

TỔNG HỢP VẬT LIỆU PHÁT QUANG NANO ZnSe:Mn BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỤA

Đình Xuân Lộc*, Phạm Song Toàn, Trần Thị Kim Chi và Nguyễn Quang Liêm

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

Đến Tòa soạn 23-6-2010

Abstract

Mn²⁺-doped zinc selenide (ZnSe:Mn) nanomaterials have been attracted much attention in recent years for fundamental properties and technological applications. In this work, ZnSe:Mn luminescent nanomaterials were successfully synthesized by co-precipitate method in gather colloidal environment mecapto acetic acid at room temperature. The morphology and the structure of the prepared samples were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray diffraction (XRD). FESEM images and XRD diagrams showed that the materials are in size of 20-50 nm with single phase structure of ZnSe. Photoluminescence of materials was measured at room temperature by an HR 550 spectrometer using an excitation laser with 266 nm wavelength. It shows that ZnSe:Mn nanoparticles materials have strong emission in orange region (with a maximum at 645 nm) which correspond to the ⁴T₁-⁶A₁ transition of Mn²⁺.

1. GIỚI THIỆU

Vật liệu phát quang hiệu suất cao trên cơ sở hợp chất II-VI như CdSe và CdTe có cấu trúc lõi/vỏ (thí dụ: CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/ZnSe, CdTe/CdS) được nghiên cứu mạnh mẽ trong khoảng hai thập kỷ qua do triển vọng ứng dụng trong các lĩnh vực quang-điện tử, làm vật liệu phát quang hiệu suất cao [1-6] và đánh dấu huỳnh quang y sinh [7, 8]. Kết quả đạt được có thể chế tạo các vật liệu có độ đồng nhất kích thước cao (độ sai lệch kích thước chỉ ~5-10%), có chất lượng tinh thể tốt, có hiệu suất phát quang rất cao (đạt tới 50-85%) [9, 10]. Ngày nay, các vật liệu kích thước nano thuộc nhóm này còn được đẩy mạnh nghiên cứu chế tạo vì có độ phát quang cao mà các phương pháp chế tạo ra chúng lại khá đơn giản. Một số loại chấm lượng tử (quantum dot, QD) trên cơ sở bán dẫn hợp chất II-VI đã được chế tạo thành công, trở thành thương phẩm như CdS, CdTe và CdSe, đặc biệt là CdSe phát quang trong vùng phổ thay đổi từ tử ngoại đến hồng ngoại với hiệu suất lượng tử rất cao (~30-50%) [9]. Các bán dẫn phát quang tại ba vùng phổ cơ bản: lam (~480 nm), lục (~550 nm) và đỏ (~610 nm) trên cơ sở vật liệu bán dẫn CdS, CdSe đang được quan tâm nghiên cứu chế tạo tại một số phòng thí nghiệm và hãng thương mại trên thế giới (thí dụ tại DRFMC, CEA Grenoble; Quantum Dot co...). Tuy nhiên, các hệ vật liệu trên đều chứa Cd, là nguyên tố kim loại nặng được biết là rất độc hại khi tích tụ trong cơ thể người. Vì vậy, các lĩnh vực ứng dụng của các vật liệu chứa Cd bị hạn chế, đặc biệt có nhiều nghi ngại khi sử dụng để đánh

dấu huỳnh quang trong y-sinh [11, 12].

Nhằm tìm kiếm vật liệu không chứa Cd nhưng có thể phát quang hiệu suất cao trong vùng phổ khả kiến với định phổ điều chỉnh được theo yêu cầu (có màu sắc huỳnh quang khác nhau) và kích thước vật liệu trong vùng nanô mét (để có thể sử dụng trong đánh dấu huỳnh quang trên đối tượng y-sinh). Một số phòng thí nghiệm thế giới đang tích cực nghiên cứu những hệ vật liệu bán dẫn khác nhau. Các nghiên cứu tính chất quang (các chuyển dời phát quang liên quan exciton, hiệu ứng Stark lượng tử, hiệu ứng dịch định phổ huỳnh quang trong dung dịch cũng như phân cực của photon [13, 14]) đã được quan tâm thực hiện để làm sáng tỏ các quá trình quang-điện trong các hệ bán dẫn, làm cơ sở cho việc triển khai ứng dụng. Gần đây, đã có một số công bố về hệ bán dẫn ZnSe, là loại vật liệu cùng họ với hợp chất II-VI nhưng đã thay cho Cd bằng Zn. Chất bán dẫn ZnSe có thể phát huỳnh quang với hiệu suất cao ~44% [15, 16]. Nhưng ZnSe có năng lượng vùng cấm ~2.6 eV, khi có hiệu ứng giam hãm lượng tử thì bán dẫn ZnSe phát quang với định phổ trong khoảng 400-440 nm [17] sẽ không thuận lợi cho những ứng dụng có yêu cầu vật liệu phát quang vùng khả kiến như trong lĩnh vực chiếu sáng rãn và đánh dấu huỳnh quang y sinh.

Vật liệu ZnSe:Mn có độ nhạy quang rất cao, có triển vọng làm vật liệu phát quang trong vùng phổ vàng cam-đỏ với hiệu suất huỳnh quang cao tới 44%, nên được dùng chủ yếu trong diốt phát quang và lade diốt [15, 16]. Vật liệu phát quang ZnSe:Mn, thực tế có thể điều khiển các chuyển dời điện tử

tương ứng với huỳnh quang trong vùng phổ khả kiến sóng dài (~570-750 nm), trên cơ sở hiệu ứng giam hãm lượng tử. Các hãng sản xuất hiện đang theo đuổi hướng nghiên cứu ứng dụng khuyến cáo triển vọng sử dụng các bán dẫn CdSe, CdTe, ZnSe:Mn làm vật liệu huỳnh quang trong chiếu sáng trạng thái rắn hiệu suất cao (SSL - Solid State Lighting). Do vậy lượng nguyên liệu bán dẫn cần thiết để sử dụng cho mục đích này sẽ là rất lớn, khi SSL không định được thị trường.

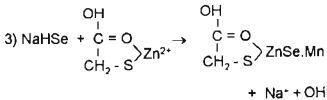
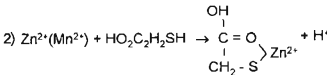
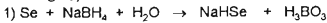
2. THỰC NGHIỆM

Hóa chất: NaBH₄, kẽm và mangan axetat, bột selen, mecapto axetic axit (MAA).

Tổng hợp vật liệu: Trước tiên để có NaHSe, dùng lượng Se bột được tính đủ phản ứng với lượng NaBH₄ đã được hòa tan trong nước, chỉnh pH của dung dịch này để có pH = 7, dung dịch có màu vàng đến vàng đậm. Một hỗn hợp dung dịch thứ hai gồm kẽm axetat và mangan axetat đã được chuẩn bị ở nồng độ pha tạp là 1% theo mol. Thêm MAA vào hỗn hợp kẽm - mangan, mecapto axetic axit ở đây được dùng làm môi trường tạo keo xung quanh hạt vật liệu. Khuấy mạnh hỗn hợp dung dịch kẽm và mangan trong MAA rồi nhỏ từng giọt dung dịch NaHSe vào với tỷ lệ Zn(Mn) : Se : MAA = 1 : 2 : 4.

Sản phẩm thu được là kết tủa có màu vàng đến vàng da cam đậm tùy theo tỷ lệ Zn/Se từ 0,1-2 sau đó được rửa sạch bằng nước và cồn etanol nhiều lần.

Phản ứng để tạo ZnSe:Mn diễn ra theo phương trình tổng hợp như sau:

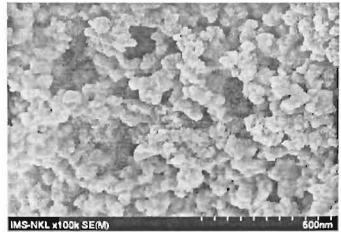


Khi dùng etanol và nước sạch để loại keo, tổ hợp MAA - ZnSe:Mn được cất mạch ra khỏi nhau thu được vật liệu ZnSe:Mn. Huỳnh phù được ly tâm ở tốc độ 5800 vòng, thu được bột mịn màu vàng và đem sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 70°C.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kích thước và hình thái của hạt vật liệu ZnSe:Mn được xác định bằng ảnh hiển vi điện tử phân giải cao FESEM (Hitachi- S4800). Trên hình 1

ảnh FESEM cho thấy rõ vật liệu đã có hạt dạng tựa cầu khá đồng đều với kích thước cỡ khoảng 20 nm-50 nm.



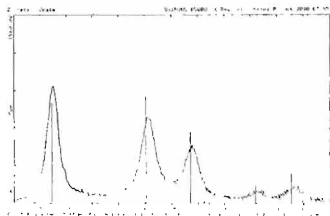
Hình 1: Ảnh FESEM của mẫu ZnSe:Mn tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa

Điều này cho thấy rõ tác dụng của môi trường keo mecapto axetic axit trong việc khống chế hình dạng và sự phát triển mầm tinh thể dẫn đến độ lớn của kích thước hạt vật liệu.

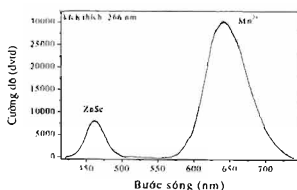
Mẫu vật liệu sau đó được kiểm tra cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy (XRD-SIEMEN 5000) có ống phát tia bức xạ bằng CuK_α với bước sóng λ = 1,5406 Å, đo ở nhiệt độ phòng với góc quét 0,03 độ và bước quét là 0,7 giây. Trên giản đồ X-ray của vật liệu ở hình 2, ta thấy giản đồ chỉ rõ vật liệu ZnSe:Mn đã được tạo thành là đơn pha, ngoài pha của tinh thể ZnSe:Mn không còn các pha lạ khác, điều này chứng tỏ vật liệu được tạo thành khá là tinh khiết. Các đỉnh của vạch nhiễu xạ tương đối mạnh và mở rộng chứng tỏ vật liệu có kích thước nhỏ, phù hợp với kết quả chụp trên ảnh FESEM. Khi so sánh chúng tôi thấy các đỉnh XRD ở đây hoàn toàn trùng hợp với một số công bố của các nhóm trên thế giới [18, 19]. Phổ huỳnh quang của vật liệu ZnSe:Mn được đo bằng hệ đo huỳnh quang vùng khả kiến trên hệ máy iHh 550 với đầu thu CCD, được kích thích bằng laser có bước sóng kích thích 266 nm ở nhiệt độ phòng. Phổ huỳnh quang trên hình 3 cho ta thấy rõ có 2 đỉnh riêng biệt. Đỉnh phổ ở vùng 461 nm được bàn thảo là đỉnh phát quang của ZnSe.

Đỉnh phổ huỳnh quang của dải phổ ở vùng màu da cam sẫm 645 nm được bàn thảo là đỉnh huỳnh quang đặc trưng của ion Mn²⁺ khi được pha tạp vào ZnSe. Kết quả thu được khi đo phổ huỳnh quang của vật liệu ZnSe:Mn chúng tôi tổng hợp được này hoàn toàn trùng hợp với các công bố của các nhóm nghiên cứu trên thế giới [21, 22]. Với vùng đỉnh phổ 645 nm do có sự dịch chuyển về vùng bước sóng dài (là vùng đỏ) được bàn thảo là ảnh hưởng của tỷ lệ giữa Zn/Se. Như trên đã nói, khi kết tủa ZnSe thì bột sẽ có màu thay đổi từ màu vàng đến vàng da cam đậm

khi tỷ lệ giữa Zn/Se được thay đổi từ 0,1 đến 2. Sau đó màu của tinh thể ZnSe:Mn lại được cộng hưởng thêm độ màu của Mn^{2+} khi ion Mn^{2+} được pha tạp vào làm cho tinh thể ZnSe:Mn có màu da cam đỏ. Chúng tôi sẽ tiếp tục khảo sát sự ảnh hưởng của các tỷ lệ Zn/Se và tỷ lệ % của ion Mn^{2+} pha tạp vào tinh thể ZnSe dẫn đến sự thay đổi màu của tinh thể ZnSe:Mn trong những lần khảo sát sau.



Hình 2: XRD của mẫu vật liệu ZnSe:Mn tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa



Hình 3: Phổ huỳnh quang của mẫu vật liệu ZnSe:Mn tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu nano ZnSe:Mn bằng phương pháp đồng kết tủa trong môi trường keo tụ mecapto axetic axit có kích thước tương đối nhỏ, với kích thước hạt ở khoảng 20-30 nm.

Vật liệu ZnSe:Mn tổng hợp được là tinh thể đơn pha, phát huỳnh quang mạnh ở vùng đặc trưng của ion Mn^{2+} pha tạp, với lượng pha tạp là 1%.

Liên hệ: Đinh Xuân Lộc

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

Lời cảm ơn: Công trình được hỗ trợ kinh phí từ Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, và được thực hiện tại Phòng thí nghiệm trọng điểm về Vật liệu và Linh kiện điện tử Viện Khoa học Vật liệu. Cảm ơn tiến sĩ Nguyễn Đức Văn và thạc sĩ Đỗ Hùng Mạnh đã nhiệt tình giúp đỡ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
2. B. O. Dabbousi, J. Rodriguez - Vicjo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, et al., *J. Phys. Chem.* **B101**, 9463 (1997).
3. Lianhua Qu, Z. Adam Peng, and Xiaogang Peng, *Nano Lett.* **1**, 333 (2001).
4. Joel Bleuse, Sophie Carayon, Peter Reiss., *Phys E 21*, 331 (2004).
5. N. C. Greenham, X. Peng, and A. P. Alivisatos. *Phys. Rev.* **B 54**, 17628 (1996).
6. Patrick T K Chin, Jan W Stouwdam, Svetlana Svan Bavel, and Rene A J Janssen., *Nanotech* **19**, 205602 (2008).
7. A. Paul Alivisatos, et al., *Rev of Bio. Eng.*, 7, 55 (2005).
8. H. Kobayashi, Y. Hama, Y. Koyama, et al., *Nano Lett.*, 7, 1711 (2007).
9. A. F. Van Driel, G. Allan, C. Delerue, P. Lodah, W. L. Vos, D. Vanmaekelbergh., *Phys. Rev. Lett.*, 95 236804 (2005).
10. C. A. Leatherdale, M. G. Bawendi., *Phys. Rev.* **B 63**, 165315 (2001).
11. P. Reiss, J. Bleuse. *A. Pron.*, *Nano Lett.*, 2, 781 (2002).
12. Guo-Yu Lan, et al., *J. Mater. Chem.*, 17, 2661 (2007).
13. Hsueh-Shih Chen, Bertrand Lo, Jen-Yu Hwang, Gwo-Yang Chang, Chien-Ming Chen, et al., *J. Phys. Chem* **B 108**, 17119 (2004).
14. J. J. Andrade, et al., *Microelec. J* **40**, 641 (2009).
15. Zheng Fang, Ping Wu, Xinhua Zhong, et al. *Nanotech.*, 21, 305604 (2010).
16. J. F. Suyver, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 5445 (2000).
17. Dongmei Han, et al., *J. Nano Mater.*, Vol 2010, article ID 290763 doi: 10. 1155/(2010)/290763.