trúc của tinh thể. Tia X là những tia có bước sóng cỡ Å, năng lượng khoảng 10- 100 keV. Với năng lượng như vậy, tia X có khả năng thâm nhập sâu vào tinh thể, bởi vậy tia X được ứng dụng để nghiên cứu cấu trúc của vật liệu. Sử dụng phương pháp này, ta thu được những thông tin về vật liệu sau khâu tạo mẫu. Đối với các tinh thể nhỏ kích thước nano, ngoài việc cho biết cấu trúc pha của nano tinh thể, kỹ thuật này cũng cho phép ta ước lượng kích thước hạt của mẫu.

Nguyên lý chung của phương pháp nhiễu xạ tia X: Chiếu tia X vào tinh thể, khi đó các nguyên tử bị kích thích và trở thành các tâm phát sóng thứ cấp. Các sóng thứ cấp này (tia X, điện tử, neutron) úiệt tiêu với nhau theo một số phương và tăng cường nhau theo một số phương tạo nên hình ảnh giao thoa. Hình ảnh này phụ thuộc vào cấu trúc của tinh thể. Từ việc phân tích hình ảnh đó, ta có thể biết được cách sắp xếp các nguyên tử trong ô mạng. Qua đó xác định được cấu trúc mạng tinh thể, các pha cấu trúc trong vật liệu, nồng độ các pha, cấu trúc ô mạng cơ sở...

Phương trình nhiễu xạ Bragg: Một cách giải thích đơn giản về hiện tượng nhiễu xạ và được sử dụng rộng rãi trong lý thuyết nhiễu xạ tia X trên tinh thể, đó là lý thuyết nhiễu xạ Bragg. Theo đó, ta coi mạng tinh thể là tập hợp của các mặt phẳng song song cách nhau một khoảng  $d$ . Khi chiếu tia X vào bề mặt, do tia X có khả năng đâm xuyên mạnh nên không chỉ những nguyên tử bề mặt mà cả những nguyên tử bên trong cũng tham gia vào quá trình tán xạ (Hình 2.2).



Hình 2.2. Sơ đồ nguyên lý của nhiễu xạ tia X.

Điều kiện có cực đại giao thoa (phương trình Vulf-Bragg):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

Trong đó:

$n$  là bậc phản xạ.

$\theta$  là góc tới.

$d$  là khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng.

Nếu tìm được các góc  $\theta$  ứng với cực đại sẽ tìm được  $d$  theo điều kiện Vulf- Bragg. Các đỉnh nhiễu xạ trên giản đồ nhiễu xạ tia X đặc trưng cho cấu trúc của các

vật liệu. Dựa vào số lượng, khoảng cách, vị trí, cường độ các vạch nhiễu xạ ta có thể suy đoán được kiểu mạng, xác định được bản chất của mẫu gồm những chất nào, ở pha nào.

Phép đo nhiễu xạ tia X của các mẫu được thực hiện trên hệ nhiễu xạ kế D5000-SIEMENS tại nhiệt độ phòng với bức xạ CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) tại Viện khoa học Vật liệu, Viện khoa học và Công nghệ Việt Nam và trên hệ nhiễu xạ kế D5005-SIEMENS tại nhiệt độ phòng với bức xạ CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ) tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.

Hệ thức liên hệ giữa d, các chỉ số miler và hằng số mạng ứng với +)

Hệ lập phương ( $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

+) Hệ lục giác ( $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ )

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.4)$$

Nếu kích thước hạt tương đối nhỏ thì từ phổ nhiễu xạ tia X ta có thể xác định được đường kính trung bình của hạt bằng công thức Debye - Scherrer:

$$D = \frac{K \lambda}{p \cos \theta} \quad (2.5)$$

Trong đó:  $p$  (rad) là độ bán rộng của đỉnh (rad).  $e$  là

góc nhiễu xạ (độ).

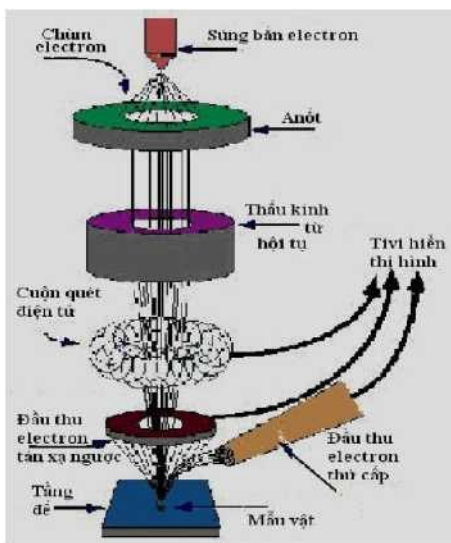
$\lambda$  là bước sóng của nhiễu xạ tia X ( $\text{\AA}$ ).  $D$

là đường kính hạt tinh thể ( $\text{\AA}$ ).



**2.2.2. Khảo sát hình thái bề mặt và kích thước hạt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM)**

Nguyên tắc hoạt động như sau: tạo chùm tia điện tử mảnh và điều khiển chùm tia này quét theo hàng, theo cột trên diện tích rất nhỏ trên bề mặt mẫu. Chùm điện tử kích thích mẫu phát điện tử thứ cấp, điện tử tán xạ ngược, tia X thoát ra mang một thông tin về mẫu. Mỗi loại điện tử, phản ánh một tính chất nào đó ở chỗ tia điện tử tới đập vào mẫu, các điện tử thoát ra này được thu vào đầu thu đã kết nối với máy tính (có cài đặt chương trình xử lý), kết quả thu được là thông tin bề mặt của mẫu được đưa ra màn hình. Năng suất phân giải của máy đo cỡ 5 - 7 nm.



Hình 2.3: Sơ đồ kính hiển vi điện tử quét SEM.

Trong khóa luận này các mẫu được đo bằng máy JSM 5410 LV Nhật Bản - Trung tâm Khoa học Vật liệu - Trường Đại học Tự Nhiên - Đại học Quốc Gia Hà Nội.

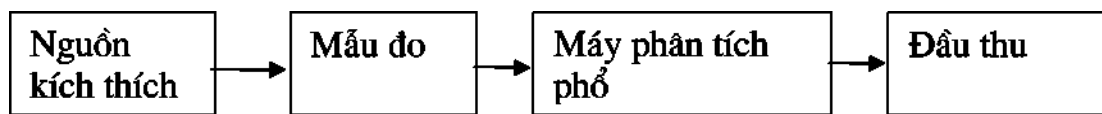
**2.2.3. Phương pháp đo phổ huỳnh quang.**

Trong thực tế có nhiều phép đo huỳnh quang phụ thuộc vào kiểu kích thích. Hiện nay có ba phương pháp để kích thích các chất huỳnh quang: kích thích bằng bức xạ điện từ ta có phổ quang huỳnh quang. Huỳnh quang kích thích bằng tia X ta có phổ huỳnh quang tia X. Nếu kích thích bằng phản ứng hoá học thì ta có phổ hoá huỳnh quang. Phổ huỳnh

quang catốt là phổ huỳnh quang thu được khi ta kích thích vật liệu bằng chùm điện tử từ catốt.

Huỳnh quang có nguồn gốc từ chuyển dời bức xạ giữa các mức năng lượng của điện tử trong vật chất. Trong luận văn này có sử dụng phương pháp đo phổ huỳnh quang để nghiên cứu tính chất phát quang của các mẫu ZnS:Cu, Al.

Phổ huỳnh quang biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang vào bước sóng hay tần số dưới một ánh sáng kích thích nhất định. Sơ đồ khối được minh họa như sau:



*Hình 2.4 : Sơ đồ khối hệ đo huỳnh quang*

Kết quả đo huỳnh quang sẽ cung cấp các thông tin về xác suất chuyển dời điện tử có bức xạ giữa các trạng thái. Trong trường hợp mẫu có chứa nhiều loại tâm tích cực quang thì phổ huỳnh quang có thể là chồng chập của nhiều phổ huỳnh quang có nguồn gốc từ các tâm khác nhau. Để có thể tách được các thành phần phổ huỳnh quang có tâm khác nhau này người ta sử dụng một số kỹ thuật đo huỳnh quang khác. Huỳnh quang có nguồn gốc từ tâm khác nhau có thể có năng lượng kích thích khác nhau do vậy chúng có thể được phân biệt từ phổ kích thích huỳnh quang.

Tính chất huỳnh quang của các mẫu được khảo sát bằng phép đo phổ huỳnh quang tại nhiệt độ phòng với bước sóng kích thích 325 nm. Phép đo phổ huỳnh quang được thực hiện tại Viện khoa học Vật liệu - Trung tâm công nghệ Quốc gia.

## 2.2.4. Hấp thụ quang học và truyền qua

### 2.2.4.1. Phép đo phổ hấp thụ

Quan hệ giữa cường độ của chùm sáng truyền qua một môi trường có bề dày  $x$  tính từ bề mặt, với sự hấp thụ quang học của môi trường lan truyền ánh sáng, được cho từ định luật Lambert:  $I = I_0 \exp(-ax)$ . Ở đây  $I_0$  là cường độ của chùm tia sáng tới, còn  $a$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) là hệ số hấp thụ của môi trường. Do cường độ của ánh sáng tỷ lệ với bình phương cường độ điện trường  $E$ , nên hệ số hấp thụ có thể xác định là:  $a = 2\alpha_{\text{QK}}/c$ , với  $\alpha$  là thông số biểu diễn sự dập tắt ánh sáng gây ra bởi sự hấp thụ của môi trường. Sự phụ thuộc của hệ số hấp thụ  $a$  vào năng lượng ánh sáng  $h\nu$  được gọi là phổ hấp thụ.

### 2.2.4.2. Phép đo phổ truyền qua

Khi chùm ánh sáng chiếu tới một bề mặt tinh thể quang học nhẵn thì tỷ số giữa cường độ ánh sáng phản xạ và ánh sáng tới, nghĩa là hệ số phản xạ tại bề mặt  $R_0$ , có thể biểu diễn theo các thành phần của chiết suất  $n$  và  $K$  như sau:

$$(n-1)^2 + K^2$$

(2.6)

Hệ số phản xạ là:  $R = R_0 [1 + T \exp(-a\ell)]$ , với  $T$  là hệ số truyền qua, là tỷ số giữa ánh sáng truyền qua và ánh sáng tới ( $I/I_0$ ), và được xác định bởi

$$T = \frac{(1 - R_0)^2 (1 + K^2 / n^2) \exp(-ad)}{\exp(-2ad)} \quad (2.7)$$

Hay  $T = \frac{(1 - R_0)^2 \exp(-a\ell)}{1 - R_0 \exp(-2ad)}$

Sự phụ thuộc của hệ số truyền qua  $T$  vào năng lượng ánh sáng ( $h\nu$ ) được gọi là phổ truyền qua. Nếu hệ số hấp thụ bằng 0 ( $a = 0$ ) thì:

$$- \frac{(n-l)^2}{(n^2+!)■} \quad (2.9)$$

Phổ hấp thụ được đo trên máy JASCO-V670 tại khoa Vật lý, trường đại học Sư phạm Hà Nội, hấp thụ và truyền qua của các mẫu màng được ghi ướng vùng bước sóng rộng từ 190 nm đến 2500 nm.

Ánh sáng được phát ra từ hai loại đèn, đèn đotori tạo ra chùm ánh sáng có các bước sóng ngắn và đèn halogen, cung cấp chùm sáng có các bước sóng nằm ướng vùng sóng dài.

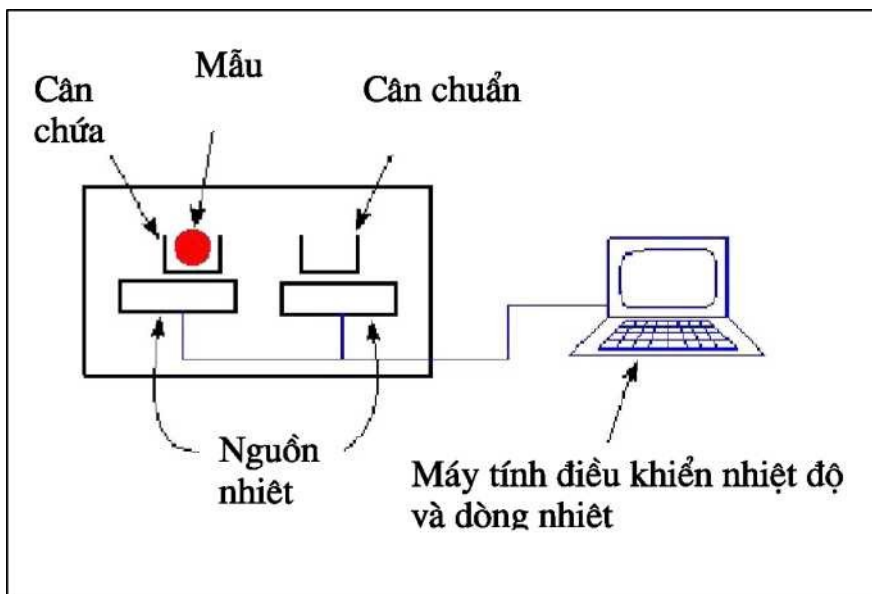
## **2.2.5 Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TG), phương pháp nhiệt lượng kế quét vi sai (DSC)**

### **2.2.5.1 Phương pháp nhiệt lượng kế quét vi sai (DSC)**

DSC là kĩ thuật dùng để nghiên cứu những quá trình xảy ra bên trong vật liệu khi vật liệu bị nung nóng. Cơ sở của phép đo DSC là xác định nhiệt độ khác nhau của 1 cân chuẩn và vật liệu cần đo được đặt trên một cân khác đặt trong nguồn nhiệt có thể điều khiển được tốc độ gia nhiệt. Khi đó enthalpy sẽ thay đổi trong mẫu vì có sự chênh lệch nhiệt độ với mẫu chuẩn.

Ngoài ra chúng ta còn dùng DSC để nghiên cứu sự chuyển pha nhiệt trong mẫu cụ thể là xác định nhiệt độ tinh thể hóa hay nóng chảy của vật liệu.

Sơ đồ khối hệ đo DSC như hình 2.5



Hình 2.5 : Sơ đồ khối của hệ đo DSC

### 2.2.5.1 Phương pháp phân tích nhiệt vi trọng TG

Các chất khi nung nóng thường thay đổi khối lượng do quá trình tách nước, phân ly khí hoặc quá trình oxi hoá. Đường thay đổi khối lượng TG cho biết khối lượng mẫu nghiên cứu bị giảm đi hay tăng lên bao nhiêu % so với khối lượng mẫu kể từ thời điểm đun nóng.

Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng TG được ứng dụng để phân tích định lượng thành phần của mẫu hoặc thành phần các chất có hoạt tính nhiệt trong mẫu nghiên cứu.

Cơ sở của phép đo TG liên quan tới tốc độ thay đổi khối lượng và tốc độ chuyển động của cân cân theo mối tương quan tỉ lệ thuận

$$\frac{dm}{dt} \propto ds \tag{2.10}$$

trong đó  $dm$ : lượng mẫu giảm  
 $dt$ : thời gian nung

$ds$ : quãng đường của cân cân dịch chuyển

Sức điện động  $E$  xuất hiện trong cuộn dây có chiều dài  $l$  chuyển động với tốc độ  $ds/dt$  trong từ trường đều của một nam châm vĩnh cửu có cường độ  $H$  được tính theo công thức:

$$E = H \frac{d\theta}{dt} \quad (2.11)$$

Biết điện trở thuần của điện kế có giá trị không đổi. Do đó ứng với góc quay  $\theta$  không quá lớn của khung dây điện kế, ta có góc quay  $\theta$  tỷ lệ với cường độ dòng điện cảm ứng xuất hiện trong cuộn dây:

(2.12)

Khi mẫu nghiên cứu có nhiệt độ tăng tuyến tính với nhiệt độ của lò điện thì góc quay  $\theta$  được coi là hàm số của nhiệt độ T hay thời gian t.

$$\frac{d\theta}{dt} \sim K(p(r) \sim \theta) \quad (2.13)$$

Phổ TG và DSC được đo trên máy Differential Scanning calorimetry SDT 2960 - TA instruments(Mỹ) tại khoa vật lý trường Đại Học Tự Nhiên Hà Nội. Mẫu được khảo sát đến 1000°C trong môi trường khí Ar, tốc độ gia nhiệt 20°C/phút.

### CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1 Kết quả chế tạo mẫu

Sử dụng phương pháp phản ứng đồng kết tủa, chúng tôi đã chế tạo được các mẫu bột ZnS:Cu,Al. Các mẫu bột ZnS:Cu,Al có cùng nồng độ tạp chất nhưng được ủ ở các nhiệt độ khác nhau (từ 600°C đến 750°C) trong môi trường khí Ar để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến các tính chất đặc trưng của mẫu.

Các hệ mẫu bột ZnS:Cu,Al sử dụng các dung môi là ethanol, formamide và sodium polyphosphat (PP). Qua đó so sánh sự ảnh hưởng của dung môi tới các tính chất của mẫu ZnS:Cu,Al như: cấu trúc tinh thể, kích thước hạt, tính chất huỳnh quang của mẫu.

Bảng 3.1 : Các mẫu khối được chế tạo và nghiên cứu trong luận văn:

| Tên mẫu       | Nhiệt độ<br>ủ | Dung môi  | Phổ<br>XRD | Phổ<br>huỳnh<br>quang | ảnh<br>SEM | DTA |
|---------------|---------------|-----------|------------|-----------------------|------------|-----|
| N-600         | 600°C         | ethanol   | X          | X                     | X          |     |
| N-650         | 650°C         | ethanol   | X          | X                     |            |     |
| N-700         | 700°C         | ethanol   | X          | X                     | X          | X   |
| N-750         | 750°C         | ethanol   | X          | X                     |            |     |
| F-600         | 600°C         | íormamide | X          | X                     |            |     |
| F-650         | 650°C         | íormamide | X          | X                     |            |     |
| <b>F-700</b>  | <b>700°C</b>  | íormamide | X          | X                     | X          |     |
| <b>F-750</b>  | <b>750°C</b>  | íormamide | X          | X                     |            |     |
| <b>PP-600</b> | <b>600°C</b>  | pp        | X          | X                     |            |     |
| <b>PP-650</b> | <b>650°C</b>  | pp        |            | X                     |            |     |
| <b>PP-700</b> | <b>700°C</b>  | pp        |            | X                     |            |     |
| <b>PP-750</b> | <b>750°C</b>  | pp        |            | X                     |            |     |

Sử dụng phương pháp phun tĩnh điện chúng tôi đã chế tạo được các mẫu màng ZnS:Cu,Al. Mẫu màng được phun từ dung dịch kết tủa và ủ trên đế ở nhiệt độ khác nhau.

Bảng 3.2 : Các mẫu màng được chế tạo và nghiên cứu trong luận văn.

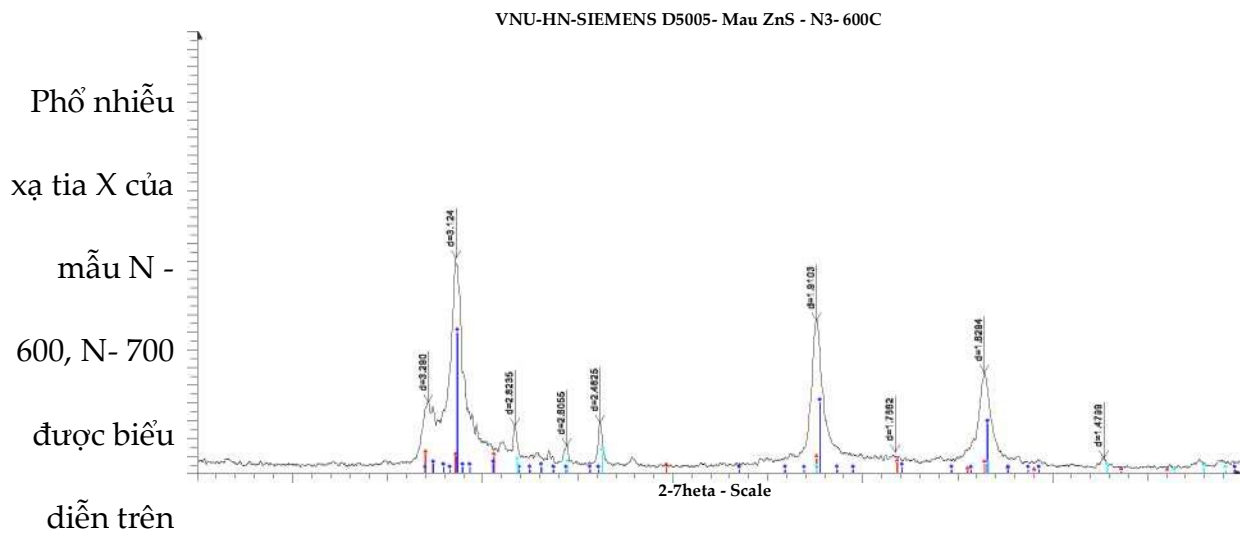
| Tên mẫu | Nhiệt độ ủ   | Dung môi  | Đế        | Phổ XRD | Phổ huỳnh quang | Phổ hấp thụ | ảnh SEM |
|---------|--------------|-----------|-----------|---------|-----------------|-------------|---------|
| C-60    | <b>200°C</b> | ethanol   | thủy tinh | X       |                 | X           |         |
| C-70    | <b>250°C</b> | ethanol   | thủy tinh |         | X               | X           |         |
| C-80    | <b>300°C</b> | ethanol   | thủy tinh | X       | X               | X           | X       |
| C-90    | <b>350°C</b> | ethanol   | thủy tinh |         | X               | X           |         |
| F-70    | <b>250°C</b> | formamide | thủy tinh |         | X               | X           |         |



|   |      |       |           |                        |  |   |   |   |
|---|------|-------|-----------|------------------------|--|---|---|---|
|   | F-80 | 300°C | íormamide | thuy <sup>̣</sup> tinh |  | X | X | X |
| L | F-90 | 350°C | íormamide | thuy <sup>̣</sup> tinh |  | X | X |   |
|   | C-70 | 250°C | ethanol   | thạch anh              |  | X | X |   |

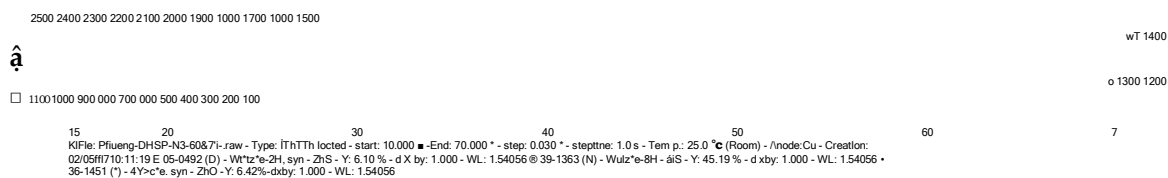
### 3.2 Khảo sát mẫu khối

#### 3.2.1 Kết quả phổ nhiễu xạ tia X

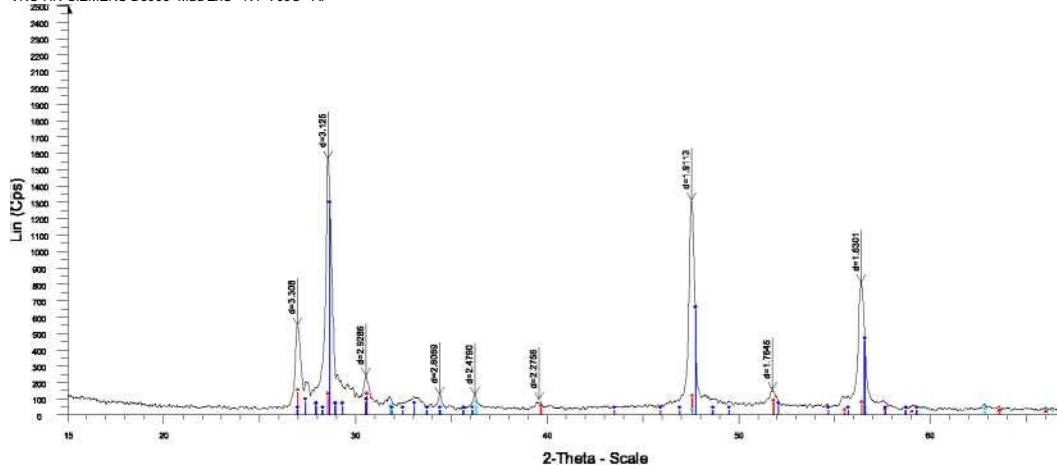


hình 3.2.1,

3.2.2.



Hình 3.2.1: Phổ XRD của mẫu N- 600

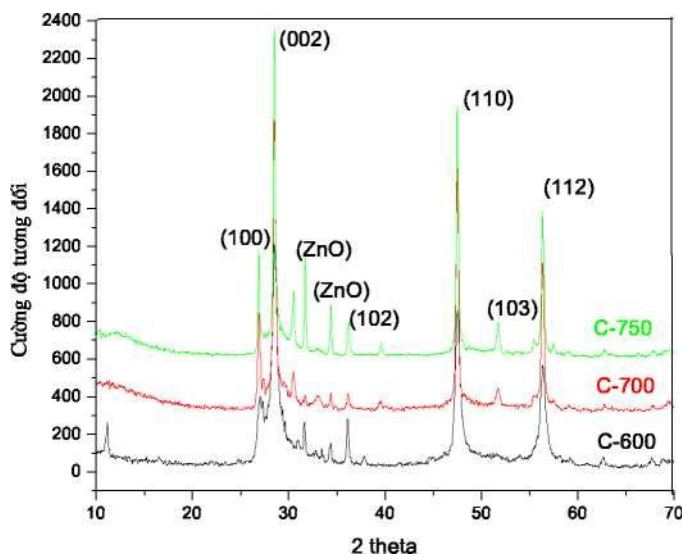


File: Phuong-2-Si-44-7000-Ar.ruc - Topic: ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> loaded - Start: 10.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.050 ° - Scan Time: 1.0 s - Time: 25.0 °C (Room) - Anode: Cu - Quartz (020507 10.24.20) /050492 (D) - Wukite-ZrO<sub>2</sub>-syn-aiS-Y: 7.82 %-dxby:1.000-WL 1.54056 @ 39-1303AA-Vitral&H-aa-Y: 72.81 %-dxby:1.000-WL 1.54056 @ 36-1451 0 - anote: syn - 3JO-Y: 3.21 %- dx by: 1.000 - WL 1.54056

**Hình 3.2.2: Phổ XRD của mẫu N- 700**

Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu cho thấy bột ZnS:Cu,Al ủ ở các nhiệt độ khác nhau từ 600°C -**đ** 750°C có cấu trúc lục giác Wurtzite 2H và Wurtzite 8H, là một trong những cấu trúc tinh thể đặc trưng của bán dẫn ZnS thường xuất hiện ở nhiệt độ cao, phù hợp với kết quả với các tác giả [6,17]. Đối chiếu với thẻ chuẩn, các đỉnh tương ứng với chỉ số Miller sau: (100), (002), (101), (110), (103), (112).

**Hình 3.2.3: Phổ XRD của các mẫu làm bằng dung môi**



*ethanol*

Tuy nhiên, ngoài cấu trúc lục giác đặc trưng của ZnS còn xuất hiện cấu trúc Zincite đặc trưng của ZnO. Điều này có thể là do buồng mẫu chưa kín hoặc do khí Ar chưa sạch không khử được hết khí oxi nên một phần ZnS bị oxi hóa ở nhiệt độ cao chuyển thành ZnO.

So sánh các đỉnh phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu ta có thể nhận xét như sau:

- đỉnh phổ phù hợp với thẻ chuẩn của vật liệu ZnS, chứng tỏ mẫu chế tạo đều kết tinh và là vật liệu ZnS.

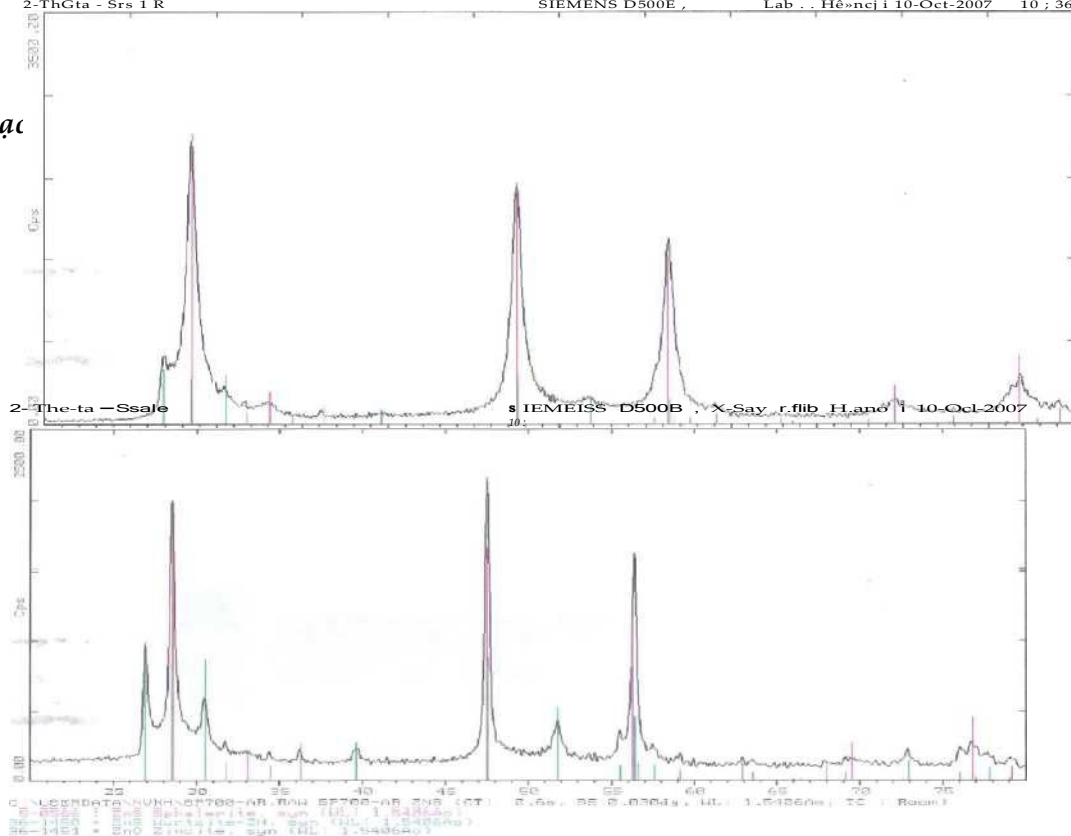
- trên phổ nhiễu xạ của các mẫu khác nhau đều xuất hiện các đỉnh tương ứng chứng tỏ các mẫu này có chung 1 loại cấu trúc là wurtzite.

- thay đổi nhiệt độ thì độ rộng và cường độ của các đỉnh nhiễu xạ ở các mẫu khác nhau thay đổi chứng tỏ nhiệt độ ảnh hưởng đến kích thước hạt và sự kết tinh của mẫu. Nhiệt độ càng lớn thì kích thước hạt càng to, mẫu càng kết tinh tốt.

- nhiệt độ càng lớn thì ZnO hình thành càng mạnh do sự oxi hóa càng mạnh mẽ.

Khi thay dung môi ethanol bằng dung môi formamide chúng tôi nhận được phổ XRD của các mẫu F-600, F-700 như sau:

Luận văn thạc



**Hình 3.2.4: PhổXRD của mẫu F-600**  
**Hình 3.2.5: PhổXRD của mẫu F-700**

Từ các phổ XRD của các mẫu được chế tạo bằng dung môi íormamide chúng tôi có nhận xét sau:

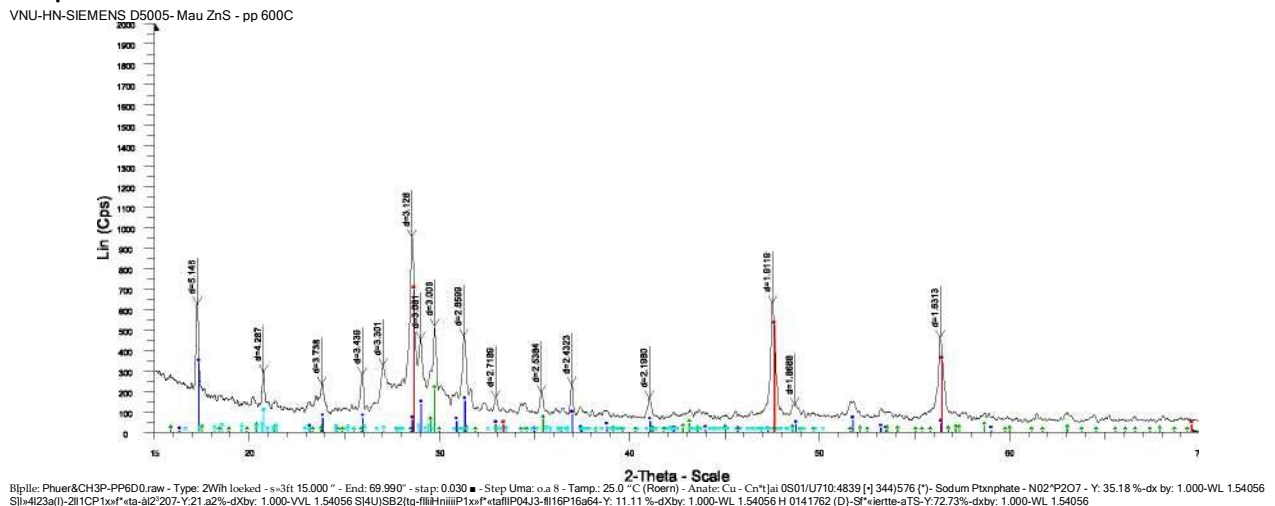
- tồn tại cả hai cấu trúc thường gặp ở ZnS là wurtzite và sphalerite trong đó pha sphalerite chiếm từ 50%-65%.

- thay đổi nhiệt độ thì độ rộng và cường độ của các đỉnh nhiễu xạ ở các mẫu khác nhau thay đổi chứng tỏ nhiệt độ ảnh hưởng đến kích thước hạt và sự kết tinh của mẫu. Nhiệt độ càng lớn thì kích thước hạt càng to, mẫu càng kết tinh tốt.

trong mẫu vẫn có tạp ZnO nhưng ở nhiệt độ cao thì sự hình thành ZnO không thay đổi đáng kể.

Hệ mẫu ZnS:Cu,Al được chế tạo bằng dung môi pp có những đặc điểm sau:

- chỉ tồn tại cấu trúc sphalerite  
 - trong mẫu không còn ZnO mà có nhiều tạp của dung môi tuy nhiên những tạp này không ảnh hưởng đến tính chất phát quang của hệ mẫu nên kết quả vẫn có thể chấp nhận được.



**Hình 3.2.6: Phổ XRD của mẫu PP-600**

Ta áp dụng (2.4) để tính hằng số mạng cho mạng lục giác của các hệ mẫu. Kết quả được trình bày trong bảng 3.3 như sau:

Bảng 3.3: So sánh hằng số mạng của mẫu khối và mẫu chuẩn

| Mẫu       | a(A°)   | b(A°)   | C(A°)  |
|-----------|---------|---------|--------|
| N-600     | 3.8104  | 3.8104  | 6.2480 |
| N-700     | 3.8197  | 3.8197  | 6.2500 |
| N-750     | 3.8209  | 3.8209  | 6.2508 |
| F-600     | 3.8112  | 3.8112  | 6.2475 |
| F-700     | 3.8184  | 3.8184  | 6.2553 |
| F-750     | 3.8198  | 3.8198  | 6.2568 |
| Mẫu chuẩn | 3.82098 | 3.82098 | 6.2573 |

Đối với cấu trúc lập phương sphalerite, áp dụng công thức 2.3 để tính hằng số mạng cho các mẫu chế tạo bằng dung môi formamide và pp có giá trị phù hợp với hằng số mạng của mẫu chuẩn là  $a = b = c = 5.4020(\text{A}^\circ)$ .

Từ kết quả trên ta thấy mẫu ZnS pha tạp có các hằng số mạng khá phù hợp với hằng số mạng chuẩn của mẫu chuẩn. Đối với mẫu pha tạp hằng số mạng có lại (?) chút ít nhưng sự sai lệch không đáng kể

**\*Tính kích thước hạt tinh thể:**

Từ phổ nhiễu xạ tia X, áp dụng công thức Scherrer (2.5) tính đường kính trung bình của hạt tinh thể

Bảng 3.4 : kết quả tính kích thước hạt theo công thức Scherrer

| Mẫu             | N-600  | N-700  | N-750  | F-600  | F-700  | F-750  | PP-600 |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $A\lambda$      | 1.5406 | 1.5406 | 1.5406 | 1.5406 | 1.5406 | 1.5406 | 1.5406 |
| $2\theta^\circ$ | 28.63  | 28.54  | 28.54  | 28.50  | 28.57  | 28.62  | 28.52  |
| $p$             | 0.0019 | 0.0017 | 0.0014 | 0.0039 | 0.0034 | 0.0027 | 0.0022 |
| D(nm)           | 72.56  | 83.45  | 100.36 | 36.45  | 41.78  | 52.64  | 65.12  |

Kết quả cho thấy với các mẫu ủ ở nhiệt độ khác nhau thì kích thước hạt khác nhau chứng tỏ nhiệt độ ảnh hưởng đến kích thước hạt, nhiệt độ càng tăng thì kích thước hạt càng tăng, kết quả này phù hợp với [6, 7, 8, 17].

So sánh 3 hệ mẫu được làm với các dung môi khác nhau chúng tôi có nhận xét như sau:

- mẫu dùng dung môi formamide có kích thước nhỏ hẳn (giảm gần một nửa) so với mẫu dùng dung môi ethanol. Hệ mẫu dùng dung môi pp hạt có giảm nhưng không nhiều như đối với dung môi formamide. Điều này cho thấy dung môi có ảnh hưởng trực tiếp lên cấu trúc và kích thước hạt của mẫu.
- sự tạo thành pha ZnO thường gặp ở hệ mẫu ZnS nung ở nhiệt độ cao lại ít hình thành trong dung môi formamide và pp.

Sự ảnh hưởng của dung môi lên hệ mẫu có thể giải thích như sau:

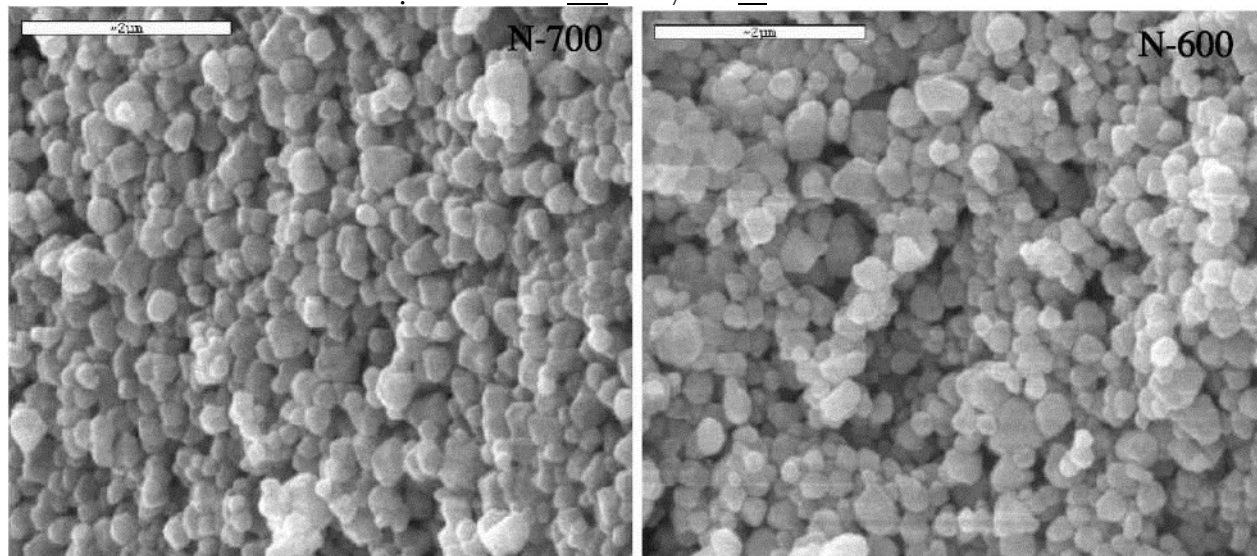
- khi các vật liệu hình thành, dung môi sẽ bao quanh chúng để ngăn sự tạo khối. Đối với formamide, các hạt tạo thành dễ phân tán trong dung môi, khả năng dung môi bao bọc các hạt tốt hơn do đó không chế kích thước hạt hiệu quả nhất. Sự sắp

xếp các hạt hỗn độn hơn nên mẫu tồn tại đồng thời hai cấu trúc của ZnS. Đối với pp, dung môi này có tính kết dính cao nên các hạt tạo thành khó phân tán, khả năng bao bọc hạt kém hơn iormamide do đó kích thước hạt có giảm nhưng không nhiều như iormamide. Sự sắp xếp của các hạt sẽ ít hỗn độn hơn nên trong mẫu hình thành một loại cấu trúc.

- do trong mẫu dùng iormamide tồn tại hai cấu trúc nên khi nung ở nhiệt độ cao thì sự chênh lệch nhiệt độ trong mẫu chênh lệch không lớn nên sự oxi hoá tạo thành ZnO trong mẫu khó xảy ra. Còn với pp, chúng ta không thể loại bỏ hết các thành phần của pp nên trong mẫu có nhiều tạp chất. Chính các tạp chất này giống như vỏ bọc bao quanh mẫu, ngăn cản nhiệt độ ảnh hưởng đến mẫu nên mặc dù nung ở nhiệt độ cao nhưng cấu trúc mẫu lại là cấu trúc sphalerite (chỉ xuất ở nhiệt độ thấp) và làm ngăn cản sự oxi hoá của mẫu ZnO không được tạo thành.

### 3.2.2 Kết quả chụp ảnh SEM

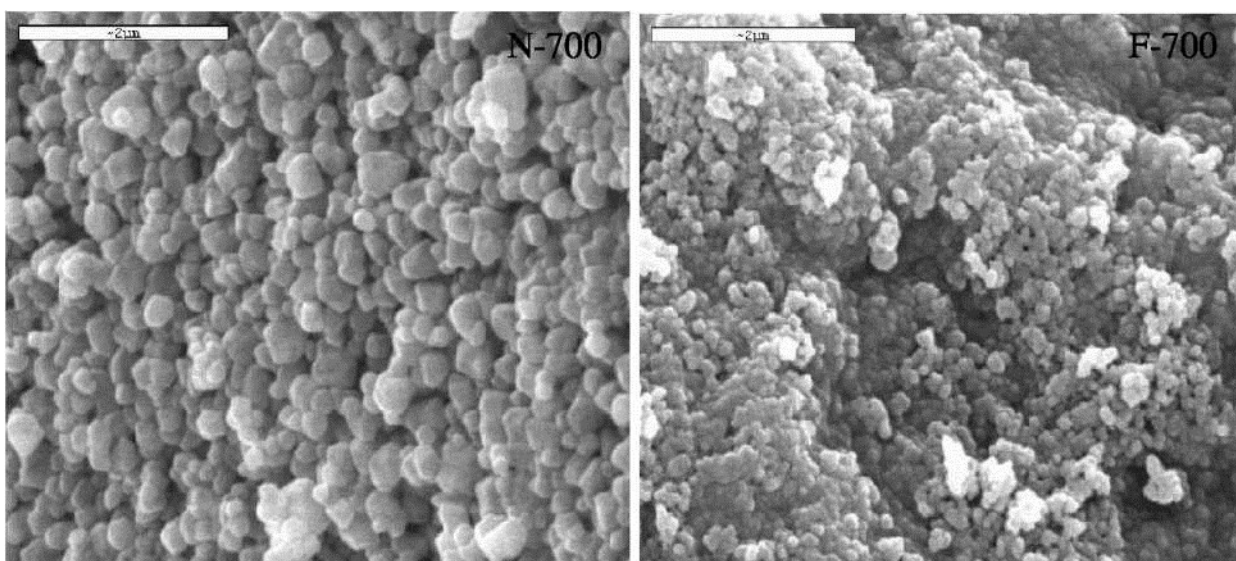
Khảo sát ảnh SEM của các hệ mẫu như trình bày ở hình 3.2.7 và hình 3.2.8



Hình 3.2.7: ảnh SEM của mẫu N -700 Hình 3.2.8: ảnh SEM của mẫu N -600



Từ ảnh SEM có thể thấy được hình dạng của các hạt chủ yếu là hình cầu và lục giác. Hạt tương đối đồng đều, kích thước trung bình của mẫu N - 700 là khoảng 150 nm, còn ở mẫu N6 - 800 kích thước hạt trung bình cỡ 100nm. Có thể cho rằng nhệt độ nung có ảnh hưởng lớn đến kích thước hạt. Khi nhệt độ nung tăng làm cho kích thước hạt tăng lên đáng kể. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết luận rút ra từ phổ nhiễu xạ tia X đã khảo sát



Hình 3.2.9: ảnh SEM của mẫu N- 700 Hình 3.2.10: ảnh SEM của mẫu F- 700

Kết quả ảnh SEM một lần nữa cho thấy dung môi formamide không chế kích thước hạt rất hiệu quả. Hạt ở mẫu F-700 là hình cầu, đồng đều, kích thước hạt cỡ 50nm. Kết quả này phù hợp với khảo sát XRD.

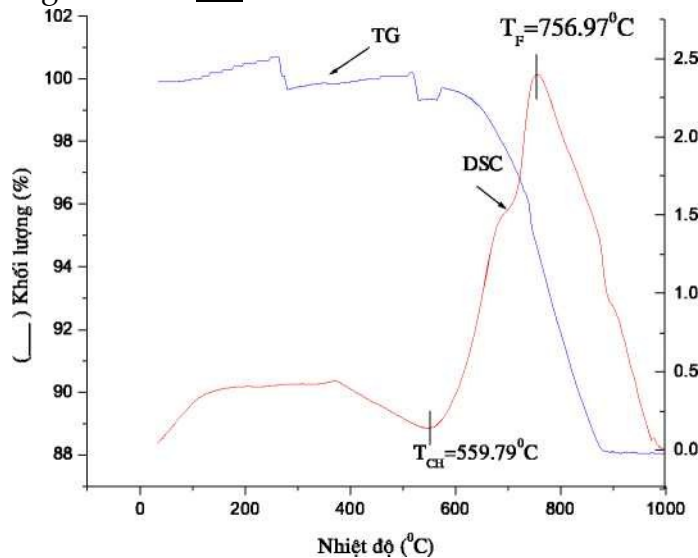
So sánh với kết quả tính bằng công thức Scherrer ta thấy, ước lượng kích thước từ ảnh SEM có giá trị lớn hơn. Điều này có thể giải thích như sau: tia X có bước sóng cỡ Å, hằng số cỡ  $4\text{Å}$  nên tia X có thể xuyên sâu vào mẫu và phản ánh cấu trúc tinh thể của vật liệu. Trong khi đó, phép đo ảnh SEM, chùm tia quét trên bề mặt vật liệu nên ảnh SEM chỉ phản ánh hình thái, cấu trúc bề mặt và phản ánh tương đối

kích thước hạt. Vì vậy giá trị kích thước hạt thu được từ tính toán phổ XRD phải nhỏ hơn ảnh SEM.

### 3.2.3 Kết quả đo DTA

Nhiệt độ chuyển pha giữa sphalerite và wurtzite trong ZnS tinh khiết khoảng  $1020^{\circ}\text{C}$  nhưng nhiệt độ này sẽ thay đổi, phụ thuộc vào chất pha tạp vào ZnS và môi trường ủ nhiệt. Theo các nghiên cứu trước, nồng độ Cu pha tạp từ  $0.01\% \rightarrow 0.2\%$  thì cấu trúc wurtzite (cấu trúc bền của ZnS) trong mẫu chiếm đa số. Theo [20], gọi  $T_{CH}$  và  $T_p$  là nhiệt độ bắt đầu và kết thúc của sự chuyển pha từ sphalerite sang wurtzite. Nghĩa là nếu nhiệt độ dưới nhiệt độ  $T_{CH}$  thì cấu trúc ZnS là sphalerite và trên  $T_p$  là cấu trúc wurtzite, giữa  $T_{CH}$  và  $T_p$  thì ZnS đồng tồn tại cấu trúc sphalerite và wurtzite. Trong quá trình hạ nhiệt độ thì mẫu vẫn tồn tại ở cấu trúc wurtzite; với nồng độ Cu quá  $0.5\%$  sẽ xuất hiện  $T_{HC}$  là nhiệt độ bắt đầu sự chuyển pha từ wurtzite sang sphalerite khi nhiệt độ giảm. Qua thực nghiệm nếu nồng độ Cu là  $0.05\%$  thì  $T_{CH} = 700^{\circ}\text{C}$ ,  $T_p = 820^{\circ}\text{C}$  và không có  $T_{HC}$ ; nếu nồng độ Cu quá  $0.05\%$  thì  $T_{CH}$  có giảm nhưng nhiệt độ  $T_p$  sẽ cao hơn  $1010^{\circ}\text{C}$  và  $T_{HC} = 800^{\circ}\text{C}$  [20]. Do vậy chúng tôi chọn pha tạp Cu với nồng độ  $0.025\%$  để tìm nhiệt độ  $T_p$  thấp (vì kích thước hạt của mẫu phụ thuộc vào nhiệt độ) và không có  $T_{HC}$  (mẫu bền, lưu giữ lâu hơn).

Kết quả đo DTA của mẫu dùng dung môi ethanol với tốc độ gia nhiệt là  $20\text{K/phút}$  trong môi trường Ar như hình 3.2.11



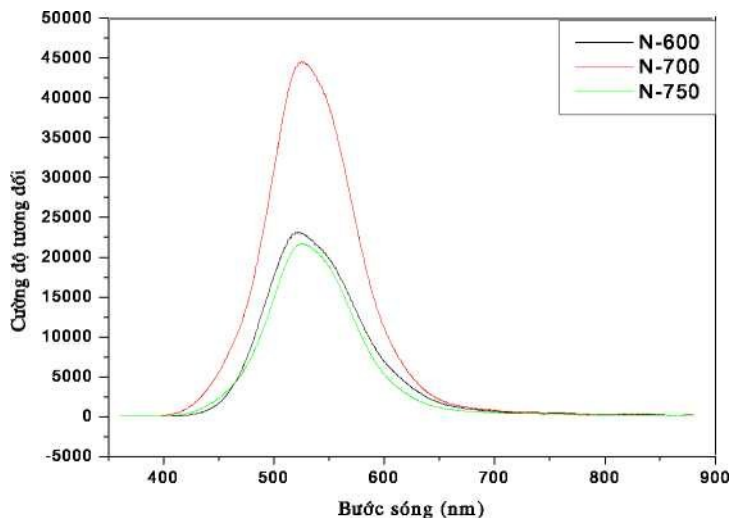
**Hình 3.2.11: Phổ DSC và TG của mẫu ZnS:CuAl**

Từ kết quả của phổ DSC, đỉnh thu nhiệt  $T_{Q1} = 559.79^{\circ}\text{C}$  (tại nhiệt độ này mẫu nhận thêm nhiệt để chuyển từ pha sphalerite sang wurtzite) và đỉnh tỏa nhiệt  $T_p = 756.97^{\circ}\text{C}$  (tại nhiệt độ này mẫu kết tinh tại pha wurtzite). Do đó, chúng tôi đã chọn nhiệt độ ủ cho mẫu từ  $600^{\circ}\text{C}$  -  $750^{\circ}\text{C}$  nếu nhiệt độ dưới  $600^{\circ}\text{C}$  thì mẫu dễ hút ẩm, bảo quản khó và trên  $750^{\circ}\text{C}$  thì kích thước hạt sẽ lớn.

Kết quả này cũng khẳng định kết quả nhận được từ phổ XRD của hệ mẫu dùng dung môi ethanol là hoàn toàn chính xác: mẫu chỉ tồn tại cấu trúc wurtzite.

**3.2.4 Kết quả đo phổ huỳnh quang****3.2.4.1 Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ ủ đến tính chất phát quang của mẫu ZnS:Cu,Al**

Kết quả đo huỳnh quang của các mẫu bột ZnS:Cu,Al ủ tại các nhiệt độ  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$  và  $750^{\circ}\text{C}$  sử dụng ethanol làm dung môi được kích thích bởi bức xạ 325nm, đo tại nhiệt độ phòng với thời gian chiếu sáng là 100 ms được trình bày như hình 3.2.12:



Hình 3.2.12: Phổ huỳnh quang của mẫu N-600°C, 700°C, 750°C.

Từ phổ huỳnh quang chúng tôi có nhận xét các mẫu đều phát quang mạnh trong vùng khả kiến có bước sóng từ 470 nm - 620 nm thường ứng với các bức xạ xanh da trời, xanh lục và da cam. Phổ không đối xứng và các đỉnh ứng với nhiệt độ càng cao thì lệch về phía bước sóng đỏ.

Nguồn gốc của các bức xạ này có thể chuyển đổi D - A: khi pha các tạp chất Cu, Al vào tinh thể ZnS thì Cu đóng vai trò là tạp chất axepo còn Al đóng vai trò là các các dono. Các tính toán cho biết trong trường tứ diện của  $s^2$  các mức năng lượng của của ion  $Cu^{2+}$  tách thành hai mức là  $I_2$  nằm cao hơn và mức e nằm thấp hơn [9,13]. Còn đối với các dono Al, trong tinh thể ZnS, ion  $Al^{3+}$  tổ hợp cùng với các nút khuyết và sai hỏng riêng của mạng tinh thể hình thành nên các mức dono nông và sâu nằm trong vùng cấm. Sơ đồ các mức năng lượng trong vùng cấm được trình bày như hình 3.2.13

Mức donor của  $Cu^{2+}$   
Luân và  $Cu^{2+}$

Mức donor

Mức donor sâu  
da cam

Nguyễn Bích Phương - CH kl5

### Vùng hoá tậ

**Hình 3.2.13: Sơ đồ chuyển mức năng lượng của  $ZnS:CuAl$  [9].**

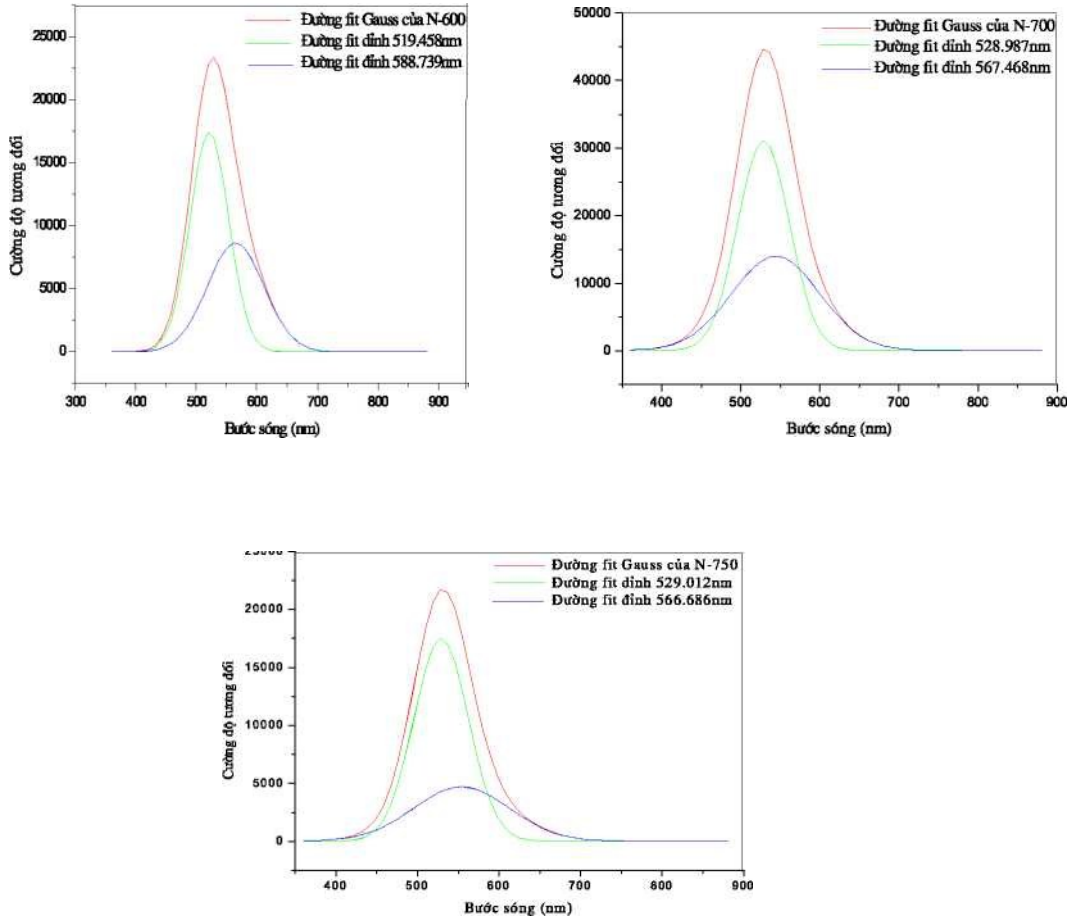
Theo mô hình trên, dải huỳnh quang màu xanh da trời là sự chuyển dời của bức xạ từ các mức donor nông đến mức e của  $Cu^{2+}$ , dải huỳnh quang là sự chuyển dời của bức xạ từ mức donor nông đến mức  $t_2$  của  $Cu^{2+}$  và dải huỳnh quang da cam là sự chuyển dời của bức xạ từ mức donor sâu đến mức  $I_2$  của  $Cu^{2+}$ .

Tuy nhiên trong thực tế khi pha thêm các tạp chất sự hình thành các mức năng lượng trong vùng cấm phức tạp hơn nhiều. Nguyên nhân là do sự tương tác giữa các ion tạp chất với mạng tinh thể cùng với tổ hợp các sai hỏng mạng, nút khuyết (do mạng không hoàn hảo) nên sẽ hình thành rất nhiều mức năng lượng nằm gần nhau trong vùng cấm. Các mức donor và accepto thực tế đều bị "nhoè" ra không chỉ một hay hai mức mà là một dải các mức nằm gần nhau do đó sẽ có nhiều chuyển dời bức xạ của các cặp donor và accepto. Vì vậy phổ huỳnh quang là một dải rộng bao gồm rất nhiều đỉnh gần như liên tục và mang tính bất đối xứng.

Từ những kết quả của các nghiên cứu trước, chúng tôi dự đoán sự bất đối xứng của phổ huỳnh quang có thể là sự chồng chập của hai đỉnh phát quang. Chẳng hạn đối với mẫu N-600, phổ huỳnh quang được phân tích thành hai đỉnh như sau: đỉnh

thứ nhất có bước sóng 519.458nm ứng với bức xạ màu xanh lá cây, còn đỉnh thứ hai có bước sóng 558.739 nm ứng với bước sóng màu vàng da cam.

**Hình 3.2.14: Đường fit theo đường Gaussian các đỉnh phát quang của các**



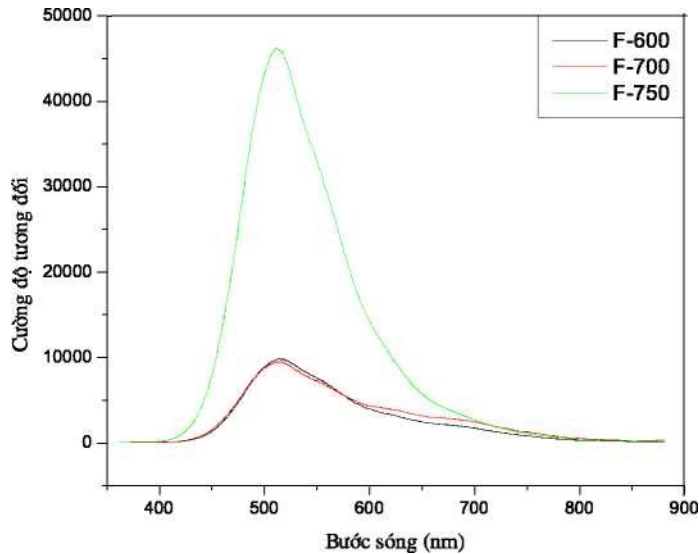
*mẫu ethanol ủ ở nhiệt độ khác nhau.*

Từ các đường fit ta có thể nhận xét như sau: ánh sáng xanh dịch về phía năng lượng thấp, còn ánh sáng vàng da cam dịch chuyển về phía năng lượng cao khi nhiệt độ tăng, kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước [9]. Điều này có thể giải thích như sau: khi nhiệt độ tăng thì dải dẫn và bẫy nông dịch chuyển về phía năng lượng thấp, do đó ánh sáng xanh sẽ dịch về phía năng lượng thấp. Còn đối với bức xạ vàng da cam, bức xạ này phụ thuộc vào vị trí của các tâm huỳnh quang; khi nhiệt độ

tăng, mức dao động mạnh hơn của trạng thái kích thích sẽ bị chiếm nên kết quả là bức xạ vàng da cam sẽ dịch chuyển về phía năng lượng cao [9].

### 3.2.4.2 Nghiên cứu sự ảnh hưởng của dung môi tới tính chất phát quang của mẫu bột ZnS:Cu, Al.

Kết quả đo huỳnh quang của các mẫu bột ZnS:Cu,Al ở các nhiệt độ 600°C, 700°C và 750°C sử dụng dung môi formamide được kích thích bằng bức xạ 325nm, ở nhiệt độ phòng với thời gian chiếu sáng là 100ms được trình bày như hình 3.2.15:

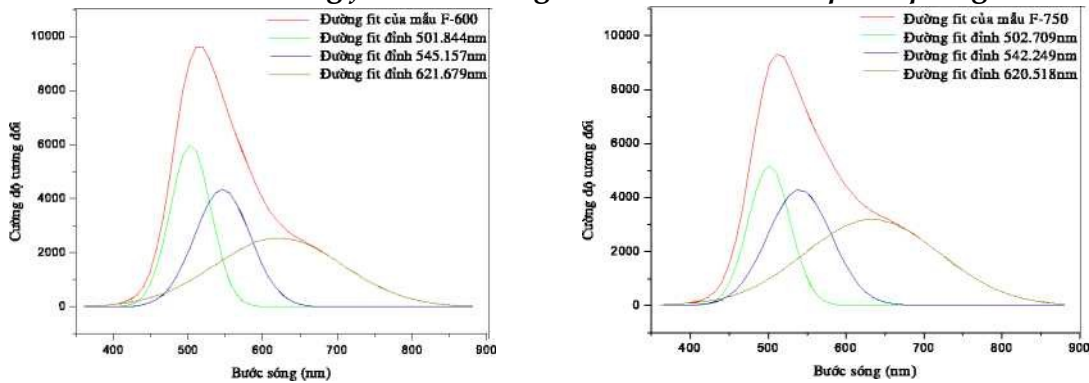


Hình 3.2.15: Phổ huỳnh quang của các mẫu F- 600°C, 700°C, 750°C

Từ phổ huỳnh quang chúng tôi có nhận xét các mẫu đều phát quang mạnh trong vùng khả kiến và trải rộng hơn so với hệ mẫu ethanol. Theo kết quả chụp XRD, hệ mẫu dùng dung môi formamide đồng tồn tại 2 cấu trúc sphalerite và wurtzite nên với phổ không đối xứng ta có thể dự đoán đỉnh nhận được là do sự chồng chập của 3 đỉnh ứng với 3 bức xạ: xanh lá cây, vàng da cam và đỏ (thêm một

đỉnh do cấu trúc sphalerite tạo thành) [17]. Nguồn gốc hình thành các bức xạ này đã được nhắc ở 3.2.4.1. Các đỉnh phát quang sẽ lệch so với các đỉnh phát quang của hệ mẫu dùng dung môi ethanol [17]. Qua đường fit của các mẫu như hình 3.2.16 bức xạ xanh, vàng da cam và đỏ dịch chuyển theo đúng qui luật của hệ mẫu ethanol.

**Hình 3.2.16: Đường fit theo đường Gaussian các đỉnh phát quang của các**

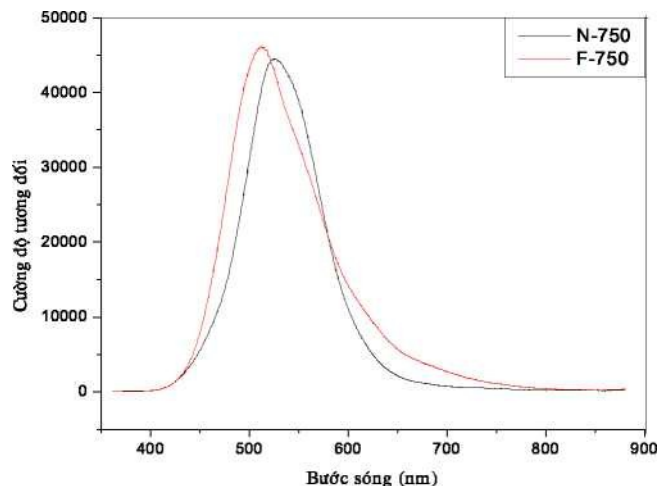


**mẫu *uymamide* ở nhiệt độ khác nhau.**

Ngoài ra ta nhận thấy khi nhiệt độ tăng thì cường độ ánh sáng đỏ tăng. Điều này được Shinoya giải thích: ánh sáng đỏ là do sự kết hợp của lỗ trống ở mức sâu S' và ion Cu<sup>2+</sup>. Khi nhiệt độ tăng thì nồng độ lỗ trống S' tăng và sự kết hợp của S' và Cu<sup>2+</sup> càng nhiều dẫn đến cường độ ánh sáng tăng

So sánh sự phát quang các mẫu N-750°C và F-750°C được ủ ở nhiệt độ 750°C trong môi trường khí Ar nhưng sử dụng hai dung môi khác nhau như hình 3.2.17.



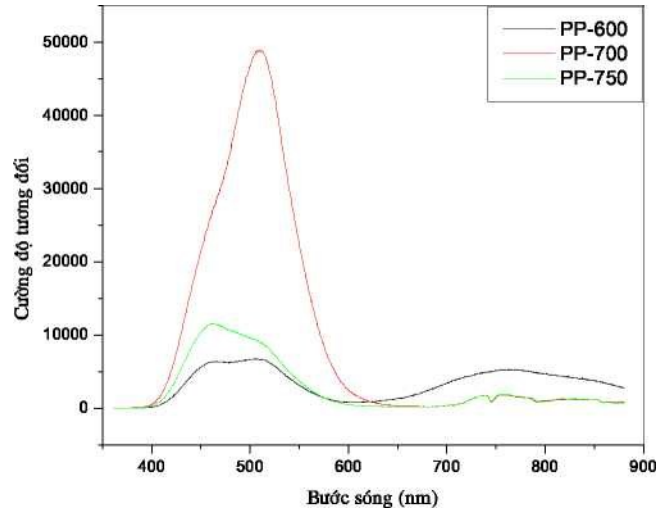


Hình 3.2.17: Phổ huỳnh quang của các mẫu N-750°C, F-750°C.

Từ hình 3.2.17 ta thấy mẫu F - 750 có vùng phát quang rộng hơn so với mẫu N-750, xu hướng mở rộng về phía bước sóng dài. Phổ huỳnh quang của mẫu F-750 có sự bất đối xứng hơn so với mẫu N-750, vì trong mẫu F-750 tồn tại 2 cấu trúc sphalerite và wurtzite do đó trong phổ huỳnh quang sẽ tồn tại nhiều đỉnh hơn mẫu N- 750. Đỉnh bức xạ đỏ là do sự chuyển đổi tương đối từ  $r_s \rightarrow$  dải hoá trị hoặc tổ hợp dono - axepo (D-A) từ  $v_s$   $V_{Zn}$  [17].

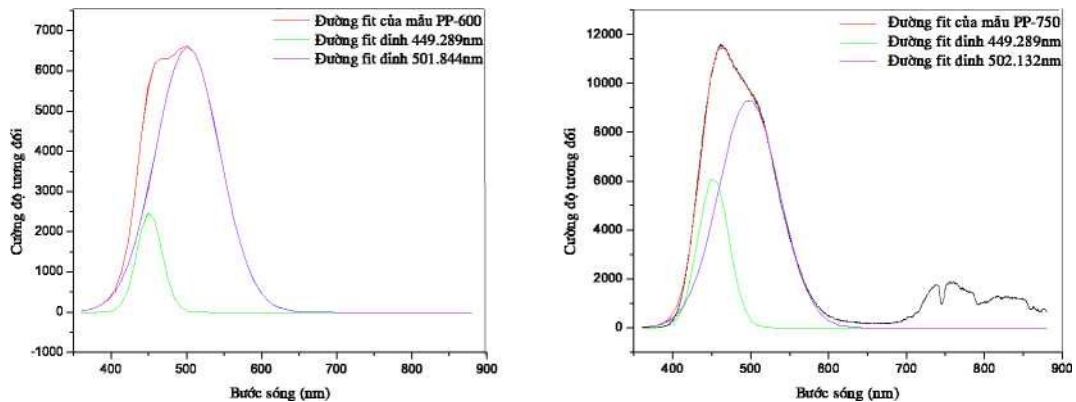
Mặt khác ta thấy cường độ phát quang của mẫu F-750 mạnh hơn nhiều so với mẫu N-750; điều này càng khẳng định kích thước hạt trong mẫu F-750 nhỏ hơn N- 750 do kích thước hạt càng nhỏ thì sự phát quang càng mạnh [6, 8, 9].

Kết quả đo huỳnh quang của các mẫu bột ZnS:Cu,Al ủ tại các nhiệt độ **600°C, 700°C** và **750°C** sử dụng dung môi sodium polyphosphat (PP) được kích thích bằng bức xạ 325nm, ở nhiệt độ phòng với thời gian chiếu sáng là 100ms được trình bày như hình 3.2.18:



Hình 3.2.18: Phổ huỳnh quang của các mẫu PP-600<sup>o</sup>C, 700<sup>o</sup>C, 750<sup>o</sup>C.

Từ phổ huỳnh quang chúng tôi có nhận xét các mẫu đều phát quang mạnh trong vùng khả kiến 410nm -*y* 620nm. Sự phát quang từ 650nm -*y* 900nm là do tạp chất còn lại trong mẫu. Theo kết quả chụp XRD, hệ mẫu dùng dung môi pp có cấu trúc sphalerite nên đỉnh phát quang nhận được sẽ lệch đi một khoảng so với hệ mẫu ethanol. Do đó theo các kết quả nghiên cứu trước [13, 16, 17], từ phổ không đối xứng ta có thể dự đoán đỉnh nhận được là do sự chồng chập của 2 đỉnh ứng với 2 bức xạ: xanh da trời, xanh lục.



Hình 3.2.18: Đường fit theo đường Gaussian các đỉnh phát quang của các mẫu pp ở nhiệt độ khác nhau.

Qua đường fit của các mẫu như hình 3.2.18 bức xạ xanh da trời 449nm là như nhau trong tất cả các mẫu nano ZnS:Cu,Al và bức xạ xanh lục dịch chuyển về phía năng lượng thấp khi nhiệt độ tăng, phù hợp với kết quả [13]. Nguồn gốc phát quang của ánh sáng xanh

da trời vẫn chưa giải thích rõ ràng. Bức xạ xanh da trời và tử ngoại (UY) có thể hên quan tới các sai hỏng mạng và các nút khuyết như cơ chế tự kích hoạt của ZnS chưa pha tạp.

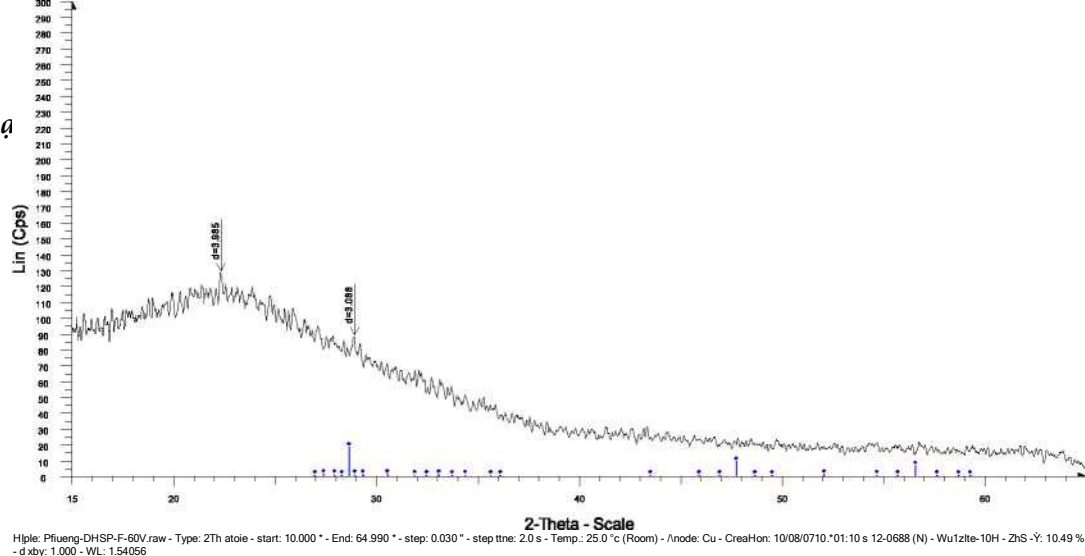
Tóm lại, với kết quả nhận được ta thấy nhiệt độ và dung môi ảnh hưởng mạnh đến kích thước hạt, tính chất phát quang của mẫu ZnS:Cu,Al. Đồng thời dung môi cũng ảnh hưởng đến cấu trúc của mẫu. Tất cả các hệ mẫu đều cho phát quang mạnh và cho phát quang trong vùng khả kiến nhưng nhiệt độ tối ưu nhất là tại **700°C** vì mẫu có kích thước hạt < 100nm, cho phát quang mạnh nhất và sự hình thành ZnO không đáng kể.

### 3.3 Khảo sát mẫu màng

Các mẫu màng được chế tạo từ dung dịch kết tủa thu được từ qui trình làm mẫu bột và tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện. Màng được ủ từ **200°C** -ở **350°C** vì theo các nghiên cứu trước [3, 6, 7] nếu nhiệt độ ủ trên **350°C** thì kích thước hạt lớn, độ phát quang kém. Còn nếu nhiệt độ ủ duci **200°C** thì độ phát quang mạnh hơn nhưng độ bám dính kém. Màng thu được có chất lượng tốt, bề mặt mịn đồng đều, độ bền tốt. Sự phát quang của các màng có thể thấy trực tiếp khi màng được chiếu duci đèn cực tím.

#### 3.3.1 Kết quả phổ nhiễu xạ tia X

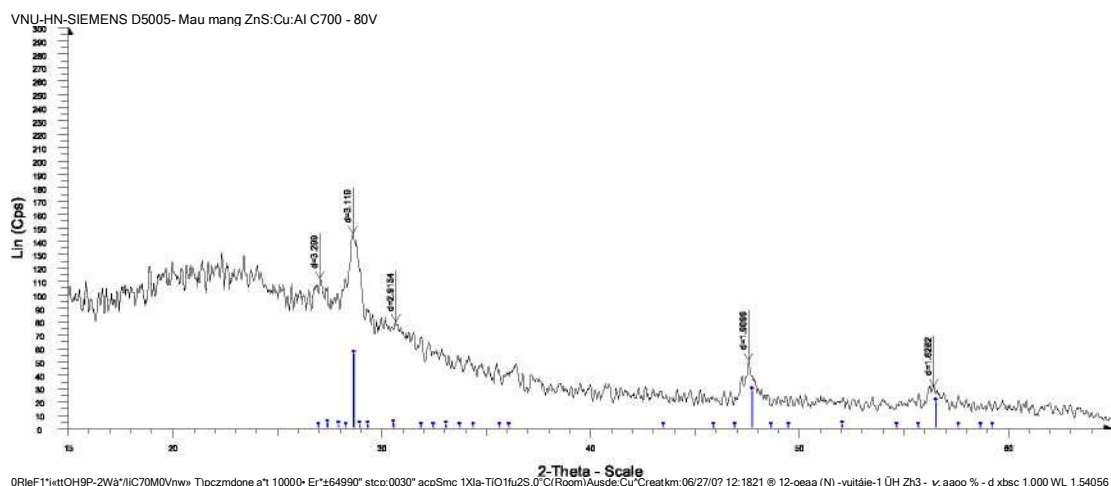
Kết quả phổ tia X của mẫu dùng dung môi ethanol được phun trên đế thủy tinh ủ tại **200°C** như hình 3.3.1.



**Hình 3.3.1: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu C-60V ủ tại nhiệt độ 200°C**

Từ phổ XRD chúng tôi nhận thấy khi ủ tại 200°C thì mẫu ở dạng vô định hình, có dấu hiệu kết tinh ở pha wurtzite.

Kết quả phổ tia X của mẫu dùng dung môi ethanol được phun trên để thuỷ tinh ủ tại 300°C như hình 3.3.2.



**Hình 3.3.2: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu C-80V ủ tại nhiệt độ 300°C**

Mẫu ZnS:Cu,Al kết tinh có cấu trúc bền wurtzite, hoàn toàn đơn pha so với mẫu bột. Các đỉnh nhiễu xạ ứng với các chỉ số Miller (100), (002), (101), (110) và (112). Theo các nghiên cứu trước [3, 6, 7] nếu màng được ủ lên  $300^{\circ}\text{C}$  thì sẽ xuất hiện cấu trúc zincite đặc trưng của ZnO. Nguyên nhân là do điều kiện phun màng ở môi trường không khí có nhiệt độ cao, trong không khí giàu khí oxi lại thêm tác dụng của điện trường mạnh nên rất dễ làm cho một phần ZnS chuyển thành ZnO.

Tương tự như mẫu khối, từ phổ XRD ta tính hằng số mạng của cấu trúc lục giác của ZnS như bảng 3.5

| Mẫu       | a(°A)   | b(°A)   | C(°A)  |
|-----------|---------|---------|--------|
| C-80Y     | 3.8184  | 3.8184  | 6.2553 |
| Mẫu chuẩn | 3.82098 | 3.82098 | 6.2573 |

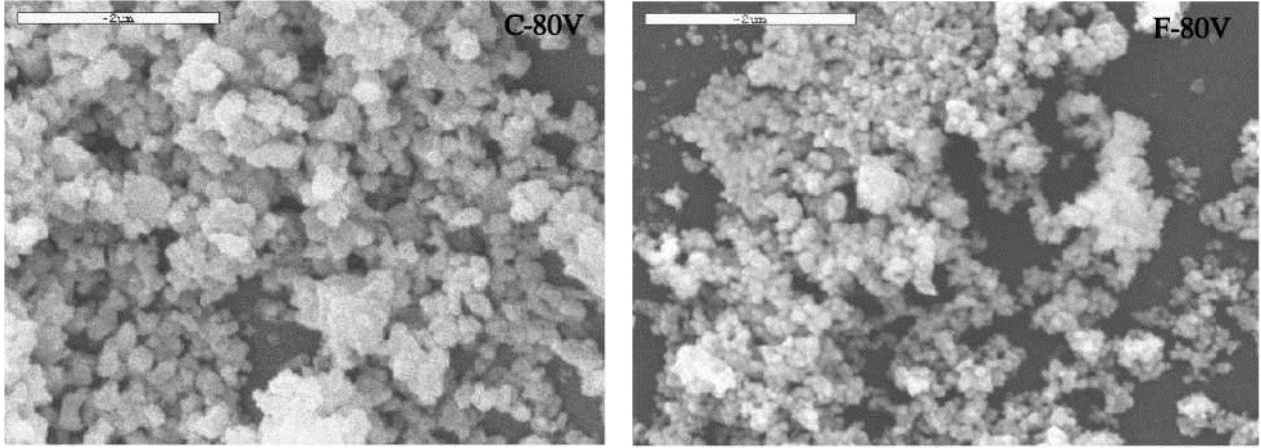
Từ bảng kết quả cho thấy màng ZnS:Cu,Al có hằng số mạng khá phù hợp với các hằng số mạng của mẫu chuẩn.

Dùng công thức Scherrer chúng tôi tính kích thước hạt của mẫu màng là 17nm nhỏ hơn so với mẫu khối, nguyên nhân là do trong quá trình phun màng các hạt bị xé nhỏ dưới tác dụng của điện trường cao.

Từ kết quả thu được từ mẫu khối chúng tôi tiến hành chế tạo mẫu màng bằng các dung môi formamide và pp. Tuy nhiên với dung môi pp dung dịch kết tủa là dạng keo (do không loại bỏ hết tạp của dung môi) nên không thể phun màng. Màng làm từ kết tủa dung môi formamide có độ mịn, đồng đều và có độ bám dính rất tốt.

### 3.3.2 Kết quả chụp SEM

Để khảo sát hình thái bề mặt, kích thước hạt của mẫu chúng tôi tiến hành chụp ảnh SEM của mẫu màng dùng ethanol và formamide được phun ở để thủy tinh ủ tại  $300^{\circ}\text{C}$  như hình 3.3.3 và hình 3.3.4.



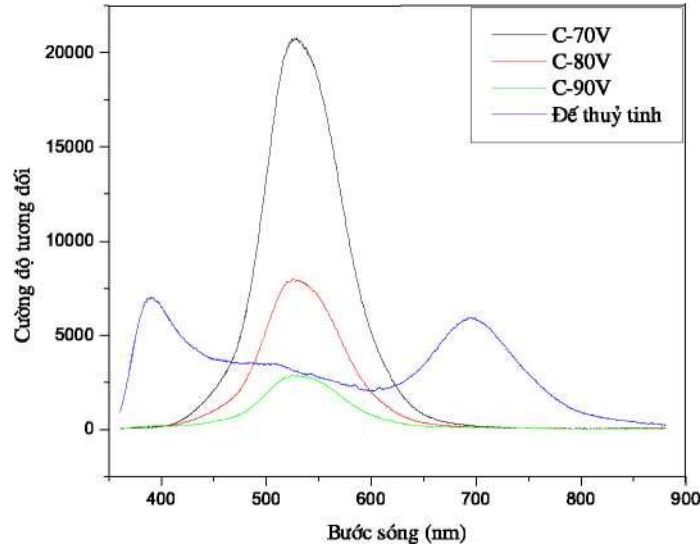
**Hình 3.3.4: ảnh SEM của mẫu formamide ủ ở 300PC**

Quan sát ảnh SEM ta thấy bề mặt mẫu chưa thật đồng đều và có độ xốp hơn mẫu khối, hạt có dạng hình cầu. Kích thước hạt trong mẫu dùng ethanol cỡ 25nm -*y* 50nm, còn với mẫu dùng formamide cỡ 10nm -*y* 20nm. Từ kết quả này chúng tôi càng khẳng định formamide khống chế kích thước hạt rất tốt.

### **3.3 Kết quả đo phổ huỳnh quang**

#### **3.3.1 Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ để lên tính chất phát quang của màng**

Kết quả đo phổ huỳnh quang của mẫu màng C-70V, 80V và 90V ( ZnS:Cu,Al có cùng nồng độ pha tạp, cùng khối lượng và thời gian phun) phun trên đế thủy tinh lần lượt ủ ở 250°C, 300°C, 350°C được kích thích bằng bức xạ 325nm, ở nhiệt độ phòng với thời gian chiếu sáng là 10ms được trình bày như hình 3.3.5:



Hình 3.3.5: Phổ huỳnh quang của mẫu ethanol C-70V, 80V, 90V ủ ở 250PC, 30QPC, 350°C.

Từ phổ huỳnh quang chúng tôi có nhận xét để thủy tinh không ảnh hưởng đến tính chất huỳnh quang của mẫu; các mẫu đều phát quang mạnh trong vùng khả kiến 430nm - 590nm, chỉ xuất hiện một đỉnh đối xứng nằm trong vùng bước sóng 529nm (bức xạ xanh lá cây) và đỉnh không dịch chuyển, kết quả này phù hợp với tác giả [3,7, 19]. Nguồn gốc của bức xạ này giống như nguồn gốc của mẫu khối, có thể là quá trình tái hợp của một electron bị bẫy ở mức dono nông với một lỗ trống ở mức tạp chất của Cu, nguyên nhân được làm rõ ở phần 3.2.3.

Ta thấy dạng phổ của ZnS:Cu,Al có dạng giống như phổ huỳnh quang của ZnS:Cu nên có thể kết luận rằng pha tạp Cu đã làm dịch chuyển về phía năng lượng thấp và tăng cường độ phát quang, còn Al có vai trò không lớn trong việc thay đổi vị trí đỉnh huỳnh quang nhưng có vai trò là tạp chất cộng kích hoạt, tăng số lượng các tâm phát quang góp phần làm tăng cường độ huỳnh quang.

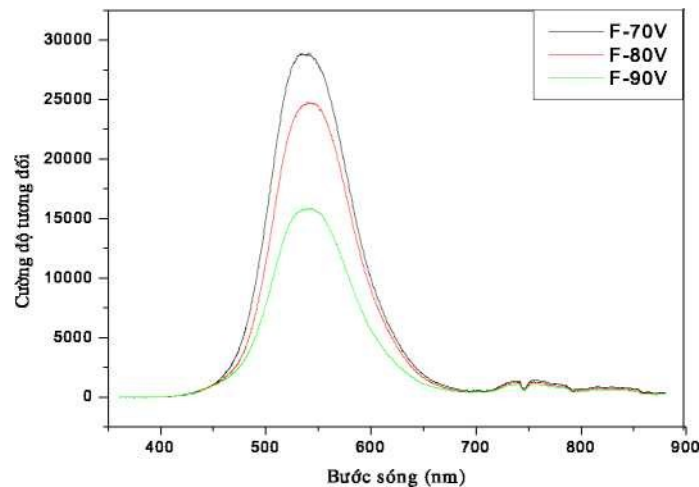
So sánh phổ huỳnh quang của mẫu bột và mẫu màng có sự khác nhau về độ rộng của phổ. Trong mẫu màng, sự phát quang tập trung ở vùng xanh lá cây (490nm -> 540nm) còn trong mẫu bột phổ trải rộng hơn từ xanh lá cây đến vàng da cam (420nm -> 590nm). Từ đó có thể thấy khi ở dạng màng thì sự chuyển mức từ tâm dono Al và tâm axepito Cu bị

hạn chế nhiều.

Khi nhiệt độ để tăng thì cường độ huỳnh quang ở các mẫu ZnS:Cu,Al giảm mạnh. Nguyên nhân màng được phun trong môi trường không khí dưới tác dụng của nhiệt độ và từ trường cao làm cho một phần ZnS trong mẫu chuyển thành ZnO làm giảm cường độ huỳnh quang. Mặt khác khi nhiệt độ tăng thì kích thước hạt cũng tăng theo làm cho cường độ huỳnh quang giảm.

### 3.3.2 Nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi đến phát quang của ZnS:Cu,Al

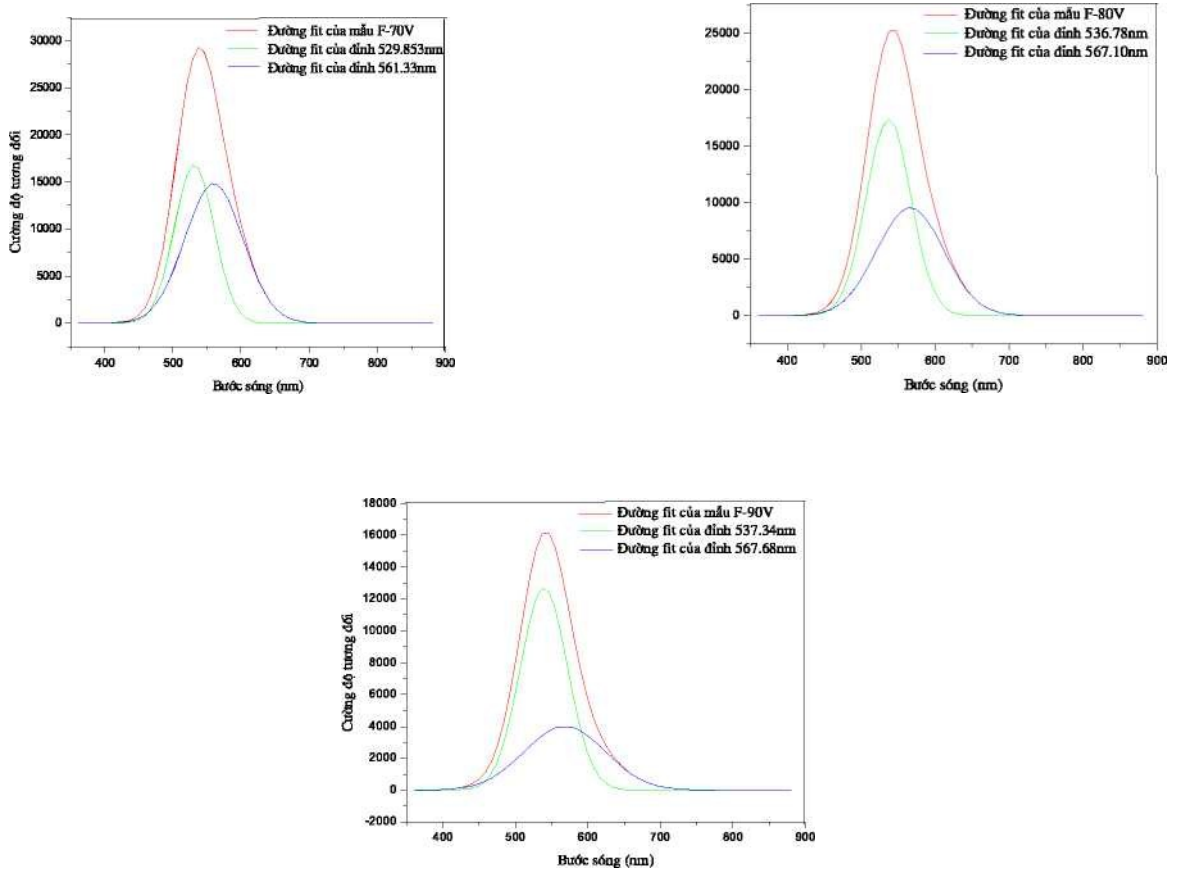
Kết quả đo phổ huỳnh quang của mẫu màng F-70V, 80V và 90V ( ZnS:Cu,Al có cùng nồng độ pha tạp, cùng khối lượng và thời gian phun) phun trên đế thủy tinh lần lượt ở **250°C, 300°C, 350°C** được kích thích bằng bức xạ 325nm, ở nhiệt độ phòng với thời gian chiếu sáng là 10ms được trình bày như hình 3.3.6:



Hình 3.3.6: Phổ huỳnh quang của mẫu ZnS:Cu,Al ở các điện áp F-70V, 80V, 90V ở 250°C, 300°C, 350°C.



Từ phổ huỳnh quang chúng tôi có nhận xét các mẫu đều phát quang mạnh trong vùng khả kiến và trải rộng hơn so với mẫu màng ethanol, khi nhiệt độ tăng thì cường độ phát quang của mẫu cũng giảm hẳn, kết quả này phù hợp với kết quả khảo sát mẫu bột. Các đỉnh phát quang không đối xứng và các đỉnh dịch chuyển về phía năng lượng thấp khi nhiệt độ tăng. Nguồn gốc của bức xạ này rõ ràng bao gồm phát quang do tính tự phát của ZnS và phát quang do chuyển dời D-A. Do vậy phổ huỳnh quang nhận được là sự tổ hợp của 2 đỉnh: màu xanh lá cây và màu vàng da cam. Hình 3.3.7 là đường fit của các mẫu màng dung môi formamide

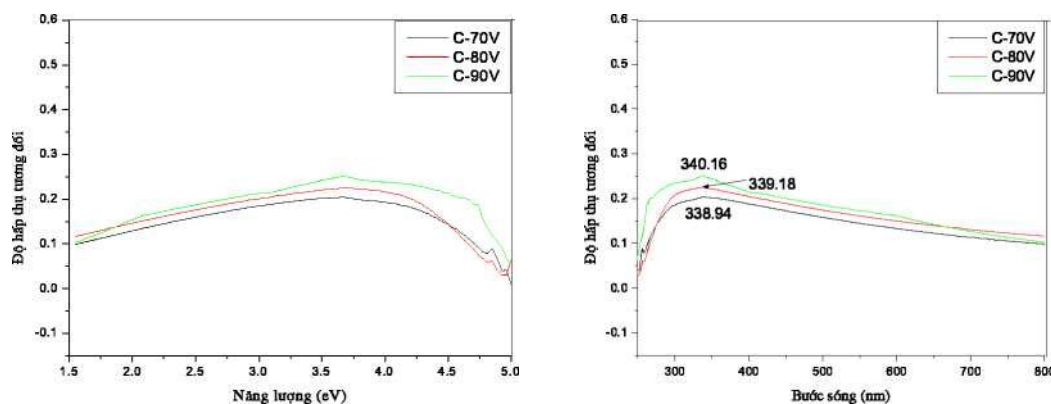


Hình 3.3.7: Đường fit của các mẫu màng formamide F-70V, 80V, 90V ở 250°C, 300°C, 350°C.

Tóm lại việc sử dụng dung môi formamide cho ta được kết quả như mong đợi: kích thước hạt nhỏ cỡ 10nm, phát quang mạnh trong vùng khả kiến, nhiệt độ cao nhưng vẫn còn khả năng phát quang mạnh trong khi đó với mẫu màng dùng dung môi ethanol thì sự phát quang bị dập tắt.

### 3.3.3 Kết quả đo phổ hấp thụ

Phổ hấp thụ của mẫu C-70V, 80V, 90V phun lên đế thủy tinh ở 250°C, 300°C, 350°C được trình bày trên hình 3.3.8.



Hình 3.3.8: Phổ hấp thụ của các mẫu C-70V, 80V, 90V phun trên đế thủy tinh ở 250°C, 300°C, 350°C.

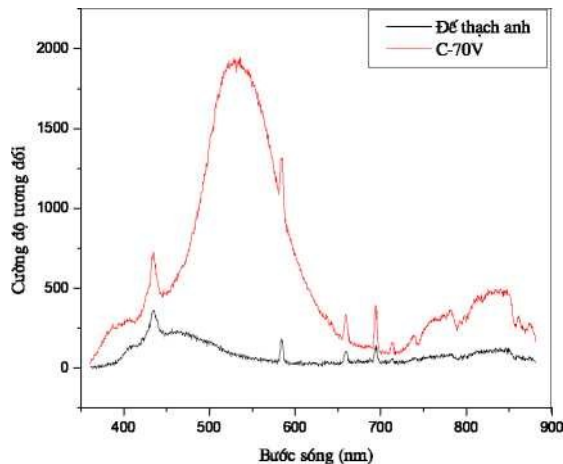
Đối với mẫu nano ZnS, vùng cấm sẽ hướng về phía năng lượng cao (về bước sóng xanh) so với mẫu khối (350nm) do hiệu ứng lượng tử và tỉ lệ với đường kính hạt nano  $R^2$  như công thức (1.1). Vùng hấp thụ này liên quan đến sự dịch chuyển của các hạt tải điện giữa mức donor và acceptor [9, 13]. Từ phổ hấp thụ ta thấy dải cấm của mẫu màng ứng với nhiệt độ 250°C, 300°C, 350°C có các bờ hấp thụ ứng với 338.18nm, 339.18nm, 340.16nm, bờ hấp thụ dịch về phía năng lượng cao khi nhiệt độ tăng. Kết quả thu được chứng tỏ có sự ảnh hưởng của kích thước hạt lên phổ hấp thụ của các mẫu do hiệu ứng giam giữ lượng tử của mẫu có kích thước hạt nano

vì như khảo sát trên nhiệt độ tăng thì kích thước hạt tăng. Kết quả này cần được khẳng định bằng một số phép đo kích thước hạt có độ chính xác cao hơn.

### 3.3.4 Nghiên cứu ảnh hưởng của đế phun

Chúng tôi tiến hành phun thử mẫu dùng dung môi ethanol lên đế thạch anh để nghiên cứu ảnh hưởng của đế lên mẫu. Màng chế tạo cùng công nghệ như với mẫu màng ethanol, màng thu được mịn, bề mặt đồng đều, màng bám dính tốt lên đế.

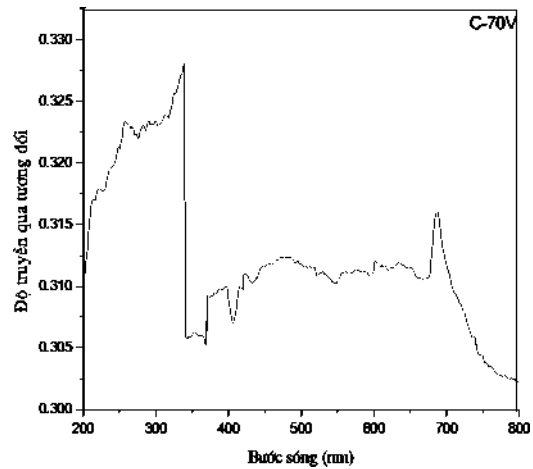
Phổ huỳnh quang của mẫu **C-70V** phun trên đế thạch anh ở **250°C** được kích thích bằng bước sóng **325nm** trong 10ms được trình bày như hình **3.3.9**



**Hình 3.3.9: Phổ huỳnh quang của mẫu ethanol C-70V ở 250°C phun trên đế thạch anh**

So sánh với phổ huỳnh quang của mẫu màng ethanol chúng tôi nhận thấy rằng đế thạch anh không ảnh hưởng đến tính chất phát huỳnh quang của mẫu. Phổ vẫn phát quang mạnh trong vùng khả kiến 430nm -> 590nm, chỉ xuất hiện một đỉnh đối xứng nằm trong vùng bước sóng 529nm (bức xạ xanh lá cây) và đỉnh không dịch chuyển vị trí.

Chúng tôi tiến hành đo phổ hấp thụ của màng C-70V và thu được kết quả như hình 3.3.10



Hình 3.3.8: Phổ hấp thụ của các mẫu C-70V, 80V, 90V phun trên đế thuỷ tinh ủ ở 250°C, 300°C, 350°C.

Phổ hấp thụ xuất hiện 3 bờ hấp thụ: bờ hấp thụ cơ bản 339.18nm giống như phun trên đế thuỷ tinh, ta còn nhận được thêm 2 bờ hấp thụ tại 397.25nm và 687.52nm. Nguyên nhân:

## KẾT LUẬN

Do thời gian có hạn nên trong luận văn này, em mới chỉ dừng lại ở việc chế tạo bột ZnS:Cu,Al ở một nồng độ tạp chất giống nhau và nghiên cứu được sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung trong khoảng  $600^{\circ}\text{C}$  -  $750^{\circ}\text{C}$  và ảnh hưởng của dung môi đến một số tính chất đặc trưng của vật liệu. Tuy nhiên bước đầu em đã rút ra một số kết luận sau:

> Bằng phương pháp phản ứng đồng kết tủa, em đã chế tạo thành công bột ZnS:Cu,Al. Khảo sát mẫu thu được và kết quả cho thấy:

1. Các mẫu dùng dung môi khác nhau có cấu trúc khác nhau nhưng vẫn có pha cấu trúc bền wurtzite và sphalerite đặc trưng của ZnS.

2. Dung môi có ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc, kích thước hạt, và tính chất phát quang của mẫu. Mẫu có cấu trúc khác nhau sẽ cho độ rộng của phổ huỳnh quang khác nhau và cho đỉnh phát quang khác nhau. Dung môi formamide có khả năng khống chế kích thước hạt rất tốt, kích thước hạt cỡ 60nm và mẫu cho độ rộng dải huỳnh quang lớn nhất và cho đỉnh phát quang ứng với bức xạ xanh lá cây, vàng da cam và đỏ.

3. Từ phổ DSC, chúng tôi chọn nhiệt độ ủ từ  $600^{\circ}\text{C}$  -  $750^{\circ}\text{C}$  sẽ cho mẫu có chất lượng tốt nhất và phát huỳnh quang mạnh nhất.

4. Nhiệt độ càng cao thì sự tạo thành tinh thể tốt hơn, kích thước hạt càng lớn, pha zincite đặc trưng của ZnO càng xuất hiện nhiều. Dung môi cũng ảnh hưởng đến khả năng tạo thành ZnO. Mẫu dùng dung môi pp không có sự tạo thành ZnO, mẫu dùng dung môi formamide hình thành rất ít so với mẫu dùng dung môi ethanol.

5. Các mẫu phát quang mạnh trong vùng khả kiến với bước sóng kích thích 325nm. Khi nhiệt độ tăng, đỉnh phát quang sẽ dịch chuyển và cường độ phát quang của mẫu càng giảm. Kích thước hạt cũng ảnh hưởng đến khả năng phát quang của mẫu. Mẫu dùng dung môi formamide có độ phát quang tăng gấp 2 lần so với mẫu dùng dung môi ethanol và gấp 1.2 lần so với mẫu dùng dung môi pp.

> Thực hiện việc phun màng trên đế thủy tinh bằng phương pháp phun tĩnh

điện từ dung dịch kết tủa và ủ ở nhiệt độ khác nhau và kết quả cho thấy:

1. Tất cả mẫu màng đều có cấu trúc wurtzite đặc trưng của ZnS.
2. Kích thước hạt nhỏ hơn rất nhiều so với mẫu bột.
3. Nhiệt độ càng cao thì màng có độ bám dính càng tốt nhưng kích thước hạt lại tăng.

Nhiệt độ ủ trên **350°C** thì xuất hiện pha ZnO.

4. Mẫu màng phát quang mạnh trong vùng khả kiến vì bước sóng kích thích 325nm. Độ rộng phổ của mẫu màng nhỏ hơn độ rộng của mẫu bột và có đỉnh tại vùng xanh lá cây cỡ 529nm. Đỉnh không dịch chuyển nhưng cường độ phát quang giảm khi nhiệt độ tăng

5. Phổ hấp thụ có bờ hấp thụ cơ bản cỡ 339nm < 350nm (mẫu khối). Chứng tỏ mẫu chế tạo được là mẫu nano. Bờ hấp thụ dịch về phía năng lượng cao khi nhiệt độ tăng do bờ hấp thụ phụ thuộc vào kích thước hạt.

> Thực hiện phun màng trên đế thạch anh bằng phương pháp phun tĩnh điện từ dung dịch kết tủa dùng dung môi ethanol và ủ ở nhiệt độ **250°C** và kết quả cho thấy:

1. Để không ảnh hưởng đến tính chất phát quang của mẫu. Phổ huỳnh quang nhận được giống như phổ huỳnh quang phun trên đế thủy tinh.

2. Phổ hấp thụ xuất hiện những bờ hấp thụ phụ

#### **Các phương hướng nghiên cứu tiếp theo**

Mặt dù đã đạt được một số kết quả như trên nhưng chúng tôi nhận thấy vẫn còn nhiều vấn đề chưa giải quyết được trong luận văn này. Để nghiên cứu rõ hơn các tính chất của ZnS:Cu,Al chúng tôi đưa ra một số hướng nghiên cứu tiếp theo là:

- Khảo sát sự phụ thuộc của cấu trúc tinh thể, kích thước hạt, tính chất quang vào thời gian ủ và vào dung môi.

- Thay đổi nồng độ tạp chất trong mẫu để nghiên cứu rõ hơn ảnh hưởng của các tạp chất tới các tính chất quang của mẫu.

- Khảo sát các yếu tố hoá học ảnh hưởng đến chất lượng mẫu trong phương pháp phản ứng đồng kết tủa, từ đó tìm ra phương pháp hạ thấp nhiệt độ nung để thu được hạt có kích thước nhỏ hơn.